UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

# Zwitterionische und vernetzbare Copolymer-Bausteine für Antifouling-Beschichtungen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

vorgelegt von

**M. Sc. Kevin Daumann**

geboren in Essen

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

Lehrstuhl für Technische Chemie II

**2018**

| | |
|---|---|
| Autor | Kevin Daumann<br>geboren am 14.04.1989 in Essen (Ruhr) |
| Angefertigt an | Universität Duisburg-Essen<br>Fakultät Chemie<br>Institut für Technische Chemie<br>Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Ulbricht |
| Bearbeitungszeit | Januar 2014 – Juni 2018 |
| Gutachter | Prof. Dr. Mathias Ulbricht<br>Prof. Dr. Thomas Schrader |
| Prüfungsvorsitzender | Prof. Dr. Stefan Rumann |
| Tag der Disputation | 20.08.2018 |

*„Suche nicht nach Fehlern, suche nach Lösungen.“*

Henry Ford

# Inhaltsverzeichnis

1 Einführung ....1
2 Zielsetzung, Konzept und Vorgehensweise ....5
2.1 Ziel ....5
2.2 Konzept ....6
2.2.1 Modulare Syntheseplattform ....6
2.2.2 Beschichtung von Modelloberflächen ....9
2.2.3 Beschichtungen auf Silikon und Zinkoxid-*Nanowhisker* Basis ....9
2.3 Vorgehensweise ....10
3 Theoretische Grundlagen ....13
3.1 Biofouling ....13
3.1.1 Antiadhäsive Oberflächen ....15
3.1.2 PSBMA ....18
3.2 Polymerchemie ....20
3.2.1 Allgemeines ....20
3.2.2 Reaktionstypen ....22
3.2.3 Sulfobetainisierung ....31
3.2.4 Quaternierung von PDMAEMA ....31
3.2.5 *Click*-Kupplungsreaktionen ....32
3.3 Oberflächenchemie ....33
3.3.1 Silanierung der Oberfläche ....33
3.3.2 Partikel-Modifikation ....36
3.3.3 Initiator-Immobilisierung ....38
3.3.4 Beschichtungsverfahren ....38
4 Experimenteller Teil: Synthesen ....41
4.1 Modulare Syntheseplattform ....41
4.1.1 Chemikalien ....41
4.1.2 Freie radikalische Polymerisation mit AIBN ....43

4.1.3 Freie radikalische Polymerisation mit APS/TEMED ..... 44
4.1.4 Atom Transfer Radikalpolymerisation ..... 45
4.1.5 Sulfobetainisierung ..... 47
4.1.6 Aminierung ..... 48
4.1.7 Olefinierung ..... 49
4.1.8 Thiolisierung ..... 50
4.1.9 Hydrogel Synthese ..... 51
4.2 Hydrogel-Beschichtungen ..... 52
4.3 Modifikation der ZnO *Nanowhiskers* ..... 54
4.3.1 Silanierung der ZnO-Oberfläche mit APTS & GPTS ..... 54
4.3.2 Polymermodifizierung der ZnO *Nanowhiskers* mittels der *grafting-from* Methode ..... 55
4.3.3 Polymermodifizierung mittels der *grafting-to* Methode ..... 57
4.3.4 Partikelbeschichtungen in Silikon ..... 59
5 Experimenteller Teil: Charakterisierung ..... 61
5.1 Polymercharakterisierung ..... 61
5.1.1 Kernspinresonanzspektroskopie ..... 61
5.1.2 Infrarotspektroskopie ..... 64
5.1.3 Elementaranalyse ..... 65
5.1.4 Gel-Permeations-Chromatographie ..... 66
5.1.5 Rheologie ..... 68
5.1.6 Kapillarviskosimeter ..... 69
5.2 ZnO *Nanowhisker* Charakterisierung ..... 70
5.2.1 *Total Organic Carbon* ..... 70
5.2.2 Rasterelektronenmikroskopie ..... 71
5.3 Beschichtungscharakterisierung ..... 72
5.3.1 Kontaktwinkel ..... 72
5.3.2 Zeta-Potential ..... 75
5.3.3 BSA Adsorptionstest ..... 77

5.3.4 Maritimer Bewuchstest im Labormaßstab ....78
6 Ergebnisse....81
6.1 Modulare Syntheseplattform ....81
6.1.1 Polymerisation....81
6.1.2 Funktionalisierung des PDMAEMA.... 118
6.1.3 Reaktivitätsnachweise mittels Rheometer.... 133
6.2 Hydrogel-Beschichtungen .... 136
6.2.1 Beschichtungen mit kommerziellen Vernetzern .... 136
6.2.2 Beschichtungen mit PSBMA-*co*-PAP und PSBMA-*co*-PGMA .... 138
6.2.3 Quellgrad-Bestimmung .... 142
6.2.4 Zeta-Potential.... 145
6.2.5 BSA-Adsorptionstests .... 146
6.2.6 Maritimer Bewuchstest im Labormaßstab .... 147
6.3 Silikon Beschichtungen mit PSBMA-modifizierten ZnO *Nanowhiskers* ... 150
6.3.1 Silanierung der ZnO-Oberfläche mit APTS .... 151
6.3.2 *Grafting-from* Modifizierungsschritte.... 154
6.3.3 *Grafting-to* Modifizierungsschritte .... 162
6.3.4 Silikon-Beschichtungen.... 168
7 Diskussion .... 175
7.1 Modulare Syntheseplattform .... 175
7.1.1 Polymerisation.... 175
7.1.2 Sulfobetainisierung.... 186
7.1.3 Funktionalisierung .... 190
7.1.4 Reaktivitätsnachweis mittels Rheometer.... 192
7.2 Hydrogel-Beschichtungen .... 193
7.2.1 Beschichtungen mit kommerziellen Vernetzern .... 193
7.2.2 Beschichtungen mit selbstsynthetisiertem Vernetzer.... 195
7.2.3 Antifouling Eigenschaften .... 200
7.3 Silikon/Zinkoxid-*Nanowhiskers* Beschichtungen .... 203

7.3.1 Beschichtungsoptimierung mit unmodifizierten ZnO-*NW* ..... 203
7.3.2 Funktionalisierung der ZnO-*NW* ..... 205
7.3.3 Beschichtungen mit modifizierten ZnO-*NW* ..... 208
8 Schlussfolgerungen ..... 213
9 Literaturverzeichnis ..... 217
10 Anhang ..... 223
10.1 Abkürzungsverzeichnis ..... 223
10.2 Publikationsliste ..... 225
10.3 Eidesstattliche Erklärung ..... 227
10.4 Lebenslauf ..... 229
10.5 Danksagung ..... 231

# Zusammenfassung

Die Bildung von Biofouling auf Oberflächen stellt für die Seefahrt aufgrund von Biokorrosion, erhöhten Reinigungskosten sowie stark erhöhtem Treibstoffverbrauch ein großes Problem dar. Als vielversprechendes Material für antiadhäsive Beschichtungen gilt das Polymer Polysulfobetainmethacrylat (PSBMA). Eine Beschichtung aus diesem Material kann Wasser in die Oberfläche einspeichern und eine Hydrathülle bilden, welche die Oberfläche für Proteine sowie Bakterien „verschleiert“, sodass die Grenzflächenanbindung deutlich abgeschwächt wird.

Damit die Integration von PSBMA-basierten Polymeren möglichst flexibel einsetzbar ist, wird in dieser Arbeit eine modulare Syntheseplattform für vernetzbare Bausteine für Hydrogele entwickelt. Als Basis für die Polymerisationen wird das Monomer 2-Dimethylaminoethylmethacrylat verwendet, da das erhaltene Polymer nachträglich durch Quaternierung mit 1,3-Propansulton oder 1,4-Butansulton zu PSBMA reagieren kann. Die Molmassen der Polymere bis 150 kDa sowie deren Architektur - linear oder vierarmig - lassen sich anhand des Polymerisationsmechanismus und der verwendeten Stoffe einstellen. Durch eine hohe Präzision mit unter 2 % Abweichung in der partiellen Sulfobetainisierung wird die Einstellung des Funktionalisierungsgrades ermöglicht. Eine Integration von Epoxy- sowie Hydroxyl-Gruppen in das Polymer erfolgt über die Copolymerisation mit entsprechenden Methacrylaten. Die Implementierung von Allyl-, primären Amino- sowie Thiol-Gruppen kann durch abschließende Substitutionsreaktionen erreicht werden.

Im Anschluss kann durch Verwendung von Polymeren mit komplementären Reaktiv-Gruppen eine Hydrogel-Beschichtung auf die Oberfläche gebracht werden. Die erhaltenen Beschichtungen sind mit einem Kontaktwinkel von 25° – 40° hydrophil. Der Quellgrad dieser Hydrogel-Beschichtungen ist direkt abhängig von der eingesetzten Vernetzergruppendichte, eine Erhöhung des Anteils an Vernetzergruppen führt zu einer Verringerung. Besonders gute Antifouling-Eigenschaften sind bei der Beschichtung mit ausschließlich Epoxy-reaktivem $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ nachweisbar.

Des Weiteren werden superhydrophobe Beschichtungen hergestellt. Für diese Beschichtungen auf Basis von handelsüblichem Silikon sowie tetrapodischen Zinkoxid-*Nanowhiskers* werden Polymere der modularen Syntheseplattform mittels *grafting-to* Methode auf die Oberfläche der Partikel aufgebracht. Bei Verwendung von bis zu 20 % modifizierten Partikel in Kombination mit unmodifizierten Partikeln kann die Hydrophobizität beibehalten werden.

# Abstract

Biofouling is for the marine industry a major problem, because it causes biocorrosion, increased costs for cleaning as well as increased fuel consumption. Polysulfobetaine methacrylate (PSBMA) is one of the most promising materials for antiadhesive coatings and can form a hydration layer to “shield” the surface from proteins and bacteria, which reduces the accessibility for adsorption and adhesion processes.

A modular synthesis platform is created to ensure a flexible integration of cross-linkable PSBMA-based polymers in hydrogels. 2-Dimethylaminoethyl methacrylate has been used for nearly all polymerization since the resulting polymer can be easily quaternized by 1,3-propane sultone as well as 1,4-butane sultone to obtain PSBMA. Molar masses up to 150 kDa as well as their architecture (linear or four arms) are controlled by different polymerization mechanisms and the variation of initiators. A high precision in partial sulfobetainization enables exact functionalization degrees for the resulting copolymer. Epoxy as well as hydroxyl groups are integrated by copolymerization with respective methacrylates. Allyl, primary amine and thiol groups are introduced into the copolymer using substitution reactions.

Hydrogel coatings are formed using self-synthesized polymers with complementary reactive groups. Measured contact angles of these coatings are all in a range of 25 °- 40°. Indicating hydrophilic properties. Swelling degrees of hydrogels are directly dependent upon the cross-linking group density of the used polymers and decrease with increasing the fraction of cross-linking groups. Antifouling tests with a coating containing only epoxy-reactive $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ have shown most promising results in terms of antifouling properties.

Superhydrophobic coatings consisting of commercially available silicone and tetrapodic zinc oxide nanowhiskers are modified by attaching self-synthesized polymers via *grafting-to* method to the particle surfaces. The hydrophobicity can be preserved, if 20 % or less of modified particles are used in combination with unmodified particles. Further increase of modified particle fraction leads to a significant drop of the contact angle from 140° down to 115°, and thus to a reduction of hydrophobic properties.

# 1 Einführung

Biofouling stellt für viele Bereiche ein großes Problem dar, wie zum Beispiel in der Medizin[1-3], in Membranenprozessen[4, 5], in Pipelines[6, 7], an Off-Shore Plants[8] oder auch an Schiffsrümpfen[9-12]. Biofouling besteht aus einer Ansammlung von Mikroorganismen, die an Oberflächen adhärieren und sich mit einer robusten extrazellulären polymeren Substanz (EPS) umgeben. Diese Schicht hat eine hohe mechanische Stabilität und bietet einen guten Nährboden für weitere Mikro- als auch Makroorganismen. So kommt es beispielsweise in der Seefahrt dazu, dass sich mehrere Dezimeter dicke Schichten auf der Schiffsoberfläche bilden können. Beispiele, wie ein solches Biofouling aussehen kann, sind in Abbildung 1 gezeigt.[13]

**Abbildung 1 Maritimer Foulingbewuchs – links von der grünen Alge *Ulva*, rechts von Seepocken.[9]**

Das Problem des Biofoulings in der Schifffahrt entstand zur Zeit der Industrialisierung, da Schiffsbauer von Holz- zu Metallrümpfen übergegangen sind. Somit wechselte das Hauptproblem von der Fäulnis des Holzes zur Anlagerungen von Meeresorganismen an die Metallrümpfe sowie zur Korrosion, da die glatte Metalloberfläche für beides eine sehr gute Oberfläche darstellt. Um dies zu verhindern, wurden zunächst bleihaltige Rostschutzmittel in Kombination mit Schiffslack verwendet.{Co., #131} Später wurden jedoch andere schwermetallhaltige Verbindungen genutzt, die sich als wirksamere Antifouling-Beschichtungen herausstellten. Eine davon war Tributylzinnhydrid (TBT), welches den Markt Jahrzehnte lang dominierte.{Yebra, 2004 #211; Co., #131; Callow, 2011 #179} Bei dieser Beschichtung sind die Schwermetallverbindungen in die Beschichtung eingebettet, welche sich mit der Zeit abnutzt und somit das Biozid freigibt. Diese Form der Beschichtung wird als S*elf Polishing* bezeichnet. Im Falle der TBT-Beschichtungen lag die Haltbarkeit etwa bei fünf bis acht Jahren.[13] Trotz seiner hohen Effizienz wurde es 2008 von der Internationalen Seeschifffahrtsorganisation (IMO) verboten. Die Gründe waren die zu

hohe Beständigkeit in der Umwelt sowie die hohe Toxizität für Meeresorganismen, welche zu irreversiblen hormonellen Störungen führte. Dies könnte bei weiterer Verwendung ein großes Artensterben zur Folge haben.{Kirschner, #132; Co., #131; Umweltbundesamt, #133}

Rund 75 % der Welthandelsflotte sind mit TBT-haltigen Beschichtungen ausgestattet, weswegen die Folgen des Verbots vor allem wirtschaftlich ein großes Problem darstellen. Alternative Systeme waren meist nicht komplett ausgereift oder hatten ein deutliches Stärken-Schwächen-Profil. Die heute verwendeten Antifouling Beschichtungen verwenden Kupfer sowie Kupferderivate, welche eine ähnliche Wirkung haben, aber deren organische Wirkstoffkomponenten deutlich leichter abbaubar sind. Der Nachteil dieser Beschichtungen liegt im Preis, da die Herstellung der kupferbasierten Beschichtungen teurer sind als TBT und deren Haltbarkeit mit maximal 3 Jahren deutlich kürzer ist.{Umweltbundesamt, #133; Kirschner, #132; Co., #131}

Eine weitere Alternative zu S*elf Polishing* Beschichtungen stellen *Fouling Release* Oberflächen dar. Dabei werden antiadhäsive Oberflächen durch geeignete Oberflächenenergien erzeugt, die die Adsorption von Makromolekülen sowie die Adhäsion von Mikroorganismen minimieren sollen.[13] Dieses Kriterium erfüllen Silikonbeschichtungen basierend auf Polydimethylsiloxan (PDMS).[9, 17] Deren Nachteil ist jedoch ihre mechanische Stabilität, welche bei Reibung an Häfen oder Docks zu Rissen in der Beschichtung führen. Zudem ist die erneute Applikation einer Farbe oder Schutzbeschichtung sehr schwierig, da sich das Silikon nicht rückstandslos entfernen lässt.[18] Dies hat längere Dockintervalle sowie eine rauere Beanspruchung der Farbschichten zur Folge, sobald ein neuer Antifouling Anstrich benötigt wird. Auch die bioinspirierte Strukturierung nach dem Vorbild der Haihaut zeigten, trotz etwaige Vorteile wie verbessertes Strömungsprofil sowie kleinere Adsorptionsflächen, mechanische Defizite sowie erhöhte Kosten auf.[9, 13] Weitere antiadhäsive Beschichtungssysteme befinden sich aktuell in der Entwicklungsphase und sind noch nicht so weit ausgereift, um diese in der Schifffahrt einzusetzen.[18-23]

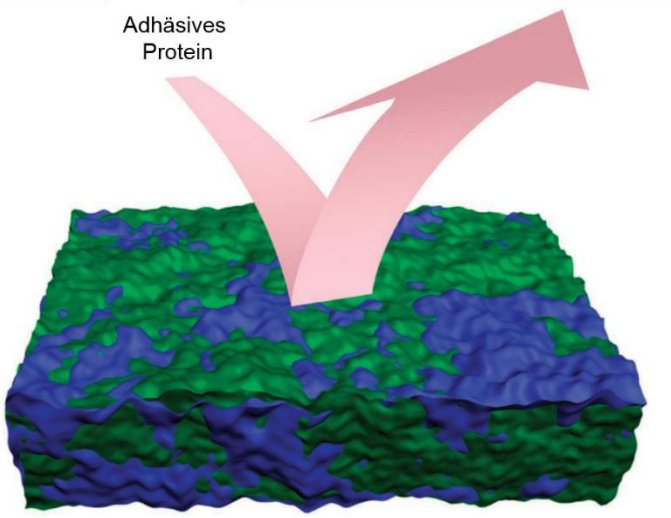



**Abbildung 2 Beispiel einer amphiphilen Oberflächenstruktur. In grün und blau sind die respektiven hydrophilen oder hydrophoben Flächen dargestellt. Entnommen aus *Callow et al.*[9]**

Das Projekt FOULPROTECT widmet sich ebenfalls der Suche nach einer geeigneten antiadhäsiven Lösung. Dabei soll eine mikrostrukturierte, amphiphile Struktur im Fokus stehen, welche schematisch in Abbildung 2 gezeigt ist. Vorangegangene Arbeiten konnten bereits zeigen, dass eine amphiphile Oberflächenstruktur zu sehr vielversprechenden Ergebnissen führte.[24-26] Die Projektpartner *Momentive*, *Fraunhofer IFAM* und die *Universität Paderborn* untersuchen verschiedene hydrophobe Beschichtungen auf PDMS-Basis. Komplementär dazu wird in dieser Arbeit die hydrophile Komponente entwickelt. Dazu wird als Basismaterial das Poly(sulfobetainmethacrylat) (PSBMA) verwendet bzw. hergestellt.[9, 13, 27-32] Dieses weist bioinerte Eigenschaften auf und kann durch Speicherung von Wasser eine Hydrathülle bilden, die für Proteine sowie für Bakterien die Oberfläche „verschleiert“ und somit die Grenzflächenanbindung deutlich abschwächt.[9, 27] Normalerweise wird PSBMA entweder als Hydrogel mit Monomeren und Vernetzer[33-36], über elektrostatische Wechselwirkung[37, 38], über oberflächeninitiierte Polymerbürsten[39-41] oder elektro-gesponnenen Nanofasern[42, 43] in Beschichtungen oder auf Oberflächen integriert. Diese Methoden lassen sich im Hinblick auf die Zielsetzung der amphiphilen Oberflächenstruktur nur schwer verwirklichen, da entweder die Herstellungsanforderungen für wirtschaftliche Zwecke zu komplex oder eine chemische Vernetzung aufgrund fehlender Gruppen schwer realisierbar sind.

# 2 Zielsetzung, Konzept und Vorgehensweise

## 2.1 Ziel

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung einer Antifouling-Beschichtung auf PSBMA-Basis für die Anwendung auf Schiffen. PSBMA ist ein polyzwitterionisches Polymer, welches nachweislich Antifouling-Eigenschaften aufweist. Dies soll eine antiadhäsive Oberfläche ohne Emission von Bioziden ermöglichen, wodurch eine Umweltfreundlichkeit gewährleistet werden soll. Zusätzlich sollen PSBMA-Bausteine für eine amphiphile Antifouling-Beschichtung im Rahmen des Projektes FOULPROTECT zugänglich gemacht werden. Diese Ziele lassen sich in drei Teile unterteilen. Im ersten Teil der Arbeit soll eine modulare Syntheseplattform auf der Basis von Poly(sulfobetainmethacrylat) (PSBMA) aufgebaut werden. Der Fokus liegt dabei auf einer möglichst simplen Integrationsfähigkeit mit Hilfe von Vernetzergruppen, welche zusätzlich zu den PSBMA-Einheiten in das Polymer eingebaut werden. Bei der Wahl der Vernetzergruppen werden einfach strukturierte, funktionelle Gruppen verwendet. Diese Polymere sollen, neben den unterschiedlichen Vernetzergruppen, im Anteil dieser Gruppen sowie der Molmasse variabel herstellbar sein. Dies soll eine flexible Anpassung in den Schritten Polymerisation, Sulfobetainisierung sowie Funktionalisierung, dargestellt in Abbildung 3, auf unterschiedliche Anforderungen ermöglichen.

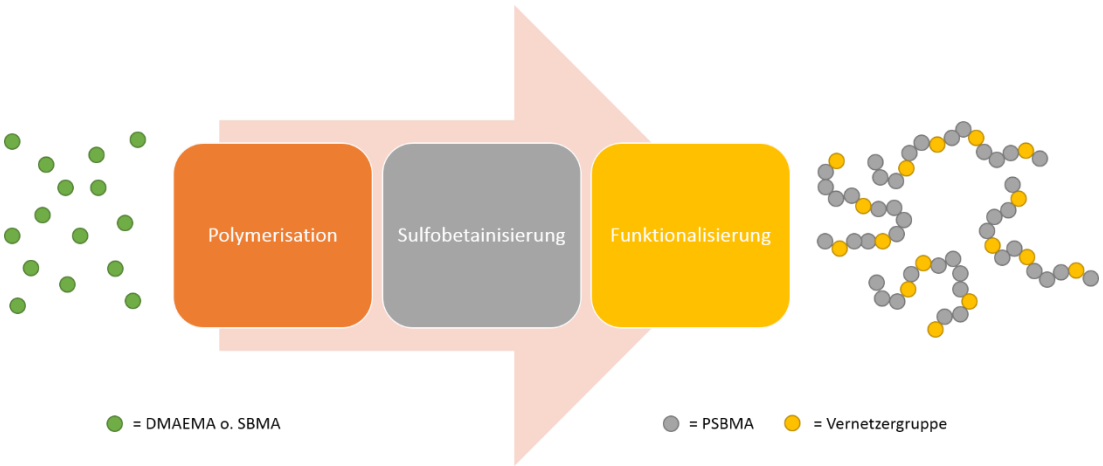



**Abbildung 3 Schematische Darstellung der Vorgehensweise in der geplanten modularen Syntheseplattform.**

Der zweite Teil der Arbeit konzentriert sich auf die Beschichtung von Modelloberflächen sowie die Bildung von Hydrogelen. Dabei soll gezeigt werden, dass die entsprechenden Kupplungsmechanismen bei milden Temperaturen und möglichst katalysatorfrei funktionieren und anwendbar sind, da hierbei die

Applikationsbedingungen sowie die Umweltfreundlichkeit mitberücksichtigt werden. Zusätzlich soll das Polymer möglichst isoliert von Einflüssen weiterer Materialien auf seine Eigenschaften, hinsichtlich der Hydrophilie sowie der Antifouling Eigenschaften, untersucht werden. Dabei ist wichtig, dass die Hydrogele sowie die Beschichtungen bei den Bedingungen, wie sie im Meerwasser (pH 7.9 – 8.2, Salinität 0.7 - 4 %, -2° - 30 °C) vorliegen, mechanisch stabil sind.

Im dritten Teil soll eine Beschichtung, bestehend aus tetrapodischen Zinkoxid (ZnO) Partikeln und kommerziellen Silikon, mit den zuvor gezeigten Polymeren modifiziert werden. Die hydrophobe Beschichtung stammte aus einem laufenden Projekt der Arbeitsgruppe von Dr. Masanobu Naito aus den *National Institute of Materials* Science in Tsukuba, Japan. Da aufgrund der Beschaffenheit der Partikel eine raue Oberfläche entsteht, soll ein Teil der eingesetzten Partikel durch PSBMA-modifizierte Partikel ersetzt werden. Daraus soll eine mikrostrukturierte sowie amphiphile Oberfläche entstehen. Die ursprünglich hydrophoben Eigenschaften der Beschichtung sollen zunächst maximiert und anschließend trotz hydrophiler Modifikation der ZnO-Partikel beibehalten werden. Eine schematische Darstellung einer solchen Beschichtung mit oder ohne Vormodifikation der Partikel ist in Abbildung 4 gezeigt.

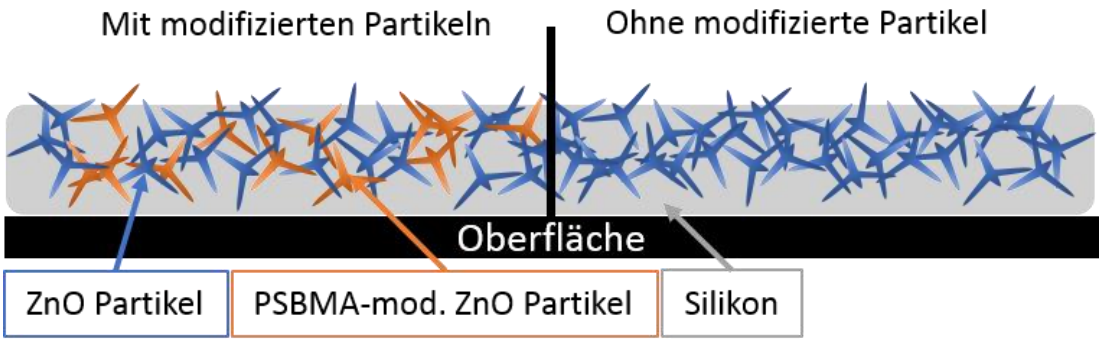



**Abbildung 4 Schematische Darstellung der tetrapodischen Zinkoxid Partikel in Silikon mit sowie ohne Vormodifikation. Herstellung von amphiphilen Oberflächen.**

## 2.2 Konzept

### 2.2.1 Modulare Syntheseplattform

Eine modulare Syntheseplattform gibt mehrere Syntheseschritte vor, die abhängig vom Zielpolymer beliebig kombinierbar sind. Diese Plattform wird im Rahmen dieser Arbeit zwei Polymerisationssysteme als Basis verwenden: Die freie radikalische Polymerisation (FRP) sowie die Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP). Als

Basismonomer wird entweder SBMA oder 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) verwendet. In beiden Fällen werden Homopolymerisationen sowie Copolymerisationen mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als auch Glycidylmethacrylat (GMA) untersucht. Die Strukturformeln sowie deren Polymerisationskombinationen sind in Abbildung 5 dargestellt.

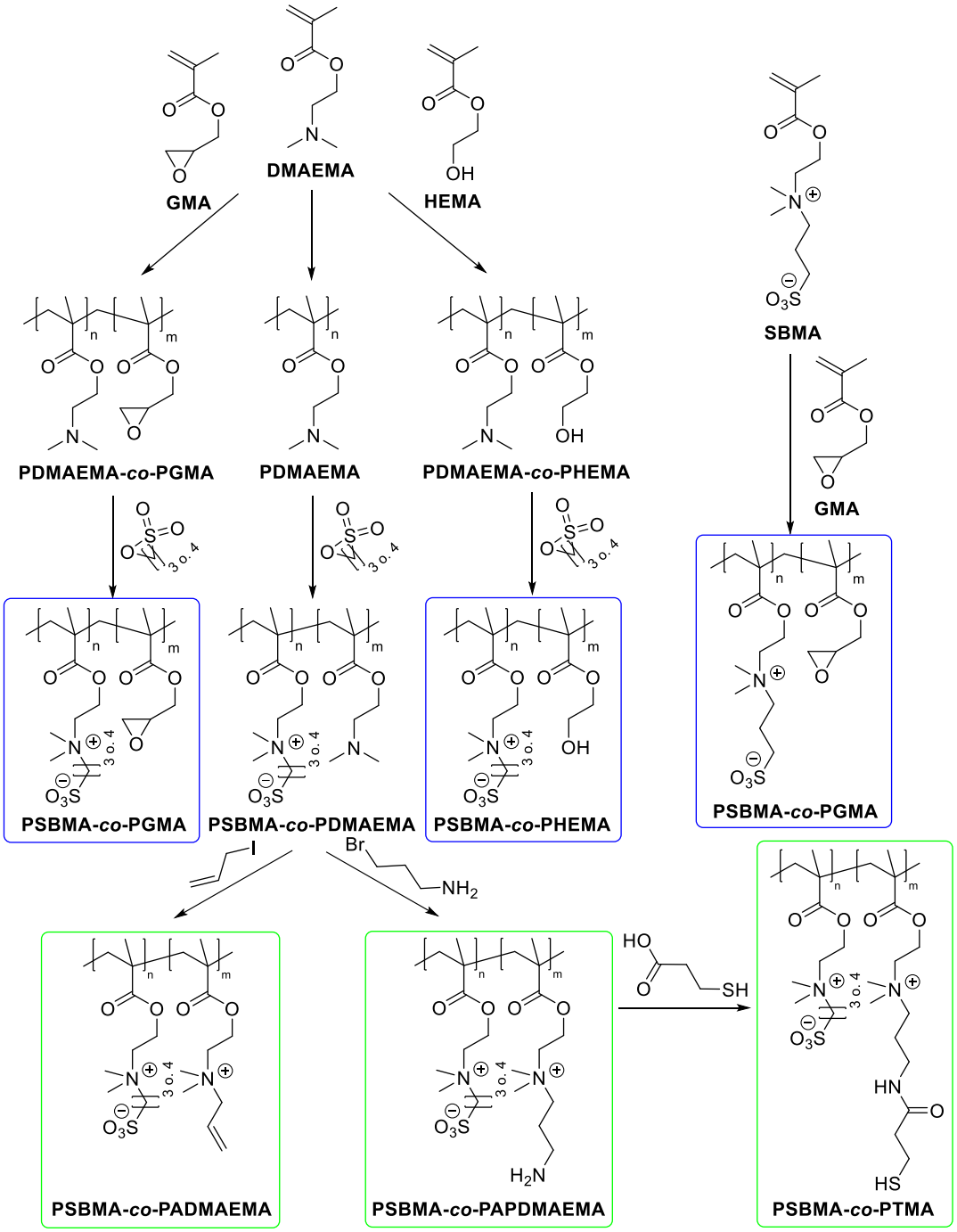



**Abbildung 5 Übersicht über die möglichen Syntheserouten zu den verschiedenen funktionalisierten Polymeren. ATRP sowie FRP sind für Polymere mit DMAEMA verfügbar, für die Synthese mit SBMA lediglich die FRP.**

Im Falle der ATRP wird zusätzlich noch die Option eines 4-armigen Initiators untersucht um eine größere dreidimensionale Vernetzung zu gewährleisten. Der Unterschied zwischen linearen und sternförmigen Initiator ist in Abbildung 6 dargestellt. Am Ende der Optimierungen soll eine Reihe von gut einstellbaren Reaktionen stehen mit denen die Parameter wie Comonomer-Anteil, Molmasse, PDI und Reaktionsgeschwindigkeit je nach Anforderung gesteuert werden können.

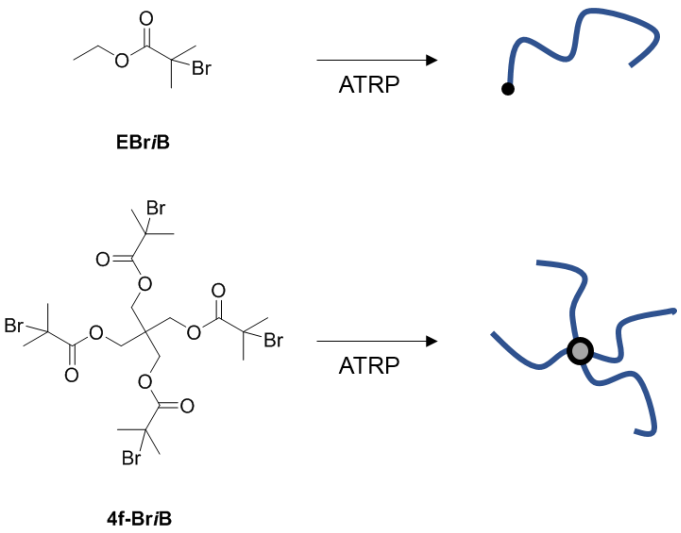



**Abbildung 6 Strukturformel für den einfachen Initiator EBr*i*B sowie den vierarmigen Initiator 4f-Br*i*B und deren schematisch dargestellten Polymerstrukturen.**

Die Verwendung von DMAEMA ist interessant, da es in der Reaktion mit 1,3-Propansulton oder auch 1,4-Butansulton zum SBMA wird. Dadurch ist eine partielle Quaternierung des PDMAEMA mit Sulton möglich, sodass verbleibende DMAEMA-Einheiten in anderer Weise verwendet werden können. Diese Methode wurde bereits von *Vaterrodt et al.* in einer Arbeit zur Erstellung von *Layer-by-Layer* Systemen auf Basis von polykationisch/-zwitterionischen Polymeren in ähnlicher Weise verwendet.[37] Im Falle der Copolymerisation mit DMAEMA und GMA oder HEMA wird vollständig mit dem Sulton quaterniert. Für eine flexible Anwendung wird eine hohe Präzision in der partiellen Sulfobetainisierung sowie eine vollständige Umsetzung der tertiären Aminogruppen in der kompletten Quaternierung benötigt. Die einzelnen Reaktionspfade sind in Abbildung 5 dargestellt. Polymere mit blauen Rahmen zeigen die vernetzbaren, zwitterionischen Polymere aus Copolymerisationen.

Das Polymer PSBMA-*co*-PDMAEMA wird im Schritt der Funktionalisierung noch über die Addition einer weiteren funktionellen Gruppe verfügbar für Vernetzungsreaktionen gemacht. Dafür werden Allyl-, primäre Amino- sowie Thiolgruppen an das Polymer über einfache Reaktionsmechanismen gebunden. Die Reaktionen sind in Abbildung

5 schematisch dargestellt. Polymere mit grünen Rahmen zeigen die vernetzbaren, zwitterionischen Polymere aus Homopolymerisation nach der Funktionalisierung.

### 2.2.2 Beschichtung von Modelloberflächen

Die synthetisierten Polymere werden dann mittels Kupplungsreaktionen entweder auf Modelloberflächen aufgebracht oder in Form eines Hydrogels zur Reaktion gebracht. Dabei gilt es das Quellverhalten über den Vernetzungsgrad so einzustellen, dass sich die Beschichtung nicht durch Quellung von der Oberfläche lösen kann. Besonders Salzwasser kann aufgrund des Antipolyelektrolyt-Effektes ein Problem darstellen. Die Reaktion wird entweder mit ausschließlich eigenen Polymeren oder mit kleinen kommerziellen Vernetzern durchgeführt. Daraus soll ein rein hydrophiles System entstehen, welches Rückschlüsse auf die Antifouling-Eigenschaften der hergestellten Polymere liefern soll. Die Kupplungsmechanismen sind in Abbildung 7 dargestellt.

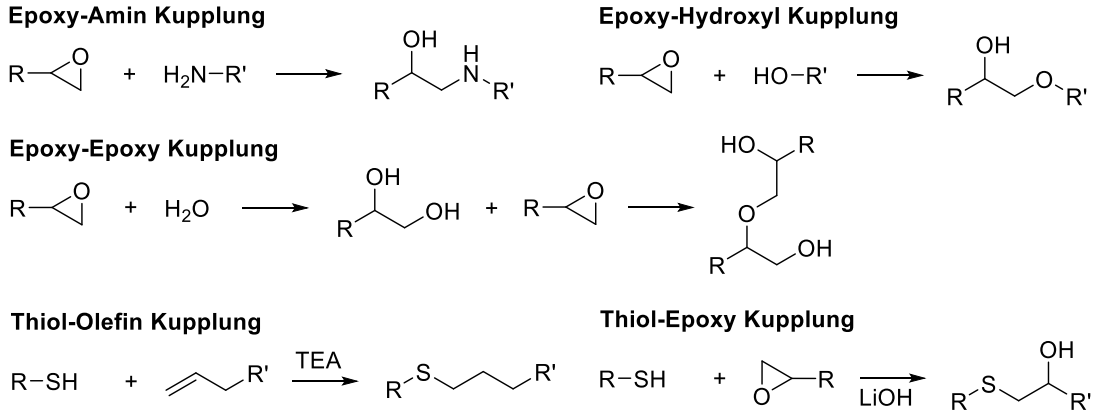



**Abbildung 7 Übersicht der potentiell möglichen *Click*-Reaktionen mit Epoxy-, Amin-, Hydroxyl-, Thiol- und Allylgruppen.[44]**

Die Antifouling Tests werden anschließend so konzipiert, dass sie einerseits die Simulation der Bildung der Konditionierungsschicht anhand eines Protein-adsorptionstests nachstellen. Andererseits werden die Beschichtungen in einem repräsentativem Kulturmedium unter Meerwasserbedingungen untersucht um Rückschlüsse auf deren Effektivität zuzulassen.

### 2.2.3 Beschichtungen auf Silikon und Zinkoxid-*Nanowhisker* Basis

Die Modifikation der tetrapodischen ZnO-Partikel wird auf zwei verschiedenen Wegen untersucht. Einerseits wird ein *grafting-to* Ansatz untersucht, welcher die Polymere aus der Syntheseplattform nach Vormodifikation der Partikel verwendet. Als Vergleich

dazu dient eine *grafting-from* Modifikation, wodurch in vier Reaktionsschritten PSBMA-Bürsten auf die Oberfläche der ZnO-NW aufgebracht werden. Als Resultat werden Polymerbürsten auf der Oberfläche der ZnO-Partikel erwartet. Eine Übersicht über beide Ansätze ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Vermischung der modifizierten ZnO-Partikel mit unmodifizierten Partikeln soll die hydrophoben Eigenschaften der ursprünglichen Oberfläche nicht beeinträchtigen.

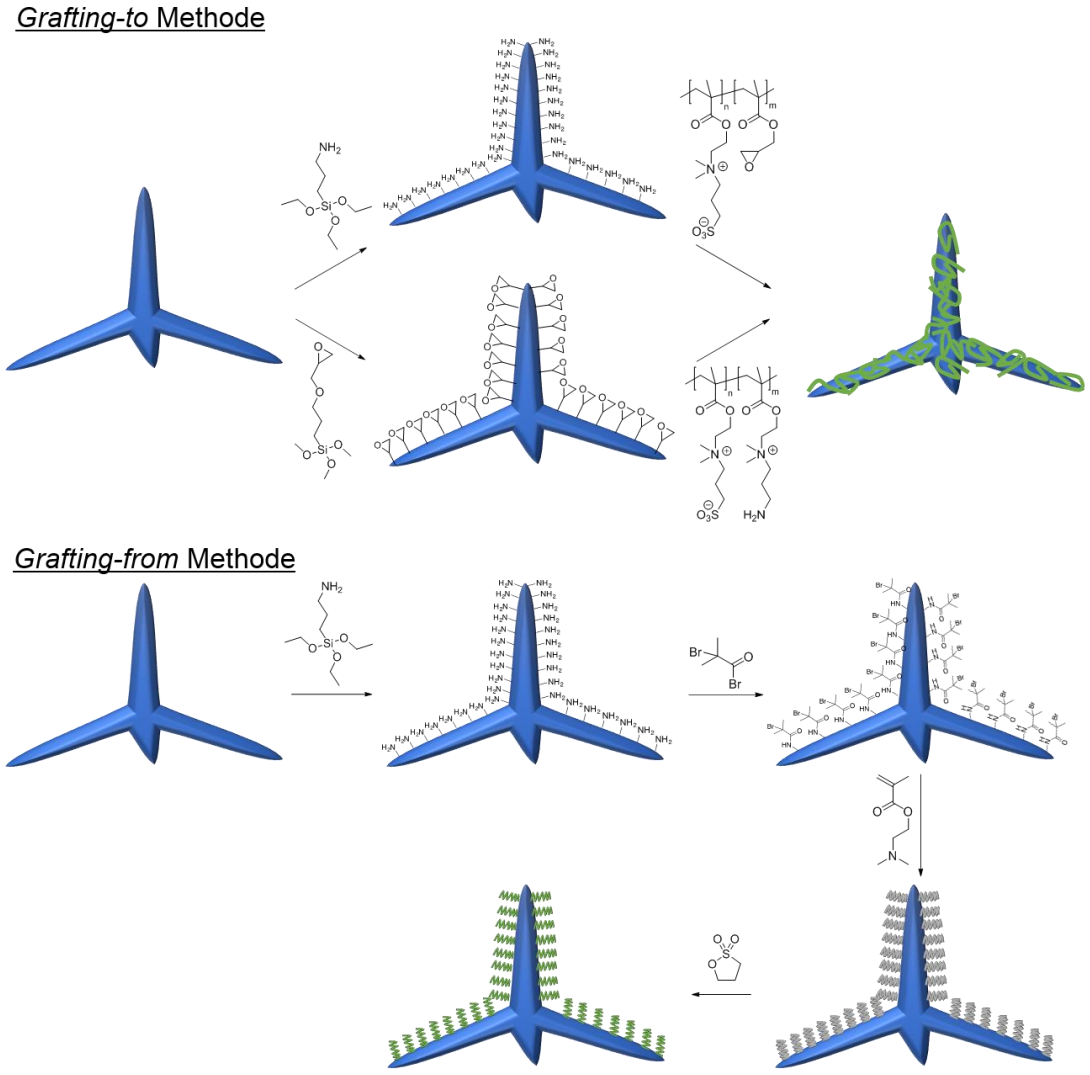



**Abbildung 8 Übersicht über die Modifikationsschritte auf der Oberfläche der ZnO-Partikel. In grau ist PDMAEMA dargestellt, in grün das PSBMA.**

## 2.3 Vorgehensweise

Damit die modulare Syntheseplattform eine solide Basis erhält, werden sowohl die ATRP als auch die FRP anhand der Variation der Lösungsmittel, der Reaktionstemperatur, des Liganden, des Inhibitors sowie der Monomerkonzentration

optimiert. Diese Reaktionen werden primär anhand des Umsatzes in der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie untersucht. Größenspezifische Parameter werden mittels Gel-Permeations-Chromatographie ebenfalls aufgenommen. Die Quaternierung mit Hilfe eines Sultons, im Folgenden Sulfobetainisierung (SB) genannt, wird ebenfalls für 1,3-Propansulton sowie 1,4-Butansulton mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie untersucht und verglichen. Dabei gilt es eine möglichst hohe Präzision in der partiellen SB und eine vollständige Umsetzung der DMAEMA-Einheiten in der kompletten SB zu erreichen. Auch die anschließende Funktionalisierung mit den Vernetzergruppen soll vollständig ablaufen. Die Reaktionen werden mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse überwacht und anhand deren Ergebnisse, wenn nötig, optimiert. Die Reaktivität der verschiedenen Polymere, dargestellt in Abbildung 5, wird mittels einfacher Rheometer-Experimente mit kommerziellen Vernetzern nachgewiesen.

Die Hydrogel-Beschichtungen werden nach der Charakterisierung auf einer Modell-Oberfläche aus Glas angebracht. Dieses wird mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS) oder Glycidylpropyltrimethoxysilan (GPTS) vor der Beschichtung silaniert um Ankergruppen für die Beschichtung zu schaffen. Die anschließenden Beschichtungen werden sowohl mit Mischungen aus funktionalisierten Polymeren und kommerziellen Vernetzern als auch ausschließlich aus funktionalisierten Polymeren mit komplementären Gruppen hergestellt. Hydrogele werden ausschließlich aus selbstsynthetisierten Polymeren angefertigt. Die Charakterisierung dieser Hydrogele erfolgt über Lagerung in Wasser mit oder ohne Salzgehalt, Bestimmung des Quellgrads, des Kontaktwinkels und des Zeta-Potentials. Die erfolgsversprechendsten Beschichtungen werden anhand eines Proteinnachweises mit BSA sowie in einer Meerwassersimulation im Labormaßstab auf ihre Antifouling-Eigenschaften überprüft.

Vor der Anwendung der Polymere auf die tetrapodischen ZnO-Partikel wird die Basisbeschichtung aus ZnO-Partikel und kommerziellen Silikon optimiert. Die Kontrolle erfolgt über die Bestimmung des Kontaktwinkels. Die einzelnen Schritte für die Modifikation der Partikel werden anhand von IR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse nachvollzogen. Die verschiedenen Beschichtungen mit Mischungen aus modifizierten sowie unmodifizierten Partikeln werden über die Vorrück- und Rückzugskontaktwinkel bewertet.

# 3 Theoretische Grundlagen

## 3.1 Biofouling

Biofouling auf künstlichen Oberflächen ist für einige Probleme in der Seefahrt die Hauptursache wie zum Beispiel erhöhter Treibstoffverbrauch durch erhöhtes Gewicht sowie erhöhten Widerstand, aber auch zu höheren Wartungskosten durch Korrosion und der Entfernung des Biobewuchses.[9] Dabei handelt es sich beim Biofouling um die Ansammlung von Meeresorganismen, die zunächst eine dünne, resistente Schicht bilden. Diese stellt für nachfolgende Schritte einen gut haftenden Nährboden für Sporen größere Meeresorganismen dar. Dabei durchläuft das maritime Biofouling im Aufbauprozess immer in etwa die gleichen Phasen, welche in Abbildung 9 dargestellt sind.

In der ersten Phase adsorbieren gelöste organische Materialien wie Proteine oder andere Makromoleküle und bilden einen dünnen Film auf der Oberfläche. Diese Schicht wird auch als Konditionierungsschicht bezeichnet. Die Adsorption der organischen Materie findet innerhalb von Minuten statt nachdem die Oberfläche mit dem Meerwasser in Kontakt gekommen ist.[17]

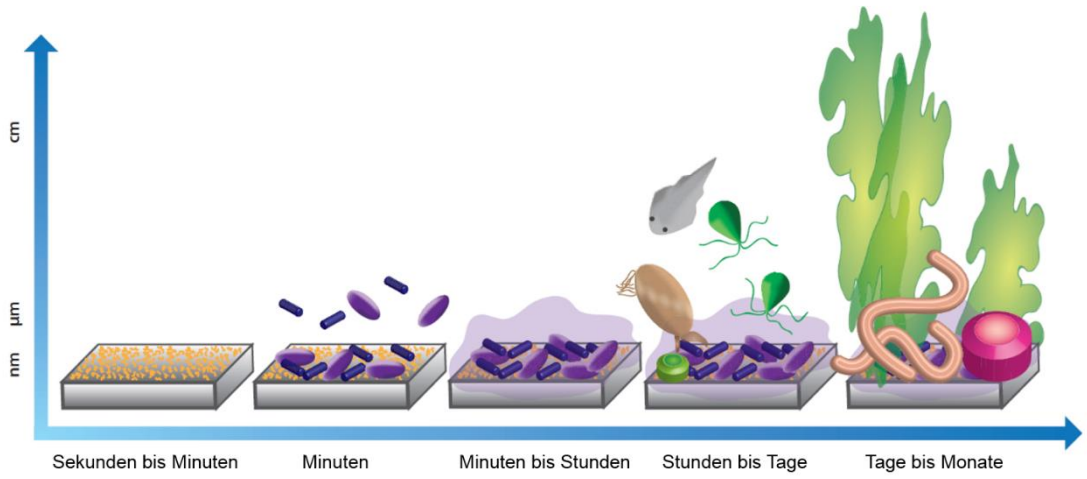



**Abbildung 9 Schematische Darstellung der verschiedenen Phasen des maritimen Biofoulings. Aus *Kirschner et al*.[13]**

An diese Konditionierungsschicht lagern sich anschließend Bakterien als auch einzellige Algen an. Besonders die Kieselalge – eine einzellige Algenart – ist auf einigen Antifouling Beschichtungen sehr dominant vorhanden.[10, 17]

Beim Biofouling wird in reversible Adsorption und irreversible Adhäsion unterschieden. Die reversible Adsorption wird durch schwache Wechselwirkungen

zwischen Oberfläche und Adsorbant dominiert wie beispielsweise *van-der-Waals*- als auch elektrostatische Wechselwirkungen.[10] Zudem suchen die Organismen die Oberfläche nach einer geeigneten Stelle ab, bevor sie zur irreversiblen Adhäsion übergehen. Dazu orientieren sie sich zur Oberfläche aus, um eine möglichst starke Physisorption zu erzeugen und nicht durch einfache äußere Faktoren gelöst wird. Um auf der Oberfläche dauerhaft anzubinden, nutzen die Organismen ein klebriges Sekret, bestehend aus Polysacchariden, Proteinen, Lipiden und extrazellulärer DNA.[6] Dieses wird als extrazelluläre polymere Substanz, kurz EPS, bezeichnet. Aus der EPS wird eine Matrix geschaffen, die an der besiedelten Oberfläche haften bleibt und die Agglomerate im dreidimensionalen Raum zusammenhält. Zusätzlich ist die Schicht sowohl mechanisch als auch chemisch äußerst resistent und in der Lage große Mengen an Wasser zu speichern, was die Aufnahme von weiteren Substanzen wie beispielsweise Nährstoffe aus der Umwelt ermöglicht.[45, 46] Diese Schicht kann eine Dicke von bis zu 500 µm erreichen und die Bildung dieser dauert einige Stunden.[13]

In diesen Biofilm gelangen neben Wasser und Nährstoffen auch noch Larven sowie Sporen von sogenannten Makrofoulern. Diese sorgen dafür, dass nach wenigen Wochen die besiedelte Oberfläche ein hochkomplexes biologisches System darstellt mit einer großen Vielfalt an verschiedenen Meeresorganismen. Diese Schicht wird bis zu einigen Dezimetern dick und kann beispielsweise im Falle eines Schiffes einen beträchtlichen Beitrag zum Gesamtgewicht haben. Auch die durch das Fouling verursachtenDaraus resultieren deutlich höherer Treibstoffverbrauch von bis zu 100 % und somit zusätzlich höhere $CO_2$-Belastung sowie sehr hohe Wartungskosten zur Entfernung des Foulings und der Wiederherstellung bzw. Erneuerung der Oberfläche.[9, 10, 13, 17]

Biofilme sind die erfolgreichste Lebensform auf der Welt und können große Mengen an Biozid überleben. Um über eine geeignete Antifouling-Strategie nachzudenken, müssen die Angriffspunkte des Entstehungsprozesses analysiert werden. Da die Bildung des Biofilms aus EPS ein irreversibler Prozess und die Adhäsion von Mikroorganismen ein reversibler Prozess ist, sollten Antifouling-Strategien den reversiblen Schritt als Ziel haben. Die aktuell hauptsächlich verwendeten Beschichtungen zur Prävention von Fouling sind *Self Polishing* Beschichtungen. Diese tragen sich mit der Zeit ab und setzen dabei permanent eingebettete schwermetallhaltige Organo-Verbindungen frei, hauptsächlich kupferhaltige Stoffe, welche als starkes Biozid fungieren.[9, 47] Die Langzeitfolgen der Emission dieser

Verbindungen sind jedoch verheerend und führen großflächig zur Sterilisation von Meereslebewesen und somit auch zum Artensterben. Eine umweltfreundliche Alternative sind *Fouling-Release* Beschichtungen, die zurzeit der Fokus vieler Forschungen weltweit ist.[13, 18-23]

### 3.1.1 Antiadhäsive Oberflächen

*Fouling-Release* Oberflächen zur Prävention von Biofouling müssen bestimmten Kriterien entsprechen. *Baier et al.* fanden beispielsweise heraus, dass die kritische Oberflächenspannung der Beschichtung eine essenzielle Rolle für die Haftung von Foulingorganismen spielt. Die sogenannte *Baier* Kurve ist in Abbildung 10 dargestellt. Diese Beziehung besitzt bei etwa 25 mN $m^{-1}$ sowie bei >70 mN $m^{-1}$ ein Minimum und deutet in diesen Bereichen auf eine schwache Adsorption hin.[13, 48, 49]

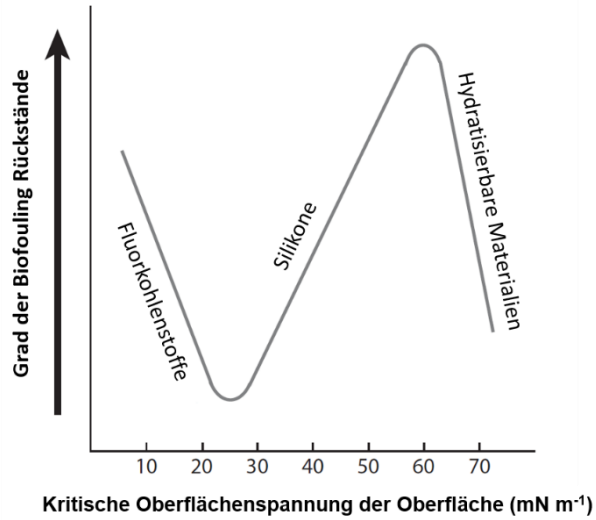



**Abbildung 10 *Baier* Kurve. Grad der Biofouling-Rückstande ist gegen die kritische Oberflächenspannung der Oberfläche aufgetragen. In Anlehnung an *Kirschner et al*.[13, 48, 49]**

Das erste Minimum kann mit fluorkohlenstoffbasierten Materialien sowie Silikonen erreicht werden. Für das zweite Minimum sind hydratisierbare Materialien wie Poly(ethlyenglykol) (PEG) oder Poly(sulfobetainmethacrylat) (PSBMA) prädestiniert.[13, 48, 49]

Auch wenn das Material und seine Eigenschaften für eine antiadhäsive Antifouling-Beschichtung maßgeblich sind, sind noch weitere Eigenschaften von essenzieller Bedeutung. Damit eine wirksame Beschichtung entstehen kann, muss diese kompatibel mit dem darunterliegenden System sein. Zusätzlich sollte das Material, anders als bei TBT, umweltfreundlich sein, damit es im Falle der Nutzung oder der

Abrasion nicht zu einem Schaden in der Natur führt. Zudem sollten die Oberflächen glatt sein oder eine gezielte Topographie aufweisen, damit die Kontaktmöglichkeiten für Mikroorganismen minimiert werden. Eine lange Haltbarkeit, Beständigkeit gegen Abrasion, Biodegradation sowie Erosion und wirtschaftlicher Nutzen sind ebenfalls essenziell zur Etablierung eines neuen Antifouling-Systems.[50]

Silikonbasierte sowie Poly(tetrafluoroethylen) (PTFE)-haltige Beschichtungen werden bereits als Antifouling Modifikation auf Schiffsrümpfen verwendet. Diese haben jedoch eine Reihe von Nachteilen, die sie noch nicht zu einer ernsthaften Alternative zu aktuell genutzten kupferbasierten Beschichtungen machen. Beide Beschichtungen sind hydrophob und weisen, wie in Abbildung 10 beschrieben, eine niedrigere Oberflächenspannung auf. Dadurch ist es besonders für Makroalgen sowie Seepocken schwierig eine effektive Bindung zur Oberfläche auszubilden, sodass diese durch Bewegung im Wasser während des normalen Betriebs entfernt werden können. Die Kieselalge, Austern sowie Rohrwürmer binden dennoch effektiv an die Oberfläche, sodass diese durch einfache Fahrtströmung selbst bei hohen Geschwindigkeiten nicht automatisch entfernt werden. Folglich ist eine mechanische Reinigung in gewissen Intervallen unumgänglich. Zusätzlich erschwert das Silikon merklich die Aufbringung neuer Farben oder Antikorrosionsbeschichtungen, da dieses sich nicht restlos von der Oberfläche entfernen lässt und somit die antiadhäsiven Eigenschaften ebenfalls zum Tragen kommen.[17, 18, 51]

Weitere Arbeiten zu Antifouling Beschichtungen versuchen die effektiven Methoden der Natur zu imitieren. Eine davon ahmt die Oberflächenstruktur des Schwimmfarns *Salvinia molesta* nach. Der sogenannte *Salvinia*-Effekt wurde 2002 von *Barthlott et al.* entdeckt und beschreibt die dauerhafte Einlagerung einer Luftschicht auf einer Oberfläche unter Wasser. Der Schwimmfarn trägt dabei millimeterlange Haare auf der Oberfläche, die größtenteils hydrophob sind. Der Kopf des Haares setzt sich aus vier weiteren Haaren zusammen und diese sind am Ende zusammengewachsen, sodass eine eiförmige Struktur entsteht. Das Ende dieser Haare ist hydrophil und dient letztendlich der Stabilisierung der Luftschicht. Der *Salvinia*-Effekt ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt.[52]

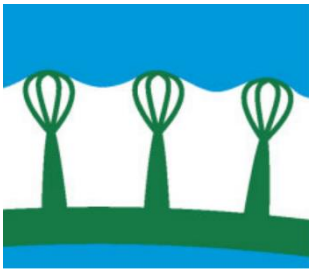


**Abbildung 11 Schematische Darstellung des *Salvinia*-Effekts. In blau ist das Wasser dargestellt, in grün die Bestandteile der *Salvinia molesta*, in weiß die eingespeicherte Luft. Aus *Barthlott et al*.[52]**

Als Beschichtung soll einerseits die Adsorption von Meeresorganismen aufgrund der deutlich kleineren Kontaktflächen sowie des Luftpolsters eingeschränkt werden. Andererseits soll zusätzlich Treibstoff eingespart werden, da aufgrund der Luftspeicherung weniger Reibung entsteht. Zusätzlich soll die Luftschicht auch gleichzeitig aufgrund des deutlich geringeren Kontakts mit Wasser zu weniger Korrosion führen. Problem daran ist allerdings, dass das Luftpolster nicht stabil ist und bei starker Fluktuation kollabiert. Zudem sind die Mikrohärchen nicht ausreichend mechanisch stabil, sodass der Ansatz vielversprechend ist, aber noch zu viele Probleme aufweist.[18-20, 52]

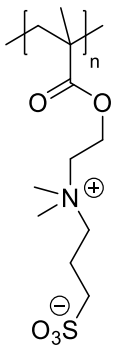
Eine weitere untersuchte Methode ist die Imitation eines vanadiumhaltigen Enzyms. Dieses Enzym generiert in Gegenwart von Wasserstoffperoxid und Bromid-Ionen hypobromige Säure, welches eine hohe antibakterielle Aktivität aufweist. In den Arbeiten von *Tremel et al.* werden zur Nachahmung Vanadiumpentoxid Nanodrähte auf eine Oberfläche angebracht, welche ebenfalls in Gegenwart von Bromid-Ionen die hypobromige Säure freisetzen.[53] Tests in Meerwasser haben bewiesen, dass die Oberfläche nach 60 Tagen nahezu frei von Biofouling ist und somit einen vielversprechenden Ansatz zur Prävention von Fouling darstellt. Das Problem ist jedoch das Vanadiumpentoxid, welches bei Freisetzung erneut stark gefährdend für Meeresorganismen ist. Deswegen wird für ähnliche Ansätze nach weiteren umweltfreundlicheren Optionen geforscht oder nach Möglichkeiten die Emission der Metalle auszuschließen.[18, 53, 54]

Mit hydrophilen Beschichtungen, meist auf Poly(ethylenglykol) (PEG)-Basis, gelang bislang noch nicht der Durchbruch, da besonders die fehlende mechanische Stabilität als auch die fehlende Langzeitbeständigkeit ein großes Problem darstellen.[55] Die fehlende mechanische Stabilität ist auf die große Quellung durch Wasser zurückzuführen. Die Etherbindungen des PEG neigen zusätzlich zur Spaltung durch Wasser zu endständigen Alkoholen. Alternativen wie Betaine finden als PEG-Alternative immer größeren Zuspruch, sind jedoch bislang noch nicht über die

Forschung bzw. die Patentierung vielversprechender Ansätze hinausgekommen.[27, 34, 55]

Auch amphiphile Beschichtungssysteme existieren bereits und deuten die potentielle Stärke dieser Systeme bereits an, die die positiven Aspekte der hydrophoben sowie der hydrophilen Materialen kombinieren sollen. Diese wurden sowohl mit hyperverzweigten Fluoropolymeren als auch mit Silikonen in Kombination mit PEG untersucht und lieferten vielversprechende Ansätze.[25, 56] In der Arbeit von *Wooley et al*. wird ein hyperverzweigtes Fluoropolymer-Poly(ethylenglykol) (HBFP-PEG) Netzwerk mittels kovalenter Bindung auf Modelloberflächen gebunden und mit verschiedenen hydrophob:hydrophil Verhältnissen auf Antifouling Eigenschaften untersucht. Die Experimente ergaben, dass sich ein Verhältnis von 55:45 als äußerst effektiv erwiesen hat. Sowohl die Proteinadsorption mit BSA und Lektin als auch die Bakterienadsorption der Stämme *E. coli* sowie *Salmonella minnesota* waren für das besagte Verhältnis auf 20 % im Vergleich zur Referenz (Glas) reduziert. Tests mit den Sporen der Grünalge *Ulva* zeigten ähnlich gute Resultate. Die Entfernung der Sporen in einem Flusskanal war ebenfalls mit über 90 % Verlust der Biomasse äußerst effektiv. Die amphiphile Struktur ist somit ebenfalls ein vielversprechender Ansatz, wo das Risiko der Freisetzung umweltschädlicher Stoffe stark limitiert ist.[25]

### 3.1.2 PSBMA




**PSBMA**

**Abbildung 12 Strukturformel von PSBMA.**

Poly(sulfobetainmethacrylat) (PSBMA, Abbildung 12) ist ein Polyzwitterion, welches an seiner Seitengruppe eine quartäre Ammonium- und eine endständige Sulfonatgruppe besitzt. Aufgrund des niedrigen $pK_s$-Wertes des Anions ($pK_s < 1$) liegt das Zwitterion bei meeresüblichen Bedingungen (pH 7.9 – 8.2, Salinität 0.7 - 4 %) immer neutral geladen vor.[57] Zudem ist PSBMA, ähnlich wie PEG, in der Lage

Wasser an seine Ionen zu binden und somit eine Hydrathülle zu bilden. Zudem erfüllt es die allgemeinen Kriterien für fouling-resistente Eigenschaften, welche von *Whitesides et al.* definitiert wurden.[58-60] Darunter fällt Hydrophilie, kein Wasserstoffbrückenbindungsdonor, Nettoneutralität und Wasserstoffbrücken-bindungsakzeptor. Materialien mit solchen Eigenschaften werden kosmotrop genannt.[58, 59] Die Orientierung des Wassers ist, ähnlich wie im Volumen, auf eine optimale Protonenordnung bedacht. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem eigentlichen Verhalten von Wassermolekülen in Gegenwart von Ionen, da sich die Wassermoleküle, abhängig von der Ladung des Ions, um dieses orientieren und somit die Ordnung im Volumen ändern. Das Zwitterion, welches selten als intramolekularer Ring vorliegt, kann durch den kurzen Abstand zwischen dem Kation und dem Anion die Orientierung der Wassermoleküle beibehalten. Somit wird einerseits durch die Bindung des Wassers die verfügbare freie Energie durch einen Austausch mit einem Protein minimiert, andererseits wirkt die Oberfläche aufgrund der unveränderten Ordnung des Wassers wie verschleiert. Dadurch kann sich der Mikroorganismus bzw. das Protein nicht optimal zur Oberfläche ausrichten.

Die Effektivität von Polyzwitterionen in Bezug auf Antifouling sowie deren Stabilität wurde in verschiedenen Formen bereits ausgiebig in der Literatur diskutiert. *Quintana et al.* verglichen beispielsweise die Stabilität von PSBMA-Bürsten als Homopolymer mit Diblockpolymerstrukturen mit Polystyrol (PS) oder Poly(methylmethacrylat) (PMMA) auf Silizium-Oberflächen. Als Testmedium wurde künstliches Meerwasser verwendet. Hierbei wurde festgestellt, dass die Polymerbürsten eine begrenzte Haltbarkeit im wässrigen Medium aufwiesen. Die Diblockstruktur hingegen zeigte dieses Problem nicht, sodass diese deutlich bessere Ergebnisse erzeugten und eine nahezu unveränderte Oberfläche nach drei Monaten Auslagerung hinterließen.[28]

In einer weiteren Arbeit verglichen *Quintana et al.* die unterschiedlich strukturierten Polyzwitterionen PSBMA, Poly(sulfobetainvinylbenzol) (PSBVB) sowie Poly(sulfobetainevinylimidazolium) (PSBVI) in Bürstenform auf ihre Antifouling Eigenschaften. In einem Adsorptionstest mit der Mikroalge *Amphora* schnitten alle modifizierten Oberflächen deutlich besser ab als eine plasma-gereinigte Silizium-Oberfläche. PSBMA und PSBVI waren in etwa gleich effektiv und hatten nur halb so viele Zellen auf der Oberfläche als PSBVB. Bei einem Test mit Seepocken wurde in die Kategorien „angesiedelt“, „schwimmend“ sowie „tot“ für die Meeresorganismen unterteilt und auf die Gesamtmenge der vorhandenen Organismen normiert. Generell sind die Tendenzen zwischen der Kontrollprobe und den modifizierten ähnlich. Auf der Kontrollprobe war etwa die Hälfte in der Kategorie „angesiedelt“, knapp unter

20 % waren „schwimmend“ und der Rest „tot“. Bei den zwitterionischen Oberflächen waren unter 10 % „angesiedelt“, deutlich über die Hälfte „schwimmend“ und ein ähnlicher Anteil wie bei der Referenz „tot“. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Seepocken sich nicht effektiv an der behandelten Oberfläche ansiedeln konnten und sich leicht lösten.[61]

Die polyzwitterionischen Polymere wurden auch bereits als Copolymer mit Glycidylmethacrylat (GMA) auf verschiedene Oberflächen angebracht. In einer Arbeit von *Chou et al.* wurde PSBMA-*co*-PGMA mittels *grafting-to* Methode mit katalytischen Zusätzen von Triethylamin (TEA) auf die Oberfläche von hydroxyl-funktionalisierten Silizium-Wafern, Glas, Titan, Stahl sowie Polystyrol gebracht. Aussagen zur Dicke der Schichten wurden nicht getroffen, jedoch sind die Schichten dünn genug, um optisch nicht erkennbar zu sein. In Bezug auf Fibrinogenadsorptionstests wurde ein optimales molares Verhältnis von 0.23 für die PGMA/PSBMA Mischung mit einer Molmasse von 25 kDa ermittelt. Dabei wurde eine Verringerung der Proteinadsorption von über 90 % im Vergleich zu einer frischen Silizium-Oberfläche ohne Modifikation festgestellt. Auch Experimente mit Blutplättchen, Gewebezellen sowie Bakterien aus *E. coli* auf verschiedenen Oberflächen zeigten vielversprechende Ergebnisse.[62]

Polyzwitterionische Polymere wurden auch bereits in Hydrogelform in Mäusen getestet. Dabei wurden Poly(carboxymethacrylat) (PCBMA) Hydrogele mit PHEMA Hydrogelen verglichen. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass das PCBMA Hydrogel zu einer Milderung der Fremdkörperreaktion geführt hat und somit die Biokompabilität von zwitterionischen Polymeren unterstreicht.[63]

## 3.2 Polymerchemie

### 3.2.1 Allgemeines

Polymere sind Makromoleküle und werden aus gleichen oder gleichartigen Einheiten aufgebaut. Aufgrund ihrer Größe, die von zehn bis zu mehrere Millionen Monomereinheiten beinhalten kann, und der wiederholenden Einheiten bringt die Entnahme oder das Zufügen eines Kettenglieds keine nennenswerte Veränderung der Eigenschaften hervor. Zudem liegen synthetische Polymere meistens polydispers vor.[64]

Die Polymere werden jedoch nicht ausschließlich aus gleichen Monomereinheiten gebildet. Polymere, die aus verschiedenen Monomereinheiten zusammengesetzt

sind, werden Copolymere genannt. Dabei muss zwischen statistischen, alternierenden, Block- und Pfropfcopolymeren unterschieden werden. Diese sind in Abbildung 13 schematisch dargestellt.

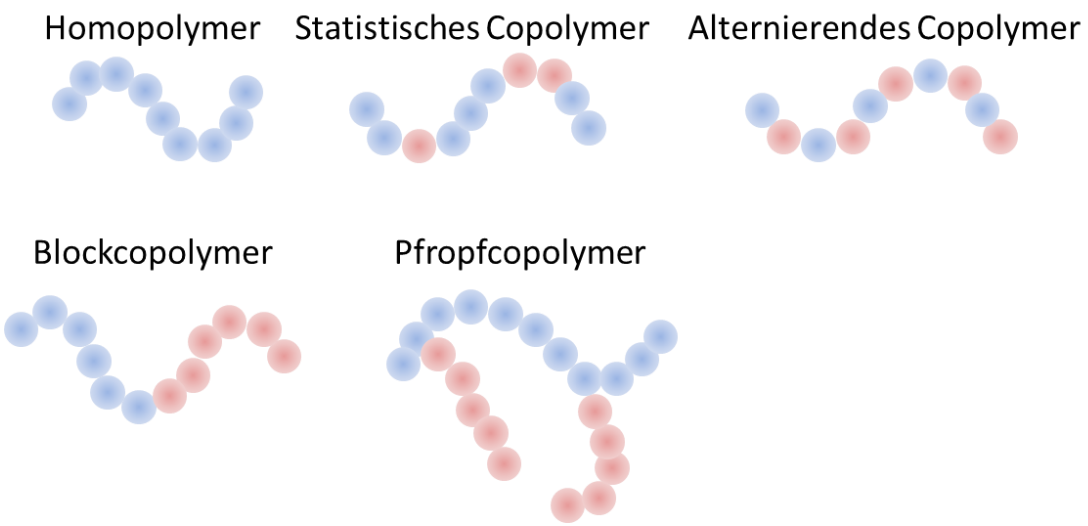



**Abbildung 13 Schematische Darstellung verschiedener Polymere.[64]**

Bei den statischen Copolymeren handelt es sich um eine willkürliche Anordnung der Komponenten in der Hauptkette. In der alternierenden Copolymerisation reagieren die Komponenten in abwechselnder Reihenfolge. Bei der Block- oder auch Segmentcopolymerisation werden die Polymerketten zwei verschiedener Homopolymere verbunden, indem zunächst ein Homopolymer gebildet wird, welches in einer anschließenden Reaktion mit einem weiteren Homopolymer verknüpft werden kann. Alternativ kann ein Homopolymer auch der Ausgangspunkt für eine weitere Polymerisation sein und so zu einem Blockcopolymer führen. Bei den Pfropfcopolymeren polymerisiert eine zweite Komponente an die Seitenkette eines Homopolymers.[64]

Für die Bildung von Polymeren gibt es unterschiedliche Reaktionsmechanismen. Als die wichtigsten sind hierbei die radikalische Polymerisation, die Polykondensation und die Polyaddition zu nennen. Dabei wird in dieser Arbeit besonders Bezug zur freien radikalischen Polymerisation (FRP) sowie der Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP) genommen, welche im weiteren Verlauf noch erläutert werden.

## 3.2.2 Reaktionstypen

### 3.2.2.1 Freie radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation (FRP) ist in der heutigen Industrie eine der wichtigsten Polymerisationsarten. Polymere wie Poly(ethylen) (PE), Poly(propylen) (PP), Poly(styrol) (PS) und Poly(vinylchlorid) (PVC), welche zu den meist hergestellten Polymeren zählen, werden mittels FRP hergestellt. Dabei ist die Kontrolle über das Molekulargewicht sowie die Polydispersität für gewöhnlich zweitrangig. So kommt es bei FRP zu Polydispersitätsindizes (PDI) > 1.5. Jede FRP benötigt einen Radikalstarter. In der Industrie hat sich hierfür Azobis(isobutyronitril) (AIBN) etabliert, welcher auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Der Reaktionsmechanismus mit AIBN, aber auch anderen Radikalstartern, lässt sich in die drei Schritte, Initiation, Kettenwachstum und Kettenabbruch, unterteilen.

Bei der Initiation wird der Radikalstarter an bestimmten Stellen homolytisch gespalten, sodass aktive Radikalzentren entstehen. Im Falle des AIBN, gezeigt in Abbildung 14 werden die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen homolytisch gespalten, gasförmiger Stickstoff entweicht und zwei aktive Radikalzentren entstehen. Diese Reaktion wird entweder thermisch oder mittels UV-Strahlung initiiert.

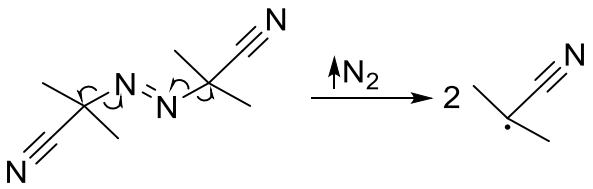



**Abbildung 14 Spaltungsreaktion von AIBN zu Beginn einer freien radikalischen Polymerisation.**

Während des Kettenwachstums werden reaktive Monomere, worunter gewöhnlich Olefine und Acrylate mit teilweise sehr unterschiedlichen Strukturen fallen, verwendet. Diese Doppelbindungen werden dann vom zuvor hergestellten Radikal so angegriffen, dass das neue resultierende Radikal thermodynamisch möglichst stabil ist. Dabei ist besonders auf den +I-Effekt der Seitengruppen bei asymmetrischen Monomeren zu achten. Je größer der +I-Effekt ist, desto stabiler wird das entstehende Radikal und desto schneller verläuft die Reaktion. Aus diesem Grund sind beispielsweise Methacrylate deutlich reaktiver als Acrylate. In Abbildung 15 ist dieser Reaktionsschritt schematisch anhand von 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) dargestellt, da dieses in dieser Arbeit verwendet wurde.

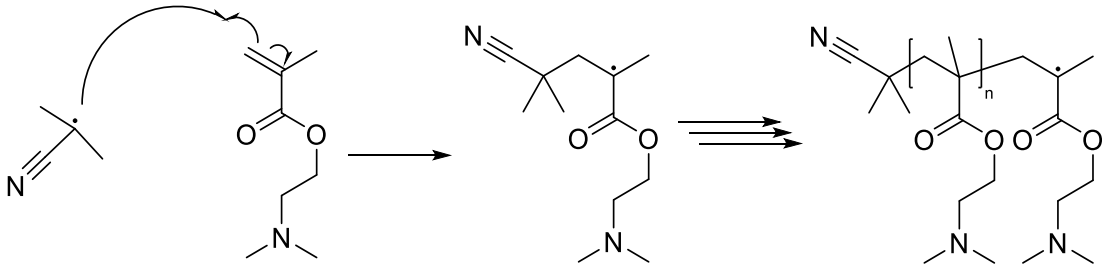



**Abbildung 15 Kettenwachstumsreaktion von 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA).**

Das Problem, was FRP für gewöhnlich haben, ist der Kettenabbruch sowie die Übertragung des Radikals. Durch die thermische Initiierung der Reaktion werden immer weitere Radikale hergestellt, welche letztendlich zu ungewünschten Nebenreaktionen führen und somit eine hohe Polydispersität verursachen. Die beiden wichtigsten Abbruchreaktionen stellen die Kombination zweier Radikale und die Disproportionierung dar. Bei der Kombination reagieren zwei Radikale miteinander unter Bildung einer Einfachbindung. Dadurch werden beide Reaktionsenden inaktiv und können nicht mehr wachsen, im Gegensatz zu noch aktiven Radikalen. Bei der Disproportionierung verhält es sich ähnlich. Hierbei reagiert ein Radikal mit einem, zu einem weiteren Radikal in α-Position befindlichen, Wasserstoff. Dieses spaltet seine Bindung zum bisherigen Kohlenstoff homolytisch. Das nicht reagierende Radikal bildet daraufhin eine Doppelbindung, sodass beide Kettenenden für sich inaktiv bzw. deutlich unreaktiver werden. Auch die Übertragungsreaktion nimmt Einfluss auf die Polymerisation. Die Übertragung des Radikals kann auf Monomere, Polymere, Lösungsmittel oder auf spezielle Kettenübertragungsmittel stattfinden. Im Falle der Übertragung auf das Polymer, können auch verzweigte Polymere entstehen, wenn ein Atom aus der Hauptkette des Polymers reagiert. Alle Arten der Abbruchreaktionen sind in Abbildung 16 dargestellt.

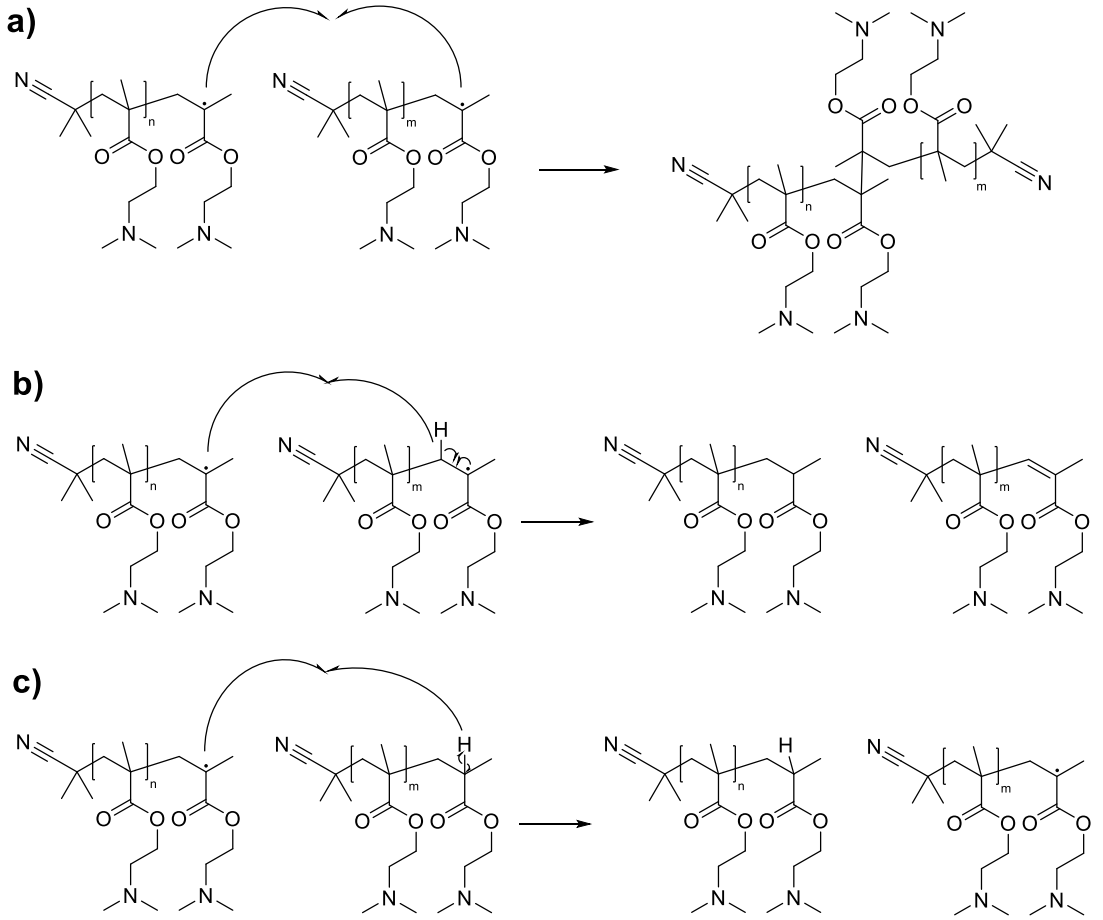



**Abbildung 16 Darstellung der Kombination zweier Radikale a), der Disproportionierung b) sowie der Übertragungsreaktion c) in der FRP am Beispiel von einer Reaktion mit AIBN und DMAEMA.**

Dieses Verfahren eignet sich mit AIBN für nahezu alle üblichen Lösungsmittel bis auf Wasser aufgrund der zu geringen Löslichkeit von AIBN. Deswegen wird für wässrige Systeme ein anderes Radikalstartersystem gewählt.

#### 3.2.2.2 Freie radikalische Polymerisation mit Ammoniumpersulfat und Tetramethylethylendiamin

Zur Verwendung der FRP in Wasser muss ein anderes Radikalstartersystem verwendet werden, als es im Kapitel 3.2.2.1 beschrieben ist. Es wird in wässrigen Reaktionslösungen stattdessen eine Mischung aus Ammoniumpersulfat (APS) und *N,N,N‘,N‘*-Tetramethylethylendiamin (TEMED) verwendet, da beide Verbindungen eine gute Wasserlöslichkeit sowie eine hohe Reaktivität in wässrigen Lösungen aufweisen. Dieses System findet hauptsächlich Verwendung in der Synthese von Hydrogelen aus Acrylamiden und Vernetzern, funktioniert jedoch ähnlich in der

Synthese von Polymeren mit beispielsweise Methacrylaten in Lösungen.[65-67] Dabei handelt es sich, anders als beim AIBN, um einen Redox-Radikalstarter.

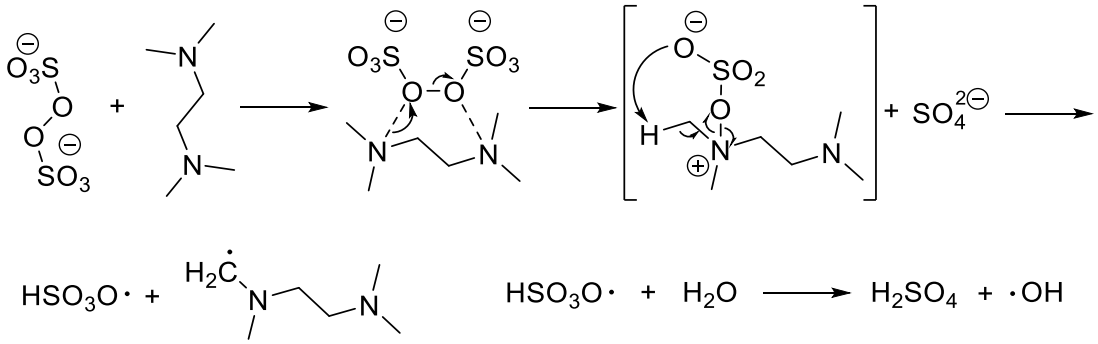


**Abbildung 17 Radikalbildungsmechanismus für das APS/TEMED-System.[68]**

Beim Redox-Radikalstarter, dargestellt in Abbildung 17, orientieren sich die Sauerstoffe des Persulfats an den Stickstoffen des Diamins. Die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung wird homolytisch gespalten und ein Sulfat bindet an das vorhandene Ammoniumion. Der verbleibende Rest ist in einem Übergangszustand kovalent an den Stickstoff gebunden und ermöglicht somit einen Reaktionszyklus, woraus letztendlich ein Sulfat-Radikal als auch ein Radikal am TEMED entsteht. Das Sulfat-Radikal kann neben der Reaktion mit einer Doppelbindung auch mit einem Wasser-Molekül reagieren, sodass Schwefelsäure und Hydroxy-Radikale entstehen. Sowohl das Sulfat- als auch das Hydroxy-Radikal sind reaktive Komponenten, die, wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben, den Kettenstart initiieren können.[68, 69]

### 3.2.2.3 Atom Transfer Radikalpolymerisation

Eine Polymerisationskettenreaktion, die weder Kettenabbruch- noch Kettenübertragungsreaktionen besitzt, wird als ideal lebende Polymerisation bezeichnet. Die erste lebende bzw. kontrollierte Polymerisationsreaktion wurde 1957 von *Szwarc et al*. entdeckt.[70, 71] Aufgrund des gleichmäßigen Kettenwachstums werden Polydispersitäten im Bereich von 1.05 bis 1.06 erreicht. Generell wird eine Polymerisation als kontrollierte Polymerisation definiert, wenn der PDI < 1.5 ist.[72]

Die Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP) basiert auf dem Konzept des dynamischen Gleichgewichtes einer aktiven sowie einer schlafenden Spezies. Bei der aktiven Spezies handelt es sich um ein reaktives Radikal, wohingegen es sich bei der schlafenden Spezies um eine unreaktive Initiator- bzw. Polymereinheit handelt. Das Gleichgewicht liegt deutlich auf der Seite der schlafenden Spezies, woraus eine sehr geringe Radikalkonzentration resultiert. Die wachsende Spezies wird dabei von

einem persistenten Radikal abgefangen und in die schlafende Spezies überführt. Persistent bedeutet, dass die Radikale oft aufgrund von sterischen Faktoren sowie geringer Konzentration resistent gegen Rekombination sind. Dieser Effekt der fehlenden Kombination wird als *persistent radical effect* bezeichnet.[73] Ausschlaggebend für das Gleichgewicht ist die aktive Spezies, die Initiatorkomponente Y. In Abbildung 18 ist das Prinzip der lebenden bzw. kontrollierten Polymerisation dargestellt.

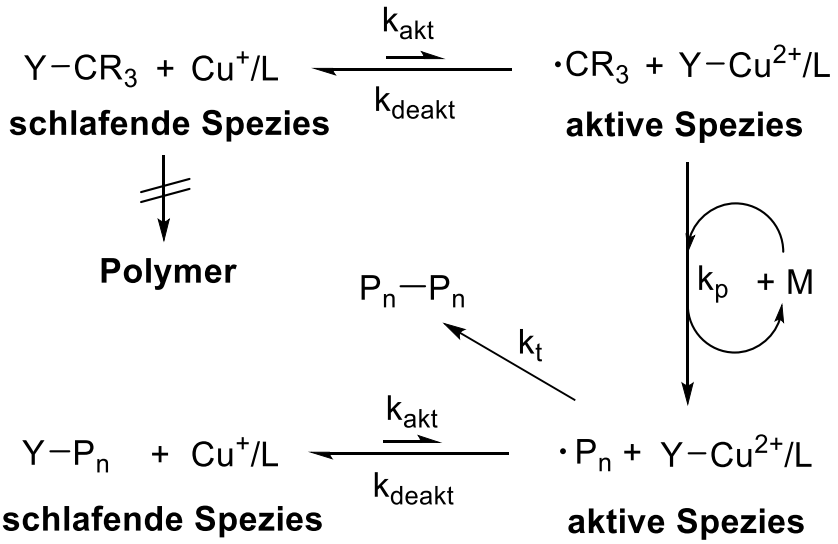



**Abbildung 18 Prinzip der lebenden/kontrollierten Polymerisation. Mit: $CR_3$-Y/$P_n$-Y = Initiator, $k_{akt}$ = Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion, $k_{deakt}$ = Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierungsreaktion, $CR_3^{\cdot}$/$P_n^{\cdot}$ = aktives Radikal, $k_p$ = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion, $k_t$ = Geschwindigkeitskonstante der Terminierungsreaktion, $P_n$-$P_n$ = Produkt der Terminationsreaktion, L = Ligand, M = Monomereinheit, Y = Cl, Br, I.**

Ein weiteres Kernelement der ATRP ist der kupferbasierte Katalysatorkomplex, der hauptsächlich mit verschiedenen Chelat-Komplexbildnern auf Aminobasis Verwendung findet. Beispielhafte Verbindungen sind 1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylentriamin (PMDETA), 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin (HMTETA) oder auch 2,2‘-Bipyridin. Die Wahl des Liganden hat einen erheblichen Einfluss auf die Kontrolle der ATRP. Je stabiler der zu bildende Komplex ist, desto schneller geht die Polymerisation von statten. *Matyjaszewski et al.* haben eine große Bandbreite an verschiedenen Liganden und deren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Dabei können sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Extremfall um den Faktor $10^5$ unterscheiden. Diese große Bandbreite an Liganden erlaubt es für nahezu jede Polymerisationsreaktion den richtigen Liganden für die passende Geschwindigkeit zu finden. Dabei sind besonders die strukturelle

Anordnung als auch die Abstände zwischen den Aminen von großer Bedeutung. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 19 zusammengefasst.[74]

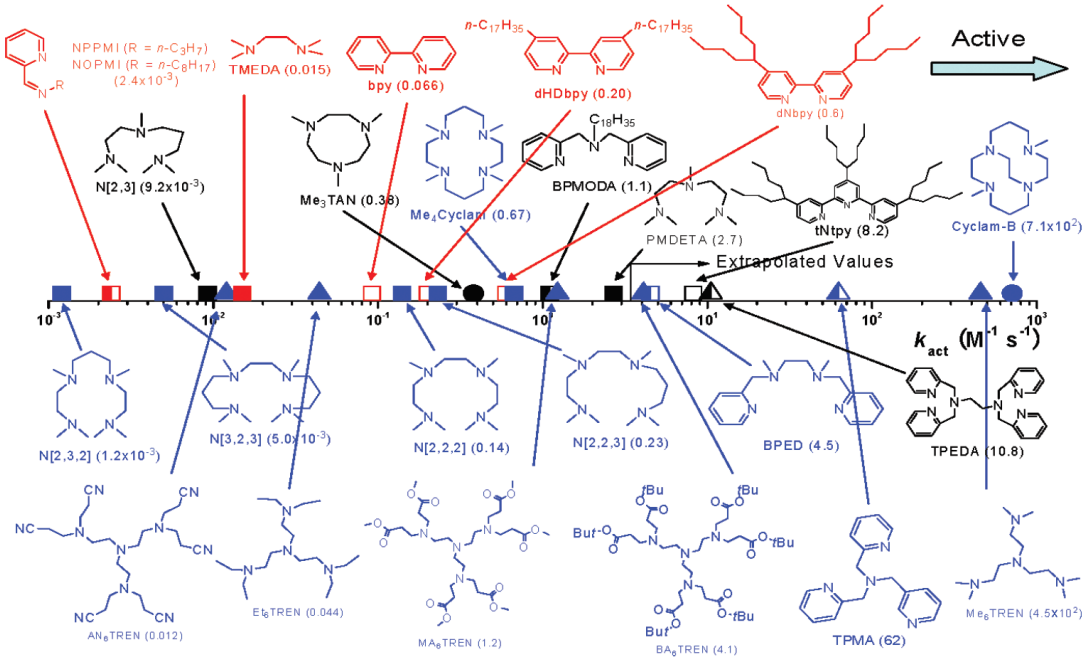



**Abbildung 19 ATRP Aktivierungskonstanten verschiedener ATRP Liganden mit α-Bromoisobuttersäureethylester (EBr*i*B) in der Gegenwart von Cu(I)-Br in Acetonitril bei 35 °C. Die Anzahl der Stickstoffe wird über die Farbe verdeutlicht; N2: Rot; N3: Schwarz; N4: Blau. Die Struktur ist anhand der Symbole gekennzeichnet; linear: ■; verzweigt: ▲; zyklisch: ●. Aus *Matyjaszewski et al*.[74]**

Eine ähnliche Analyse wurde mit Initiatoren durchgeführt. Dabei ist die Auswahl ähnlich ausgeprägt, jedoch mit einem deutlich größeren Faktor von etwa $10^8$ zwischen dem reaktivsten und dem unreaktivsten Initiator. Grundsätzlich sind besonders elektronenziehende sowie schiebende Gruppen von Bedeutung, wenn es um die Evaluierung der Reaktionsgeschwindigkeit der ATRP Initiatoren geht. Potentielle funktionelle Gruppen wurden bei dieser Betrachtung ignoriert. Die Zusammenfassung dieser Ergebnisse ist graphisch in Abbildung 20 gezeigt.[74]

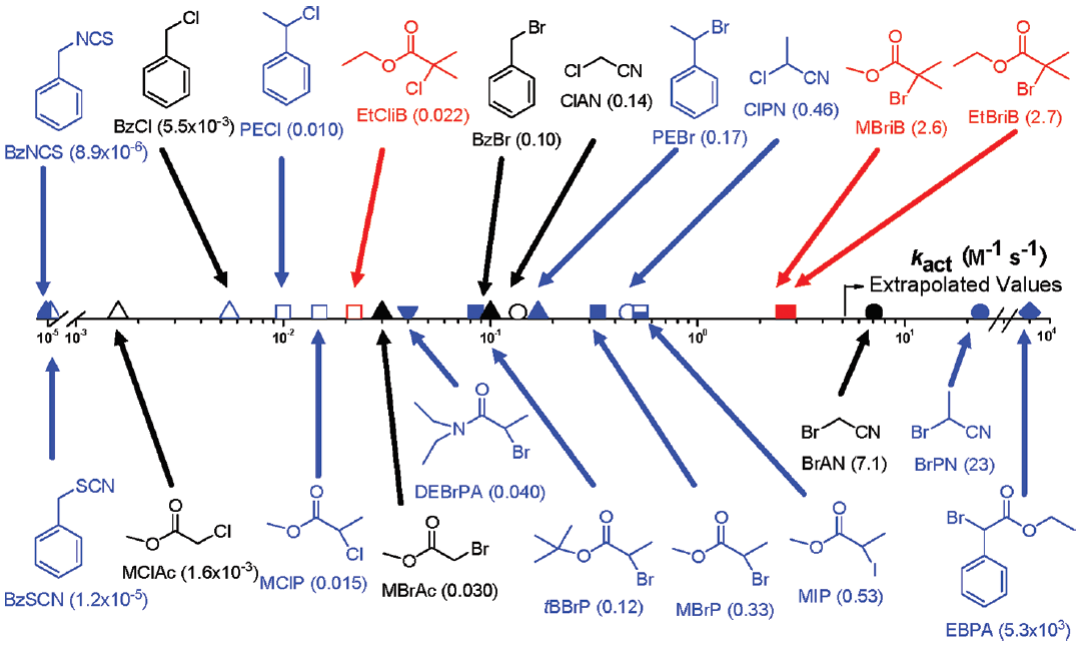



**Abbildung 20 ATRP Aktivierungskonstanten verschiedener ATRP Initiatoren in Gegenwart eines Cu(I)-X/PMDETA-Komplexes (X = Br oder Cl) in MeCN bei 35 °C. Tertiäre Kohlenstoff-Halogen-Bindungen sind in Rot dargestellt, sekundäre in Blau, primäre in Schwarz. Die Abgangsgruppe Isothiocyanat/Thiocyanat sind links halb gefüllt dargestellt, Chlorid offen, Bromid gefüllt, Iodid unten halb gefüllt. Zusätzlich sind Amide durch ▼ gekennzeichnet, Ester durch ■, Benzyl durch ▲, Nitrile durch ● und Phenylester durch ♦. Aus *Matyjaszewski et al*.[74]**

Neben der Initiator- und der Ligandenwahl lässt sich die Geschwindigkeit der ATRP des Weiteren über die Reaktionstemperatur, das Lösungsmittel sowie über die reaktive Einheit der Monomere steuern.

### 3.2.2.4 Oberflächeninitiierte Atom Transfer Radikalpolymerisation

Der Mechanismus einer oberflächeninitiierten ATRP (engl. *surface initiated ATRP*, SI-ATRP) ist dem der ATRP in Lösung ähnlich. Die wichtigsten Unterschiede sind die fehlende Beweglichkeit der Initiatorgruppen auf der Oberfläche sowie die stark begrenzte Anzahl dieser Gruppen.

Da bei einer Oberflächenmodifikation von einer Monolage an verfügbaren reaktiven Gruppen ausgegangen wird, ist die vorhandene Anzahl der Initiatorgruppen stark begrenzt. *Sindorf et al.* haben anhand der geometrischen Abschätzung von Triethylsilyl-bedeckten Oberflächen einen Wert ausgehend von der dichtesten Packung von 2.1 Gruppen/nm² berechnet.[75] Dies entspricht einer maximalen Initiatorgruppendichte von $2.1 \times 10^{14}$ Initiatorgruppen $cm^{-2}$. Passt man die Verhältnisse zu allen Variablen wie unter anderem der Monomer-, der Katalysator-

sowie der Ligandmenge an diesen Wert an, werden verschwindend kleine Mengen verwendet und dadurch so stark in einer handhabbaren Lösungsmittelmenge verdünnt, dass es zu keiner Reaktion kommt. Um eine Reaktion zu erzwingen, werden alle Reagenzien im großen Exzess zur Reaktion gegeben, sodass 100-fache oder größere Überschüsse gewöhnlich sind. Dies hat zusätzlich den entscheidenden Vorteil, dass sich keine der relevanten Konzentrationen verändert. Die Monomerkonzentration verringert sich nicht nennenswert, der Katalysator/Ligand-Komplex sowie das Lösungsmittel bleiben konstant, da diese nicht verbraucht werden, und auch die Mengen der Initiatorgruppen werden weder kleiner noch größer. Somit ist die Polymerisation von keinem konzentrationsbezogenen Parameter abhängig und folgt theoretisch, anders als bei der ATRP in Lösung, der pseudo-nullten Reaktionsordnung. Dies ermöglicht eine präzise Einstellung der Polymerbürstenlänge, sobald die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktionsbedingungen definiert ist. Dieses lineare Wachstum wurde von *Frost et al.* durch die Untersuchung des Pfropffunktionalisierungsgrades in Abhängigkeit von der Reaktionszeit auf PET-Kernspurmembranen untersucht.[76] Ein streng lineares Wachstum konnte dennoch nicht beobachtet werden. Grund dafür waren die fehlende Beweglichkeit der Initiatorgruppen sowie die sterische Hinderung durch benachbarte Polymerstränge. Auch Monomerkonzentrationsgradienten an der zu funktionalisierenden Oberfläche sind aufgrund der fehlenden Durchmischung als möglicher Grund hierfür anzuführen.

Die fehlende Beweglichkeit der Initiatorgruppen führt zu einer geringen Nutzung der verfügbaren Initiatorgruppen, sofern die Oberfläche maximal beladen ist. Der Effekt der fehlenden Nutzung wird deutlich, wenn bei verringerter Initiatorgruppendichte noch vergleichbare Pfropffunktionalisierungsgrade erhalten werden. Untersuchungen von *Frost et al.* zeigten genau diesen Effekt bei einer Verringerung von 100 % auf 50 % der maximalen Initiatorgruppendichte. Dabei wurden die reaktiven ATRP Initiatorgruppen durch unreaktive Propionylgruppen ersetzt. Erst bei einer Verringerung auf 10 % wird der Effekt der Verringerung deutlich, da der Pfropffunktionalisierungsgrad nur noch bei etwa 60 % im Vergleich zur maximalen Initiatorgruppenbeladung lag. Somit wurde bewiesen, dass mindestens 50 % der Initiatorgruppen nicht oder nur unwesentlich an der Polymerisation teilnehmen. Ein Grund dafür ist die extrem dichte Packung der Initiatoren, die für die Bildung von Polymerbürsten deutlich zu eng ist. Dennoch darf die Initiatorgruppendichte nicht zu gering werden, weil für die Ausbildung von Polymerbürsten der Abstand zwischen

den Bürsten nicht größer sein darf als der zweifache Knäuelradius derselben Kette in Lösung.[76]

#### 3.2.2.5 Copolymerisation

Eine Möglichkeit funktionelle Gruppen in das Polymer zu integrieren ist die Copolymerisation. Dabei werden zwei oder mehr verschiedene Monomere verwendet, die ein statistisches Copolymer bilden sollen. Idealerweise sind der grundsätzliche Aufbau der Monomere und die Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich, sodass keine Gradienten in der Monomerverteilung vorliegen, schematisch dargestellt in Abbildung 21. Bei größeren Unterschieden entstehen der Polymerkette entlang Monomergradienten, sodass ein Ende mehr von Monomer A und das andere Ende mehr von Monomer B enthält. Solch ein Gradientenpolymer wäre für die homogene Vernetzung in einem Hydrogel oder mit anderen Materialien nicht ideal geeignet. Bei radikalischen Polymerisationen sind besonders die Eigenschaften der C=C-Doppelbindung für die Reaktionsgeschwindigkeit des Monomers relevant. Bei einfach strukturierten Monomeren mit ähnlicher Löslichkeit ist die Reaktivität der Monomere vergleichbar vorausgesetzt mögliche funktionelle Gruppen nehmen keinen weiteren Einfluss auf die Reaktion.

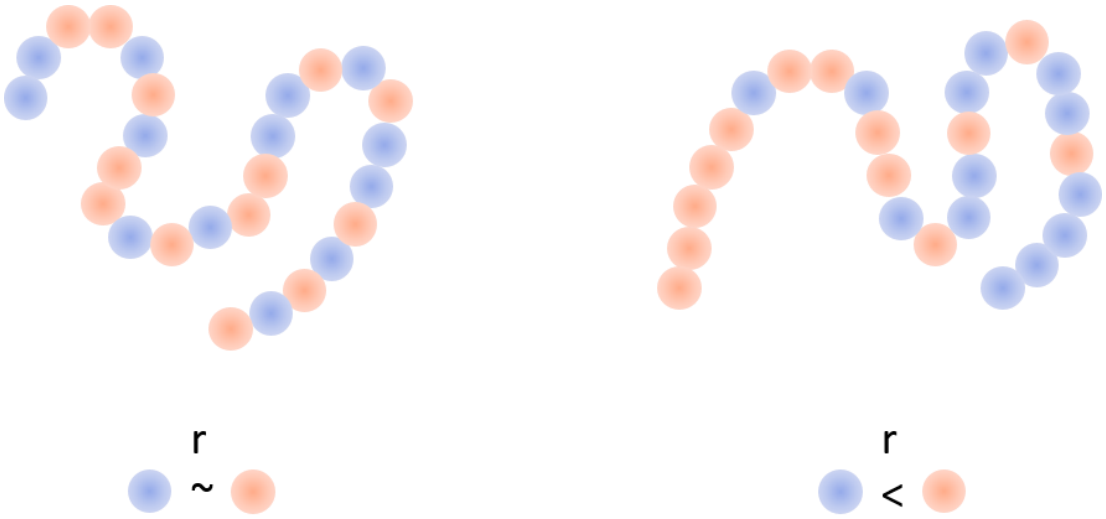



**Abbildung 21 Schematische Darstellung der graduellen Auswirkungen der Reaktionsgeschwindigkeiten r der verwendeten Monomere anhand des Beispiels eines Monomerverhältnisses von 50:50.**

### 3.2.3 Sulfobetainisierung

Die Gründe für die Nutzung von PSBMA wurde bereits in Kapitel 3.1.2 erläutert. Wird Sulfobetainmethacrylat (SBMA) als Monomer verwendet, wird eine Sulfobetainisierung unnötig. PSBMA ist jedoch ab einer bestimmten Länge nur noch in Wasser löslich und fällt somit in gängigen Lösungsmitteln aus. Alternativ zur Reaktion mit SBMA kann DMAEMA verwendet werden. Dieses stellt den Grundbaustein für das SBMA dar und kann in einer einfachen Quarternierung mit entweder 1,3-Propansulton oder 1,4-Butansulton zum Zwitterion umfunktionalisiert werden. Die Länge des Alkylrests im Sulton bestimmt gleichzeitig den Abstand zwischen Kation und Anion. Diese Reaktion kann auch partiell durchgeführt werden wie *Vaterrodt et al.* zeigten, indem das molare Verhältnis zwischen verfügbarem DMAEMA und 1,3-Propansulton angepasst wurde.[37] Die Reaktion der partiellen Sulfobetainisierung ist in Abbildung 22 gezeigt. Die verbleibenden DMAEMA Gruppen stehen für spätere Funktionalisierungen zur Verfügung. Auch im Falle der Copolymerisation sollte die nachträgliche Sulfobetainisierung durchführbar sein, da das tertiäre Amin einen deutlich nucleophileren Charakter als die Hydroxy-Gruppe des HEMA besitzt.

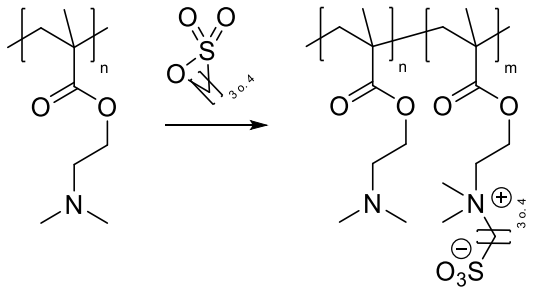



**Abbildung 22 Beispielhafte Darstellung einer Sulfobetainisierung von PDMAEMA.**

### 3.2.4 Quaternierung von PDMAEMA

Quaternierungsreaktionen von tertiären Aminogruppen verlaufen nach dem Mechanismus der nucleophilen Substitution. Die nucleophile Aminogruppe greift dabei an einem partiell positiv geladenen Kohlenstoff, in dieser Arbeit Sultone sowie Alkylhalogenide, an. Die Reaktion kann verwendet werden um zusätzliche Funktionalitäten in ein Polymer zu integrieren. So haben *Berndt et al.* in deren Arbeit Blockpolymerstrukturen aus Poly(*n*-butylacrylat)-*block*-poly-(2-(dimethylamino)-ethylmethacrylat) (PBA-*b*-PDMAEMA) mit Methyliodid sowie 1-Bromoctan synthetisiert. Dieses wurde anschließend als polykationisches antibakterielles Additiv in eine Poly(*n*-butylmethacrylat) (PBMA) Beschichtung eingesetzt.[77] In einer Arbeit

von *Vaterrodt et al.* wurden Homopolymere aus PDMAEMA zu trifunktionalen Polymeren über sequentielle Quaternierungsreaktionen hergestellt. Zunächst wurde, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, über das molare Verhältnis der Anteil an zwitterionischen Gruppen festgelegt. Anschließend wurde mit 1-Bromoctan eine möglichst große Menge der verbleibenden DMAEMA-Einheiten quaterniert. Um eine vollständige Quaternierung für eine maximale Anzahl an kationsichen Gruppen zu erhalten, wurden abschließend die sterisch schwer erreichbaren Gruppen für 1-Bromoctan mit Methyiodid besetzt. Diese Polymere konnten anschließend mittels *Layer-by-Layer* mit einem Polyanion Beschichtungen auf Silizium- sowie PDMS-Oberflächen aufgetragen werden.[37]

### 3.2.5 *Click*-Kupplungsreaktionen

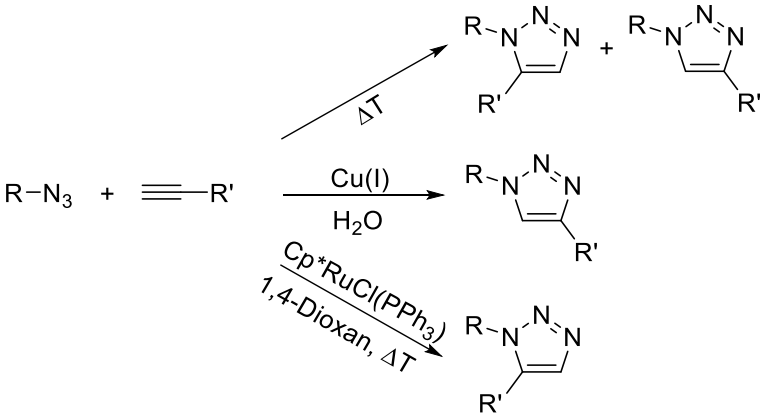



**Abbildung 23 Regioselektive Reaktionstypen der *Click-Huisgen*-Reaktion.[78-80]**

In *Click*-Kupplungsreaktionen werden grundsätzlich komplementäre Reaktionsgruppen verwendet, die bei sehr milden Reaktionsbedingungen und optimalerweise auch ohne Katalysator funktionieren. Zusätzlich haben *Click*-Reaktionen eine hohe Ausbeute sowie einen vernachlässigbar kleinen Anteil an Nebenreaktionen, sodass diese ein breites Anwendungsgebiet bedienen können.[81] Dabei werden häufig auch Reaktionen aus der Natur imitiert, da diese teils höchstkomplexe Strukturen hochselektiv in kurzen Zeiträumen aufbauen können. Dabei wurden bislang besonders Cycloadditionsreaktionen wie die kupferkatalysierte *Click-Huisgen*-Cycloaddition als auch die *Diels-Alder*-Reaktion, aber auch andere nucleophile Substitutionen und Additionsreaktionen an Doppelbindungen in den Fokus der Arbeiten gestellt.[82] Dabei wurden die Reaktionen unter optimierten Bedingungen stereospezifisch umgesetzt, wie es in Abbildung 23 am Beispiel der *Click-Huisgen*-Reaktion dargestellt ist. Weitere noch einfachere, aber weniger spezifische

Reaktionsmechanismen wie die Epoxy-Amin-, Epoxy-Hydroxyl- sowie Thiol-Alken-Kupplung sind ebenfalls interessant. Entsprechende Arbeiten bezüglich der Funktionalität wurde in der Literatur bereits hinreichend diskutiert.[62, 83, 84]

## 3.3 Oberflächenchemie

### 3.3.1 Silanierung der Oberfläche

Die Silanierung von Oberflächen wird grundsätzlich zur Modifikation von oxidischen Oberflächen mit funktionellen Gruppen verwendet. In dieser Arbeit werden Aminopropyltriethoxysilan (APTS) sowie Glycidylpropyltrimethoxysilan (GPTS) verwendet, dargestellt in Abbildung 24. APTS trägt eine endständige primäre Aminogruppe, GPTS hingegen einen Epoxyether. Beide Silane können als Ankergruppen für fast alle, in Abbildung 6 genannten, Kupplungsmechanismen dienen. Dabei können sowohl glatte Oberflächen wie Silizium oder Glas, aber auch Partikeloberflächen, wie in diesem Falle Zinkoxids (ZnO) silaniert werden.[37, 85, 86] Grundsätzlich verläuft die Reaktion in zwei Schritten ab, welche im Folgenden am Beispiel von APTS erläutert werden.

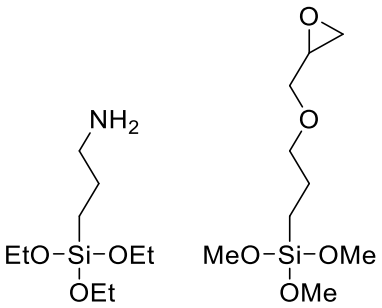



**Abbildung 24 Strukturformeln von APTS und GPTS.**

Im ersten Schritt wird die Glas-Oberfläche mit oxidativen Mittel, wie Piranha-Säure, eine *in situ* erzeugte Peroxoschwefelsäure mit Wasserstoffperoxid sowie Schwefelsäure, hydrolysiert. Beim Zinkoxid würde die Verwendung einer starken Säure jedoch zum Auflösen des Partikels führen, weswegen verdünnte oxidative Säuren wie Salpetersäure oder Basen wie Trimethylammoniumhydrid verwendet werden.[86] Daraufhin trägt die Oberfläche Hydroxyl-Gruppen, welche in der Lage sind das APTS zu binden. Dabei wird in wässrigen und organischen Medien beim Reaktionsmechanismus unterschieden.

Die Modifikation in einem wässrigen Medium, dargestellt in Abbildung 25, erfolgt gewöhnlich in Wasser/Ethanol- oder in Wasser/Aceton-Gemischen. Die Hydrolyse einer Ethoxy-Gruppe des APTS erfolgt hierbei vor der Adsorption an die Oberfläche. Dadurch polymerisiert das APTS sowohl horizontal als auch vertikal und führt zu einem dreidimensionalen Polysiloxan-Netzwerk. Nach der Reaktion wird die Oberfläche bei einer Temperatur zwischen 80 °C bis 200 °C behandelt, um physisorbierte Moleküle chemisch an das Polysilan-Netzwerk zu binden. Bei der Modifikation in wässriger Lösung gibt es nur wenig bis gar keine Kontrolle über die Schichtdicke und ist somit ungeeignet für die Herstellung einer Monolage.

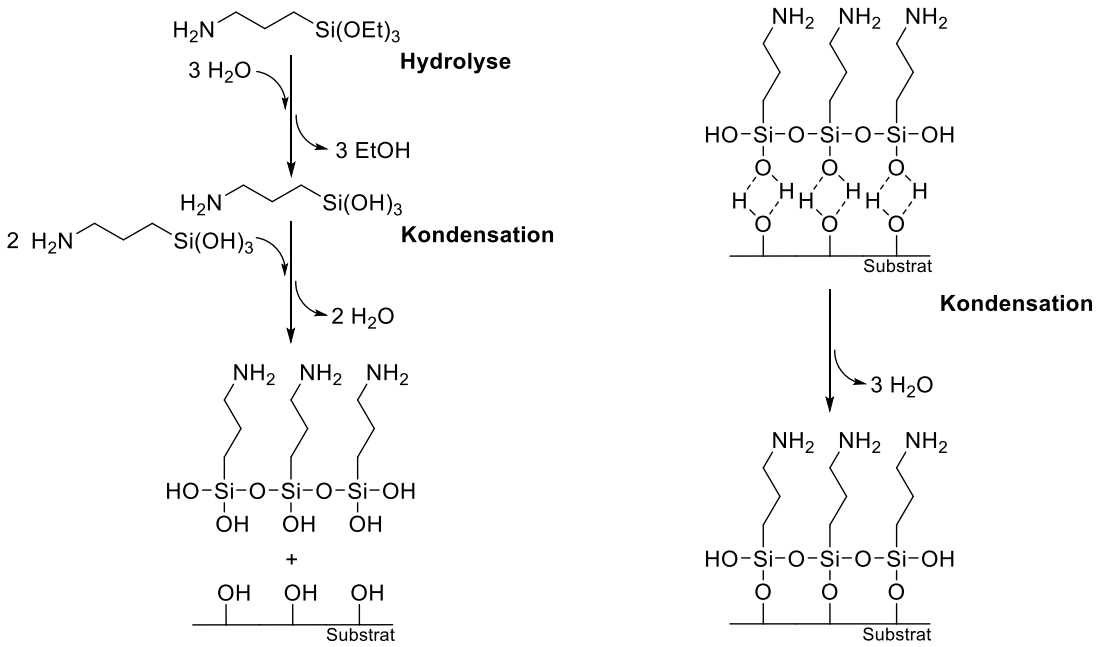



**Abbildung 25 Schematische Darstellung des Mechanismus der Silanierung von APTS an eine Substratoberfläche in wässriger Lösung. In Anlehnung an *Der Voort et al*.[87]**

In organischer Lösung läuft die Reaktion mit Alkoxysiloxanen in getrockneten Lösungsmitteln nicht vollständig ab, da die Kondensation in zu geringem Maße stattfindet. Eine anschließende Behandlung mit Wärme führt lediglich zum Verdampfen des adsorbierten Materials. Wird die Hydrolyse vor der Auftragung auf die Oberfläche durchgeführt, entsteht die wie bei der Modifikation in wässriger Lösung beschriebene dreidimensionale Struktur. Läuft die Reaktion jedoch in Gegenwart von Ammoniak ab, findet die Kondensation statt und eine thermische Nachbehandlung ist nicht nötig. Im Falle des APTS ist der Zusatz von Ammoniak nicht nötig, da dieses durch die Amino-Gruppe an der Propylkette ersetzt werden kann. Der Mechanismus ist in Abbildung 26 gezeigt.[87]

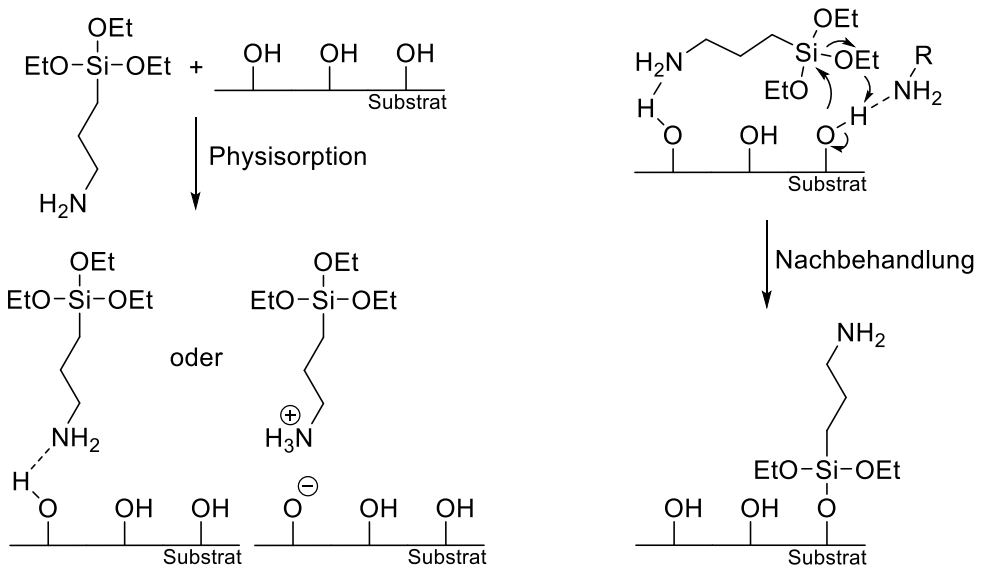



**Abbildung 26 Modifikation einer Substratoberfläche mit APTS in trockenem organischen Lösungsmittel. In Anlehnung an *Der Voort et al*.[87]**

Zudem kann eine Modifikation der Oberfläche über die Gasphase erfolgen. Dabei verläuft die Modifikation über einen ähnlichen Mechanismus, wie er in Abbildung 26 für das organische Lösungsmittel gezeigt ist. Es kann zwischen einer statischen und einer dynamischen Gasmodifikation unterschieden werden. In der statischen Gasmodifikation kann das Gas entweder stationär vorliegen oder innerhalb einer kleinen geschlossenen Schleife zirkuliert werden. Dies ermöglicht eine sehr genaue Kontrolle der Reaktionsparameter wie Temperatur und Druck. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei thermodynamisch kontrolliert. Anders ist es bei der dynamischen Gasmodifikation. Dabei wird das Gas an dem Substrat vorbeigeführt und ständig durch neues Gas ersetzt. Die Temperatur sowie der Gasstrom lassen sich ebenfalls präzise einstellen. Jedoch ist aufgrund eines Druckaufbaus an der Substratseite die Kontrolle des Drucks limitiert. Die Modifikation wird dadurch kinetisch kontrolliert.[87]

Auch wenn die Reaktionsmechanismen der Modifikationen über Gasphase und im organischen Solvent ähnlich sind, ist es aufgrund der besseren Kontrolle der Reaktionsbedingungen mit der statistischen Gasmodifikation möglich Monolagen auszubilden, welches in der Modifikation in Lösung nur begrenzt möglich ist.[87]

### 3.3.2 Partikel-Modifikation

Die zu verwendenden Partikel sind tetrapodische Zinkoxid-Partikel mit einer Größe von etwa 3 – 10 µm, gezeigt in einer Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme in Abbildung 27. Diese werden in einer kommerziell erhältlichen Silikonöl-Lösung dispergiert. Daraus soll eine superhydrophobe Beschichtung resultieren, welche durch die entstehende Rauigkeit der tetrapodischen Partikelstruktur und deren ungeordneten Anordnung in dem hydrophoben Silikon ihre Eigenschaften erhält. Um die Antifouling Eigenschaften der hydrophoben Oberfläche zu optimieren, wird ein Teil der einzubettenden Partikel mit Polyzwitterionen modifiziert, um somit eine generell hydrophobe Oberfläche mit einer amphiphilen Mikrostruktur zu erzeugen. Andere Arbeiten zeigten bereits, dass amphiphile Strukturen sich als äußerst nützlich für die Bekämpfung gegen Biofouling erwiesen haben.[3, 28, 88]

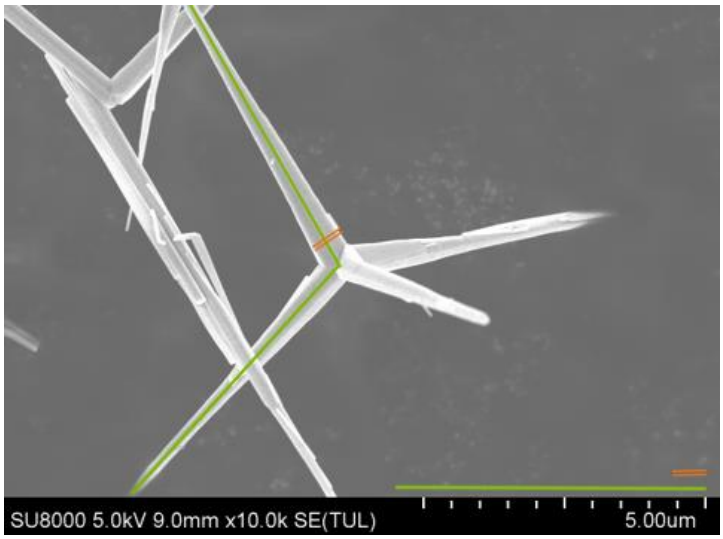



**Abbildung 27 REM-Aufnahme eines tetrapodischen ZnO-Partikels.**

In einer weiteren Arbeit konnten *Zhang et al.* zeigen, dass Polymerbürsten von PDMAEMA auf kolloidale Partikel aus Polystyrol mittels SI-ATRP aufgebracht werden konnten. Auch die Schaltbarkeit der Polymerbürsten konnten in Abhängigkeit vom Salzgehalt sowie pH-Wert nachgewiesen werden.[89] Eine weitere Arbeit von *Rupert et al.* beschreibt die Verwendung der SI-ATRP mit verschiedenen Methacrylaten auf ZnO Nanodrähten. Sie konnten anhand ihrer Reaktionsbedingungen enge Molmassenverteilungen erreichen und auch die Bildung von Blockpolymerstrukturen ist möglich gewesen durch Reinitiierung der Reaktion.[90] Auch Antifouling Beschichtungen wurden bereits untersucht. So haben beispielsweise *Hölken et al.* ZnO *Nanowhiskers* selbst synthetisiert und in einen quervernetzten Polymerblend aus Hexamethylen-diisocyanat sowie Pentaerythritol-tetrakis(3-mercaptopropionat) eingebaut. Die hydrophilen Beschichtungen hatten eine hohe mechanische Stabilität

sowie gute Antifouling Ergebnisse bei einem Gewichtsanteil von ZnO von 5 % vorzuweisen. Auch eine großflächige Auftragung ist hier realistisch, da die Auftragung mittels Sprühverfahren erfolgen kann.[91]

Die Modifikation der Oberfläche von Partikel kann grundsätzlich über zwei verschiedene Mechanismen erfolgen - mittels *grafting-to* sowie *grafting-from* Methode. Beim *grafting-to* wird die Oberfläche mit funktionalen Gruppen ausgestattet. Das Polymer erhält die komplementäre Funktionalität, sodass mit Hilfe einer einfachen *Click*-Reaktion das Polymer an die vorgesehene Oberfläche chemisorbieren kann. Beim *grafting-from* wird die Oberfläche ebenfalls mit funktionellen Gruppen versehen, jedoch sollen diese als Starter für die darauffolgende Polymerisationsreaktion dienen. Somit wachsen die Ketten direkt auf der Oberfläche und sind auch chemisch an die Oberfläche gebunden. Dabei wird die *grafting-from* Methode grundsätzlich eine höhere Bindungsdichte zur Oberfläche haben als der *grafting-to* Mechanismus, da die sterische Hinderung der Monomere deutlich geringer, dafür aber die Flexibilität deutlich höher als beim zuvor synthetisierten Polymer ist. Beim *grafting-to* Ansatz lassen sich jedoch Eigenschaften wie Molmasse und Monomerverhältnisse im Falle der Copolymerisation trotz SI-ATRP präziser einstellen. Beide Methoden sind schematisch in Abbildung 28 dargestellt.[92]

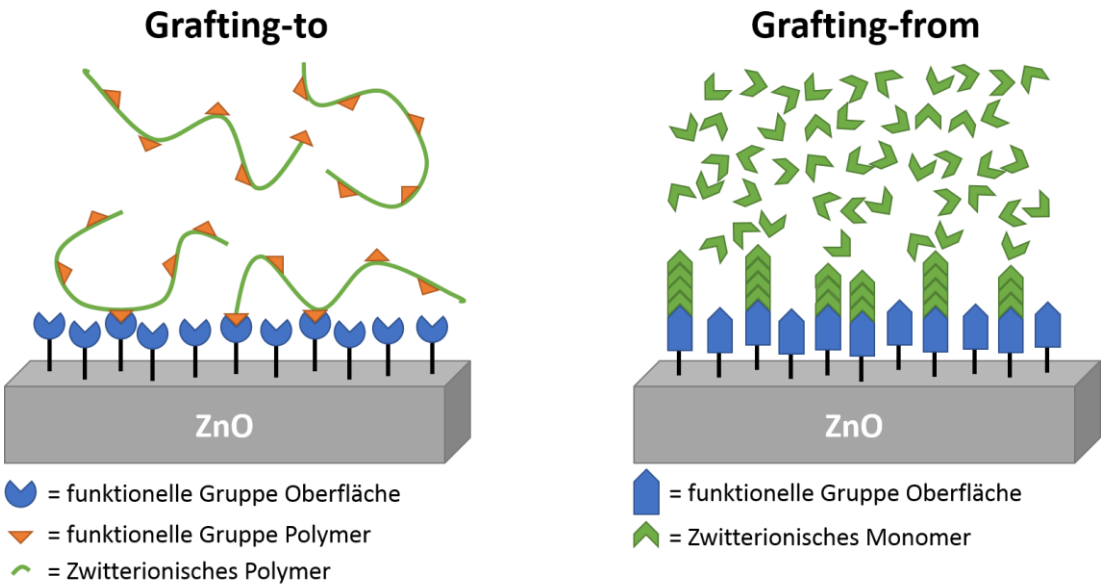



**Abbildung 28 Schematische Darstellung der *grafting-to* und *grafting-from* Mechanismen.**

### 3.3.3 Initiator-Immobilisierung

Als Polymerisationsmechanismus für die *grafting-from* Methode wird die SI-ATRP verwendet. Zur Vorbereitung der Oberfläche muss die Initiatorgruppe an die Oberfläche des ZnO gebunden werden. Im ersten Schritt wird hierfür die ZnO-Oberfläche mit APTS silaniert, sodass primäre Aminogruppen auf der Oberfläche vorhanden sind. Diese können in einem weiteren Schritt mit α-Bromisobutyrylbromid über eine nucleophile Substitution reagieren. Diese Reaktion kann mit Hilfe der Lewis-Base Triethylamin katalysiert werden. Eine Amid-Bindung ist die Folge sowie die endständige ATRP-fähige Initiatorgruppe, die für die Polymerisation benötigt wird. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 29 dargestellt.

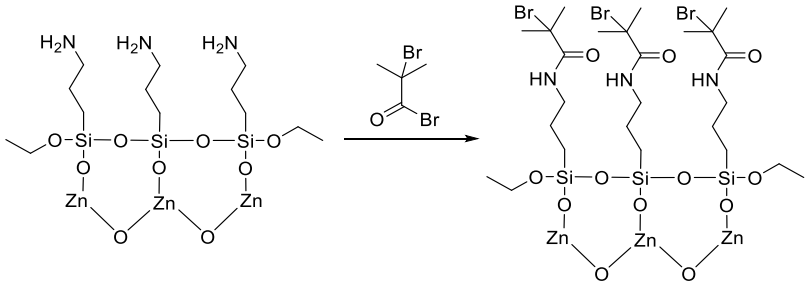


**Abbildung 29 Reaktionsübersicht der Initiator-Immobilisierung mit α-Bromisobutyryl-bromid.**

### 3.3.4 Beschichtungsverfahren

Beschichtungen können über viele verschiedene Arten aufgetragen werden. Die am häufigsten vorkommenden Methoden sind Streichen und Rollen, Spritzen und Sprühen oder Tauchlackierung. Bei allen Verfahren wird dabei ein dünner Film der Beschichtungslösung oder auch des Lacks aufgetragen, der aus Bindemittel, Harze, flüchtige sowie nichtflüchtige Lösungsmittel, Füllstoffe, Additive und Öle bestehen kann. Die Basis bilden aber immer das Bindemittel und das Lösungsmittel. Zusätzlich ist es von großer Bedeutung, dass sich die Beschichtung nicht vom Untergrund löst. Deswegen wird standardisiert nach DIN EN ISO 4618:2015-01 ein Haftvermittler als Basis für die weitere Beschichtung aufgetragen, der gleichzeitig noch Korrosionsschutz bietet. Darauf folgt eine Füllschicht mit einer hohen Anzahl an Pigmenten, damit Unebenheiten ausgeglichen werden. Danach wird die farbgebende Schicht aufgetragen, gefolgt von der obersten Schicht, auch Decklack genannt. Dieser Decklack sollte klar sein um die vorher aufgetragene Farbschicht nicht zu überdecken. Zudem ist dieser Decklack die Schutzschicht für das restliche System und sorgt letztendlich für Wetter- und Lichtbeständigkeit, Härte, Glanz und natürlich

auch Antifouling-Eigenschaften, besonders bei Oberflächen, die permanent See- oder Meerwasser ausgesetzt sind wie Schiffsrümpfe, Pipelines oder *Off-Shore* Anlagen. Folglich sind die Anforderungen an das Polymer und die daraus resultierende Beschichtung oder in Kombination mit weiteren Bindemitteln, Füllstoffen, Härtern oder Additiven durch die Aufgaben des Klarlackes gegeben.

# 4 Experimenteller Teil: Synthesen

## 4.1 Modulare Syntheseplattform

### 4.1.1 Chemikalien

**Tabelle 1 Übersicht über die verwendeten Chemikalien sowie deren Hersteller und Reinheit.**

| Chemikalie | Abkürzung | Hersteller | Reinheit |
|---|---|---|---|
| (3-Glycidyloxypropyl)-trimethoxysilan | GPTS | Sigma Aldrich | >98 % |
| 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltrietyhlentetramin | HMTETA | Sigma Aldrich | 97% |
| 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin | PMDETA | Sigma Aldrich | 99% |
| 1,3-Propansulton | 1,3-PS | Sigma Aldrich | 98% |
| 1,4-Butansulton | 1,4-BS | Sigma Aldrich | >99.9 % |
| 1,4-Dioxan | | Acros Organics | p.a. |
| 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbo-diimidhydrochlorid | EDC-HCl | Sigma Aldrich | >98 % |
| 2,2'-(Ethylendioxy)diethanethiol | EDODET | Sigma Aldrich | 95% |
| 2,2-Bipyridin | | Sigma Aldrich | 99% |
| 2-Bromoisobuttersäurethylester | EBr*i*B | Sigma Aldrich | 98% |
| 2-Hydroxyethylmethacrylat | HEMA | Sigma Aldrich | 98% |
| 3-Aminopropytriethoxysilan | APTS | Sigma Aldrich | >98 % |
| 3-Bromopropylaminohydrobromid | BPA | Sigma Aldrich | 98% |
| 3-Chloropropanthiol | 3-CPT | Sigma Aldrich | 98% |
| 3-Mercaptopropionsäure | | Sigma Aldrich | >99 % |
| Aceton | | Acros Organics | p.a. |
| Allyliodid | | Sigma Aldrich | 98% |

| **Chemikalie** | **Abkürzung** | **Hersteller** | **Reinheit** |
|---|---|---|---|
| Ammoniumpersulfat | APS | Acros Organics | >98 % |
| Azoisobutyronitril | AIBN | Sigma Aldrich | >98 % |
| Bromisobutyrylbromid | | Sigma Aldrich | 98% |
| Deuteriertes Chloroform | $CDCl_3$ | Sigma Aldrich | >99.5 % |
| Deuteriertes Wasser | $D_2O$ | Sigma Aldrich | >99.5 % |
| Dichlormethan | DCM | Fisher Scientific | >99.9 % |
| Ethanol | EtOH | Fisher Scientific | 95% |
| Glycidylethylmethacrylat | GMA | Sigma Aldrich | 98% |
| Isopropanol | | | p.a. |
| Kupfer(I)-Bromid | CuBr | Sigma Aldrich | >99 % |
| Kupfer(II)-Dibromid | $CuBr_2$ | Sigma Aldrich | >99 % |
| Methanol | MeOH | VWR | p.a. |
| *2*-Dimethyaminoethylmethacrylat | DMAEMA | Sigma Aldrich | 98% |
| *n*-Hexan | | Acros Organics | p.a. |
| *N*-Hydroxysuccinimid | NHS | Sigma Aldrich | 98% |
| Pentaerythritol-tetrakis(2-bromoisobutyrat) | 4f-BriB | Sigma Aldrich | 97% |
| Poly(ethylenglykol)diglycidylether | PEGDGE | Sigma Aldrich | 75% |
| Salpetersäure | $HNO_3$ | Fisher Scientific | 65% |
| Schwefelsäure | $H_2SO_4$ | Fisher Scientific GmbH | >95 % |
| Sulfobetainmethacrylat | SBMA | Sigma Aldrich | 99% |
| Tetrahydrofuran | THF | Acros Organics | p.a. |

| Chemikalie | Abkürzung | Hersteller | Reinheit |
|---|---|---|---|
| Tetramethylenethylendiamin | TEMED | Acros Organics | 99 % |
| Toluol | | Merck-Schuchardt OHG | p.a. |
| Triethylamin | TEA | Sigma Aldrich | >99.5 % |
| Trifluoroethanol | TFE | Sigma Aldrich | p.a. |
| Wasserstoffperoxid | H2O2 | AppliChem GmbH | >30 % |
| Zinkoxid *Nanowhiskers* | ZnO-NW | | |

Die Monomere 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), Glycidylethylmethacrylat (GMA) sowie 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) werden vor der Verwendung für mindestens eine Stunde mit einem Inhibitor Entferner der Firma *Sigma Aldrich* gerührt um das Stabilisatoradditiv Hydroquinon zu entfernen.

### 4.1.2 Freie radikalische Polymerisation mit AIBN

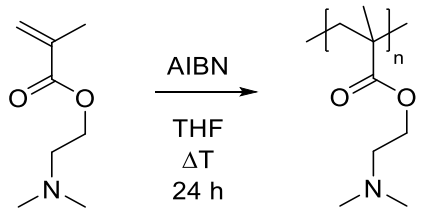



**Abbildung 30 Reaktionsgleichung für die freie radikalische Polymerisation mit AIBN.**

*N,N*-Dimethyaminoethylmethacrylat (DMAEMA) (2.64 mL, 15.7 mmol) und THF (c = 2.5 mol/L, 7.83 mL) werden in einem Zweihalskolben mit einem Rührfisch vorgelegt. Der Kolben wird an einen Rückflusskühler angeschlossen und die zweite Öffnung mit einem Septum verschlossen. Die Apparatur wird mit Argon gespült und der Kolben mit Hilfe eines Ölbads auf 68 °C erhitzt. Unter Argon-Gegenstrom wird das zuvor abgewogene AIBN (2%, 64.3 mg, 0.39 mmol) zugegeben und erneut verschlossen. Nach Zugabe wird die Argon Zufuhr beendet und die Reaktion für 24 Stunden im verschlossenen Gefäß durchgeführt. Optional können über das Septum Proben zur Reaktionskontrolle für die $^{1}$H-NMR-Spektroskopie entnommen werden. Die Reaktionsdauer von 24 Stunden wurde gewählt, damit der Radikalstarter

AIBN (Halbwertszeit von 10 h bei 64 °C[93]) zu großen Teilen abreagiert ist und der nächste Schritt der Sulfobetainisierung ohne weitere Aufreinigung erfolgen kann.

Für die Polymeranalytik wird die Polymerlösung oder ein kleiner Teil davon an der Luft abgekühlt. Am Rotationsverdampfer wird das THF entfernt bis eine zähflüssige Substanz zurückbleibt. Diese wird im Anschluss in eisgekühltem *n*-Hexan ausgefällt. Die Lösung wird abdekantiert und der Feststoff wird im Vakuum-Trockenschrank bei 40 – 60 °C bei 10 mbar über Nacht getrocknet. Das Polymer wird mit Hilfe von $^{1}$H-NMR-, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Gel-Permeations-Chromatographie charakterisiert.

Die freie radikalische Polymerisation kann auch für die Copolymerisation von DMAEMA mit HEMA sowie von DMAEMA mit GMA verwendet werden. Dafür wird die verwendete Stoffmenge auf beide Monomere in die gewünschten Verhältnisse aufgeteilt. Für weitere Optimierungen werden die Monomerkonzentration, Lösungsmittel und Reaktionstemperatur variiert. Im Falle der Copolymerisation von DMAEMA mit GMA kam es häufig bei der Aufreinigung des Polymers zur Gelierung, wodurch das Produkt nicht mehr löslich und somit für weitere Versuche unbrauchbar war.

### 4.1.3 Freie radikalische Polymerisation mit APS/TEMED

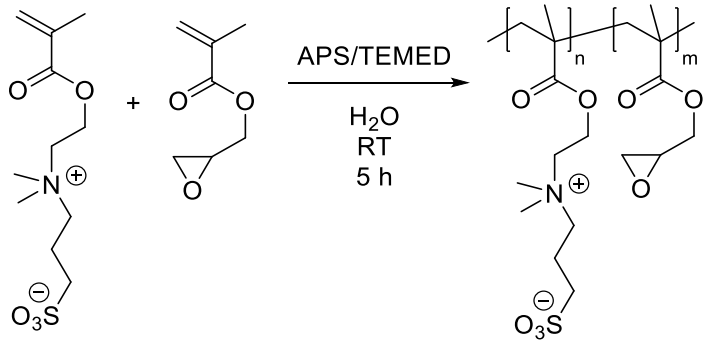



**Abbildung 31 Reaktionsgleichung für die Copolymerisation von SBMA und GMA mit dem Redox-Radikalstartersystem APS/TEMED.**

Für die Copolymerisation zum PSBMA-*co*-PGMA wird der zuvor beschriebe Ansatz verändert. Der grundsätzliche Plan der Copolymerisation von DMAEMA und GMA in THF hat, wie in Kapitel 4.1.2 erläutert, nicht funktioniert aufgrund von Problemen mit spontanen Quervernetzungen beim Lösungsmittelwechsel. Deswegen wird das Lösungsmittel direkt auf Wasser umgestellt. Dies ermöglicht auch die direkte Verwendung von SBMA, da dieses nun nicht im Laufe der Polymerisation ausfällt. Da

AIBN in Wasser fast unlöslich ist, wird der Radikalstarter Ammoniumpersulfat (APS) in Kombination mit Tetramethylethylendiamin (TEMED) verwendet.

In einem 25 mL Schraubdeckelglas werden 1.62 g SBMA (5.80 mmol [Stoffmengenanteil von 95 %]) vorgelegt und in 7.32 mL (c = 0.73 mol $L^{-1}$ bezogen auf SBMA und GMA) deionisiertem Wasser gelöst. In die Lösung werden 41.6 µL GMA (0.31 mmol [Stoffmengenanteil von 5 %]) zugegeben und das Gefäß mit einem Septum verschlossen. Das Gemisch wird für 15 Minuten mit Argon ausgegast. Währenddessen werden separat 4.41 mg APS (19.3 µmol) und 22.9 µL TEMED (153 µmol) in zwei weitere Gefäße vorgelegt. In beide werden anschließend 500 µL Wasser zugegeben und geschüttelt. Beide Lösungen werden für mindestens 10 Minuten ausgegast. Nach dem Ausgasen werden unter Argonatmosphäre sowohl die APS- als auch die TEMED-Lösungen in das Monomer-Gefäß überführt. Die Reaktion rührt anschließend für fünf Stunden. Auch hier kann optional eine Probeentnahme für eine Reaktionskontrolle erfolgen. Nach der Reaktionszeit kann die Reaktionslösung ohne weitere Aufreinigung für Beschichtungen oder Polymeranalytik verwendet werden. Die Charakterisierung erfolgt über $^{1}$H-NMR-, IR- Spektroskopie, Elementaranalyse und Kapillarviskosimetrie.

### 4.1.4 Atom Transfer Radikalpolymerisation

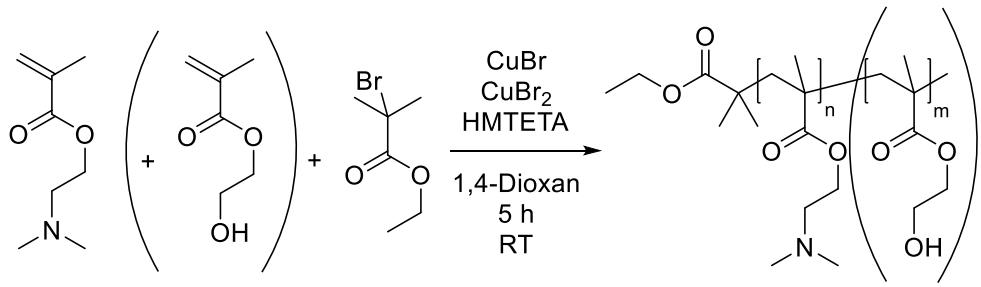



**Abbildung 32 Reaktionsgleichung für die ATRP zum Homopolymer ohne die Strukturen in Klammern oder zum Copolymer mit den Strukturen in den Klammern.**

In einem 25 mL Rundkolben werden die gewünschte Menge an Monomeren DMAEMA und HEMA (27.17 mmol bei 200:1 Verhältnis von Monomer zu Initiator; Monomere von 100:0 bis 40:60 nach Stoffmenge aufgeteilt) sowie 73.9 mg des Liganden 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltrietyhlentetramin (HMTETA; 0.27 mmol) vorgelegt. Das Verhältnis aus Monomer und Initiator bestimmt die potentielle Kettenlänge unter der Annahme, dass jedes Initiatormolekül zur gleichen Zeit aktiviert wird. In einem weiteren Kolben derselben Größe werden 20.2 mg des Initiators 2-Bromoisobuttersäurethylester (EBr*i*B; 0.14 mmol) sowie 5.43 mL 1,4-Dioxan (c = 5

mol/L) vorgelegt. Beide Gefäße werden mit einem Septum verschlossen und für 15 Minuten mit Argon ausgegast. In einem 50 mL Schlenk-Gefäß mit Magnetrührstab werden 14.6 mg CuBr (0.10 mmol) sowie 7.6 mg $CuBr_2$ (0.03 mmol) vorgelegt, mit einem Septum verschlossen und drei Mal im Wechsel mit Argon und Vakuum gespült. Unter Argonatmosphäre wird die Spritze vor der Überführung durch mehrmaliges Aufziehen mit Argon von Sauerstoff befreit. Darauf folgt die Überführung der Monomerlösung unter Argonatmosphäre, gefolgt von der Initiatorlösung. Optional können während der Reaktion mit einer Spritze Proben zur zeitabhängigen Umsatzbestimmung entnommen werden. Die Reaktion wird nach fünf Stunden durch Sauerstoffzufuhr sowie durch Zugabe von $CuBr_2$, gelöst in THF, beendet.

Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das Produkt mit Hilfe der Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgereinigt. Als Treibmittel wird THF verwendet. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer bei 300 mbar und 40 °C entfernt. Danach wird die verbleibende zähflüssige Substanz in eisgekühltem *n*-Hexan mittels Pasteurpipette ausgefällt und das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 40 °C und 10 mbar getrocknet. Die Analyse erfolgt über $^1$H-NMR-, IR-Spektroskopie sowie Gel-Permeations-Chromatographie.

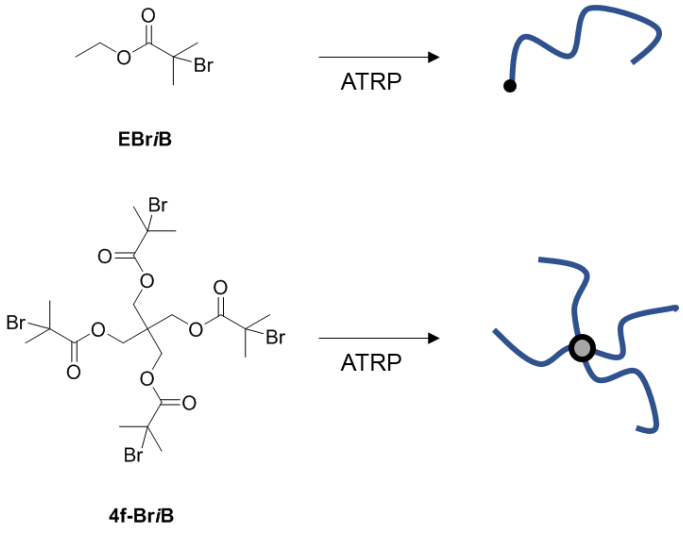



**Abbildung 33 Strukturformel für den einfachen Initiator EBr*i*B sowie den vierarmigen Initiator 4f-Br*i*B und deren schematisch dargestellten Polymerstrukturen.**

Zur Reaktionsoptimierung werden Initiator, Temperatur, CuBr, $CuBr_2$, Ligand und Lösungsmittel variiert. Beim Initiator wird neben dem EBr*i*B das Pentaerythritol-tetrakis(2-bromoisobutyrat) (4f-Br*i*B) verwendet. Beide Initiatoren sind in Abbildung 33 dargestellt. Durch die vier verfügbaren Initiatorgruppen, wächst das resultierende Polymer in vier Richtungen und kann somit durch die dreidimensionale Anordnung veränderte Eigenschaften mit sich bringen. Die Reaktionstemperatur wird im Bereich

von 0 – 50 °C variiert. Die Auswirkungen auf die Reaktion durch das Verhältnis zwischen Cu(I)- und Cu(II)-Katalysator wird im Bereich von 100:0 bis 10:90 untersucht. Als Liganden werden neben HMTETA noch PMDETA und 2,2-Bipyridin verwendet. Als Lösungsmittel werden Toluol, THF und 1,4-Dioxan untersucht.

### 4.1.5 Sulfobetainisierung

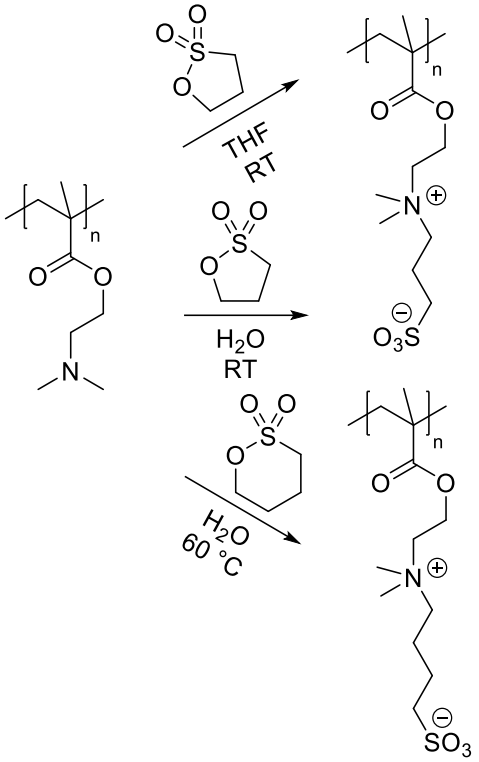



**Abbildung 34 Reaktionsgleichungen für vollständige Sulfobetainisierungen mit 1,3-Propansulton sowie 1,4-Butansulton unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.**

Die Sulfobetainisierung (SB) kann sowohl vollständig als auch partiell durchgeführt werden. Unter einer vollständigen SB ist eine komplette Umsetzung der tertiären Aminogruppen zu verstehen, wohingegen bei der partiellen SB ein Teil dieser unreagiert zurückbleibt. Somit entsteht durch die partielle SB automatisch ein Copolymer.

Um die SB durchzuführen, wird zunächst eine vorgegebene Menge an Polymer in einem Rundkolben mit Magnetrührer vorgelegt und im Lösungsmittel gelöst. Die Lösungsmittelmenge wird so gewählt, dass die tertiären Aminogruppen mit einer Konzentration von 0.15 mol $L^{-1}$ vorliegen. Nachdem sich das Polymer gelöst hat, wird die Lösung für wenige Minuten mit Argon begast. Falls nötig, wird ein Ölbad auf die entsprechende Temperatur eingestellt und verwendet. Darauf folgt die Zugabe des 1,3-Propansultons (1,3-PS) oder des 1,4-Butansltons (1,4-BS). Wird eine vollständige

SB eines Copolymers, wie zum Beispiel PDMAEMA-*co*-PHEMA, angestrebt, so wird das Sulton im 1,2-fachen Überschuss zugegeben. Bei der partiellen SB wird das Verhältnis zwischen Aminogruppen und dem Sulton eingestellt. Die Reaktionslösung rührt anschließend für 24 Stunden. Das Produkt wird danach mit Aceton mehrmals gewaschen und im Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 40 °C und 10 mbar getrocknet. Das Polymer wird mit Hilfe von $^{1}$H-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht.

**Tabelle 2 Einwaagen für die partielle Sulfobetainisierung pro 1 g PDMAEMA.**

| Theoretischer SB-Grad | 1,3-PS Einwaage [µL] | 1,3-PS Stoffmenge [mmol] | THF [mL] |
|---|---|---|---|
| 20 % | 112 | 1.27 | 42.4 |
| 25 % | 140 | 1.59 | |
| 30 % | 167 | 1.91 | |
| 35 % | 195 | 2.23 | |
| 40 % | 223 | 2.54 | |
| 45 % | 251 | 2.86 | |
| 75 % | 419 | 4.77 | |
| 80 % | 447 | 5.09 | |
| 90 % | 502 | 5.72 | |

### 4.1.6 Aminierung

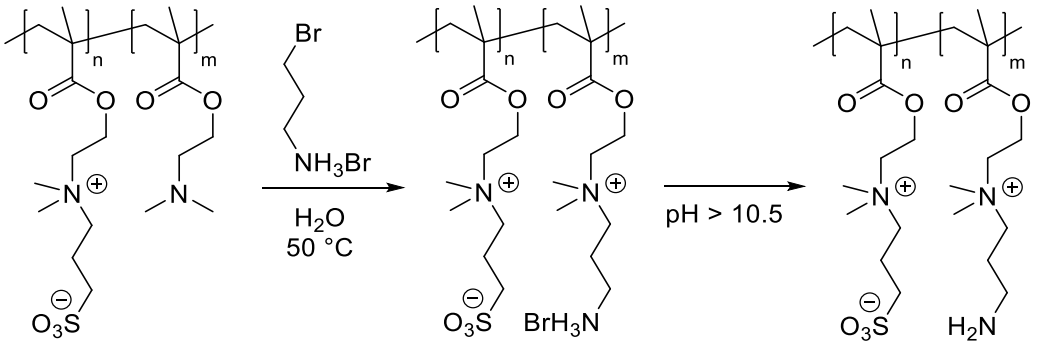



**Abbildung 35 Reaktionsgleichung zur Aminierung von PSBMA-*co*-PDMAEMA.**

Die Aminierung wird nach der SB durchgeführt, da die primären Aminogruppen deutlich nucleophiler sind als die tertiären und somit nach der Reaktion keine primären Aminogruppen mehr vorhanden wären. Zur Umsetzung der tertiären Aminogruppen werden 1 g PSBMA-*co*-PDMAEMA in einem Rundkolben mit

Magnetrührer vorgelegt. Es werden 7 mL Wasser zugegeben sowie ein 1.5-facher Überschuss an 3-Bromopropylaminohydrobromid (BPA) nach dem Lösen des Polymers. Auch hier wird wieder das Verhältnis der verfügbaren tertiären Aminogruppen als Basis für die Bestimmung der Menge an BPA verwendet. Die Reaktionslösung wird anschließend für 48 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wird die Reaktionslösung an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der Lösung wird gemessen und anschließend auf 10.5 bis 11.5 mit Hilfe einer KOH-Lösung erhöht. Danach wird das Polymer mit Aceton mehrmals gewaschen und ausgefällt. Es wird im Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 40 °C und 10 mbar getrocknet. Das Polymer PSBMA-*co*-PAP wird mit Hilfe von $^{1}$H-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht.

### 4.1.7 Olefinierung

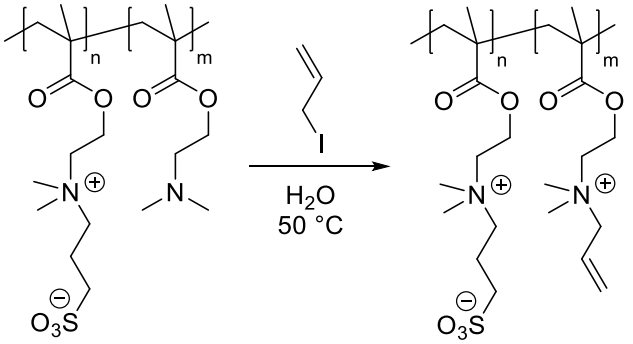



**Abbildung 36 Reaktionsgleichung zur Olefinierung von PSBMA-*co*-PDMAEMA.**

Bei der Olefinierung wird analog zur Aminierung verfahren mit zwei wesentlichen Unterschieden. Es wird anstelle von BPA das Allyliodid verwendet und es wird auf die Änderung des pH-Wertes vor dem Aufreinigen verzichtet. Der 1,5-fache Überschuss wird mit Allyliodid ebenfalls verwendet. Das entstehende Polymer wird PSBMA-*co*-PADMAEMA mit Hilfe von $^{1}$H-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

### 4.1.8 Thiolisierung

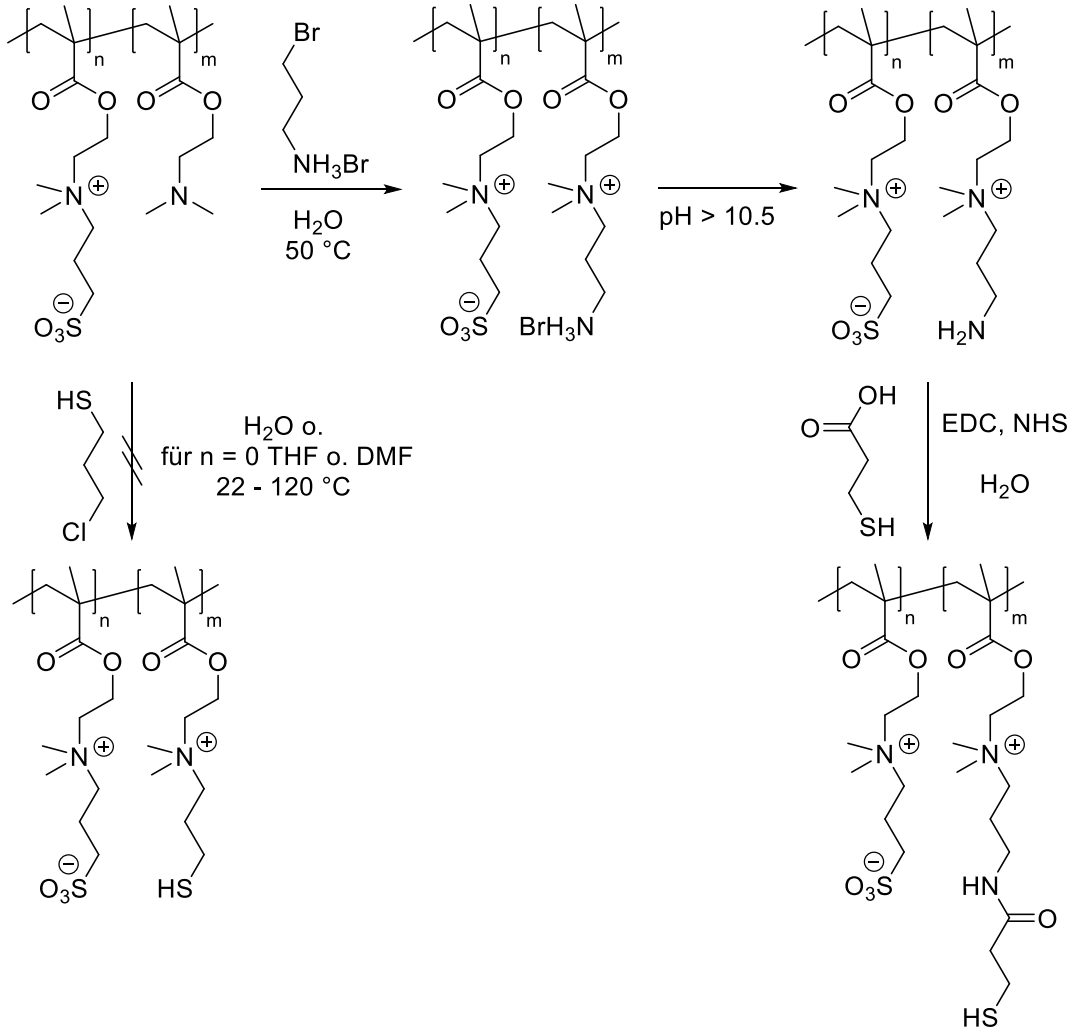



**Abbildung 37 Übersicht zur Thiolisierung von PSBMA-*co*-PDMAEMA.**

Das Thiol-Polymer, welches aus der Thiolisierung resultieren soll, ist ein wichtiger Bestandteil der Thiol-Alken-Kupplung. Zunächst wurde es über einen ähnlichen Reaktionsweg, wie bei der Aminierung und der Olefinierung, versucht. Dabei wird das Polymer PSBMA-*co*-PDMAEMA oder auch das PDMAEMA mit 3-Chloropropanthiol (3-CPT) in einem Rundkolben mit Magnetrührstab vorgelegt. Es wird anhand der vorhandenen tertiären Aminogruppen des Polymers das Verhältnis zum 3-CPT bestimmt (siehe Tabelle 3). Beide Komponenten werden im entsprechenden Lösungsmittel gelöst und auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktionen rühren für 24 h. Das 3-CPT wird durch eine dreifache Extraktion mit Dichlormethan entfernt. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und 10 mbar getrocknet. Die Analyse des Polymers erfolgt über $^{1}$H-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse.

**Tabelle 3 Übersicht über verschiedene getestete Reaktionsbedingungen für die Thiolisierung von PDMAEMA sowie PSBMA-*co*-PDMAEMA mit 3-Chlorpropantiol.**

| Polymer | Verhältnis Polymer:Thiol | Lösungsmittel | Reaktionstemperatur [ °C] |
|---|---|---|---|
| PDMAEMA | 1:0.7 | THF | 23 |
| | 1:0.7 | THF | 55 |
| | 1:1.1 | THF | 55 |
| | 1:0.7 | DMF | 120 |
| PSBMA-*co*-PDMAEMA | 1:1.2 | $H_2O$:THF (10:1) | 22 |
| | 1:1.2 | $H_2O$:THF (10:1) | 50 |
| | 1:2 | $H_2O$:THF (10:1) | 50 |
| | 1:1.2 | $H_2O$ | 100 |
| | 1:2 | $H_2O$ | 100 |
| | 1:3 | $H_2O$ | 100 |

Da dieser Weg nicht zum erhofften Polymer führt, wird ein anderer Syntheseweg gewählt, welcher in Abbildung 37 dargestellt ist. Dafür wird das Polymer PSBMA-*co*-PAP als Basis verwendet. Dieses wird zusätzlich zu einem 1.2-fachen Überschuss an 3-Mercaptopropionsäure in einem Rundkolben mit Magnetrührstab vorgelegt. Zudem werden 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimidhydrochlorid (EDC-HCl) sowie *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) (1 : 1 Verhältnis) im 10-fachen Überschuss zugegeben. Alle Komponenten werden in einem 2-(*N*-Morpholino)ethansulfonsäure-Puffer bei pH 5.8 gelöst und für 24 Stunden bei 0 °C gerührt. Das Produkt wird anschließend mit Hilfe einer Dialysemembran auf Cellulosebasis (MWCO: 12 – 14 kDa, Spectra/Por, Spectrumlabs) über mehrere Tage mit täglichem Wechsel des destillierten Wassers aufgereinigt und nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bei 10 mbar via $^1$H-NMR-, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht.

### 4.1.9 Hydrogel Synthese

Die Hydrogele werden mit Polymeren aus der freien radikalischen Polymerisation hergestellt. Hierzu werden PSBMA-*co*-PGMA sowie PSBMA-*co*-PAP mit bestimmten Anteilen an vernetzbaren Gruppen verwendet. Beide Polymere werden, falls nötig, in Wasser gelöst (16 Gew.-%) und ein Gesamtvolumen von 8 mL wird anschließend in einer Petrischale mit einem Durchmesser von 4.9 cm vermengt. Dabei ist das Verhältnis der komplementären Vernetzergruppen 1:1. Die Petrischale wird für

24 Stunden bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Es bildet sich das Hydrogel aus durch die Quervernetzung der Vernetzergruppen. Das gebildete Hydrogel wird vorsichtig als Ganzes mit einem Spatel aus der Petrischale entfernt. Mit Hilfe eines 10 mm Locheisens werden Hydrogel-Scheiben gestanzt. Diese werden anschließend für 24 Stunden in deionisiertem Wasser gelagert und nach Abtupfen des überschüssigen Wassers gewogen. Darauf folgt die Trocknung der Hydrogel-Scheiben im Vakuum-Trockenschrank bei 70 °C und 10 mbar für 48 Stunden um gebundenes Wasser möglichst restlos zu entfernen. Dabei ist die eventuelle Zerstörung der Hydrogelstruktur irrelevant, da die reine Polymermasse untersucht wird. Nach dem Trocknen erfolgt erneut das Wiegen der Probe. Der Trocknungs- und Wiegeprozess wird so lange durchgeführt, bis die Werte bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen stabil sind. Der Quellgrad des Hydrogels lässt sich über den Quotienten der Hydrogelmassen bestimmen.

$$\text{Quellgrad} = \frac{m_{nass}}{m_{trocken}}$$

**Tabelle 4 Einwaagen für die Synthese der Hydrogele. Das Polymer PSBMA-*co*-PGMA ist mit PGMA abgekürzt, das Polymer PSBMA-*co*-PAP mit PAP. Die Zahl hinter dem Namen gibt den prozentualen Anteil der Vernetzergruppen im Polymer wieder.**

| Polymer | $PGMA_5$-$PAP_{16}$ | $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ | $PGMA_5$ | $PGMA_{10}$ |
|---|---|---|---|---|
| PGMA | 6.12 mL | 4.91 mL | 8 mL | 8 mL |
| PAP | 1.88 mL | 3.09 mL | - | - |

## 4.2 Hydrogel-Beschichtungen

Zur Auftragung der Beschichtungen auf Oberflächen wird das Lösungsmittel, welches die Polymere gelöst hat, bei milden Temperaturen verdampft. Gewöhnlich werden für solche Verfahren niedrigsiedende Lösungsmittel verwendet, um einen möglichst schnellen Prozess zu ermöglichen. Die zwitterionischen Polymere sind jedoch nur in Wasser löslich, weswegen eine Änderung des Lösungsmittels nicht möglich ist. Alternative Möglichkeiten, die Trocknung zu beschleunigen, sind Temperaturerhöhung, Druckminderung oder Luftstrom.

Generell wird eine Glas- oder Silizium-Oberfläche in Piranha-Säure (Schwefelsäure:Wasserstoffperoxid (30 %) – Volumenverhältnis 1:1) für 45 Minuten vorbehandelt und zunächst mehrfach mit destilliertem Wasser und anschließend mit

Ethanol gewaschen. Die Oberflächen werden an der Luft getrocknet, bis keine Flüssigkeit mehr auf der Oberfläche sichtbar ist. Danach erfolgt die Modifikation der Oberfläche mit Aminopropyltriethoxysilan (APTS) oder Glycidylpropyltrimethoxysilan (GPTS) in Toluol (5 Vol.-%) bei 110 °C unter Rückfluss in Argonatmosphäre für 45 Minuten. Die sogenannten Wafer werden anschließend doppelt in Toluol und doppelt in Isopropanol gewaschen. Die Trocknung der Oberflächen erfolgt an Luft bei 110 °C. Die Modifikation der Oberflächen kann mit Hilfe von Kontaktwinkelbestimmungen verifiziert werden.

Zur Beschichtung der so behandelten Oberflächen wird eine Mischung aus Polymeren mit komplementären Vernetzergruppen vermischt und über Nacht bei verschiedenen Temperaturen getrocknet. In welchem Verhältnis die Lösungen zu mischen sind wird anhand der Vernetzergruppenanteile sowie Polymerkonzentrationen beider Komponenten berechnet. Im Folgenden wird eine Beispielrechnung anhand einer Epoxy-Amin-Kupplung dargestellt:

| | |
|---|---|
| Anteil PGMA = 5 % | PGMA-Poly. Konz. = 160 mg $mL^{-1}$ |
| Anteil PAP = 16% | PAP-Poly.Konz. = 160 mg $mL^{-1}$ |
| Gesamtvolumen = 100 µL | M(SBMA) = 278 mg $mmol^{-1}$ |
| M(PAP) = 215 mg $mmol^{-1}$ | M(GMA) = 142 mg $mmol^{-1}$ |

$$c_{Amin} = \frac{\text{PAP-Poly.Konz.*Anteil PAP}}{\text{M(PAP)*Anteil PAP + M(SBMA)*(1 - Anteil PAP)}} = 95.6\ \mu mol\ mL^{-1}$$

$$c_{Epoxy} = \frac{\text{PGMA-Poly.Konz.*Anteil PGMA}}{\text{M(PGMA)*Anteil PGMA + M(SBMA)*(1 - Anteil PGMA)}} = 29.5\ \mu mol\ mL^{-1}$$

$$V_{PAP} = \frac{V_{Ges}}{1 + \frac{c_{Amin}}{c_{Epoxy}}} = 23.6\ \mu L$$

$$V_{PGMA} = \frac{V_{Ges} * \frac{c_{Amin}}{c_{Epoxy}}}{1 + \frac{c_{Amin}}{c_{Epoxy}}} = 76.4\ \mu L$$

Zusätzlich wird in ausgewählten Versuchen Triethylamin (TEA) mit einer Volumenkonzentration von 3 µL/100 µL als Katalysator zugegeben.

Für die zukünftige Nomenklatur wird der prozentuale Anteil der Einheit im Polymer hinter den Namen geschrieben wie z.B. $PSBMA_{\underline{84}}$-*co*-$PAP_{\underline{16}}$. Weitere Angaben für die

Beschichtungszusammensetzung werden aufgrund der verschiedenen Beschichtungsreihen im jeweiligen Ergebnisteil angefügt.

## 4.3 Modifikation der ZnO *Nanowhiskers*

ZnO *Nanowhiskers* (ZnO-*NW*) sind tetrapodisch geformte Partikel im Mikrometer-Maßstab. Durch ihre Form sind abhängig von der Nutzungsweise verschiedene Strukturmuster denkbar, welche anhand von gezeigten Ergebnissen evaluiert und interpretiert werden sollen. Fest steht bereits, dass die Partikel, sofern sie in einer ausreichenden Menge in die Beschichtung gegeben werden, die Rauigkeit der Oberfläche beeinflussen, was sich anhand von Kontaktwinkelmessungen nachweisen lässt. Die Modifikation der Partikel-Oberfläche soll als optionale Möglichkeit zur Verbesserung der Antifouling-Eigenschaften dienen ohne die Hydrophobie zu beeinträchtigen.

### 4.3.1 Silanierung der ZnO-Oberfläche mit APTS & GPTS

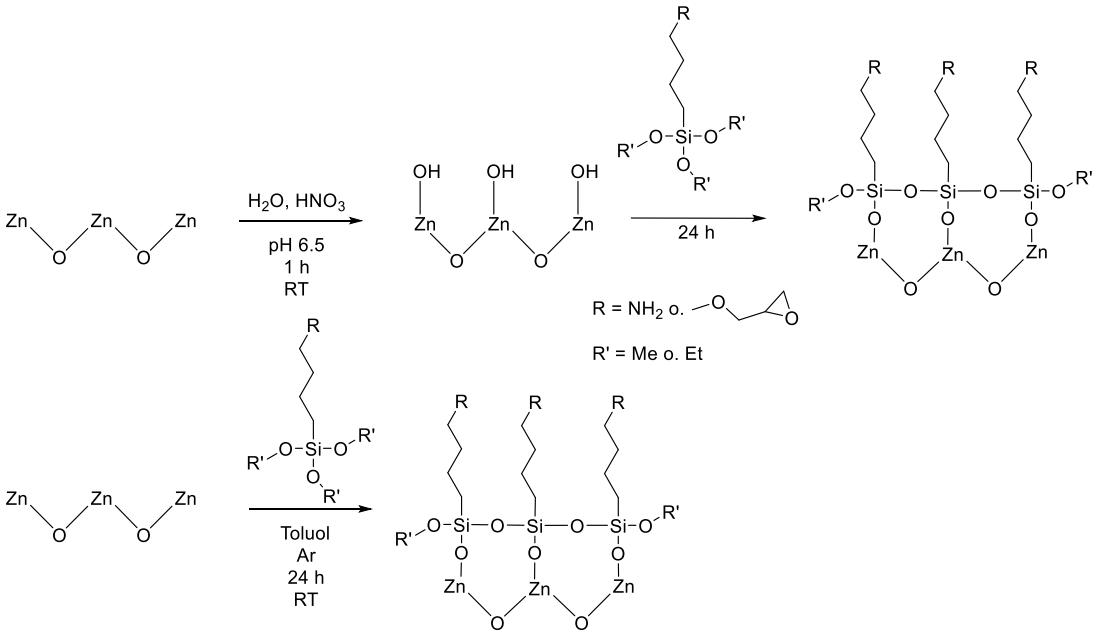



**Abbildung 38 Reaktionsgleichungen für die Silanierung der ZnO-Oberfläche im sauren Milieu (oben) sowie in Toluol (unten).**

Für die Silanierung der Oberflächen im sauren Milieu werden 50 mL destilliertes Wasser in einem 100 mL Rundkolben mit Magnetrührstab vorgelegt und mit 2 M Salpetersäure auf pH 6.5 eingestellt. Zu dieser Lösung werden 1.5 g ZnO-Partikel gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Lösung

1 mL Silanierungsreagenz zugeführt und für weitere 24 Stunden gerührt. Nach der Reaktion werden die Partikel über einen Büchner-Trichter abfiltriert und mit Ethanol sowie Aceton gewaschen. Die gewaschenen Partikel werden im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bei 10 mbar getrocknet und anschließend mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht.

Bei der Silanierung in Toluol werden zunächst 2.2 g ZnO-Partikel in einem 500 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer vorgelegt und für 2 h bei 110 °C und 3 mbar getrocknet. Nach dem Abkühlen werden 200 mL trockenes Toluol zugegeben und für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird langsam 1 mL Silanierungsreagenz zugegeben und für weitere 24 Stunden bei 110 °C gerührt. Abschließend werden die Partikel über einen Büchner-Trichter mit Toluol gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und 10 mbar getrocknet. Die Analyse erfolgt wie zuvor auch über IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

## 4.3.2 Polymermodifizierung der ZnO *Nanowhiskers* mittels der *grafting-from* Methode

### 4.3.2.1 Initiator-Immobilisierung auf der ZnO-Oberfläche

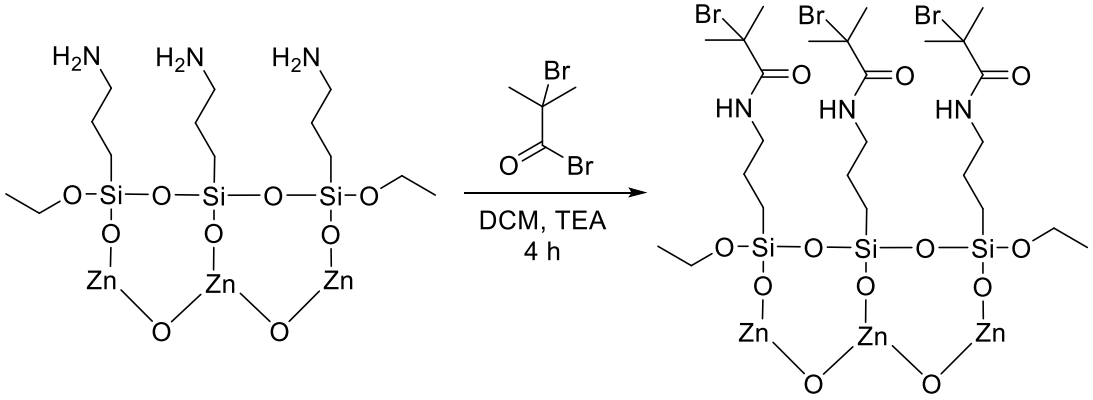



**Abbildung 39 Reaktionsgleichung für die Initiator-Immobilisierung auf der ZnO-Oberfläche der *Nanowhiskers*.**

Für die Initiator-Immobilisierung können nur die APTS-modifizierten ZnO-*NW* verwendet werden. Es werden in einem 500 mL Rundkolben mit Magnetrührer 300 mL trockenes DCM, 5.6 mL Triethylamin (42 mmol) und 4.9 mL α-Bromisobutyrylbromid (42 mmol) unter Argonatmosphäre vorgelegt. Anschließend werden unter Gegenstrom 10 g der aminierten ZnO-*NW* in die Lösung gegeben und für vier Stunden gerührt. Dabei färbt sich die Suspension von weiß zu einem beige-

braunen Farbton. Die Suspension wird über einem Büchner-Trichter abfiltriert und mit DCM und Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bei 10 mbar. Analysiert werden die Proben mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und REM.[94]

#### 4.3.2.2 ATRP auf der ZnO-Oberfläche

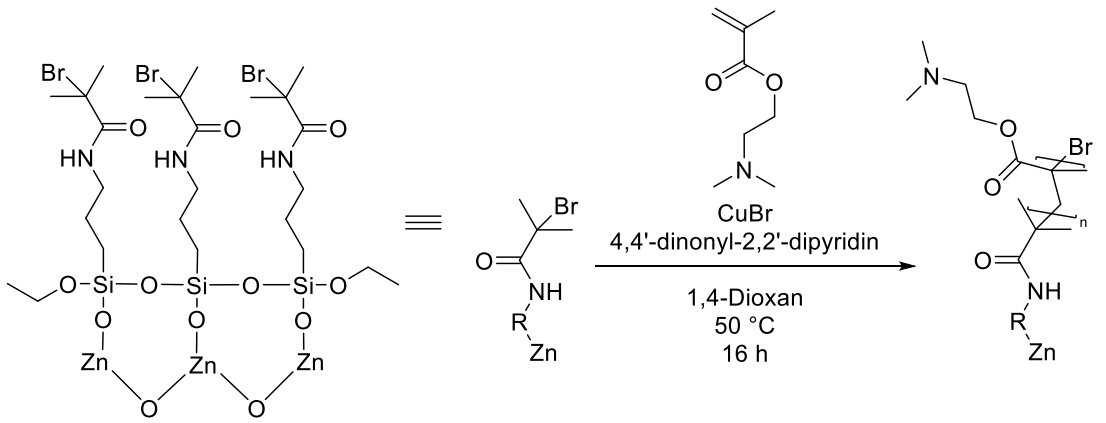



**Abbildung 40 Reaktionsgleichung für die oberflächeninitiierte ATRP mit DMAEMA.**

In einem 200 mL Schlenkgefäß mit Magnetrührer werden 240 mg CuBr (1.67 mmol), 1.31 g 4,4'-Dinonyl-2,2'-dipyridin (3.20 mmol) und 8 g ZnO-*NW* mit Initiator-Immobilisierung vorgelegt. Der Kolben wird mit Argon und Vakuum im Wechsel unter Argonatmosphäre versetzt. Währenddessen werden 53.3 mL 1,4-Dioxan und 10.7 mL DMAEMA (63.4 mmol) in einem weiteren Rundkolben kombiniert und für eine Stunde mit Argon ausgegast. Die Monomerlösung wird mittels einer gasdichten Spritze in das, auf 50 °C temperierte, Schlenkgefäß überführt und für 16 Stunden gerührt. Nach der Polymerisation wird der Reaktionskolben geöffnet und die ZnO-*NW* über einem Büchner-Trichter filtriert. Die bläulichen Partikel werden so lange mit Aceton gewaschen, bis die Partikel farblos sind oder keine weitere Farbänderung des Acetons oder der Partikel erkennbar ist. Die Trocknung erfolgt im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C bei 10 mbar. Analysiert werden die Proben mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie REM.

#### 4.3.2.3 Sulfobetainisierung des gebundenen PDMAEMA

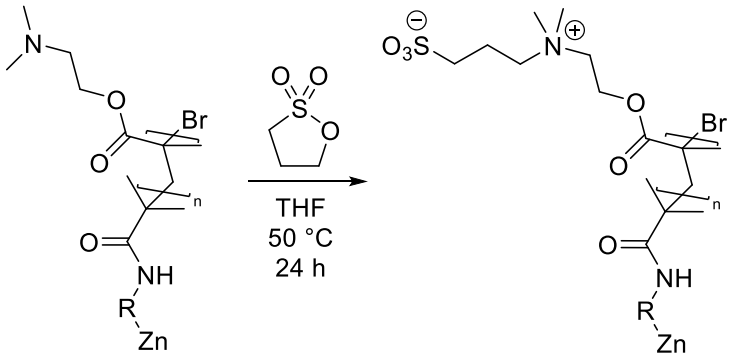



**Abbildung 41 Reaktionsgleichung der Sulfobetainisierung von PDMAEMA-Bürsten auf der ZnO-*NW* Oberfläche.**

10 g PDMAEMA-modifizierte ZnO-*NW* werden in einem 500 mL Rundkolben mit Magnetrührstab vorgelegt. Zusätzlich werden 400 mL THF sowie 3.5 mL erwärmtes 1,3-Propansulton zugegeben. Die entstehende Suspension rührt für 24 Stunden bei 50 °C. Zur Aufreinigung werden die Partikel über einen Büchner-Trichter filtriert und mit Aceton mehrmals gewaschen. Danach werden die ZnO-*NW* im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C und 10 mbar getrocknet. Die Analyse erfolgt über IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und REM.

### 4.3.3 Polymermodifizierung mittels der *grafting-to* Methode

Für die Polymermodifizierung der ZnO-*NW* werden sowohl PSBMA-*co*-PAP als auch PSBMA-*co*-PGMA verwendet. Für ersteres Polymer wird die Syntheseroute über die FRP (s. Kapitel 4.1.2), die Sulfobetainisierung mit 80 % Umsatz (s. Kapitel 4.1.4) und die Aminierung (s. Kapitel 4.1.6) durchgeführt. Die Synthese für PSBMA-*co*-PGMA wird auf einem anderen Syntheseweg durchgeführt als in Kapitel 4.1.3 beschrieben, der zum Zeitpunkt der Experimente der *Status quo* der Reaktionsführung war.

### 4.3.3.1 Synthese von PSBMA-*co*-PGMA

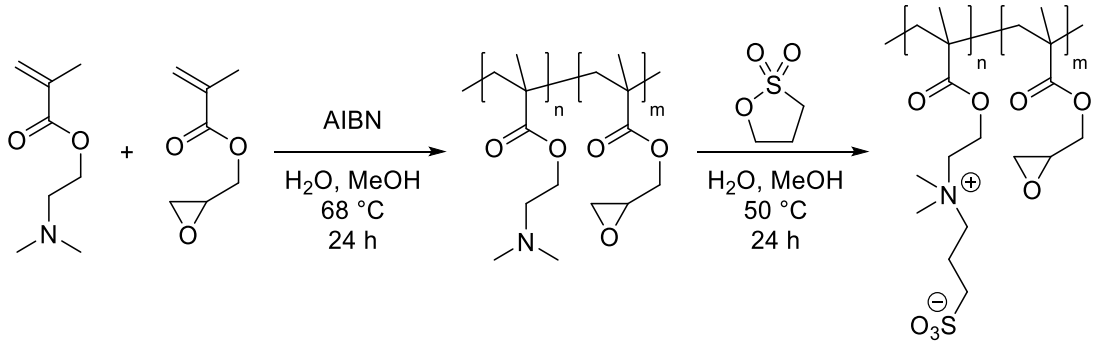



**Abbildung 42 Reaktionsgleichung für die 2-Schritt Synthese von PSBMA-*co*-PGMA.**

Die Synthese von PSBMA-*co*-PGMA erfolgt über zwei Schritte: die FRP und die SB. Bei der FRP wird ein Copolymer aus DMAEMA und GMA hergestellt mit einem Epoxid-Anteil von 3 %. Dafür werden 5.84 mL DMAEMA (35 mmol) und 146 µL GMA (1.1 mmol) in 14.3 mL eines 1:1 Gemisches aus destilliertem Wasser und Methanol in einem 500 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab vorgelegt. Die Reaktionslösung wird mit Argon ausgegast und auf 68 °C erhitzt. Im Gegenstrom werden 120 mg AIBN (0.73 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung rührt für 24 h bei gleichbleibender Temperatur von 68 °C. Die nachfolgende SB wird ohne einen zwischenzeitlichen Aufreinigungsschritt durchgeführt. Hierzu wird die Temperatur der Reaktionslösung auf 50 °C reduziert. Zusätzlich werden weitere 225 mL destilliertes Wasser sowie 3.04 mL 1,3-Propansulton (35 mmol) zugegeben und für weitere 24 Stunden gerührt. Danach wird das verbleibende Methanol im Vakuum entfernt und das Polymer wird in wässriger Lösung aufbewahrt. Das Polymer wird mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie und vor der SB mittels GPC untersucht.

### 4.3.3.2 Kupplung der Polymere an die Partikeloberflächen

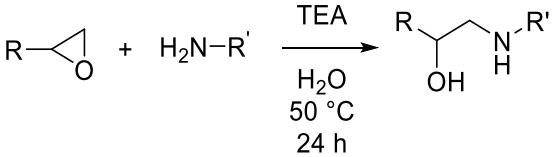



**Abbildung 43 Schematische Reaktionsgleichung für die Epoxy-Amin-Kupplung.**

Sowohl die Addition von PSBMA-*co*-PAP an GPTS-modifizierte Partikel als auch die Addition von PSBMA-*co*-PGMA an APTS-modifizierte ZnO-*NW* werden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Das PSBMA-*co*-PGMA liegt in Wasser gelöst vor. In 10 mL Polymerlösung sind 240 mg Polymer enthalten. Für die Reaktion mit

dem Aminopolymer werden ebenfalls 240 mg PSBMA-*co*-PAP in 10 mL Wasser gelöst.

Für die Kupplungsreaktion werden 240 mg modifizierte ZnO-*NW* sowie 240 mg Polymer mit den komplementären Vernetzergruppen, gelöst in 10 mL destilliertem Wasser in einem Rundkolben mit Magnetrührstab vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 50 °C erhitzt und langsam mit 1 mL Triethylamin versetzt. Anschließend rührt die Reaktion weiter bei 50 °C für 24 h. Die Aufreinigung der Partikel blockiert die Filterporen des Filterpapiers und macht diese anschließend unbrauchbar. Deswegen werden die Partikel zehn- bis fünfzehn Mal mit deionisiertem Wasser gewaschen und die Waschlösung jeweils abpipettiert, damit möglichst keine ZnO-*NW* entfernt werden. Von den Waschlösungen wird der TOC-Gehalt bestimmt. Die Waschvorgänge werden solange wiederholt, bis der Anteil an organischem Material in der Lösung unter 1.5 mg $L^{-1}$ beträgt. Anschließend werden die ZnO-*NW* im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C und 10 mbar getrocknet. Die Analyse erfolgt über IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

### 4.3.4 Partikelbeschichtungen in Silikon

Die Beschichtungen der Aluminiumoxid Substrate mit einer Größe von 10 x 3 cm werden grundsätzlich mit dem gleichen Verfahren durchgeführt. Es werden in einem verschließbaren Gefäß 0.45 g ZnO-*NW* vorgelegt und mit 1.05 g Silikon sowie 3.6 mL *n*-Hexan versetzt. Diese Gießlösung wird mit einem Vortex-Mixer gründlich durchmischt und umgehend auf dem Substrat verteilt, bis dieses komplett bedeckt ist. Anschließend wird innerhalb von 15 Sekunden das Rakelmesser mit einer Spalthöhe von 200 µm über das Substrat gezogen. Das Substrat wird vorsichtig aus dem Rakel-Setup entnommen und zum Trocknen im Abzug gelagert. Die Charakterisierung der Beschichtungen wird mittels Kontaktwinkelmessungen durchgeführt.

Die eingesetzte Menge an ZnO-*NW* ist in den meisten Fällen eine Mischung aus modifizierten sowie unmodifizierten Partikeln.

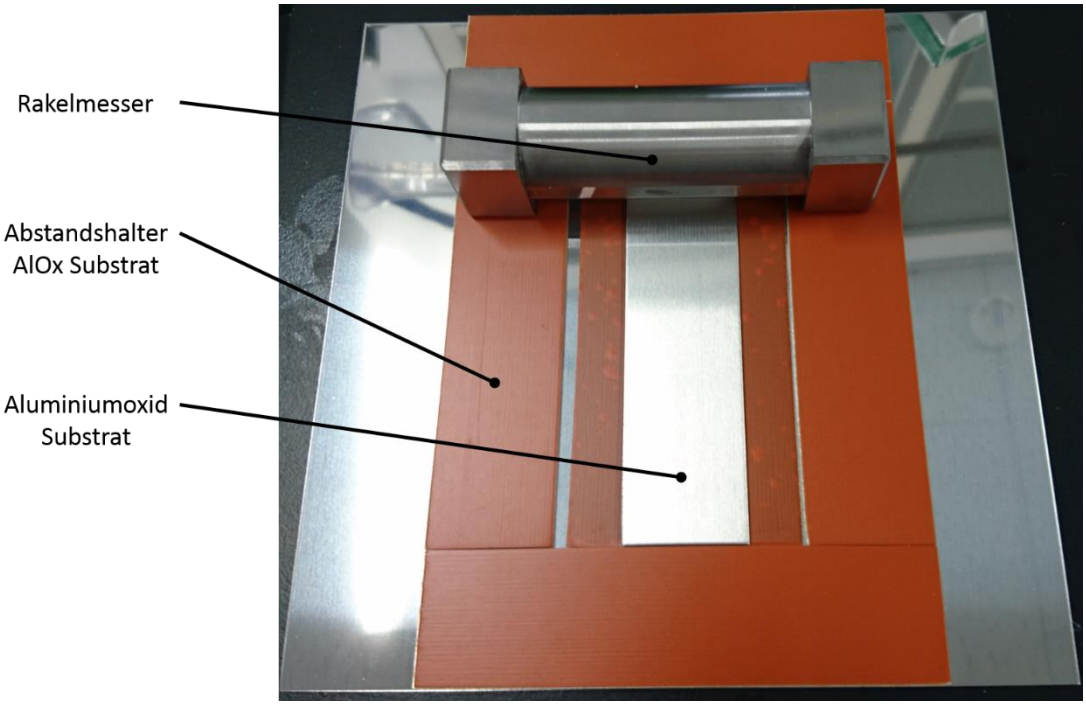



**Abbildung 44 Rakel-Setup für die Beschichtung von Aluminiumoxid Substraten.**

# 5 Experimenteller Teil: Charakterisierung

## 5.1 Polymercharakterisierung

### 5.1.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance,* NMR) beruht auf dem magnetischen Moment von Atomkernen. Das magnetische Moment hängt mit dem Eigendrehimpuls (Kernspin) zusammen, wobei der Kernspin den Gesamtdrehimpuls eines Atomkerns angibt. Für die Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie müssen die Atomkerne einen Kernspin besitzen, der ungleich Null ist. Diese Atome zeigen die sogenannte *Zeeman*-Aufspaltung in einem Magnetfeld. Atome mit einem Kernspin von ½ richten ihre magnetischen Momente parallel oder antiparallel zum angelegten Magnetfeld aus. Der parallele Zustand ist der energetisch günstigere. Durch die Aufspaltung wird die Entartung der Energieniveaus aufgehoben. Die Energiedifferenz in der *Zeeman*-Aufspaltung ist abhängig von der magnetischen Feldstärke und ist in Abbildung 45 schematisch dargestellt.

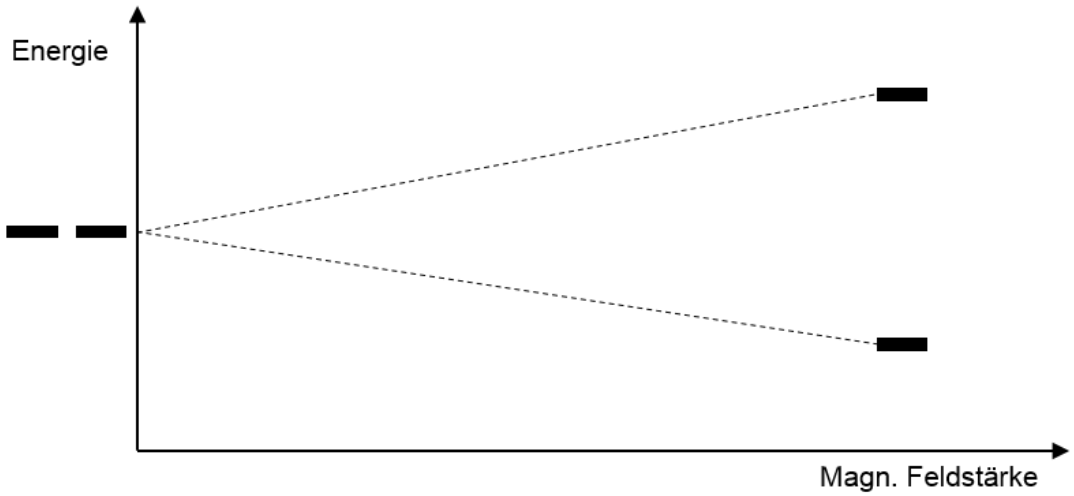



**Abbildung 45 *Zeeman*-Aufspaltung in einem Magnetfeld. In Anlehnung an *Ruhland et al*.[95]**

Im thermischen Gleichgewicht liegt in der Regel ein geringer Überschuss des parallelen Zustands vor, da die Energiedifferenz im Vergleich zur thermischen Energie sehr klein ist. Beim Einstrahlen von elektromagnetischer Strahlung mit einer Frequenz, die der Resonanzfrequenz entspricht, werden in den Atomen Übergänge vom parallelen in den antiparallelen Zustand angeregt.

Die exakte Resonanzfrequenz ist abhängig sowohl von der Kernsorte als auch von der chemischen Umgebung des Atoms. Aus diesem Grund wird die chemische

Verschiebung gegenüber einer Referenzsubstanz in ppm (*parts per million*) angegeben. Durch den Vergleich mit einer Referenzsubstanz wird die chemische Verschiebung unabhängig von der Messfrequenz sowie der magnetischen Feldstärke bestimmt. Die Verschiebung ist charakteristisch für die Umgebung des betrachteten Kerns. Für $^{1}$H-, $^{13}$C- sowie $^{29}$Si-NMR wird Tetramethylsilan als Referenz verwendet. Dessen Verschiebung liegt per Definition bei $\delta = 0$ ppm.

Gemessene Signale zeigen in der NMR-Spektroskopie meist eine Feinstruktur. Diese wird je nach Anzahl der Teilbanden als Dublett, Triplett usw. bezeichnet. Diese Aufspaltung des Signals in Teilbanden beruht auf der Kopplung zweier NMR-aktiver Atome im Molekül. So kann beispielsweise ein $^{1}$H-Atom mit einem weiteren $^{1}$H-Atom, aber auch mit einem $^{13}$C- oder $^{29}$Si-Atom koppeln. Diese Kopplung besteht nicht nur unter direkt benachbarten Atomen, sondern ist auch über mehrere Bindungen möglich. Je mehr Bindungen jedoch zwischen den koppelnden Atomen liegen, desto schwächer wird die Kopplungsstärke.[96]

Mit Hilfe der H,H-COSY (engl. *Correlated Spectroscopy*) lässt sich das Kopplungsnetzwerk der Wasserstoffatome analysieren. Dabei werden die Kreuzsignale der geminalen (über zwei) oder vicinalen (über drei) Bindungen miteinander gekoppelt. Dies dient der genaueren Zuordnung innerhalb der chemischen Verbindung, insofern es sich dabei um eindeutige Signale handelt.[97, 98]

Die $^{1}$H-NMR-Spektroskopie wird in dieser Arbeit zur Strukturaufklärung, zur Bestimmung des PSBMA- sowie des Amino-, Allyl-, Glycidyl- und Hydroxyl-Anteils der synthetisierten Polymere und auch zur Bestimmung des Umsatzes der Polymere verwendet. Der Umsatz der Polymerisation wird über die Integrale aus dem Polymergrundgerüst sowie eines Protons der Doppelbindung des Monomers über die folgende Formel berechnet. Aus der Abbildung 46 werden beispielhaft die Integrale „a“ für das Grundgerüst sowie „1“ für den Monomerpeak verwendet.

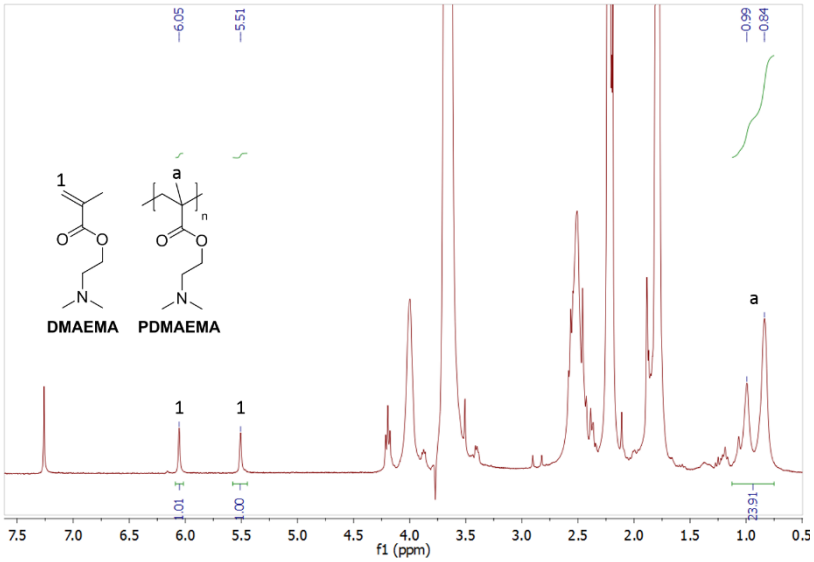



**Abbildung 46 Zuordnung der relevanten Peaks für die Umsatzbestimmung von DMAEMA in $CDCl_3$. Die vollständige Zuordnung von PDMAEMA wird in Abbildung 53 dargestellt.**

$$\text{Umsatz}_{\text{Monomer}} = \frac{\int_{0.7}^{1.15} f(x)}{\int_{0.7}^{1.15} f(x) + \int_{5.45}^{5.55} f(x)}$$

Die Funktionalisierung des DMAEMA mit 1,3-Propansulton wird über die Verschiebung der sauerstoffnahen Methylengruppe am Ester nachvollzogen, da durch die Umwandlung des Amins zum Ammoniumion sich diese von 4.15 auf 4.55 ppm verschiebt. Die komplette Zuordnung der Peaks ist in Abbildung 88 nachzuvollziehen. Der Funktionalisierungsgrad wird wie folgt berechnet:

$$\text{Umsatz}_{\text{SB}} = \frac{\int_{4.05}^{4.25} f(x)}{\int_{4.05}^{4.25} f(x) + \int_{4.4}^{4.65} f(x)}$$

Die Quarternierungsreaktionen werden nach dem weiteren Modifikationsschritt mit denselben Integralen untersucht und über die Differenz des Vorher-/Nachher-Vergleichs wird die abschließende Funktionalisierung berechnet:

$$\text{Umsatz}_{\text{Mod.}} = \frac{\int_{4.05}^{4.25} f(x)}{\int_{4.05}^{4.25} f(x) + \int_{4.4}^{4.65} f(x)}$$

$$\text{Funktionalisierung} = 100\ \% - \text{Umsatz}_{\text{SB}} - \text{Umsatz}_{\text{Mod.}}$$

Für die Strukturaufklärung wird zusätzlich das H,H-COSY zur Hilfe genommen.

Für die Aufnahme der $^{1}$H-NMR-Spektren wurde das Gerät *DMX300 (300 MHz)* sowie das Gerät *DRX500 (500 MHz)* von *Bruker* verwendet. Für Polymere ohne PSBMA-Anteil wurde $CDCl_3$, bei allen anderen Messungen $D_2O$ als Lösungsmittel verwendet.

### 5.1.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) basiert auf der Anregung von Molekülschwingungen und –rotationen durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Strahlung besitzt dabei Wellenlängen λ im Bereich von 2.5 µm – 15 µm. Im IR-Spektrum wird die Absorption jedoch nicht gegen die Wellenlänge, sondern gegen die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ aufgetragen. Dies hat den Vorteil, dass sie der Frequenz der absorbierten Strahlung sowie der Energie direkt proportional sind.[96]

Der normale Bereich, in welchem das IR-Spektrum aufgenommen wird, liegt bei Wellenzahlen von 4000 $cm^{-1}$ bis 400 $cm^{-1}$ und lässt sich in zwei Bereiche aufteilen. Im Bereich oberhalb von 1500 $cm^{-1}$ befinden sich Absorptionsbanden von einzelnen funktionellen Gruppen. Der Bereich unterhalb von 1500 $cm^{-1}$ wird als „*fingerprint“*-bereich bezeichnet, weil er das Molekül als Ganzes charakterisiert und deutlich mehr Banden enthält. Jedoch ist die Bestimmung über den „*fingerprint“*-Bereich nicht immer exakt und sollte folglich nur als Hilfe und nicht als Beweis verwendet werden.[96]

Bei der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) läuft der Messstrahl durch einen prismenförmigen Kristall mit einem hohen Brechungsindex. Dadurch wird der Hauptteil des Strahls an der Grenzfläche zwischen Probe und Prisma reflektiert. Ein Teil dringt dennoch in die zu messende Probe ein. Dabei entspricht die Eindringtiefe in etwa der Wellenlänge des Lichts. Die aus der Absorption resultierenden Intensitätsänderungen können anschließend in Abhängigkeit von der Wellenzahl in einem Absorptionsspektrum wiedergegeben werden. Eine wichtige Voraussetzung für ATR-Messungen ist ein durch Pressdruck erzeugter Kontakt zwischen Probe und Kristall.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie werden die funktionellen Gruppen der Polymere identifiziert, charakterisiert und als ergänzende Methode zur Strukturaufklärung für die NMR-Spektroskopie verwendet. Zusätzlich werden nach der Partikel-Modifikation die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche mittels IR-Spektroskopie identifiziert.

Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde das Gerät *3100 FT-IR Excalibur* der Firma *Varian* verwendet. Dabei wurden die Messungen bei Normalbedingungen mit 32 Messungen durchgeführt. Die zu messende Substanz wurde als Feststoff mit Hilfe eines Stempels auf den ATR-Kristall gepresst und gemessen.

### 5.1.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse bestimmt durch Verbrennung der Analysesubstanz den Gehalt einzelner Elemente. Am weitesten verbreitet ist die CHNS-Methode, da sich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff sowie Schwefel zeitgleich bestimmen lassen.

Bei der CHNS-Methode wird zunächst eine Probe der zu analysierenden Substanz eingewogen und in einem Zinntiegel vorgelegt. Anschließend geht die Probe in den Oxidationsreaktor, wo die Analysesubstanz bei 1000 °C mit Sauerstoff verbrannt wird. Danach werden die Verbrennungsgase mit einem konstanten Heliumstrom über einen $WO_3/Al_2O_3$-Katalysator sowie Kupfer in Drahtform geleitet. Dabei werden die Gase zu Kohlenstoffdioxid, Wasser, elementarem Stickstoff, Stickstoff- sowie Schwefeloxide oxidiert. Die Stickstoffoxide werden am Kupfer zu elementarem Stickstoff reduziert. Das Gasgemisch wird anschließend über eine gaschromatographische Trennsäule zur Trennung von $N_2$, $CO_2$, $H_2O$ und $SO_2$ geleitet. Die einzelnen Komponenten werden mit Hilfe eines Heliumstroms zu einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor geleitet und detektiert. Die Daten werden mit Hilfe eines Computers erfasst und ausgewertet.[99]

Die Elementaranalyse wird als vergleichende Methode zur NMR-Spektroskopie verwendet in der Bestimmung des Funktionalisierungsgrades der partiellen Sulfobetainisierung. Zusätzlich wird mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen, ob durch die Modifikationsschritte der ZnO-Partikel eine Veränderung in der atomaren Zusammensetzung erfolgt ist.

Für die Elementaranalyse wurde das Gerät „*Euro EA“* von *Vector Instruments* verwendet. Die Proben wurden mit einem Zuschlag von $V_2O_5$ mit Sauerstoff verbrannt und anschließend die entstandenen Gase gemessen.

Die Messungen wurden sowohl von *Frau Kerstin Brauner* sowie von *Herrn Robin Meya* der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Matthias Epple des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Die Brom-Nachweise wurden im *National Institute of Materials Science* (*NIMS*), Tsukuba, Japan durchgeführt.

### 5.1.4 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist ein physikalisches Verfahren mit dem die mittlere Molmasse eines gelösten Polymers anhand des hydrodynamischen Radius bestimmt wird. Dabei wird ein poröses Polymer als stationäre Phase, gefüllt in eine Säule, verwendet, welches aus quervernetztem Dextran oder Agarose aber auch Kieselgel und anderen Silikaten bestehen kann. Die Porosität sowie die Wechselwirkungen mit der stationären Phase, die im Idealfall identisch mit dem Kalibrationsmaterial sind, sind maßgeblich für den Transport der Polymere durch die stationäre Phase. Kleinere Moleküle haben aufgrund ihres geringeren hydrodynamischen Durchmessers ein größeres Diffusionsvolumen, wodurch die Retentionszeit erhöht wird. Größere Moleküle haben im Umkehrschluss ein niedrigeres Diffusionsvolumen und eluieren somit schneller. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 47 dargestellt.

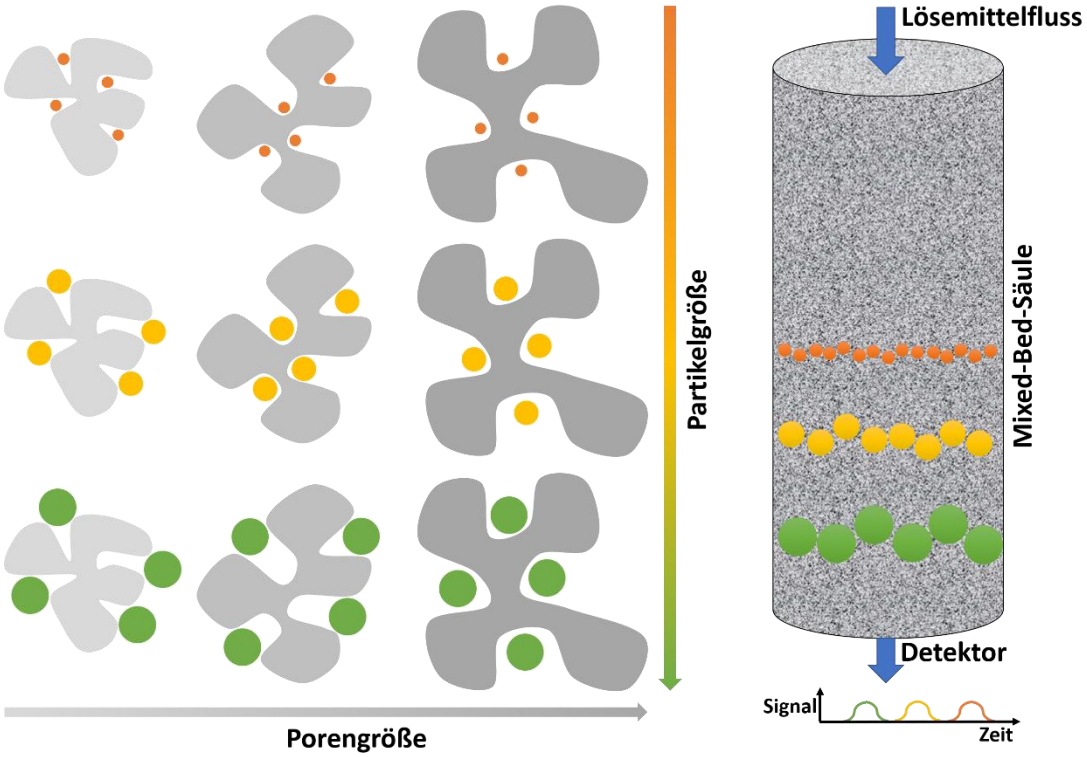



**Abbildung 47 Links: Schematische Darstellung der Eindringtiefen verschiedener Partikelgrößen in unterschiedliche Porengrößen. Rechts: Schematische Darstellung des Partikelverlaufs in Abhängigkeit der Partikelgröße.**

Über die Porengrößenverteilung innerhalb der Trennsäule kann die Bandbreite der messbaren Polymerlösungen gesteuert werden. *Single porosity*-Säulen besitzen eine enge Porengrößenverteilung und haben einen kleinen Anwendungsbereich mit einer sehr hohen Auflösung. Wird dennoch eine Trennung über einen größeren

Molmassenbereich benötigt, können mehrere dieser Säulen mit unterschiedlichen Porengrößen in Reihe geschaltet werden. Alternativ dazu können *Mixed-Bed*-Säulen verwendet werden, welche, vorbereitet durch den Hersteller, eine gleichmäßige Porengrößenverteilung über einen großen Bereich und somit die Eigenschaften vieler in Reihe geschalteter *Single-Porosity*-Säulen besitzen. Jedoch ist aufgrund der insgesamt geringeren Diffusionsvolumendifferenz zwischen den unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmessern die Auflösung schlechter und somit ungenauer. Dem kann aber auch durch die Verwendung mehrerer *Mixed-Bed*-Säulen, welche in Reihe geschaltet sind, entgegengewirkt werden, weshalb diese auch zurzeit die hauptsächlich verwendete Methode darstellt.

Über die Retentionszeit kann mit Hilfe einer Kalibration mit bekannten Stoffen und Molmassen das Molekulargewicht des unbekannten Polymers bestimmt werden. Die Kalibration wird mit mindestens zehn Standards gemessen und logarithmiert aufgetragen. Die aus der Regression hergeleitete Formel gibt für jede Retentionszeit im Messbereich einen Wert für die Molmasse. Bei der zu messenden Lösung wird anschließend die Basislinie beim Peak erweitert und über diesen Bereich gemittelt. Dabei wird zwischen dem Zahlenmittel $M_n$ und dem Gewichtsmittel $M_w$ für das Molekulargewicht unterschieden. Das Verhältnis aus Zahlen- und Gewichtsmittel entspricht dem Polydispersitätsindex (PDI). Dieser drückt die Uneinheitlichkeit der Polymerprobe aus und ist bei einer ideal einheitlichen Probe 1. Je kleiner also der PDI ist, desto einheitlicher ist die Probe.[100]

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Die GPC wurde zur Bestimmung der Molmassen sowie der PDIs für das Homopolymer PDMAEMA als auch das Copolymer PDMAEMA-*co*-PHEMA verwendet. Gemessen wurden die Proben mit einer Polymerkonzentration von 4 g $L^{-1}$ in Dimethylacetamid mit 0.01 mol $L^{-1}$ LiBr. Das Injektionsvolumen betrug jeweils 100 µL. Für die Vergleichskalibration wurde PMMA im Molmassenbereich von $10^2$ bis $10^6$ g $mol^{-1}$ verwendet, welche von *PSS Polymers* geliefert wurden. Der Lösungsmittel-fluss von 1 ml $min^{-1}$ wurde von der Pumpe *PU-2080 Plus* von *Jasco*

betrieben. Zur Unterbindung von Lufteinschlüssen in den Chromatographiesäulen wurde ein *SECcurity Degasser* von *PSS* verwendet. Vor den Säulen war zusätzlich eine Vorsäule installiert um potentielle Verunreinigung der Trennsäulen vorzubeugen. Die zwei Chromatographiesäulen GRAM (*PSS*) mit jeweils einer Länge von 30 cm waren mit einem Polyester Copolymer gefüllt, dessen Trennbereich im Bereich von 0.5 – 1000 kDa liegt. Die Säulen wurden mit Hilfe eines Säulenofens (*TCC600*) von *PSS* konstant bei 60 °C gehalten. Als Detektor wurde das Modell *ETA-2020* von *WEG Dr. Bures* verwendet. Die Messungen wurden von *Dr. Jackelyn-Gomez* durchgeführt.

### 5.1.5 Rheologie

Das Wort Rheologie stammt vom griechischen „rhein“ ab, was fließen bzw. strömen bedeutet. Demzufolge ist die Rheologie dem Wortsinn zur Folge die „Fließkunde“. Dabei werden jedoch nicht nur das Fließverhalten von Flüssigkeiten untersucht, sondern auch Deformationsverhalten und -eigenschaften von Festkörpern.

Die Rheologie wird zur Bestimmung der Gelzeit als auch der Geltemperatur verwendet. Die Gelzeit beschreibt den Zeitpunkt, an dem das Speichermodul G‘ [Pa] und das Verlustmodul G‘‘ [Pa] gleich sind. Dieser Punkt wird auch als Sol/Gel-Übergangspunkt bezeichnet. Vor diesem Punkt liegt die zu untersuchende Substanz in Lösung vor und ist noch leicht verformbar bzw. flüssig – es gilt G‘‘ > G‘. Wird der Sol/Gel-Übergangspunkt überschritten und G‘ ist größer als G‘‘, ist die Substanz nur noch schwer verformbar und fest. Aus dem Verlauf der Module lassen sich weitere Eigenschaften wie Topf- und Verarbeitungszeit erschließen. Die Gelzeit wird bei konstanter Reaktionstemperatur bestimmt. Zusätzlich lassen sich auch Geltemperaturen bestimmen. Dabei wird die Temperatur linear erhöht und es wird der Sol/Gel-Übergangspunkt in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.[101]

Die Messungen wurden als oszillierende Messungen durchgeführt. Dabei wurde bei der Geltemperaturbestimmung eine Temperaturerhöhung von 0.5 °C $min^{-1}$ bei einer Starttemperatur von 20 °C verwendet. Als Spannungsamplitude γ wurde der Wert 0.01 % und als Winkelfrequenz ω der Wert 10 rad $s^{-1}$ verwendet. Die Spalthöhe wurde auf 5 µm eingestellt.

Die Reaktionen wurden mit Poly(ethylenglykol)diglycidylether (PEGDGE) sowie 2,2‘-(Ethylendioxy)diethanthiol (EDODET) durchgeführt. In der Thiol-Alken Reaktion wird Triethylamin (TEA) als Katalysator verwendet. Das molare Verhältnis zwischen den

Vernetzergruppen beider Komponenten der Reaktion beträgt 1:1. Es wurde zudem eine Polymerkonzentration von 10 Gew.-% verwendet.

In dieser Arbeit wurde ein *Anton Paar MCR301* Rheometer verwendet und eine konische Geometrie mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet.

### 5.1.6 Kapillarviskosimeter

Ein Kapillarviskosimeter, schematisch dargestellt in Abbildung 48, wird für die Bestimmung der Grenzviskosität mit Hilfe von Verdünnungsreihen verwendet. Dazu wird ein Volumen von 15 mL einer zu bestimmenden Lösung durch das Befüllrohr (3) in dem Vorratsgefäß (11) vorgelegt. Anschließend wird das Belüftungsrohr (2) geschlossen und mit Hilfe eines Peleusballs die Lösung in das Niveaugefäß (5), die Kugelkalotte (6), die Kapillare (7), die Mess- (8) sowie die Vorratskugel (9) gezogen. Dann wird der Peleusball entfernt sowie das Belüftungsrohr geöffnet und die Zeit gemessen, die die Lösung benötigt, um beide Markierungen oberhalb sowie unterhalb der Messkugel (10) zu passieren. Die Messung wird für jede Konzentration drei Mal durchgeführt.

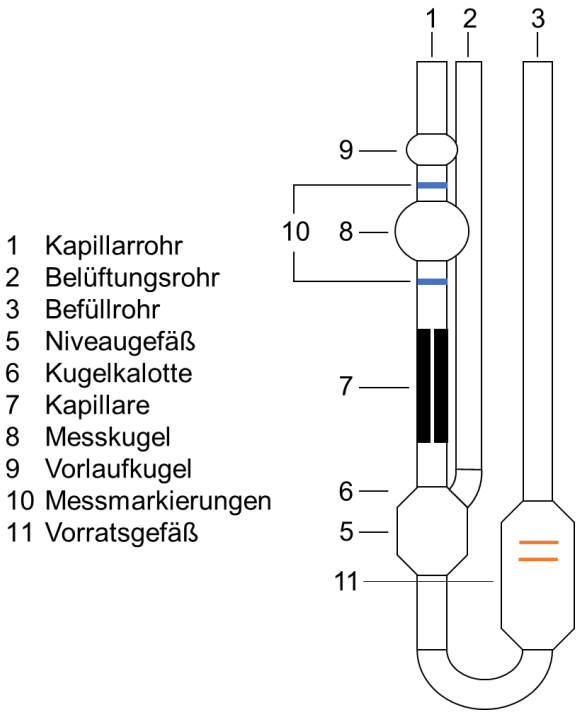



**Abbildung 48 Schematische Darstellung eines *Ubbelohde* Viskosimeters. In Anlehnung an *Atkins et al*.[102]**

Zunächst wird ein Referenzwert mit dem reinen Lösungsmittel aufgenommen. Im Anschluss wird die Polymerlösung mit einer Konzentration von 10 g $L^{-1}$ verwendet. Danach wird mit verdünnten Lösungen der Konzentrationen 5 g $L^{-1}$, 3.3 g $L^{-1}$ sowie

2.5 g $L^{-1}$ gemessen. Von den ermittelten sowie gemittelten Zeiten $\bar{t}_n$ werden die Werte der Hagenbach-Korrektion $\Delta t_H$ subtrahiert und somit die korrigierten Messzeiten $\bar{t}_{Korr}$ erhalten. Die Viskositätszahlen VZ für die einzelnen Konzentrationen berechnen sich anschließend wie folgt:

$$VZ = \left(\frac{\bar{t}_{n,\,Korr}}{\bar{t}_{0,Korr}} - 1\right) * \frac{1}{c}$$

mit
c: Polymerkonzentration [g $L^{-1}$]

Die Grenzviskositätszahl kann durch eine Auftragung der Viskositätszahlen gegen die Konzentration mit anschließender Extrapolation erhalten werden. Der Achsenabschnitt stellt die Grenzviskositätszahl dar. Mit Hilfe der *Mark-Houwink*-Gleichung kann die mittlere molare Masse des Polymers bestimmt werden:

$$\left(\frac{VZ}{K}\right)^{\frac{1}{\alpha}} = M$$

mit K und α als empirisch bestimmte Konstanten. Folgende Werte wurden in der Literatur für die Homopolymere PSBMA sowie PGMA ermittelt.[43, 103]

**Tabelle 5 *Mark-Houwink* Konstanten für PSBMA sowie PGMA.**

| Polymer | Bedingungen | K [L $g^{-1}$] | α | Literatur |
|---|---|---|---|---|
| **PSBMA** | 21 °C, $H_2O$ mit 0.2 M NaCl | 2.06 x $10^{-3}$ | 0.4071 | [43] |
| **PGMA** | 30 °C, THF | 2.78 x $10^{-4}$ | 0.537 | [103] |

Die Probelösungen werden angesetzt und anschließend für 24 Stunden bei 18 °C gelagert. Anschließend werden die Messungen bei 18 °C durchgeführt. Es wurden Kapillarviskosimeter der Firma *Schott* mit K = 0.009846 und der Bezeichnung „I“ verwendet.

## 5.2 ZnO *Nanowhisker* Charakterisierung

### 5.2.1 *Total Organic Carbon*

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts einer Lösung wird die *Total Organic Carbon* (*TOC*) Methode verwendet. Dabei wird die Probenlösung in einem Verbrennungsreaktor in Gegenwart von Katalysatoren verbrannt und der darin

enthaltene Kohlenstoff oxidiert. Das entstandene Kohlenstoffdioxid wird anschließend mit Hilfe eines Trägergases an nicht-dispersive Infrarotsensoren (NDIR) weitergeleitet. Dort wird die Menge an Kohlenstoffdioxid $CO_2$ gemessen. Mit dem verwendeten Volumen und dem resultierenden $CO_2$ kann darauf der Kohlenstoffgehalt der Probe auf ein Volumen normiert werden. In Lösungen liegen neben organischen auch anorganische Kohlenstoffverbindungen vor. Somit ist der bestimmte Wert der gesamt vorliegende Kohlenstoff (*total carbon*; *TC*). Damit der *TOC* mittels dem Differenzverfahren errechnet werden kann, wird nach der Bestimmung des *TC* noch der anorganische Teil der Kohlenstoffverbindungen (*total inorganic carbon*; *TIC*) bestimmt. Dabei wird ein Teil der Probe angesäuert, das freiwerdende $CO_2$ ausgetrieben und mit Hilfe des Trägergases direkt zum NDIR-Detektor weitergeleitet. Ist der *TIC*-Wert bestimmt, kann der *TOC* nach der folgenden Gleichung bestimmt werden.

$$TOC = TC - TIC$$

Für diese Nachweise wurde der *Total Organic Carbon Analyzer TOC-*$V_{CPN}$ mit einem Autosampler *ASI-V* von *Shimadzu* verwendet. Die zu untersuchenden Proben wurden in 15 mL Reinstwasser gelöst und im Verbrennungsofen bei etwa 680 °C verbrannt. Synthetische Luft mit einem Volumenstrom von 150 mL $min^{-1}$ wurde als Trägergas verwendet. Die Methode wurde zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes vom Waschwasser bei der Modifikation von ZnO-Partikeln mit zwitterionischen Polymeren verwendet.

### 5.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren mit einer Auflösung im Nanometerbereich. Hierzu wird die Probe mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Sollte die Probe nicht leitend sein, wird die Probe mit einer möglichst dünnen Goldschicht bedampft. Der Elektronenstrahl wird dann mit Hilfe von magnetischen Linsen im Hochvakuum fokussiert und über die Oberfläche geführt. Dabei wird der Elektronenstrahl an der Probe gebeugt. Ein Teil davon wird jedoch in Winkeln von über 90° zurückgestreut und wird als Rückstreuelektronen (engl. *backscattered electrons*, BSE) bezeichnet. Diese können aufgrund des geringen Energieverlusts von einem BSE-Detektor aufgefangen werden. Die Intensität dieser Rückstreuung ist abhängig von der Ordnungszahl der Elemente, wobei eine höhere Ordnungszahl die Wahrscheinlichkeit für Rückstreuelektronen erhöht. Zusätzlich

werden weitere Elektronen durch die Bestrahlung mit den Primärelektronen aus der Probenoberfläche geschlagen, auch Sekundärelektronen genannt. Diese werden durch verschiedene Detektoren aufgenommen, wodurch es möglich ist, eine gute Plastizität im Bild auf dem Computer zu erzeugen.

Die REM wurde zur Analyse des morphologischen Zustands nach Modifikationsschritten der ZnO-Partikel verwendet. Hierzu wurde das Gerät *FEI Quanta FEG 400* der Firma *Thermo Fisher Scientific* verwendet.

Die Bilder wurden von *Herrn Dipl.-Ing. Smail Boukercha* angefertigt.

## 5.3 Beschichtungscharakterisierung

### 5.3.1 Kontaktwinkel

Die Messung von Kontaktwinkeln, auch Benetzungswinkel genannt, von Wasser auf der zu untersuchenden Oberfläche wird zur Bestimmung der Hydrophilie verwendet. Wird ein Wassertropfen auf eine gerade und saubere Oberfläche eines Feststoffs gegeben, so benetzt dieser die Oberfläche. Die Größe der benetzten Fläche ist dabei abhängig von der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Festkörpers und dem Wasser. Ist die benetzte Fläche hydrophil, spreitet der Wassertropfen auf und bildet einen flachen Tropfen mit einem kleinen Kontaktwinkel an der fest-flüssig-gas Grenzfläche. Demzufolge ist die Wechselwirkung mit der Oberfläche energetisch günstiger als die Erhaltung der Kugelform des Wassertropfens. Bei einer hydrophoben Oberfläche ist dies genau andersherum. Der Wassertropfen benetzt die Oberfläche so wenig wie möglich. Bei superhydrophoben Oberflächen kann ein Tropfen sogar über die Oberfläche wandern.[102]

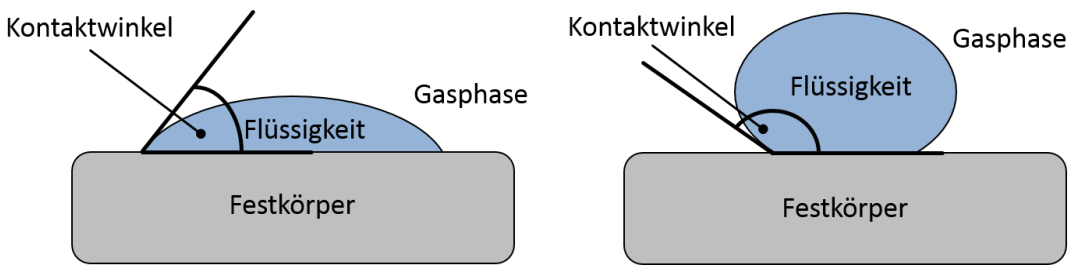



**Abbildung 49 Vergleich zwischen einer hydrophilen (links) und einer hydrophoben Oberfläche (rechts).**

Beschrieben wurde der Kontaktwinkel θ erstmals 1805 von *Thomas Young*.[104] Dieser schloss aus dem Winkel auf die verschiedenen Grenzflächenspannungen zwischen den jeweiligen Phasen. Der Zusammenhang ist in folgender Gleichung dargestellt.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L}$$

mit

$\sigma_S$: Grenzflächenspannung zwischen Fest- und Gasphase [J m$^{-2}$]
$\sigma_{LS}$: Grenzflächenspannung zwischen Fest- und Flüssigphase [J m$^{-2}$]
$\sigma_L$: Grenzflächenspannung zwischen Flüssig- und Gasphase [J m$^{-2}$]

Jedoch beschreibt *Thomas Young* lediglich den Kontaktwinkel und deren Grenzflächenspannungen für ideal glatte Oberflächen. *Robert N. Wenzel* hat 1936 erstmals wissenschaftlichen Bezug auf die Oberflächenbeschaffenheit genommen.[105] Dabei sagt er aus, dass die Oberflächenrauigkeit den Effekt der materialspezifischen Wechselwirkung verstärkt und somit hydrophile Oberflächen hydrophiler und hydrophobe Oberflächen hydrophober macht. Dies wird wie folgt ausgedrückt.

$$\cos\theta_m = r\cos\theta_Y$$

mit

$\theta_m$: Ermittelter Kontaktwinkel [°]
r: Rauigkeitsverhältnis mit r = 1 für glatte Oberflächen und r > 1 für raue Oberflächen
$\theta_Y$: *Young* Kontaktwinkel [°]

Eine wichtige Annahme für das *Wenzel* Modell ist die Penetration der Flüssigkeit in die Rauigkeit der Oberfläche. Ist dies nicht der Fall, kann das Modell von *Wenzel* nicht herangezogen werden. In dem Fall wird das *Cassie* Modell verwendet, welches eine chemisch heterogene Oberfläche mit zwei unterschiedlichen Materialien mit der folgenden Gleichung beschreibt.

$$\cos\theta_m = x_1\cos\theta_{Y1} + x_2\cos\theta_{Y2}$$

mit

$x_n$: Anteil der jeweiligen Fraktion

Statt eines zweiten Materials kann hier auch Luft verwendet werden. Dies ist der Fall, wenn die Strukturierung einer hydrophoben Oberfläche engmaschig und die Distanz zwischen zwei Oberflächen klein genug ist. Dieses Phänomen wurde 1944 von *Cassie* und *Baxter* entdeckt und veröffentlicht.[106, 107] Die nächste Gleichung beschreibt dieses Modell und den dazugehörigen Kontaktwinkel. Oberflächen nach dem *Cassie-Baxter* Modell sind meistens hydrophob und können wie im Fall des „Lotus-Effekts“ auch für eine superhydrophobe Oberfläche verantwortlich sein.

$$\cos\theta_m = x_1(\cos\theta_{Y1} + 1) - 1$$

Eine Transformation vom *Cassie-Baxter* zum *Wenzel* Modell tritt auf, wenn der Benetzungsübergang stattfindet. Dabei wird die partiell benetzte Oberfläche im *Cassie-Baxter* Modell sukzessive weiter benetzt wird. In diesem Falle sind Lufteinschlüsse nicht mehr thermodynamisch stabil und werden letztendlich mit Wasser gefüllt. Dies beginnt in der Mitte des Tropfens bei gleichmäßig strukturierten Oberflächen oder andernfalls bei den thermodynamisch instabilsten Lufteinschlüssen. Sind alle Lufteinschlüsse geschlossen, ist der Übergang zum *Wenzel* Modell vollzogen.

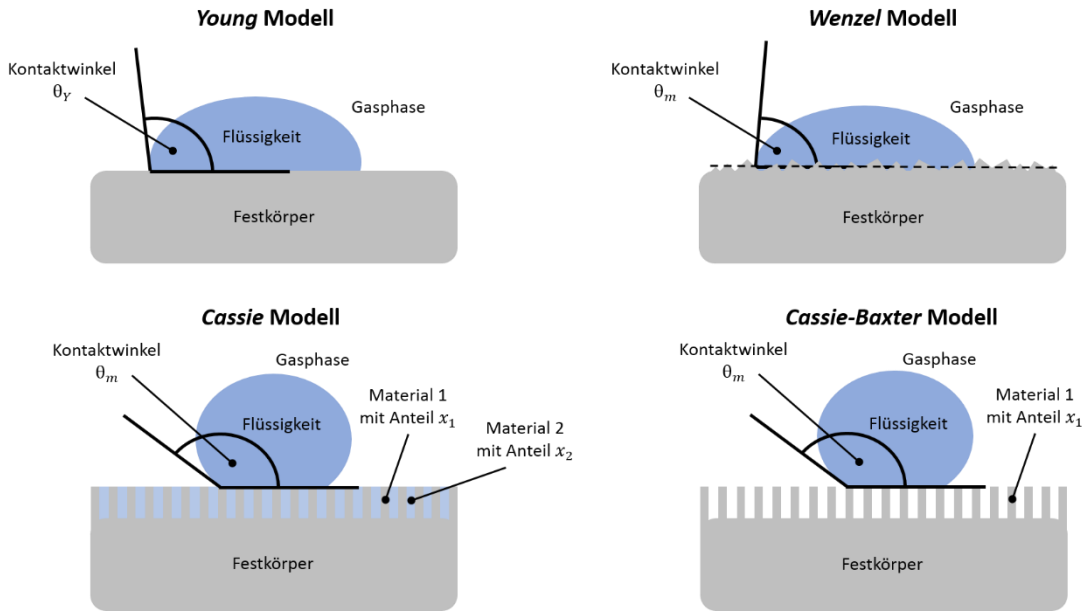



**Abbildung 50 Schematische Darstellung der verschiedenen Kontaktwinkel Modelle.**[108]

Zusätzlich zum *Sessile-Drop*-Verfahren, bei dem ein Tropfen auf die Oberfläche gegeben wird, ist es auch möglich eine Luftblase in Wasser auf die Oberfläche zu geben. Dies hat den Vorteil, dass bei hydrophilen Materialien, die häufig Wasser absorbieren, ebenfalls zuverlässig unter konstanten Bedingungen der Kontaktwinkel bestimmt werden kann. Dazu wird die Oberfläche nach unten gerichtet in einem Wasserbad platziert und von unten die Luftblase aufgetragen. Diese Methode nennt man *Captive-Bubble*-Verfahren.

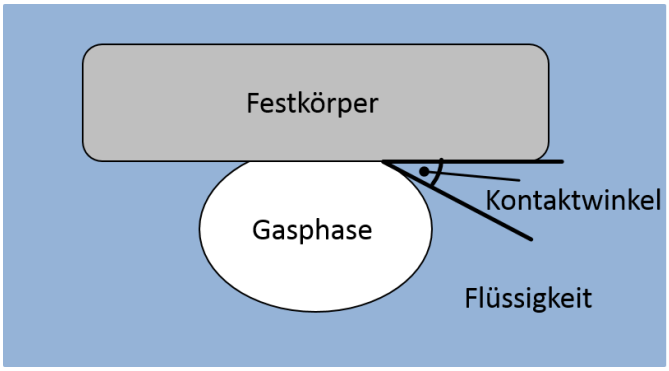



**Abbildung 51 Schematische Darstellung der *Captive-Bubble*-Methode.**

Unabhängig vom Verfahren werden die Oberflächen samt den aufgetragenen Tropfen von einer hochauflösenden Kamera aufgenommen. Dabei sollte die Kamera möglichst orthogonal zur Oberfläche ausgerichtet sein, damit die Grenzflächen präzise erfasst werden können. Um den Kontrast zu erhöhen, wird die Probe sowie der Tropfen mit einer Lampe von der gegenüberliegenden Seite bestrahlt. Mit Hilfe einer Software wird dann der Kontaktwinkel entweder mit dem *Young-Laplace-Fitting* (bei *Sessile-Drop* über 30°) oder mit dem *Ellipse-Fitting* (bei allen anderen Messungen) bestimmt. Je nach Messung wurden 7 bis 15 Messwerte für jede Probe aufgenommen. Zusätzlich wurden noch der Vorrück- und der Rückzugskontaktwinkel bestimmt. Hierbei können über die Höhe der Differenz Rückschlüsse auf Rauigkeit und Heterogenität der Oberfläche gewonnen werden. Dabei verbleibt die Spritze in dem Wassertropfen und vergrößert und verkleinert den Tropfen in festgelegten Intervallen. Die Messwerte werden in sehr kurzen Abständen aufgenommen und die jeweils höchsten für den Vorrück- und die niedrigsten für den Rückzugskontaktwinkel wurden für die weitere Betrachtung verwendet.

Für alle Messungen wurde das System *OCA 25 Plus* von *Dataphysics GmbH* verwendet.

### 5.3.2 Zeta-Potential

Jeder Festkörper, der sich in einer Lösung befindet, besitzt eine Oberflächenladung, die durch Dissoziation, Adsorption oder Bildung eines Komplexes zu Stande kommt. Diese Ladung zieht eine bestimmte Menge an frei beweglichen Ionen aus der Lösung an, um die Oberflächenladung auszugleichen. Die Anordnung dieser Ionen ist abhängig von den elektrostatischen Wechselwirkungen der Oberfläche sowie der Diffusion in Lösung. Dies führt zur Bildung einer elektrostatischen Doppelschicht nach dem *Stern*-Modell, welches in Abbildung 52 schematisch dargestellt ist. In diesem

Modell wird angenommen, dass sich eine starre Schicht an Ionen an der Oberfläche anlagert und eine *Helmholtz*-Schicht bildet. Nach dieser Ionen-Schicht folgt eine diffuse Anordnung an Ionen, die das Potential mit zunehmender Entfernung zur Oberfläche ausgleichen. Daraus folgt, dass das positionsabhängige, elektrostatische Potential in der diffusen Schicht von Null, weit entfernt von der Oberfläche, bis zu einem Maximum, sehr nah an der Oberfläche, variiert.[102]

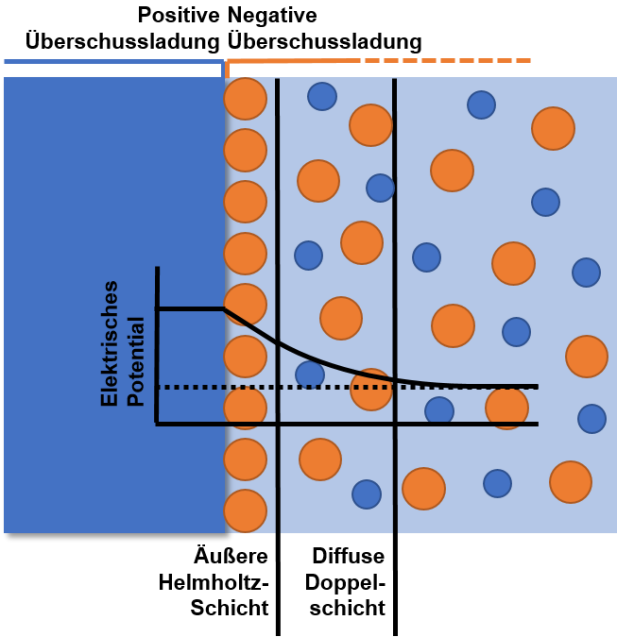



**Abbildung 52 Schematische Darstellung des *Stern*-Modells der Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung. In Anlehnung an *Atkins et al*.[102]**

Das Zeta-Potential der Oberfläche ergibt sich aus dem positionsabhängigen, elektrostatischen Potential der diffusen Schicht, wenn sich beispielsweise in der Nähe der Oberfläche der Flüssigkeitsstrom ändert. Dabei wird das Strömungspotential an der Scherebene gemessen, wenn die Lösung an ihr vorbeiströmt und aus der diffusen Doppelschicht Ionen gelöst werden. Das Zeta-Potential wird anschließend aus dem Strömungspotential errechnet.

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta p} \cdot F \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \kappa$$

| | |
|---|---|
| $\Delta U$: | gemessenes Strömungspotential |
| $\Delta p$: | angewandter Druck |
| $F$: | Zellkonstante der Probenzelle |
| $\eta$: | Viskosität |
| $\varepsilon$: | Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit |
| $\kappa$: | Leitfähigkeit der Matrix |

Als Elektrolytlösung wird eine 1 mmol $L^{-1}$ Kaliumchlorid-Lösung (*Bernd Kraft*) in Reinstwasser verwendet. Die Si-Wafer werden mit Hilfe von doppelseitigem

Klebeband auf der 2 x 1 cm² Oberfläche der Stempel fixiert. In der Zelle wird ein Abstand zwischen den beiden analogen Oberflächen von 100 µm eingestellt. Die Messung des Zeta-Potentials wird in einem pH-Bereich von 3 bis 10 durchgeführt, wobei die Kaliumchlorid-Lösung zunächst auf einen pH-Wert von 10 eingestellt wird und die Titration mit 0.1 mol $L^{-1}$ Salzsäure (*VMR PROLABO*) erfolgt.[102]

### 5.3.3 BSA Adsorptionstest

Der *Bovine Serum Albumin* (BSA) Adsorptionstest wird zur Validierung der proteinabweisenden Eigenschaften der Oberflächen verwendet. BSA wird in einer 0.36 Gew.-% Phosphatpuffer-Lösung mit pH 7 und einer Startkonzentration von 40 mg $L^{-1}$ gelöst. Die zu testenden Beschichtungen sowie auch Hydrogele werden in einem möglichst passenden Behälter vorgelegt, sodass das freie Volumen minimal ist. In dieser Arbeit wird eine Platte mit 24 zylindrischen Behältern gewählt mit einem Durchmesser von etwa 15 mm, wo sowohl 10 x 10 mm² Wafer als auch runde 10 mm Hydrogelscheiben gut reinpassen und noch leicht entnehmbar sind. Anschließend wird so viel der BSA Lösung zugegeben, sodass die zu beschichtende Oberfläche komplett in Lösung getaucht ist, aber das Volumen minimal ist. Für die beschichteten Wafer waren das 500 µL, bei den Hydrogelscheiben 700 µL. Diese Lösungen werden für drei Stunden auf einem vertikalen Schüttler bei 60 rpm gelagert. Anschließend werden die Oberflächen gründlich mit Phosphatpufferlösung gewaschen, getrocknet und in ein neues sauberes Gefäß überführt, welches zuvor im UV/Vis-Spektroskop Microplate Reader zur Bestimmung der Eigenabsorption bei einer Wellenlänge von 562 nm untersucht wird. Das adsorbierte BSA wird in dem Gefäß mit einer Natriumlaurylsulfat-Lösung (SDS) (0.1 Gew.-%) von der Oberfläche entfernt und in Lösung überführt. Für das Volumen der SDS-Lösungen werden dieselben Werte wie für die BSA-Lösung verwendet, damit die BSA-Konzentration möglichst hoch und somit die Nachweisgrenze maximal groß ist. Ein definiertes Volumen der SDS-BSA-Lösung wird entnommen und in eine Mikroplatte mit 96 Gefäßen und 200 µL Volumen überführt. Zudem wird eine Kalibrierreihe mit 40, 20, 10, 5, 2.5, 1, 0.5 und 0 mg $L^{-1}$ BSA in deionisiertem Wasser angefertigt. Die SDS-Lösung wird ebenfalls für eine Messung vorbereitet. Die Kalibrierreihe sowie die Lösungen der Proben werden mit einem Kupferreagenz versetzt, welcher die proteinhaltigen Lösungen violett färbt und die UV-Intensität erhöht. Durch Auftragung der Absorption gegen die BSA-Konzentrationen nach Abzug der Blank-Werte kann die Proteinkonzentration in jeder Probe bestimmt werden.

### 5.3.4 Maritimer Bewuchstest im Labormaßstab

Zur Untersuchung des maritimen Bewuchses im Labormaßstab werden Glas-Oberflächen mit einer Größe von 20 x 30 mm mit verschiedenen Beschichtungs-kompositionen modifiziert und anschließend in fünffacher Ausführung an das biologische Institut übergeben. Diese werden zunächst in einer Mischkultur aus Sulfat-reduzierenden (aus eigener Stammsammlung; SRB) sowie aus Schwefel/-verbindungen oxidierenden (aus einer marinen Anreicherungskultur gemäßigt acidophiler Thiobacillen; SOB) Bakterien mit einer jeweiligen Zellkonzentration von jeweils etwa $10^7$ Zellen $mL^{-1}$ gelagert. Als Basis für das Kulturmedium wird die Arbeit von *Postgate et al.* verwendet.[109] Folgende Parameter werden modifiziert: 10fache Reduktion des Lactats, Zugabe von 5 g Thiosulfat pro Liter als Substrat für die SOB, Einstellung der Salinität mit 20 g NaCl pro Liter und Spurenelemente nach Meerwasservorschrift ASTM D1141. Die Kultivierung auf den beschichteten Oberflächen erfolgt für 14 Tage bei einer Temperatur von 22 °C. Die Proben werden mit Hilfe von Teflonstäben in das Kulturmedium eingehängt. Dabei wird unter einer Wechselbegasung mit Pressluft und Stickstoff gearbeitet mit einem Durchlauf von jeweils 10 L $h^{-1}$. Veränderungen im pH-Wert (Ausgangswert pH 7) werden mit Hilfe von NaOH korrigiert. Nach einer Woche wird das Kulturmedium einmalig ausgetauscht. Im Anschluss an die Auslagerung erfolgt die Messung der biologischen Stoffwechselwärme, die Zellzahl-Bestimmung, die Fluoreszenz- und die Rasterkraftmikroskopie.

Zur Zellzahlbestimmung wird die Oberfläche einer Beschichtung mit dem Kulturmedium ohne Thiosulfat abgespült und mit steriler Watte ohne Rücksicht auf die Beschichtung ausgewischt. Die Spüllösung inklusive der Watte wird mit einem Dispergierwerkzeug (*Ultra-Turrax IKA T25*) für drei Mal zwei Minuten bei 12000 UPM und 4 °C homogenisiert. Aus dem Homogenisat erfolgt dann die Lebendzellzahl-bestimmung via *Most-probable-Number*-Technik mit Verdünnungsreihen und Selektivmedien. Generell sind mit SRB bewachsene Testreihen wegen des bakteriellen Stoffwechselproduktes Eisensulfid schwarz gefärbt. Bei SOB Bewuchs fällt der pH-Wert unter 4. Zusätzlich wird eine lichtmikroskopische Kontrolle zur Bestimmung von Vibrionen (SRB) oder Stäbchen (SOB) durchgeführt.

Für die Fluoreszenzmikroskopie wird die beschichtete Oberfläche mit dem Färbereagenz 4‘,6-Diamidin-2-phenylindol (DAPI) (100 mg in 1 L 2% Formaldehyd

aq.) überschichtet und 30 Minuten lang im Dunkeln inkubiert. Anschließend wird die Oberfläche mit Waschlösung mehrfach gespült und an der Luft erneut im Dunkeln getrocknet. Darauf können die Proben unter dem Mikroskop (*Axiolmager A1m* von *Zeiss*) bei 20facher sowie 50facher Vergrößerung untersucht werden. Der Formaldehyd dient dabei der Fixierung der Bakterien und verhindert zusätzlich das Austrocknen.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird im Kontaktmodus auf der noch feuchten Beschichtung gearbeitet. Die Scanareale sind jeweils 100 x 100 µm groß. Der Setpoint liegt bei 0.75 V und die Scangeschwindigkeit bei 0.5 Hz. Dabei wird das Gerät *JPK Nanowizard II* verwendet mit dem Cantilever *µMasch CSC38* mit einer Federkonstante von 0.03 bis 0.8 $N\ m^{-1}$ und einer Resonanzfrequenz von 14 bis 20 kHz.

Die Wirksamkeit verschiedener Beschichtungen wurde von Herrn *Dr. Tilman Gehrke* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Wolfgang Sand* aus dem *Biofilm Centre* der *Universität Duisburg-Essen* sowie der Firma „*Dr. Brill + Dr. Steinmann*“ untersucht.

# 6 Ergebnisse

## 6.1 Modulare Syntheseplattform

### 6.1.1 Polymerisation

#### 6.1.1.1 Freie radikalische Polymerisation mit AIBN

Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) ist das Basispolymer für alle weiterführenden Polymere. Deswegen wurde zunächst die Peakzuordnung für das Polymer mittels $^{1}$H-NMR-Spektrum, dargestellt in Abbildung 53 ermittelt, damit man in späteren Analysen der weiterführenden Polymere bestimmen kann, ob das Basispolymer vollständig umgesetzt worden ist.

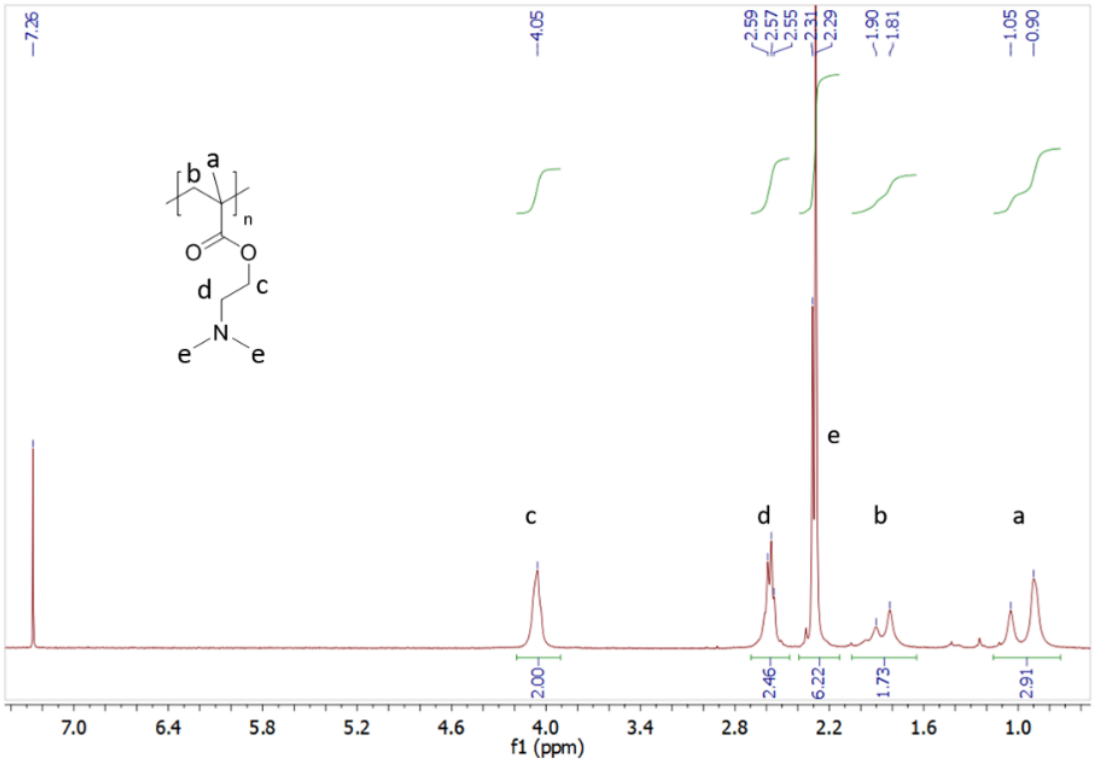



**Abbildung 53 $^{1}$H-NMR-Spektrum von PDMAEMA in $CDCl_3$ mit Peakzuordnung.**

Die Zuordnung der Peaks im $^{1}$H-NMR-Spektrum von PDMAEMA war eindeutig. Die Signale der Methylgruppe (a) teilten sich in zwei Signale auf und lagen bei 0.90 bzw. 1.05 ppm. Die Aufspaltung des Signals war mit der Taktizität der Methylgruppen entlang der Polymerkette zu begründen. Ähnliches galt für die Methylengruppe (b) bei 1.81 bzw. 1.90 ppm, jedoch war die Aufspaltung nicht so ausgeprägt. Die Zuordnungen der verbleibenden Signale ergaben sich anhand der Integralgrößen und der jeweiligen chemischen Umgebung. Für die Ethylengruppe lagen die Werte für (c)

bei 4.05 ppm sowie für (d) bei 2.57 ppm. Die stickstoffgebundenen Methylgruppen (e) waren bei 2.29 ppm zu finden.

Auf Basis des zuvor gezeigten NMR-Spektrums von PDMAEMA ist es nun möglich, den Umsatz von DMAEMA mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Anhand des Monomerpeaks von DMAEMA sowie eines Polymerpeaks von PDMAEMA wurde der Umsatz der Reaktionen mittels $^{1}$H-NMR-Spekroskopie wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben bestimmt. Mit Hilfe der Umsatzbestimmung mittels NMR wurde die freie radikalische Polymerisation optimiert, indem der Umsatz in verschiedenen Lösungsmitteln getestet wurde. Dabei sollte ein möglichst hoher Umsatz nach kurzer Zeit erhalten werden. Im ersten Schritt wurden die FRP in den vier Lösungsmitteln Butanon, Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF) und Toluol untersucht. Dabei wurde die Monomerkonzentration auf 1 mol $L^{-1}$ festgelegt. Die Stoffmenge des Radikalstarters AIBN entsprach 2 mol% des Monomers und die Polymerisationstemperatur betrug 60 °C.

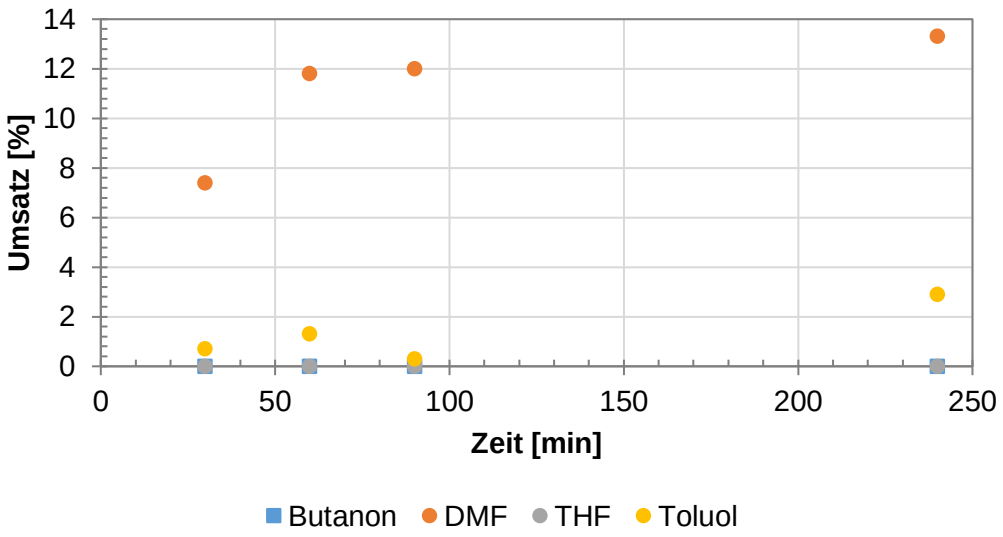



**Abbildung 54 Untersuchung der Auswirkung verschiedener Lösungsmittel auf den Umsatzverlauf von DMAEMA in der FRP. Die Reaktionstemperatur betrug 60 °C. Die Stoffmenge von AIBN entsprach 2 mol% des Monomers. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$ in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.**

Abbildung 54 zeigt, dass die Polymerisation in Butanon sowie in THF nicht startete und über die gesamte Reaktionszeit zu keinem Umsatz führte. Die Reaktion in Toluol führte ebenfalls lediglich zu minimalen Monomerumsätzen von etwa 3 %. Lediglich bei Reaktion in DMF konnte ein Umsatz von über 10 % erreicht werden, welche jedoch bereits nach 60 Minuten erreicht wurden. Danach kam die Reaktion ebenfalls zum Stillstand. Da auf Basis dieser Testreihe DMF den höchsten Umsatz aufwies, wurde im nächsten Schritt der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die

Polymerisation untersucht. Da der Umsatz bislang mit Umsätzen von maximal 10 Gew.-% sehr gering war, wurde die Reaktionstemperatur lediglich zu höheren Werten hin untersucht.

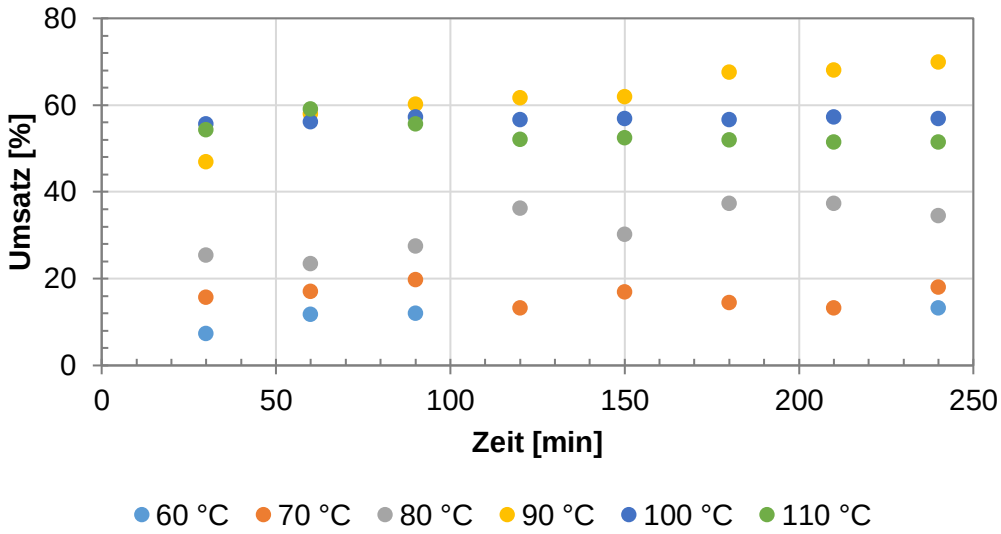



**Abbildung 55 Untersuchung der Auswirkung verschiedener Reaktionstemperaturen auf den Umsatzverlauf von DMAEMA in der FRP. Das Lösungsmittel war DMF. Die Stoffmenge von AIBN entsprach 2 mol% des Monomers. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$ in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.**

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die zeitliche Abhängigkeit des Umsatzes ist in Abbildung 55 dargestellt. Auffällig für alle Messungen ist, dass der hohe Umsatz im ersten Intervall unabhängig von der Temperatur war. Die Reaktionen bei 70 °C, 100 °C sowie 110 °C erreichten ihr Maximum bereits nach 30 Minuten Reaktionszeit. Die Umsätze der Polymerisationen bei 80 °C sowie 90 °C stiegen nach dem ersten Intervall von 30 Minuten noch weiterhin an. Somit wies die Polymerisation bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C nach einer Zeit von 4 Stunden den höchsten Umsatz von knapp 70 % auf. Eine weitere Erhöhung der RT brachte keine weitere Erhöhung des Umsatzes mit sich.

Folglich wurde eine Temperatur von 90 °C weiterhin als Reaktionstemperatur für die Variation der Monomerkonzentration verwendet.

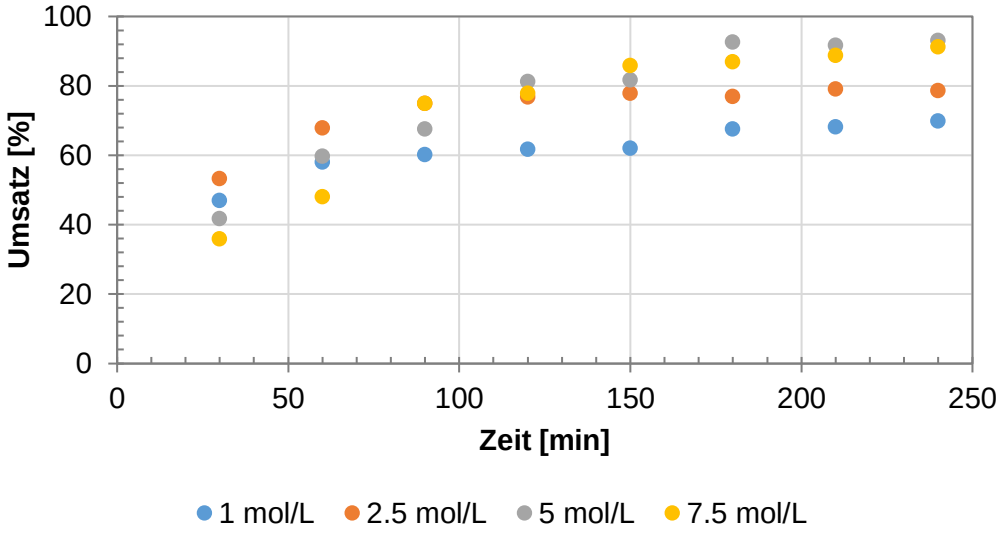



**Abbildung 56 Untersuchung der Auswirkung verschiedener Monomerkonzentrationen auf den Umsatzverlauf von DMAEMA in der FRP. Das Lösungsmittel war DMF. Die Reaktionstemperatur betrug 90 °C. Die Stoffmenge von AIBN entsprach 2 mol% des Monomers. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$ in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.**

Alle Reaktionen mit unterschiedlichen Monomerkonzentrationen von 1 mol $L^{-1}$ bis 7.5 mol $L^{-1}$, dargestellt in Abbildung 56, wiesen einen deutlich steigenden Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit auf. Sowohl die Reaktion mit einer Konzentration an DMAEMA von 5 mol $L^{-1}$ als auch die mit einer Konzentration von 7.5 mol $L^{-1}$ erreichten einen Umsatz von über 90 %, wobei beide Umsätze vergleichbar waren. Da die Handhabung einer verdünnten Lösung leichter ist, wurde im Anschluss die Reaktion mit einer Konzentration von 5 mol $L^{-1}$ mit engeren Zeitintervallen untersucht.

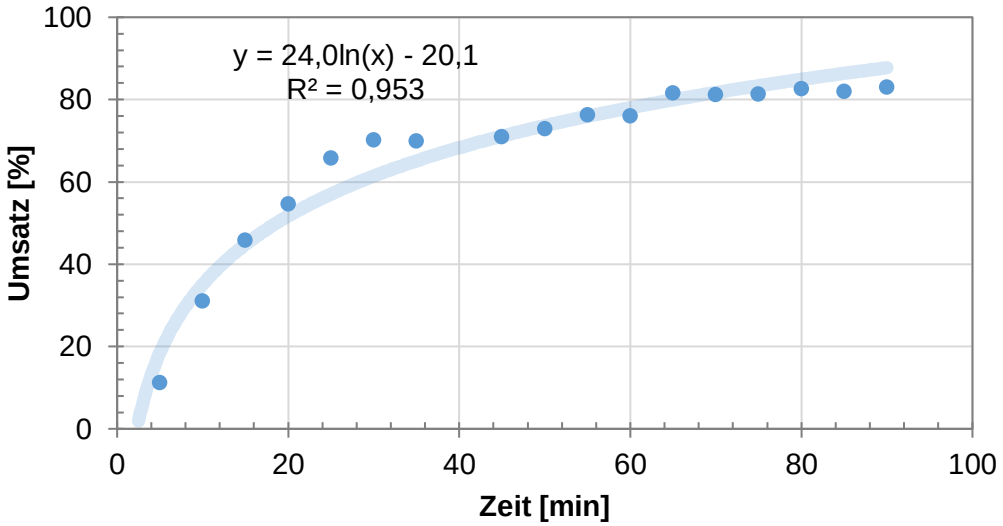



**Abbildung 57 Untersuchung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit einer FRP in engeren Zeitabständen. Die Monomerkonzentration betrug 5 mol $L^{-1}$. Das Lösungsmittel war DMF. Die Reaktionstemperatur betrug 90 °C. Die Stoffmenge von**

**AIBN entsprach 2 mol% des Monomers. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$ in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.**

Auffällig zwischen den Untersuchungen mit kleineren und größeren Zeitintervallen ist der deutlich unterschiedliche Reaktionsverlauf, trotz identischer Reaktionsbedingungen. In Abbildung 56 hatte die Reaktion nach 45 Minuten einen Umsatz von etwa 42 % erreicht. In der Auftragung mit den kürzeren Zeitintervallen (Abbildung 57) waren es nach derselben Zeit bereits 70 %. Besonders durch den hohen Umsatz nach kurzer Reaktionszeit war die hohe Umsatzrate nach wenigen Minuten Reaktionszeit deutlich zu erkennen. Die ersten 25 Minuten zeigten einen nahezu linearen sowie steilen Umsatzverlauf. Darauf folgte ebenfalls ein nahezu linearer Verlauf mit einer deutlich flacheren Steigung. Trotz der linearen Abschnitte ließ sich problemlos eine logarithmische Trendlinie durch die Werte mit einem moderaten Regressionskoeffizienten von 0.953 ziehen. Die Reaktionkinetik folgte einer Reaktion der ersten Ordnung. Ein großer Nachteil der Polymerisation in DMF war der hohe Aufreinigungsaufwand, da die Entfernung des Lösungsmittels sowie das Ausfällen des Polymers deutlich schwerer waren als bei einer vergleichbaren Aufreinigung in THF.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde die Polymerisation in THF durchgeführt und die Monomermenge auf 2.5 mol $L^{-1}$ reduziert. Die Reaktionstemperatur wurde auf 68 °C eingestellt und somit unter Rückfluss erhitzt. THF als Lösungsmittel eignete sich hier, da die Folgereaktion der Sulfobetainisierung ebenfalls in THF durchgeführt wurde und somit eine Eintopfsynthese ohne weiteren Aufreinigungsschritt verwendet werden konnte. Aufgrund des geringen Umsatzes in THF im untersuchten Zeitraum, wurde die Reaktionstemperatur auf 68 °C erhöht und die Reaktion unter Rückfluss durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen wurden im Folgenden nicht nur für die Homopolymerisation von PDMAEMA verwendet, sondern auch für die Copolymerisation mit HEMA und GMA, welche im nächsten Schritt untersucht wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt und erläutert. Zunächst erfolgte der Strukturnachweis der Copolymerisation von PDMAEMA-*co*-PHEMA.

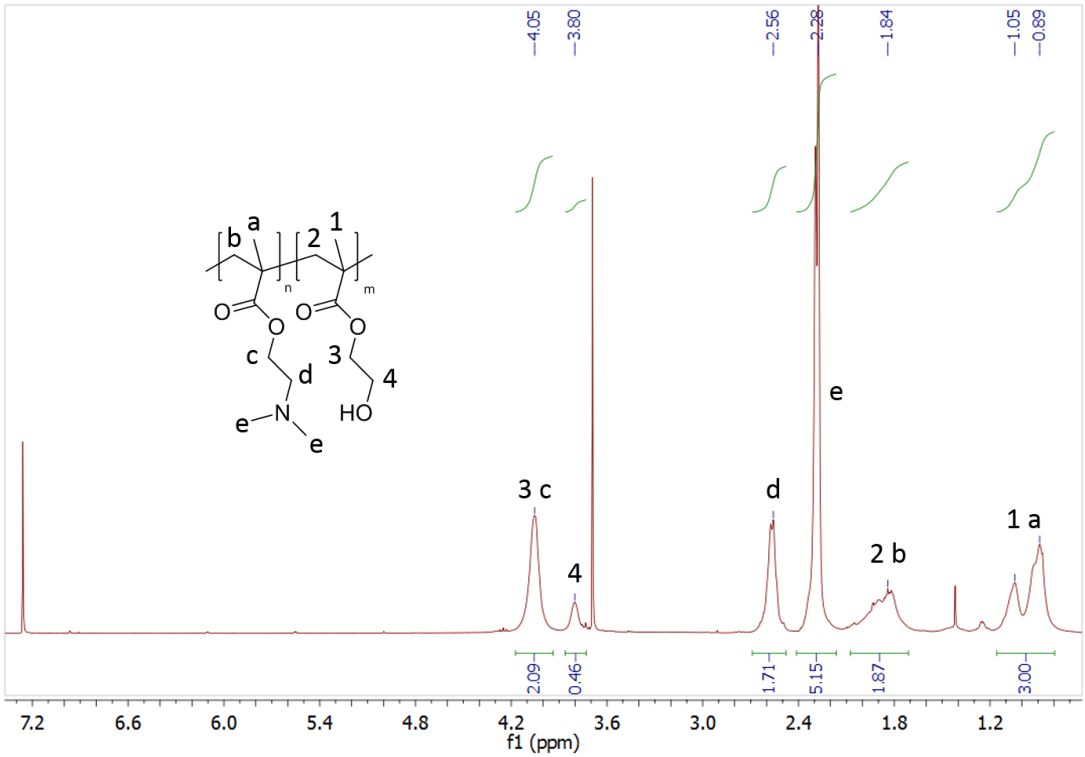



**Abbildung 58 Strukturzuordnung von PDMAEMA$_{80}$-*co*-PHEMA$_{20}$ in $CDCl_3$.**

Bei der Zuordnung der Peaks von PDMAEMA-*co*-PHEMA im $^1$H-NMR-Spektrum, dargestellt in Abbildung 58, konnten die Positionen für die Integrale des PDMAEMA aus Abbildung 53 übernommen werden. Für den PHEMA-Anteil im Polymer waren die Positionen für die Integrale (1) – (3) unverändert, da sich deren chemische Umgebung zum PDMAEMA kaum verändert. Lediglich die Protonen der Methylengruppe (4) an der Hydroxylgruppe war zu einem höheren ppm-Wert von 3.80 ppm verschoben. Anhand der Integrale (4) und (d) konnte folglich der HEMA-Anteil im PDMAEMA-*co*-PHEMA mit folgenden Gleichungen bestimmt werden:

$$\text{Anteil}_{\text{HEMA}} = \frac{\int_{3.75}^{3.85} f(x)}{\int_{3.75}^{3.85} f(x) + \int_{2.5}^{2.7} f(x)}$$

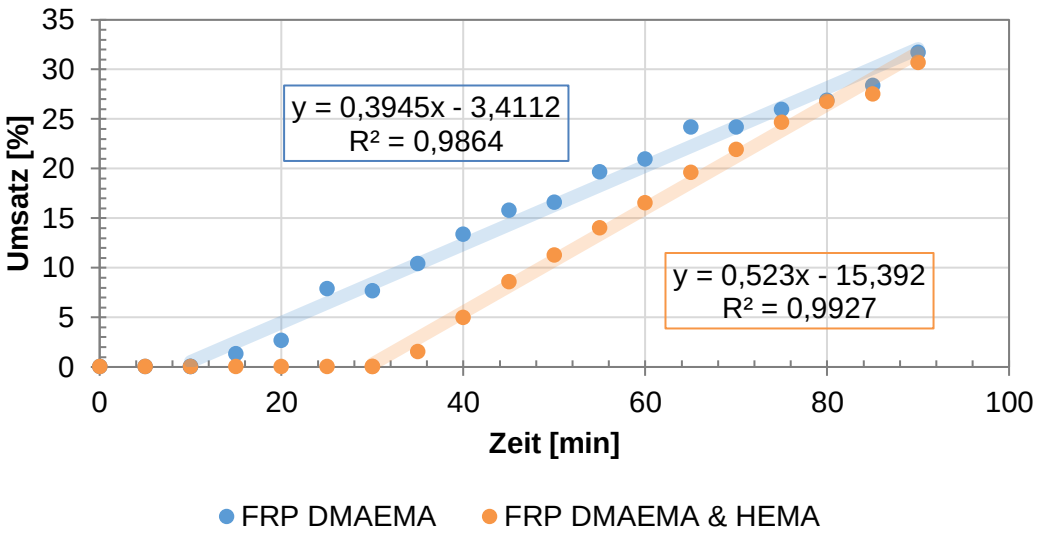



**Abbildung 59 Untersuchung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit zweier FRP in engeren Zeitabständen. Die Monomerkonzentration betrug 2.5 mol $L^{-1}$. Das Lösungsmittel war THF. Die Reaktionstemperatur betrug 68 °C. Die Stoffmenge von AIBN entsprach 2 mol% des Monomers. In blau ist die Homopolymerisation von DMAEMA dargestellt, in orange die Copolymerisation von DMAEMA und HEMA in einem molaren Verhältnis von 80:20. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^1$H-NMR-Spektroskopie in $CDCl_3$ in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.**

In Abbildung 59 ist der zeitabhängige Umsatz der Homopolymerisation von DMAEMA sowie der Copolymerisation von DMAEMA mit HEMA dargestellt. Das Zeitintervall für jede Messung wurde ähnlich wie bei der Homopolymerisation in DMF, dargestellt in Abbildung 57, auf fünf Minuten und die Gesamtmessdauer auf 90 Minuten festgelegt. Eine erste Auffälligkeit ist der verzögerte Start der Polymerisation in beiden Fällen. Bei der Homopolymerisation ist der Beginn der Reaktion nach 15 Minuten zu erkennen, in der Copolymerisation erst nach 35 Minuten. Auch die Wachstumsraten sowie der Endumsatz nach 90 Minuten waren für die Reaktion in THF deutlich geringer als bei der Reaktion in DMF. Der Umsatz beider Reaktionen war nach 90 Minuten ähnlich bei knapp über 30 %, wohingegen die Reaktion in DMF zu einem Umsatz von 83 % geführt hat. Die Wachstumsraten der Polymerisation zu PDMAEMA sowie zu $PDMAEMA_{80}$-*co*-$PHEMA_{20}$ waren im untersuchten Bereich linear, jedoch unterschiedlich groß. Für das Copolymer $PDMAEMA_{80}$-co-$PHEMA_{20}$ wurde das mittels Monomerverhältnis eingestellte DMAEMA:HEMA-Verhältnis von 80:20 erhalten. Das Kettenwachstum war für die Copolymerisation um etwa ein Drittel schneller als für das Homopolymer. Beide Reaktionen erreichten nach 24 Stunden Reaktionszeit Umsätze von etwa 95 %. Die Molmassen sowie die PDI der Polymere sind in Tabelle 6 dargestellt. Für das Homopolymer PDMAEMA wurde eine Molmasse von 135 kDa bei einem PDI von 2.61 mit Hilfe der GPC ermittelt. Für das Copolymer

PDMAEMA$_{80}$-*co*-PHEMA$_{20}$ waren es 160 kDa mit einem PDI von 2.16. Somit war die Molmasse für das Copolymer höher und der PDI kleiner.

**Tabelle 6 Molmassen und PDI für die Polymere PDMAEMA sowie PDMAEMA$_{80}$-*co*-PHEMA$_{20}$.**

| Polymer | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|
| **PDMAEMA100** | 135 | 2.61 |
| **PDMAEMA80-*co*-PHEMA20** | 160 | 2.16 |

### 6.1.1.2 Synthesen von PDMAEMA-*co*-PGMA bzw. PSBMA-*co*-PGMA

Die Copolymerisation wurde auch für die Synthese vom Copolymer PDMAEMA-*co*-PGMA verwendet. Es hatte eine Polymerisation stattgefunden, welche sich durch optische Eindrücke sowie durch zähflüssigeres Verhalten bestätigen ließ. Auch der Nachweis des synthetisierten Polymers war mittels $^1$H-NMR-Spektroskopie möglich.

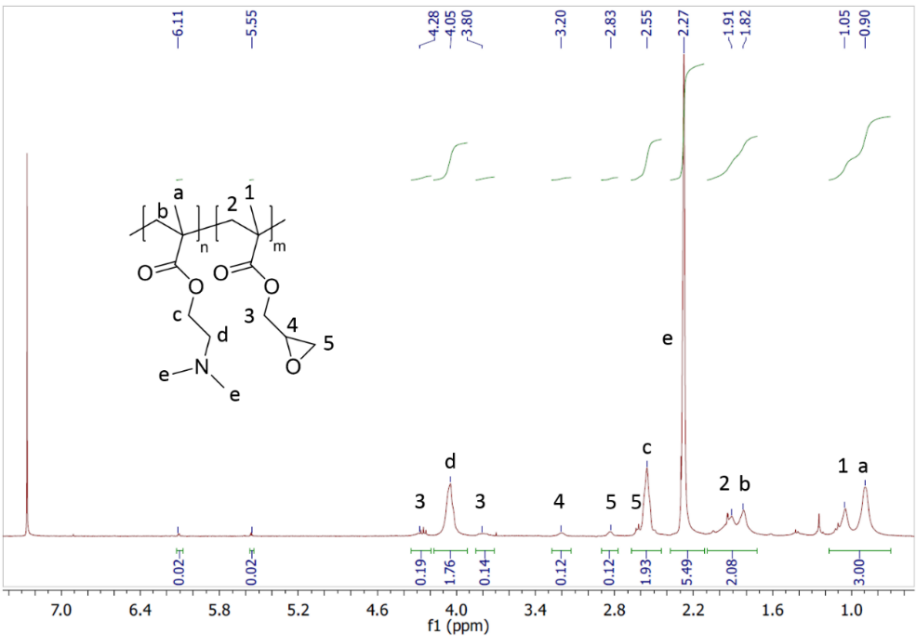



**Abbildung 60 Strukturzuordnung anhand eines $^1$H-NMR-Spektrums von PDMAEMA$_{90}$-*co*-PGMA$_{10}$ gelöst in $CDCl_3$.**

Das $^1$H-NMR-Spektrum für PDMAEMA$_{90}$-*co*-PGMA$_{10}$ ist in Abbildung 60 dargestellt. Die Peaks vom PDMAEMA konnten aus Abbildung 53 übernommen werden. Die Zuordnung der Integrale des PGMA ist aufgrund des Epoxids sehr kleinteilig. Anhand eines H-H-COSY-Spektrums, dargestellt in Abbildung 61, konnten die jeweiligen Peaks den Protonen zugeordnet werden. Die Zusammenfassung der Zuordnung ist in Tabelle 7 aufgelistet.

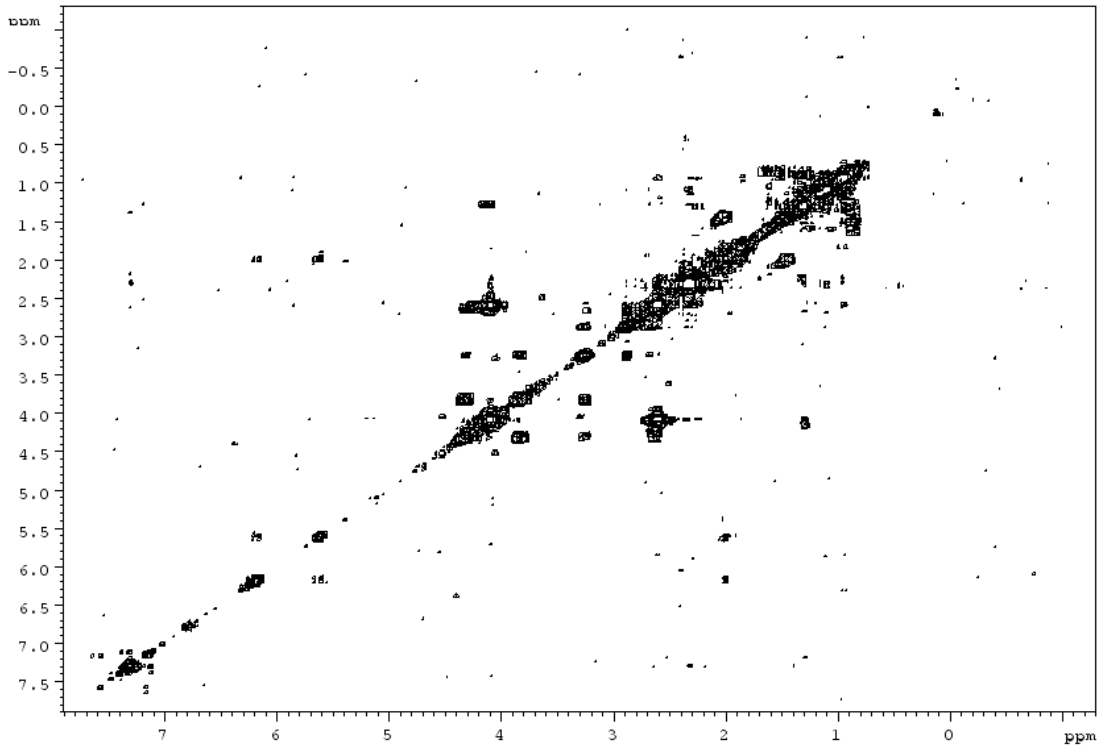



**Abbildung 61 H,H-COSY-Spektrum (500 MHz) von $PDMAEMA_{90}$-co-$PGMA_{10}$ in $CDCl_3$.**

**Tabelle 7 Zuordnung der Peaks anhand des H,H-COSY Spektrums (500 MHz) von $PDMAEMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ in $CDCl_3$.**

| Bezeichnung | Chemische Verschiebung [ppm] | Kopplung | Zuordnung Polymer |
|---|---|---|---|
| $H_1$ | 0.88 – 1.09 | $H_2$, $H_3$, $H_4$ | 1 a |
| $H_2$ | 1.79 – 1.98 | $H_1$, $H_5$, $H_9$ | 2 b |
| $H_3$ | 2.28 | $H_4$ | e |
| $H_4$ | 2.56 | $H_3$, $H_8$ | d |
| $H_5$ | 2.61 | $H_{5*}$, $H_{7*}$ | 5 |
| $H_{5*}$ | 2.84 | $H_5$, $H_6$ | 5 |
| $H_6$ | 3.23 | $H_{5*}$, $H_7$ | 4 |
| $H_7$ | 3.83 | $H_6$, $H_{7*}$ | 3 |
| $H_8$ | 4.06 | $H_4$ | c |
| $H_{7*}$ | 4.27 | $H_5$, $H_6$, $H_7$ | 3 |
| $H_9$ | 5.62 u. 6.19 | $H_2$, $H_9$ | C=C Monomer |

Die Herausforderung bei der Synthese der Copolymere PDMAEMA-*co*-PGMA und PSBMA-*co*-PGMA war die Isolierung und Aufreinigung des jeweiligen Copolymers. Die Aufreinigung erfolgte wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben. Beim Entfernen des Lösungsmittels aus den Polymerlösungen am Rotationsverdampfer bevor ausgefällt

wurde sowie nach dem Ausfällen im Trockenschrank, war das Polymer in unregelmäßigen Abständen nicht mehr zu lösen. Das heißt, dass die Synthese sowie die Aufreinigung erfolgreich waren, aber es häufig auftrat, dass das Polymer gelierte und somit unlöslich wurde. Auch die Reduktion der Temperatur bei der Verwendung des Rotationsverdampfers sowie bei Verwendung des Trockenschrankes zur Entfernung des Lösungsmittels aus dem Reaktionsprodukt als auch unterschiedliche Lagermethoden (Trockenschrank, Rundkolben mit Trockenrohr, unter Argonatmosphäre, im Kühl- oder Gefrierschrank) führten nicht zu einem konstanten Ergebnis. Da eine zuverlässige Synthese zwingend notwendig für die Nutzbarkeit des Polymers ist, wurde die Syntheseroute angepasst.

Ein erster Schritt war die Reduktion des GMA-Anteils auf 3 % sowohl bei der ATRP, welche jedoch erst in Kapitel 6.1.1.4 beschrieben wird, als auch bei der FRP. Die Veränderung brachte einen Teilerfolg, weil ein Polymer hergestellt werden konnte, was mit höherer Zuverlässigkeit synthetisiert werden konnte, welches jedoch von der Handhabung verhältnismäßig aufwändig war. Dabei wurde das Polymer nach der Sulfobetainisierung (SB), welche noch ausführlicher in Kapitel 6.1.2.1 behandelt wird, unaufgereinigt im Gefrierschrank bei -18 °C gelagert. Um eine Verunreinigung mit 1,3-Propansulton nach der Sulfobetainisierung zu minimieren, wurde auf einen Überschuss an 1,3-PS verzichtet und die Reaktionszeit verdoppelt. Anschließend wurde das Polymer bei Bedarf mit Aceton ausgefällt und für eine Stunde getrocknet. Die Menge des Polymers, die in Wasser gelöst werden konnte, war stark begrenzt. Für Hydrogele wird in einer Polymerlösung für gewöhnlich mindestens ein Polymeranteil von 5 Gew.-% benötigt. Daher wird eine möglichst hohe Polymerkonzentration benötigt. Da die mechanische Stabilität der Beschichtung ebenfalls relevant und flexibel einstellbar sein soll, muss auch der GMA-Anteil im besten Fall mit sowohl hohen als auch niedrigen Anteilen flexibel verwendbar sein.

**Tabelle 8 Löslichkeitstabelle in Abhängigkeit vom GMA-Anteil im PSBMA-*co*-PGMA sowie der Polymerkonzentration in Gewichtsprozent.**

| GMA-Anteil | 0,5 Gew.-% | 1 Gew.-% | 2,5 Gew.-% | 5 Gew.-% | 7,5 Gew.-% | 10 Gew.-% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 mol% | gelöst | gelöst | trüb | trüb | ungelöst | ungelöst |
| 3 mol% | gelöst | gelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst |
| 4 mol% | trüb | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst |
| 5 mol% | trüb | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst |
| 6 mol% | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst |
| 8 mol% | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst |
| 10 mol% | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst | ungelöst |

Tabelle 8 verdeutlicht, dass Lösungen mit einer niedrigen Polymerkonzentration bis 1 Gew.-% sowie einem niedrigen GMA-Anteil im PSBMA-*co*-PGMA von bis zu 3 mol% im Polymer löslich waren und somit weiterverarbeitet werden konnten. Lösungen mit einer entweder niedrigen Polymerkonzentration von 0.5 Gew.-% oder einem geringen GMA-Anteil von 2 mol% wiesen eine Teillöslichkeit in Wasser auf, was sich durch eine Trübung der Lösung bemerkbar machte. In allen weiteren Fällen löste sich das Polymer nicht und behielt, abgesehen von einer Quellung, seine ursprüngliche Form bei. Hierbei war zudem zu erkennen, dass nicht die Synthese das Problem darstellte, sondern die Isolation des Polymers, denn wenn das Lösungsmittel nicht entfernt wurde und auch keine anderen Aufreinigungsschritte stattfanden, war es möglich, das Polymer bis zu einem GMA-Anteil von 10 % herzustellen.

In einem weiteren Optimierungsschritt wurde die FRP zu einer Eintopfsynthese umgeplant, damit der Aufreinigungsschritt zwischen Polymerisation und SB eingespart werden konnte, aber auch die Berechnung der Einwaage des 1,3-Propansultons (1,3-PS) leichter wurde, da die eingesetzte Menge an DMAEMA genau bekannt war. Somit wurden potentielle Trocknungsprobleme reduziert. Jedoch führte auch diese Anpassung zu denselben Problemen beim Trocknen sowie beim Lösungsmittelwechsel, sodass die Löslichkeit des Polymers nicht gleichbleibend gewährleistet werden konnte.

Damit der Schritt des Lösungsmittelwechsels ebenfalls entfallen konnte, musste das Reaktionssystem auf ein wässriges System umgestellt werden, da das Polyzwitterion lediglich in Wasser und wässrigen Gemischen löslich ist. Somit wurde das Lösungsmittel von THF auf $H_2O$ / MeOH (1:1) umgestellt. Das Methanol war

notwendig, um die Löslichkeit des Radikalstarters zu ermöglichen. Doch auch hier konnte das Polymer weder erfolgreich isoliert noch gelagert werden. Zudem war die Entfernung des Methanols aus dem Gemisch mit Wasser ein weiteres Problem, was sich nicht einfach lösen ließ. Dahingehend wurden das Radikalstartersystem sowie das Lösungsmittel geändert. Dieses System wird im folgenden Kapitel beschrieben.

#### 6.1.1.3 Freie radikalische Polymerisation mit APS/TEMED

Als Radikalstartersystem zur Synthese von PSBMA-*co*-PGMA wurde Ammoniumpersulfat (APS) mit Tetramethylethylendiamin (TEMED) in einem molaren Verhältnis von 1:7 verwendet. Da dieses System komplett wasserlöslich ist, konnte als Lösungsmittel Reinstwasser verwendet werden. GMA ist zwar grundsätzlich nicht wasserlöslich und bildete Tröpfchen im Wasser, jedoch war die Zugabe an TEMED ausreichend um die Vermischung zu gewährleisten.

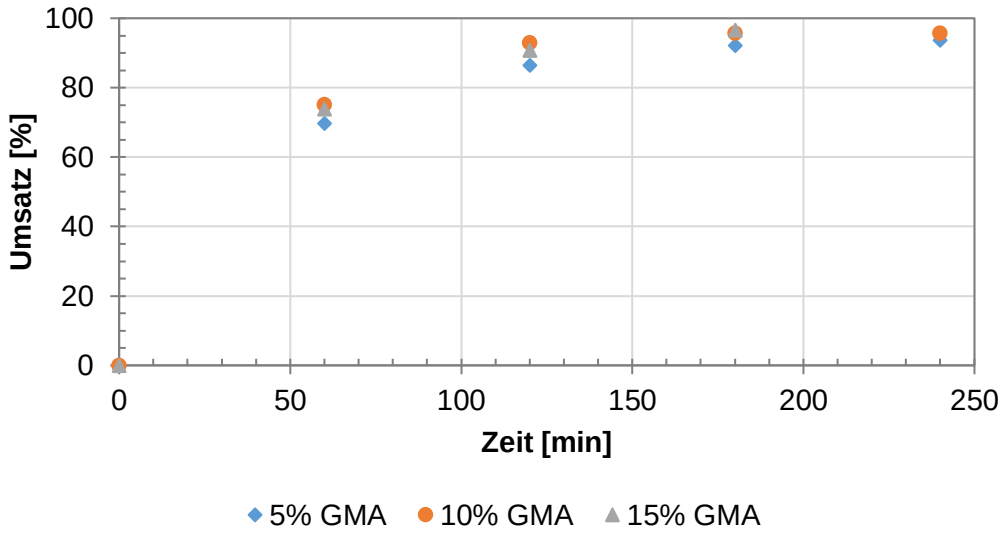



**Abbildung 62 Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für Copolymerisationen via FRP mit SBMA und GMA mit den molaren Verhältnissen 95:5 (blau), 90:10 (orange) und 85:15 (grau). Die Reaktion wurde mit 0.73 mol $L^{-1}$ Monomergemisch in Wasser mit dem APS/TEMED-Gemisch als Radikalstarter durchgeführt. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in $D_2O$ als Lösungsmittel bestimmt.**

Die Umsätze in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die freie radikalische Polymerisation mit APS/TEMED, dargestellt in Abbildung 62, zeigten für alle drei untersuchten GMA-Anteile in PSBMA-*co*-PGMA den gleichen Reaktionsverlauf. Nach etwa einer Stunde wird ein Umsatz von etwa 70 % erreicht. Nach 2 Stunden liegt dieser bei 90 % und nähert sich dann nach 4 Stunden den 95 % an. Um einen

genaueren Einblick auf den Reaktionsverlauf zu bekommen, wurde die Reaktion mit deutlich engeren Intervallen für PSBMA$_{95}$-*co*-PGMA$_5$ nochmals untersucht.

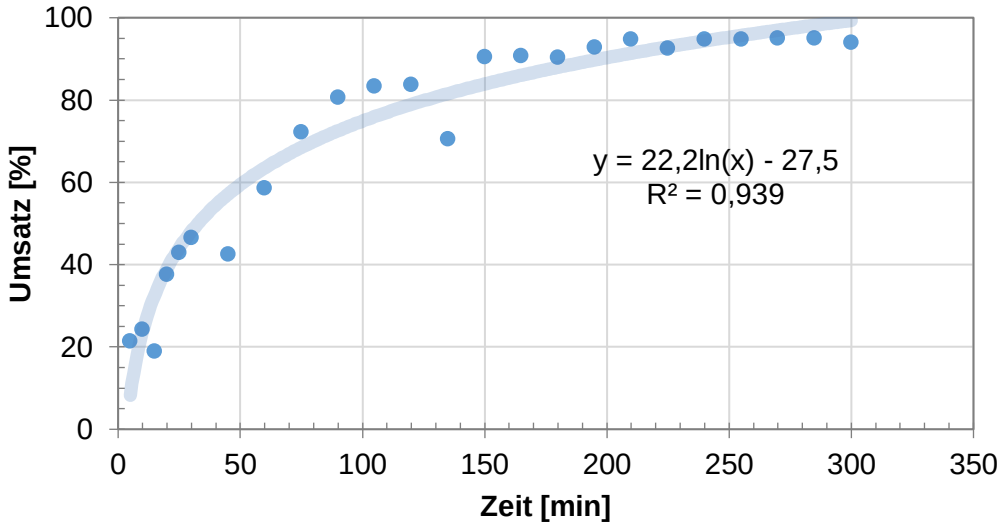



**Abbildung 63 Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für eine Copolymerisation via FRP mit SBMA und GMA mit dem molaren Verhältnis 95:5. Die Reaktion wurde mit 0.73 mol L$^{-1}$ Monomergemisch in Wasser mit dem APS/TEMED-Gemisch als Radikalstarter durchgeführt. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^1$H-NMR-Spektroskopie in $D_2O$ als Lösungsmittel bestimmt.**

Bei der höheren Auflösung der Umsatz/Zeit-Kurve, dargestellt in Abbildung 63, wurde der genauere Verlauf der Reaktion ersichtlich. Vereinzelte Werte, wo der Umsatz deutlich kleiner war als bei einem vorherigen Messwert, sind auf Bestimmungsfehler zurückzuführen, da die $^1$H-NMR-Spektren in $D_2O$ durch die geringe Probenentnahme und des daraus resultierenden Rauschens schwer zu analysieren waren. Damit die Umsätze dennoch bestimmt werden konnten, wurde angenommen, dass die Basislinie vom linken Ende des Integrals verlängert wird. Dieser Sockel wurde vom Gesamtpeak subtrahiert und der verbleibende Rest für die Berechnung des Umsatzes verwendet. Die Berechnung ist beispielhaft anhand des $^1$H-NMR-Spektrum in Abbildung 64 dargestellt. Im Umsatzverlauf war ein schneller Anstieg des Umsatzes nach wenigen Minuten zu erkennen. Dieser stieg logarithmisch an mit einer guten logarithmischen Regression bis dieser nach 210 Minuten den maximalen Umsatz von 95 % erreicht hat. Für weitere Messungen und Beschichtungen wurde die Polymerlösung nach fünf Stunden Reaktionszeit unaufgereinigt verwendet, da weitere Aufreinigungsschritte erneut zur Gelierung des Polymers führten.

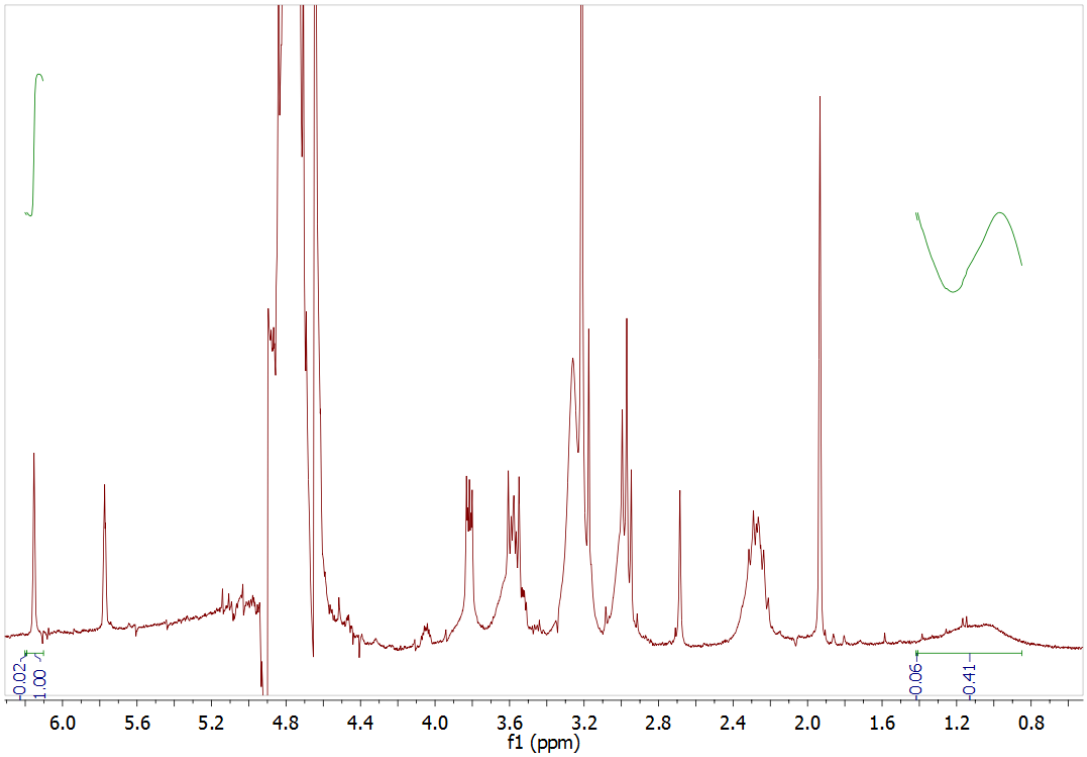



**Abbildung 64 Beispiel eines $^{1}$H-NMR-Spektrums der Copolymerisation von DMAEMA und GMA mit einem Verhältnis von 95:5 nach 30 Minuten Reaktionszeit in $D_2O$. Die Reaktion wurde mit 0.73 mol $L^{-1}$ Monomergemisch in Wasser mit dem APS/TEMED-Gemisch als Radikalstarter durchgeführt. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in $D_2O$ als Lösungsmittel bestimmt.**

$$U_{30\ min} = \frac{\int_{0.849}^{1.409} f(x) - \frac{1.409 - 0.849}{0.01} * \int_{0.839}^{0.849} f(x)}{\int_{0.849}^{1.409} f(x) - \frac{1.409 - 0.849}{0.01} * \int_{0.839}^{0.849} f(x) + \int_{6.102}^{6.192} f(x) - \frac{6.192 - 6.102}{0.01} * \int_{6.192}^{6.202} f(x)}$$

$$= \frac{(-0.4076) - 56 * (-0.0637)}{(-0.4076) - 56 * (-0.0637) + 1 - 9 * (-0.0223)} = 46.7\ \%$$

Bei der halblogarithmischen Auftragung der Reaktionskurve, dargestellt in Abbildung 65, ist eine lineare Abhängigkeit deutlich erkennbar, sodass es sich bei dieser Reaktion um eine Reaktionsordnung 1. Grades handelt.

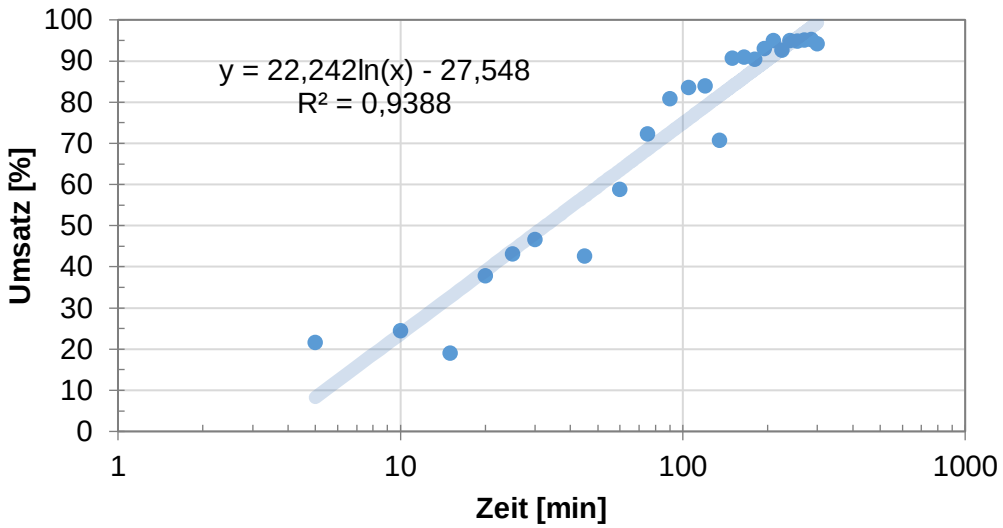



**Abbildung 65 Halblogarithmische Auftragung der Umsatzkurve der Copolymerisation von SBMA und GMA inklusive der logarithmischen Trendlinie mit dem molaren Verhältnis 95:5. Die Reaktion wurde mit 0.73 mol $L^{-1}$ Monomergemisch in Wasser mit dem APS/TEMED-Gemisch als Radikalstarter durchgeführt. Alle Umsätze wurden mit Hilfe der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in $D_2O$ als Lösungsmittel bestimmt.**

PSBMA-haltige Polymere sind nur in Wasser oder in Lösungsmittelmischungen mit Wasser als Hauptbestandteil löslich. Die GPC wurde hingegen mit Dimethylacetamid betrieben. Deswegen wurde als alternative Bestimmungsmethode zur Bestimmung des Molekulargewichtes die Kapillarviskosimetrie verwendet um Rückschlüsse auf das Molekulargewicht gewinnen zu können. Die vorliegenden *Mark-Houwink* Parameter für PSBMA sowie PGMA sind jedoch bei vollkommen unterschiedlichen Bedingungen untersucht worden und jeweils nicht als Copolymer, sondern als Homopolymer, wie es in Tabelle 5 dargestellt ist. Zur weiteren Untersuchung wurden lediglich die *Mark-Houwink* Parameter von PSBMA berücksichtigt, da es in allen drei

Fällen der Hauptbestandteil des Polymers darstellt und das Polymer nicht in THF löslich ist.

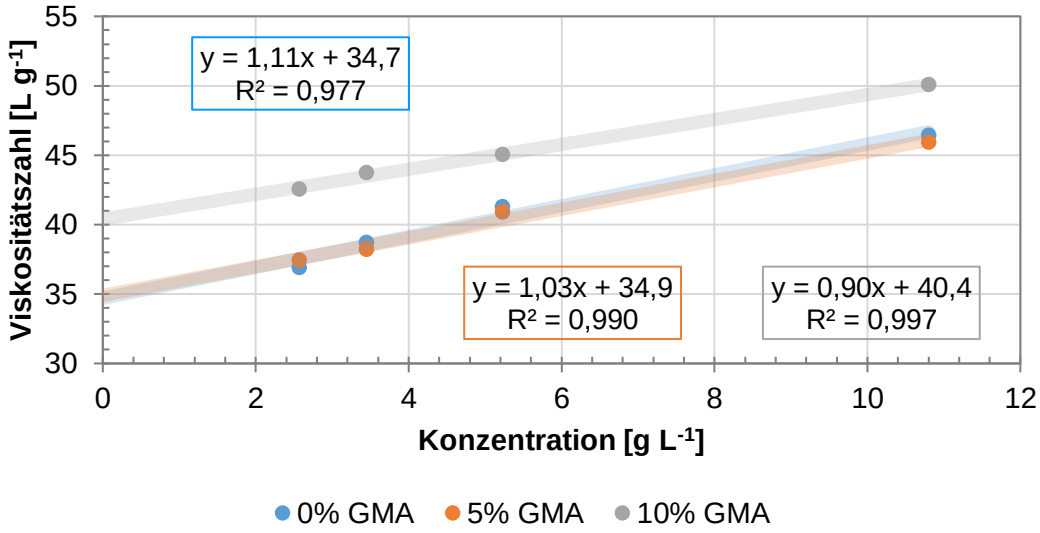



**Abbildung 66 Bestimmung der Grenzviskositätszahl mittels Kapillarviskosimetrie für Polymere mit den folgenden Monomerverhältnissen aus SBMA:GMA: 100:0 (blau), 95:5 (orange), 90:10 (grau).**

**Tabelle 9 Viskositätszahlen, erhalten aus den y-Achsenabschnitten der Abbildung 66, sowie die respektiven Molekulargewichte in Abhängigkeit des theoretischen GMA-Anteils im Copolymer, gemessen bei 18 °C in einer 0.2 M NaCl-Lösung.**

| GMA-Anteil | 0 % | 5 % | 10 % |
|---|---|---|---|
| Viskositätszahl [L $g^{-1}$] | 34.7 | 34.9 | 40.4 |
| Molmasse [$10^{10}$ kDa] | 2.41 | 2.44 | 3.50 |

Die Molmassen der Polymere, die mittels Kapillarviskosimetrie bestimmt wurden, waren deutlich höher als es in anderen FRP der Fall war. Der Faktor zwischen den Messungen beträgt etwa $10^5$. In einer relativen Betrachtung zwischen den Polymeren mit variierenden GMA-Anteilen waren die Viskositätszahlen in einem ähnlichen Bereich. Für 0 und 5 % waren diese fast gleich, der Wert für 10 % GMA-Anteil war höher.

### 6.1.1.4 Atom Transfer Radikalpolymerisation

#### Optimierung der Homopolymerisation von PDMAEMA bei einem M:I-Verhältnis von 80:1

Die Atom Transfer Radikalpolymerisation (ATRP) wurde über mehrere Schritte optimiert mit dem Ziel eines linear anwachsenden Umsatzes gegen die Zeit sowie einer niedrigen Polydispersität. Dabei sollte die mit Hilfe der GPC ermittelte Molmasse mit der theoretisch berechneten Molmasse anhand des bestimmten Umsatzes möglichst übereinstimmen.

In den folgenden Optimierungsreaktionen wurden immer DMAEMA als Monomer, EBr*i*B als Initiator und CuBr als Katalysator verwendet. Ziel war eine kontrollierte ATRP bei moderaten Temperaturen, weswegen bei der Wahl der Parameter eher darauf geachtet wurde, höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Die Zusammenfassung der ersten Reaktionen ist in Tabelle 10 dargestellt.

**Tabelle 10 Zusammenfassung der ersten Versuche für die ATRP von PDMAEMA. $CuBr_2$ bestimmt den ersetzten CuBr-Anteil im Katalysatorsystem, $M_{theo}$ die theoretische Molmasse anhand des eingesetzten Monomer:Initiator-Verhältnisses.**

| $CuBr_2$ | Ligand | Lösungsmittel | $M_{theo}$ [kDa] | Temp. [ °C] | Umsatz [%] | $M_w$ [kDa] | PDI | Zusatz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0% | PMDETA | Toluol | 4.6 | 40 | 79.3 | 35.1 | 2.04 | |
| **0%** | **HMTETA** | **Toluol** | **4.6** | **40** | **90.5** | **10.1** | **1.42** | |
| 0% | Toluol | Toluol | 4.6 | 31 | 87.0 | 13.4 | 1.76 | |
| 0% | Toluol | Toluol | 4.6 | 22 | 76.5 | 12.0 | 1.55 | |
| 50% | PMDETA | Toluol | 4.6 | 40 | 83.7 | - | - | $CuBr_2$ nicht gelöst |
| 0% | PMDETA | Toluol | 4.6 | 40 | 74.4 | - | - | |
| 0% | PMDETA | Toluol | 4.6 | 40 | 72.8 | - | - | |
| 0% | PMDETA | THF | 4.6 | 40 | 77.1 | 14.5 | 2.22 | |
| 50% | PMDETA | THF | 4.6 | 40 | 74.1 | - | - | $CuBr_2$ nicht gelöst |
| 0% | Bipyridin | Toluol | 4.6 | 40 | 77.4 | 38.8 | 1.53 | Guter Reaktionsverlauf im $^1$H-NMR |
| 0% | Bipyridin | Toluol | 4.6 | 40 | 92.2 | - | - | 3:1 Ligand:Katalysator Verhältnis |
| 0% | Bipyridin | Toluol | 4.6 | 40 | 65.9 | - | - | |
| 0% | Bipyridin | Toluol | 4.6 | 40 | 35.8 | - | - | Ansatzgröße 40 g statt 10 g |
| 0% | Bipyridin | Toluol | 4.6 | 40 | 79.2 | - | - | |
| 0% | Bipyridin | Toluol | 4.6 | 40 | 83.3 | - | - | |

Das vielversprechendste System war nach der ersten Testreihe die Reaktion mit 2,2-Bipyridin als Ligand, Toluol als Lösungsmittel und ohne Inhibitor bei einer Reaktionstemperatur 40 °C, wenn man den linearen Umsatzverlauf, dargestellt in Abbildung 67, als Basis nimmt. Die Zielgröße für das Molekulargewicht betrug

4.6 kDa. Erhalten wurde für die Reaktion eine mittlere Molmasse $M_w$ von 38.8 kDa sowie ein PDI von 1.53. Dies war um ein Vielfaches größer als die Zielgröße. Im Vergleich mit der Reaktion mit HMTETA war diese deutlich schneller als die Reaktion mit 2,2-Bipyridin und erreichte nach 135 Minuten bereits fast einen Umsatz von 90 %. Trotz der deutlich schnelleren Reaktion wurde eine mittlere Molmasse $M_w$ von 10.1 kDa und ein PDI von 1.42 erhalten, was der Zielgröße deutlich näherkam. Dennoch bestand aufgrund der großen Diskrepanz zwischen $M_{theo}$ und $M_w$ weiterer Optimierungsbedarf.

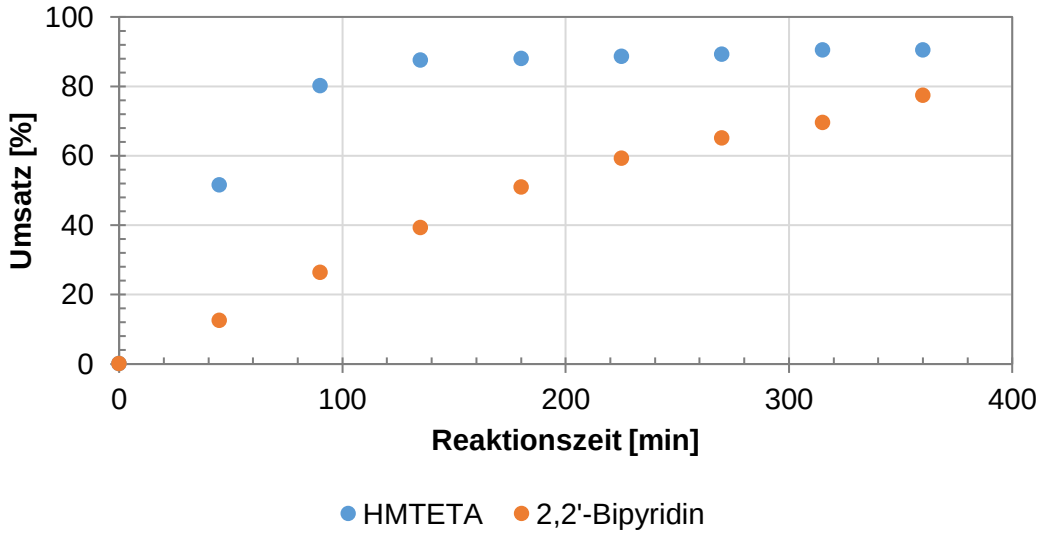
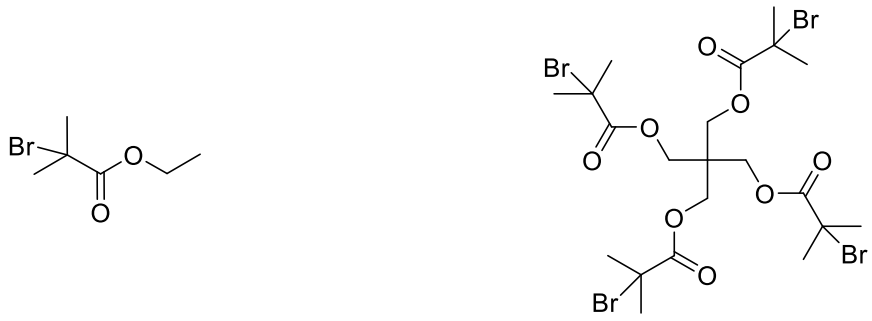



**Abbildung 67 Zeitabhängiger Umsatz einer ATRP in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - 80:1:4:0:8. Als Liganden wurden HMTETA und 2,2'-Bipyridin bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen verglichen.**

In den folgenden Versuchen wurde der Initiator EBr*i*B durch einen vierarmigen Initiator ersetzt, dargestellt in Abbildung 68, um sternförmige Polymere mit 4 Armen und somit einem höheren Vernetzungsgrad erzeugen zu können. Dazu wurde zunächst $M_{theo}$ auf etwa 13 kDa erhöht. Das Molverhältnis zwischen den Komponenten lag bei 80:1:4:8 (DMAEMA:Initiator:Kupfersalz:Ligand), was einer theoretischen Kettenlänge von 20 Einheiten pro Arm entspricht. Bei der Auswertung der Ergebnisse der GPC für sternförmige Polymere müssen diese mit einem Faktor von 1.3 versehen werden, da die Arme an einen gemeinsamen Kern gebunden sind und daraus ein geringerer hydrodynamischer Radius resultiert als es bei den linearen Polymeren der Fall wäre.[110]




**einfacher Initiator** **sternförmiger/4-armiger Initiator**

**Abbildung 68 Vergleich der Strukturformeln von dem einfachen Initiator EBr*i*B und dem sternförmigen Initiator 4f-Br*i*B.**

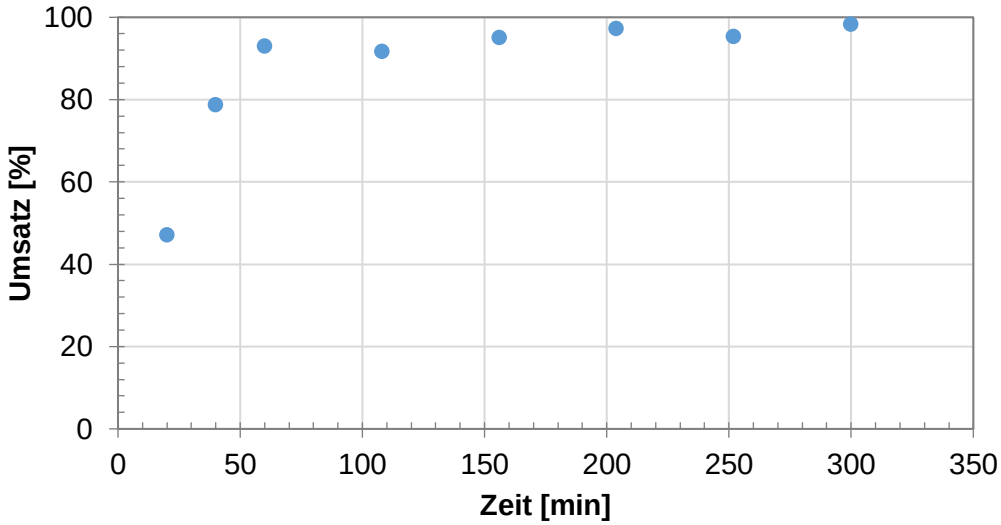



**Abbildung 69 Zeitabhängiger Umsatz einer ATRP in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - 80:1:4:0:8.**

Der Reaktionsverlauf, der in Abbildung 69 dargestellt ist, zeigte eindeutig, dass die Verringerung der Monomereinheiten pro Initiatorgruppe zu einer starken Reaktivitätserhöhung und nach bereits 60 Minuten zu einem fast vollständigen Umsatz führte. Auch die gewichtete Molmasse $M_w$ mit 90 kDa und der PDI von 2.3 zeigen eindeutig, dass es sich nicht um kontrollierte Reaktionsbedingungen handelt. Der Polydispersitätsindex sollte für eine kontrollierte, lebende Reaktion einen Wert von 1.5 nicht überschreiten.

Zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden erneut die Parameter nacheinander variiert und untersucht. Begonnen wurde mit der Reaktionstemperatur.

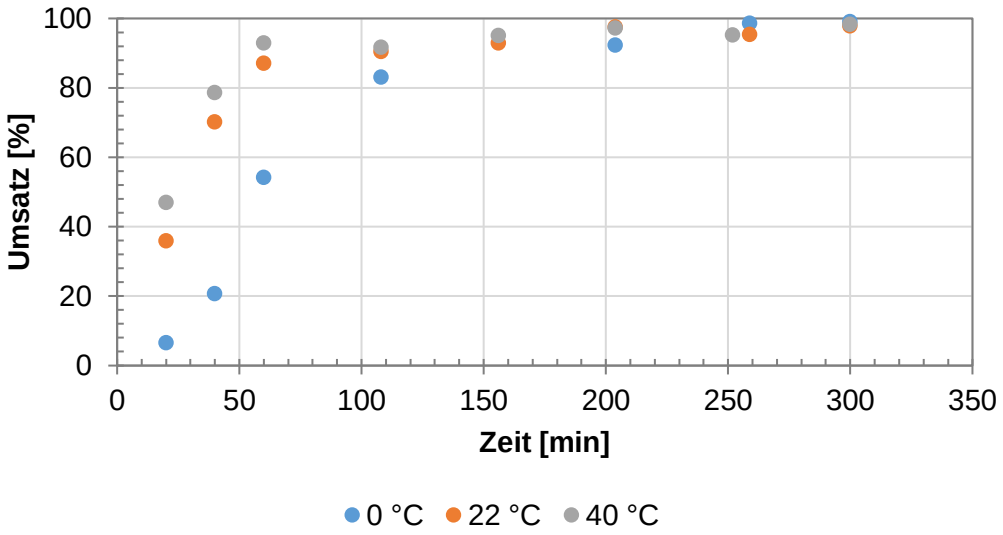



**Abbildung 70 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C, 22 °C sowie 40 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - 80:1:4:0:8.**

Für die Untersuchung der Abhängigkeit des zeitabhängigen Umsatzes von der Reaktionstemperatur wurden drei verschiedene Temperaturen gewählt. Die Umsatzgraphen sind in Abbildung 70 dargestellt. Die Graphen für die Umsatzverläufe bei 40 °C sowie bei 22 °C ähneln sich, zeigen jedoch eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Umsatzzahlen bei geringerer Reaktionstemperatur. Diese Verschiebung wird bei Temperaturen nahe 0 °C deutlicher, was auch in kleineren Molmassen sowie PDI resultierte. Die Veränderungen im Molekulargewicht sowie im PDI in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur sind der Tabelle 11 zu entnehmen.

**Tabelle 11 Molmassen und PDI in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Toluol.**

| Reaktionstemperatur | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|
| **40 °C** | 90.0 | 2.3 |
| **22 °C** | 81.6 | 2.2 |
| **0 °C** | 37.4 | 1.7 |

Eine weitere Verbesserung der polymerspezifischen Größen sollte durch die Wahl eines weiteren Liganden erreicht werden. Dazu wurde 1,1,4,4-Tetramethyldiamin (TEMED) verwendet, was nach *Matyjaszewski et al.* eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit als HMTETA bei ähnlicher Löslichkeit besitzen sollte.[74]

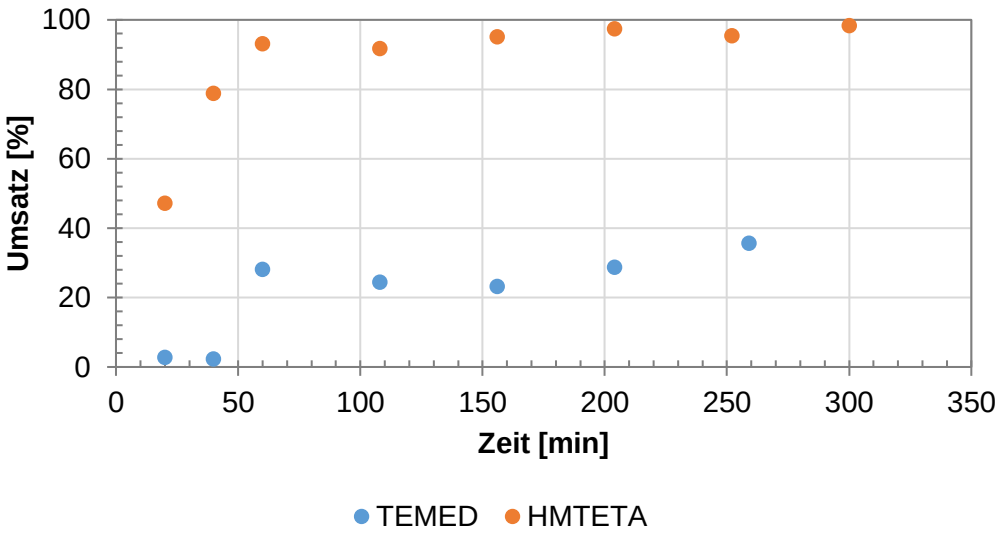



**Abbildung 71 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - 80:1:4:0:8. Als Liganden wurden HMTETA und TEMED verglichen.**

Der Reaktionsverlauf mit TEMED als Ligand im Vergleich zum Liganden HMTETA ist in Abbildung 71 dargestellt. Der Umsatz macht nach 40 Minuten einen deutlichen Sprung von 2 % auf etwa 28 % mit anschließend schwankendem Verlauf um etwa 30 % Umsatz mit einem Endumsatz von 35.5 %. Der Umsatz war somit deutlich geringer als bei der Reaktion mit HMTETA. Aufgrund des unstetigen Verlaufes mit TEMED wurde HMTETA weiterhin als Basis für die Optimierung der ATRP verwendet.

Als weitere Option zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Reduktion des Lösungsmittelvolumens im Verhältnis zu den weiteren Komponenten untersucht.

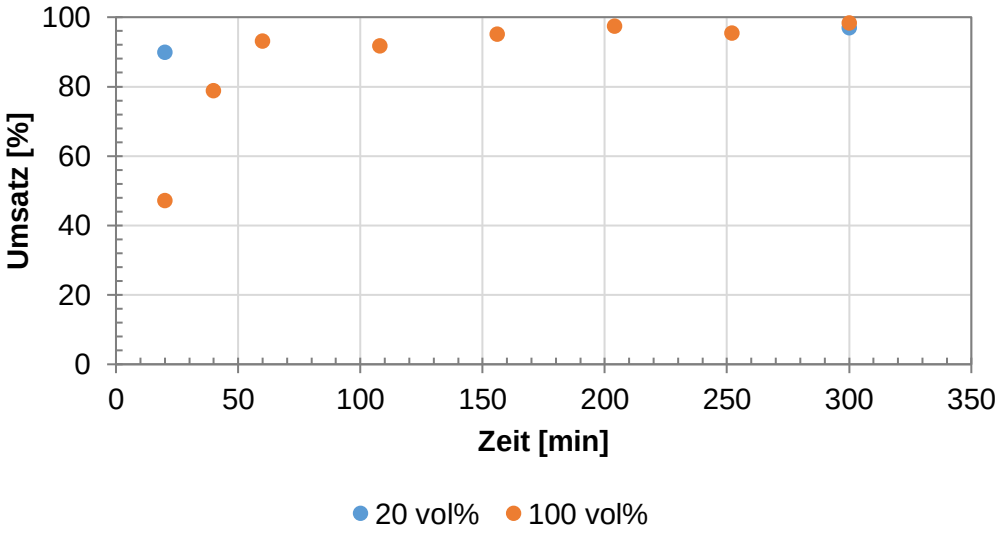



**Abbildung 72 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP in Toluol bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand -**

**80:1:4:0:8. Verglichen wurde die Verringerung des Lösungsmittelanteils auf 1/5 zur Normalreaktion.**

Abbildung 72 zeigt für eine Reaktion mit geringeren Lösungsmittelanteil eine deutlich schnellere Reaktion, da diese nach 20 Minuten einen Umsatz von 90 % erreicht hat. Die Molmasse $M_w$ von 74 kDa und der PDI von 1.7 bestätigen, dass die Verringerung des Lösungsmittelvolumens nicht zu einer Verbesserung der Reaktionsparameter beitrug.

Somit wurden alle möglichen, leicht modifizierbaren Parameter der Reaktion in Toluol getestet. Da dies nicht zu einem geeigneten Ergebnis führte, musste das Lösungsmittel für die ATRP variiert werden. Dazu wurde die Reaktion in Toluol mit den Lösungsmitteln 1,4-Dioxan, Methanol und Trifluoroethanol (TFE) verglichen.

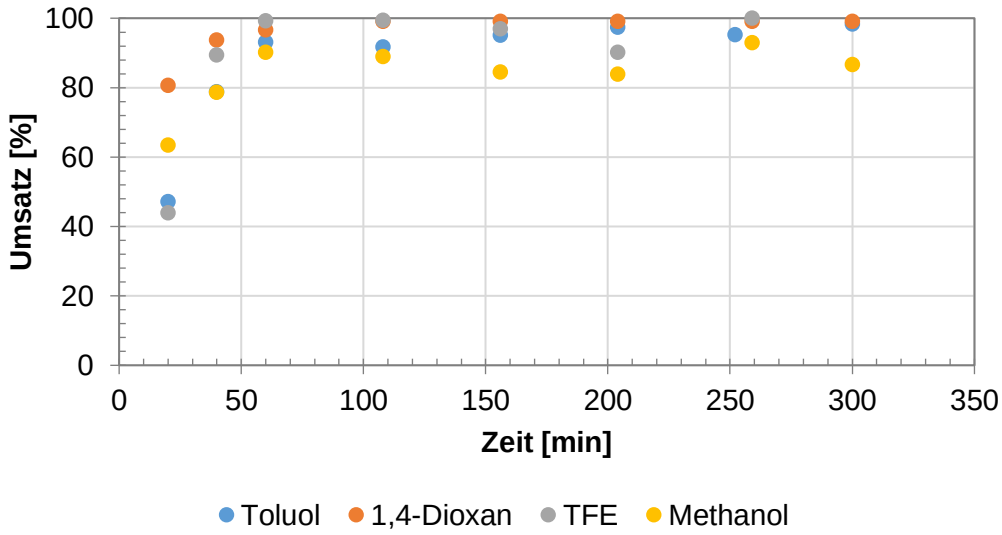



**Abbildung 73 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 80:1:4:0:8. Als Lösungsmittel wurden Toluol, 1,4-Dioxan, Trifluorethanol sowie Methanol verwendet.**

Die Reaktionsverläufe der verschiedenen Lösungsmittel, dargestellt in Abbildung 73, ähnelten sich in ihrem grundsätzlichen Verlauf. Alle Verläufe zeigten einen steilen Verlauf zu Beginn der Reaktion und erreichten nach 60 Minuten mindestens einen Umsatz von 90 %. Besonders schnell war die Reaktion in 1,4-Dioxan, wo bereits nach 20 Minuten ein Umsatz von 80 % erreicht wurde. Auffällig war zudem, dass die Reaktion in TFE nach bereits 60 Minuten einen Umsatz von über 99 % erreicht hatte. In Bezug auf die Molmasse der Polymere ergaben sich es Unterschiede, welche besonders bei Methanol ausgeprägt waren. Die besten polymerspezifischen Daten zeigte die Reaktion in TFE, wo die Molmasse $M_w$ des Polymers einen Wert von 52.5 kDa annahm und einen PDI von 1.61 besaß. Auch die Reaktion in 1,4-Dioxan

stellte eine Verbesserung im Vergleich zur Reaktion in Toluol dar mit einem mittleren Molekulargewicht von 76.6 kDa und einem PDI von 1.9. In Methanol wurden besonders hohe Molmassen erhalten. Die Molmassen sowie die PDI der Polymere nach der Reaktion in den unterschiedlichen Lösungsmitteln ist in Tabelle 12 gezeigt.

**Tabelle 12 Gewichtsmittel $M_w$ sowie PDI nach den verschiedenen Reaktionen nach 5 Stunden Reaktionszeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln.**

| Lösungsmittel | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|
| **Toluol** | 90.0 | 2.29 |
| **1,4-Dioxan** | 76.6 | 1.90 |
| **Methanol** | 318.1 | 2.16 |
| **TFE** | 52.5 | 1.61 |

Die Werte der Reaktion in dem Lösungsmittel TFE waren sowohl von der Molmasse als auch vom PDI den Zielparametern am nächsten, weswegen erneut der Einfluss der Reaktionstemperatur, dargestellt in Abbildung 74, untersucht wurde.

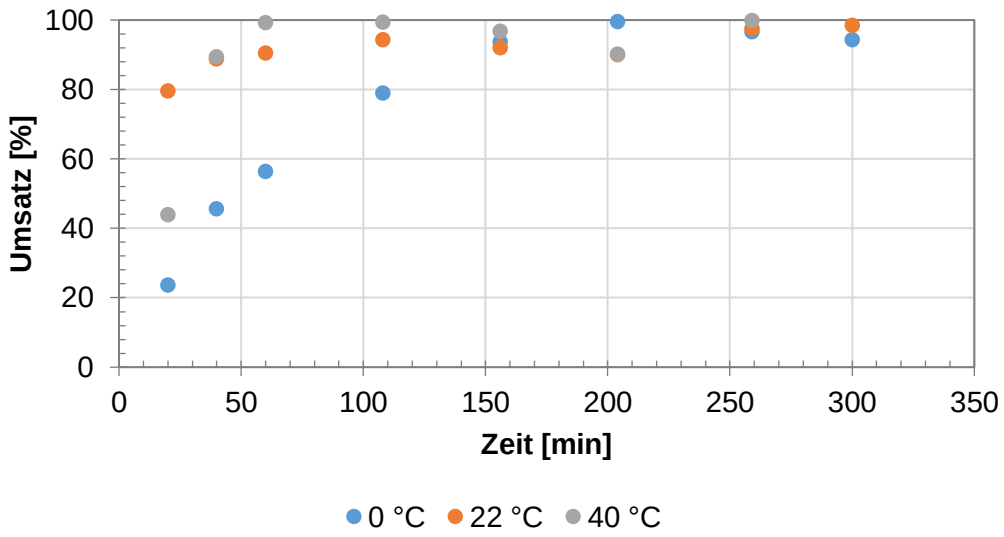



**Abbildung 74 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel TFE bei variierender Reaktionstemperatur im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 80:1:4:0:8. Es wurden 0 °C, 22 °C sowie 40 °C als Reaktionstemperatur untersucht.**

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz im Lösungsmittel TFE ist deutlich erkennbar. Ungewöhnlich ist der deutlich höhere Umsatz nach 20 Minuten für 22 °C, der bei 80 % Umsatz lag. Im Vergleich dazu wurde bei 40 °C lediglich ein Umsatz von etwa 45 % im gleichen Intervall erreicht. Im Laufe der Reaktion gleicht sich diese Diskrepanz jedoch aus. Die Reaktion bei 0 °C liegt im Umsatz unter den beiden höheren Reaktionstemperaturen. Bis zum Erreichen des Umsatzmaximums nach 204 Minuten hat die Reaktion einen steilen, logarithmischen Verlauf. Trotz der

unerwarteten Umsätze bei den beiden höheren Reaktionstemperaturen, verhalten sich die Molmassen sowie die PDI ähnlich wie in der Reaktion in Toluol (siehe Tabelle 11). Niedrigere Temperaturen haben niedrigere Molmassen als auch niedrigere PDI des Produktes zur Folge. Bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C waren Molmasse sowie PDI des Produktes für die Reaktion in TFE deutlich kleiner. Dieser Trend setzte sich auch für die Reaktionstemperaturen 22 °C sowie 0 °C fort. Beide Reaktionstemperaturen resultierten in TFE in einem PDI des Polymers von weit unter 1.5 und erfüllten somit die Bedingung für eine kontrollierte Reaktion. Lediglich die Molmasse war mit einem Wert $M_w$ von 32.0 kDa bzw. 24.4 kDa noch deutlich über dem theoretischen Maximum von 13 kDa. Die Zusammenfassung der Molmassen der PDI in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur sowie ist in Tabelle 13 zu sehen.

**Tabelle 13 Molmassen und PDI der resultierenden Polymere in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in dem Lösungsmittel TFE.**

| Reaktionstemperatur | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|
| **40 °C** | 52.5 | 1.61 |
| **22 °C** | 32.0 | 1.27 |
| **0 °C** | 24.4 | 1.24 |

Die Werte haben sich durch die Reduktion der Reaktionstemperatur noch einmal deutlich verbessert. Der nächste Schritt zur Reduktion der Reaktivität der Polymerisation wäre die Verwendung von $CuBr_2$ als Inhibitor. $CuBr_2$ ist jedoch nicht in TFE löslich. Deswegen wird zunächst das Lösungsmittel Methanol untersucht und die Reaktion bei 0 °C Reaktionstemperatur mit der bei 40 °C verglichen.

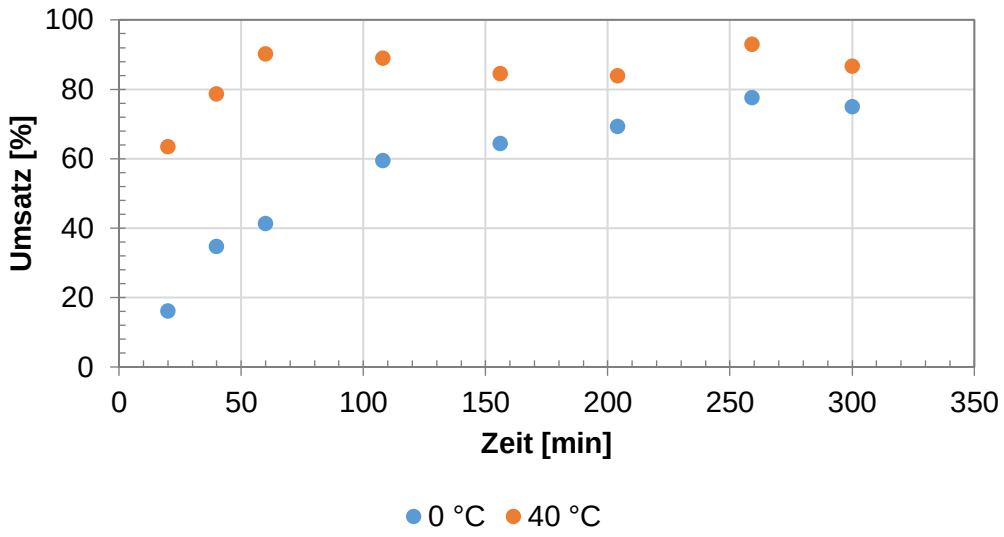



**Abbildung 75 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel Methanol bei variierender Reaktionstemperatur im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 80:1:4:0:8. Es wurden 0 °C sowie 40 °C als Reaktionstemperatur untersucht.**

Der Umsatzverlauf der ATRP für die Reaktionen in Methanol bei 0 °C sowie 40 °C sind in Abbildung 75 dargestellt und waren sehr unterschiedlich. Bei 40 °C erreichte die Reaktion nach 60 Minuten bereits einen Umsatz von 90 %, wohingegen bei 0 °C der Umsatz bei etwa 40 % lag. Generell überstieg der Umsatz bei 0 °C nicht die 80 % und der Verlauf war logarithmisch, was bei 40 °C nicht der Fall war. Auch die Molmasse lag bei 41.6 kDa und einem PDI von 1.36 für die Reaktion bei 0 °C. Somit lag auch das resultierende Polymer dieser Reaktion bei einem PDI unter 1.5. Die jeweiligen Daten sind in Tabelle 14 gegenübergestellt. Die Diskrepanz in der Molmasse sollte im Anschluss durch den anteiligen Austausch von CuBr mit $CuBr_2$ verbessert werden.

**Tabelle 14 Molmassen und PDI der resultierenden Polymere in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Methanol.**

| Reaktionstemperatur | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|
| **40 °C** | 318.1 | 2.16 |
| **0 °C** | 41.6 | 1.36 |

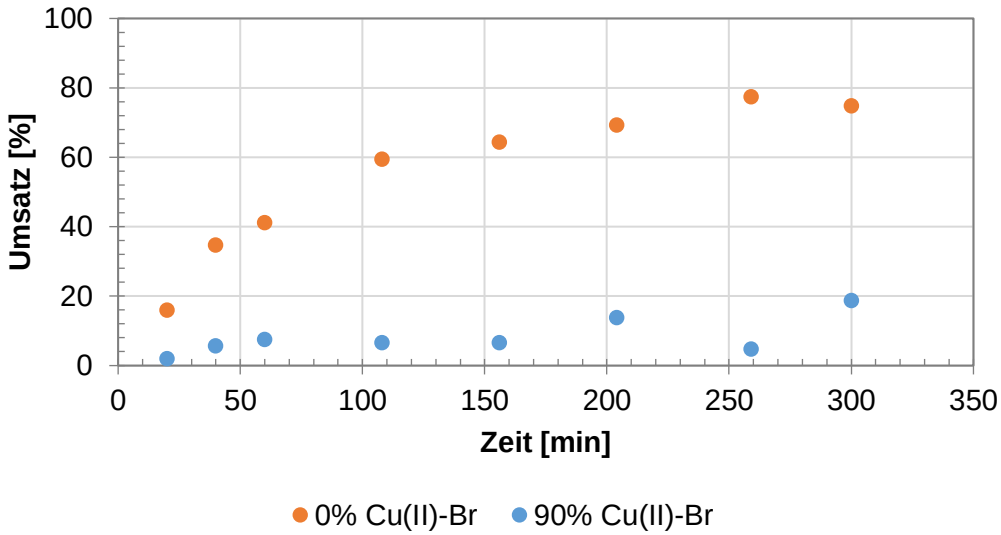



**Abbildung 76 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel Methanol bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 80:1:4:0:8 sowie 80:1:0.4:3.6:8.**

Die Abbildung 76 zeigt den Einfluss des Austausches von CuBr mit $CuBr_2$. Die Reaktion erreichte innerhalb der 5 Stunden lediglich einen Umsatz von 20 % und verlief nicht gleichmäßig. Eine Analyse mittels GPC war in diesem Fall nicht möglich, da kein Produkt beim Ausfällen in *n*-Hexan vorhanden war. Dies deutete auf eine zu langsame Reaktion hin, weswegen im nächsten Schritt die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur erhöht wurde.

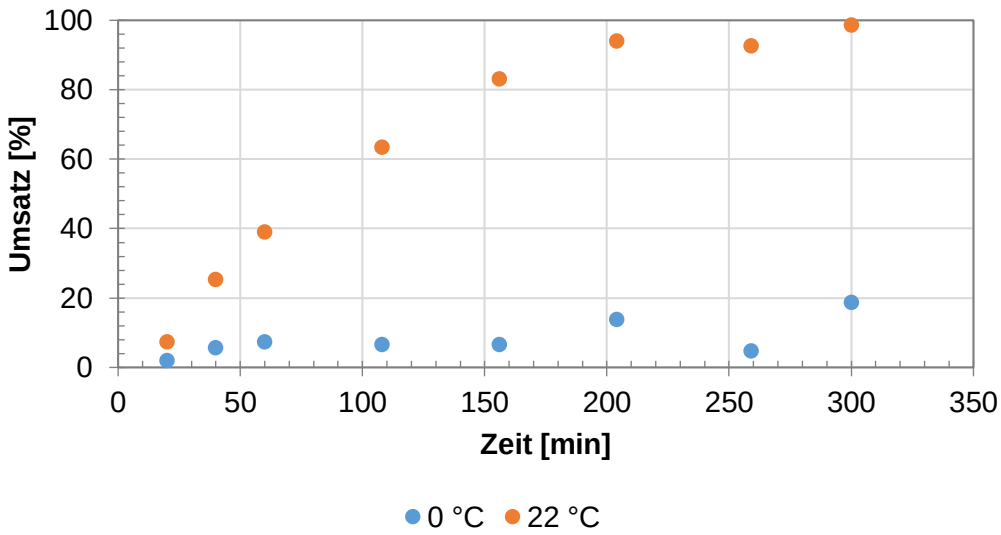



**Abbildung 77 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel Methanol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 80:1:0.4:3.6:8. Die untersuchten Reaktionstemperaturen lagen bei 0 °C sowie 22 °C.**

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur nach Zugabe von Kupfer(II)-Salz, dargestellt in Abbildung 77, zeigte eine deutlich erhöhte Reaktivität des Systems. Der Verlauf ist wieder nahezu linear und erreicht nach etwa 204 Minuten einen Umsatz von über 90 %. Der PDI des resultierenden Polymers der Reaktion ist mit einem Wert von 1.2 bereits sehr niedrig. Allerdings ist die Molmasse $M_w$ mit 58.8 kDa erneut sehr hoch und somit nicht geeignet für das geplante ATRP-System.

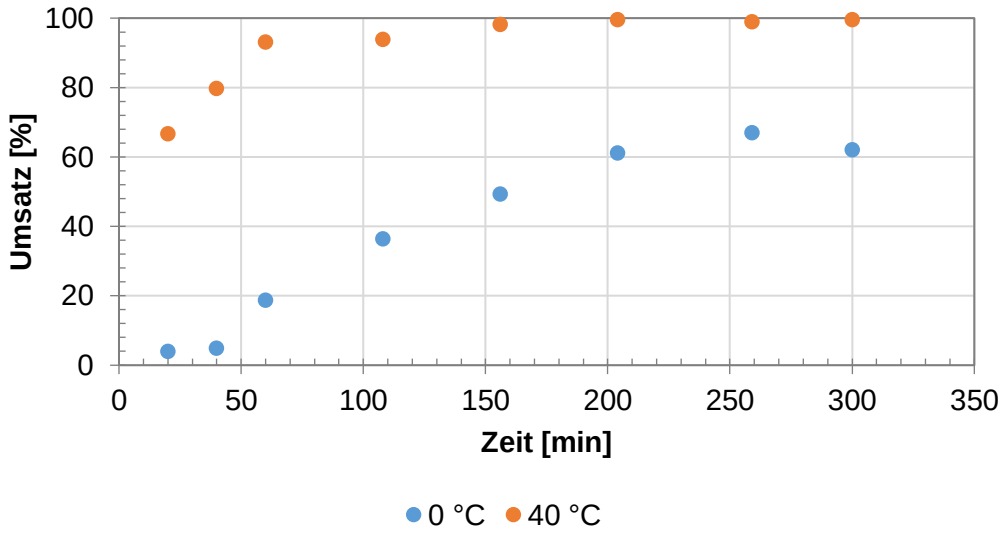



**Abbildung 78 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel 1,4-Dioxan bei verschiedenen Reaktionstemperaturen im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 80:1:0.4:3.6:8. Die untersuchten Reaktionstemperaturen lagen bei 0 °C sowie 40 °C.**

Daraufhin wurde erneut ein Lösungsmittelwechsel realisiert. Tabelle 12 zeigt, dass 1,4-Dioxan eine Verbesserung zur ursprünglichen Reaktion in Toluol darstellte. Zudem ist $CuBr_2$ auch löslich in 1,4-Dioxan. Folglich war der nächste Optimierungsschritt der Reaktion, dargestellt in Abbildung 78, bei 0 °C sowie 40 °C mit $CuBr_2$ im Lösungsmittel 1,4-Dioxan durchgeführt worden. Der Reaktionsverlauf für 40 °C zeigte wenig Veränderung durch die Substitution eines großen Anteils an CuBr mit $CuBr_2$ (vgl. Abbildung 73). Nach 60 Minuten wurde ein Umsatz von über 90 % erreicht. Nach 204 Minuten lag der Umsatz bei über 99 % und die Reaktion war abgeschlossen. Dies hatte zur Folge, dass die Molmasse $M_w$ mit 68.5 kDa und einem PDI von 2.3 nicht dem Erwartungswert entsprachen und den vorherigen Ergebnissen ohne $CuBr_2$ ähnelten. Anders verhielt es sich bei der Reaktion bei 0 °C. Das Umsatzwachstum war annähernd linear und erreichte nach 5 Stunden einen Wert von 62 %. Auch das Molekulargewicht $M_w$ von 9.84 kDa sowie der PDI von 1.22 zeigten, dass die ATRP unter den genannten Bedingungen für kurzkettige Polymere anwendbar waren. Die Ergebnisse der GPC bei den Reaktionstemperaturen 40 °C sowie 0 °C sind in Tabelle 15 gezeigt.

**Tabelle 15 Molmassen und PDI in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in 1,4-Dioxan mit 90 % $CuBr_2$.**

| Reaktionstemperatur | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|
| **40 °C** | 68.5 | 2.3 |
| **0 °C** | 9.84 | 1.22 |

**Tabelle 16 Übersicht der Ergebnisse der Optimierungsschritte.**

| Temp. [ °C] | Lösungsmittel | Vol.-% | $CuBr_2$ [%] | Umsatz [%] | M $^1$H-NMR [kDa] | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | Toluol | 100 | 0 | 98 | 13.0 | 90.0 | 2.3 |
| 22 | Toluol | 100 | 0 | 98 | 13.0 | 81.6 | 2.2 |
| 0 | Toluol | 100 | 0 | 99 | 13.1 | 37.4 | 1.7 |
| 40 | Toluol | 20 | 0 | 97 | 12.9 | 74.0 | 1.7 |
| 40 | TFE | 100 | 0 | 99 | 13.1 | 52.5 | 1.61 |
| 22 | TFE | 100 | 0 | 98 | 13.0 | 32.0 | 1.27 |
| 0 | TFE | 100 | 0 | 94 | 12.5 | 24.4 | 1.24 |
| 40 | Methanol | 100 | 0 | 87 | 11.6 | 318 | 2.16 |
| 0 | Methanol | 100 | 0 | 75 | 10.1 | 41.6 | 1.36 |
| 22 | Methanol | 100 | 90 | 99 | 13.1 | 58.8 | 1.21 |
| 40 | 1,4-Dioxan | 100 | 0 | 99 | 13.1 | 76.6 | 1.9 |
| 40 | 1,4-Dioxan | 100 | 90 | 99 | 13.1 | 68.5 | 2.3 |
| 0 | 1,4-Dioxan | 100 | 90 | 62 | 8.5 | 9.84 | 1.22 |

Die Optimierung, zusammengefasst in Tabelle 16, zeigte, dass die Veränderungen in den Reaktionsbedingungen entweder extreme oder keine Veränderungen mit sich gebracht haben. Grundsätzlich war es immer möglich mit der Temperatur sowohl die Umsatzrate als auch die Molekulargewichte mitsamt den PDI zu verringern. Eine weitere Inhibierung der Reaktivität mit zunehmender Substitution des CuBr mit $CuBr_2$ war unregelmäßig und folgte keinem erkennbaren Trend. Die Reaktion in dem Lösungsmittel 1,4-Dioxan führte letztendlich zu den erwünschten Ergebnissen. Zusätzlich zum linearen Wachstum des Umsatzes war das lineare Wachstum der Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz wichtig. Diesbezüglich wurden bei jedem

Messintervall ab 60 Minuten eine Probe für die GPC entnommen, vermessen und die Molmassen gegen den Umsatz aufgetragen, dargestellt in Abbildung 79.

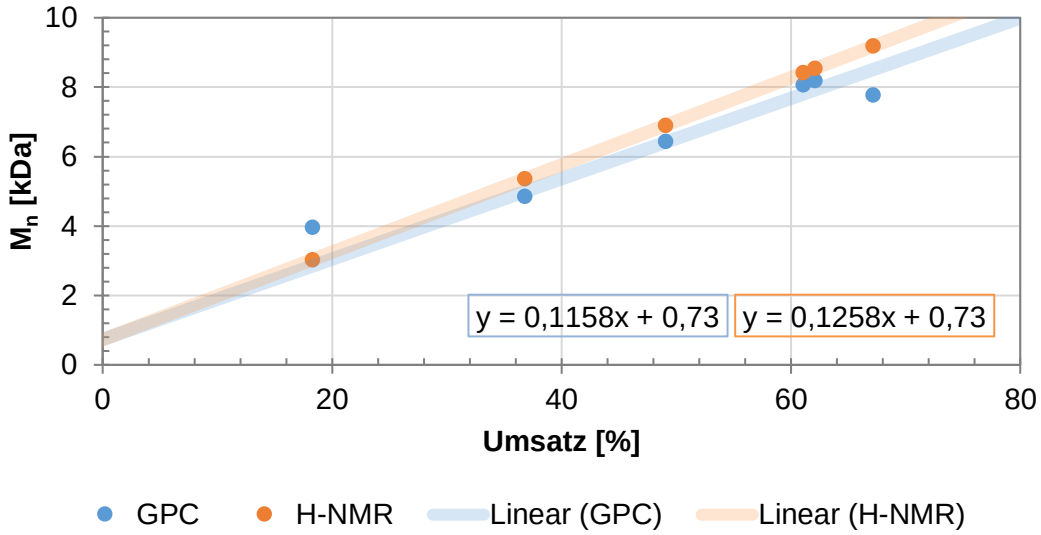



**Abbildung 79 Molmassen gegen Umsatz einer ATRP in 1,4-Dioxan bei 40 °C (DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:HMTETA - 80:1:0.4:3.6:8). Es wurden die mittels GPC bestimmten Molmassen (blau) und $^1$H-NMR (orange) verglichen. Die Umsätze wurden in allen Fällen mittels $^1$H-NMR bestimmt und die Molmassen daraus errechnet. Der Y-Achsenabschnitt entsprach der Molmasse des Initiators.**

Die aufgetragenen Werte der GPC-Analysen zeigen, dass die Molmassen der untersuchten Reaktion mit dem Umsatz größer wurden. Dieses Wachstum zeigte ein näherungsweise lineares Verhalten, welches eine wichtige Voraussetzung für kontrollierte Reaktionen darstellt. Im Vergleich der Ausgleichsgeraden der GPC-Daten mit der Geraden aus den Umsätzen berechneten Molmassen ergab sich eine geringfügige Diskrepanz in der Steigung.

### Optimierung der Homopolymerisation von PDMAEMA bei einem M:I-Verhältnis von 571:1

Diese Reaktionsbedingungen sollten nun bei einem weiteren Komponentenverhältnis von 571:1:0.4:3.6:8 (DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:HMTETA) verifiziert und gegebenenfalls optimiert werden. Dabei sollte bei einem Umsatz von 60 % eine Molmasse von etwa 50 kDa erreicht werden.

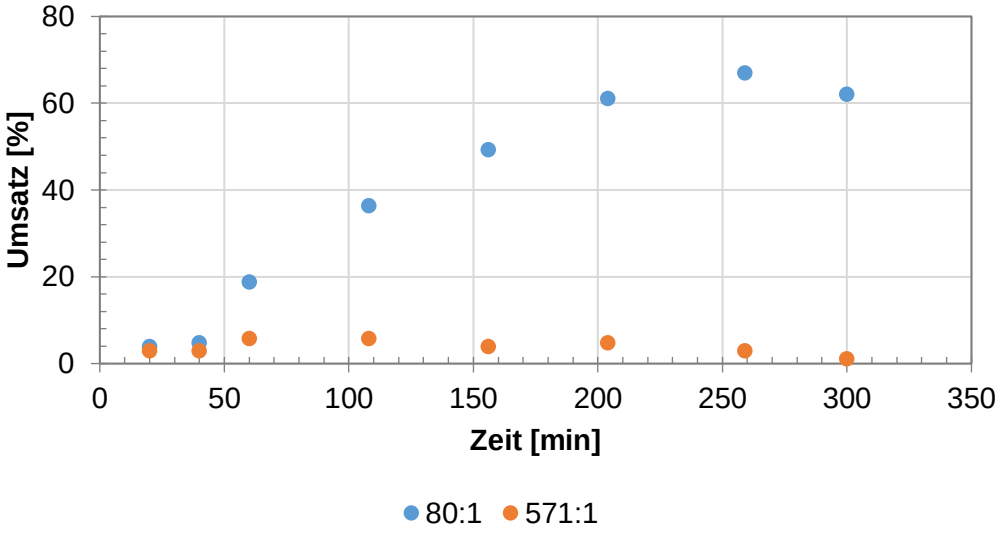



**Abbildung 80 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel 1,4-Dioxan bei 0 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - 80:1:0.4:3.6:8 in blau sowie 571:1:0.4:3.6:8 in orange.**

Der Vergleich der Reaktionen mit den unterschiedlichen Monomer zu Initiator-Verhältnissen ist in Abbildung 80 dargestellt. Eine Reaktion fand bei deutlicher Erhöhung der Monomerkonzentration schlecht nachweisbar innerhalb der fünf Stunden Reaktionszeit statt. Die gemessenen Umsätze blieben stets unter 10 %. Das Ausfällen in *n*-Hexan war ebenfalls nicht erfolgreich, sodass keine weitere Analyse des Polymers mehr durchgeführt werden konnte. Um die Reaktivität des Systems wiederherzustellen, wurde der Anteil an $CuBr_2$ verringert, sodass deutlich mehr aktive Spezies in der Reaktionslösung vorhanden ist.

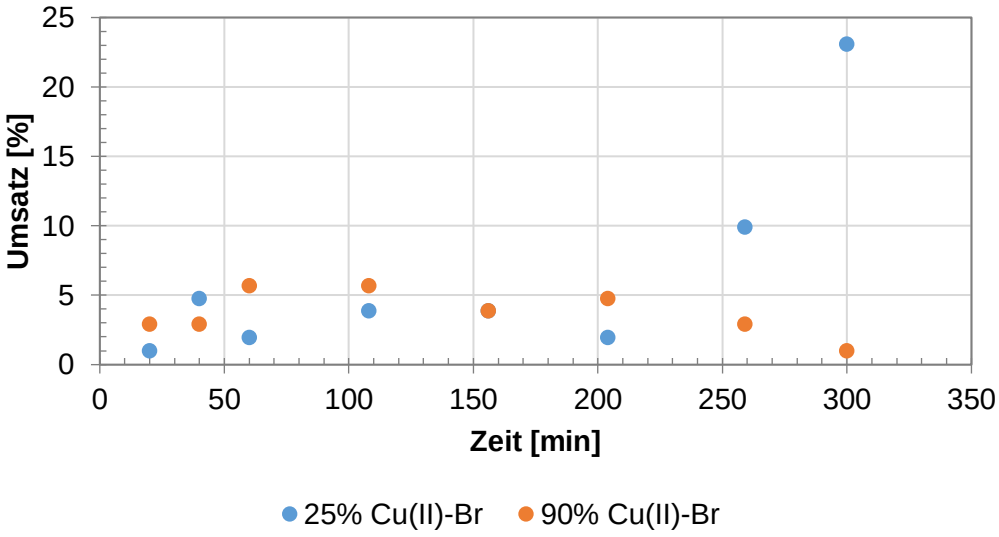



**Abbildung 81 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel 1,4-Dioxan bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - 571:1:3:1:8 in blau sowie 571:1:0.4:3.6:8 in orange.**

Die Auswirkungen der Verringerung des Inhibitoranteils auf den Reaktionsverlauf, graphisch aufgetragen in Abbildung 81, hatte einen leicht positiven Effekt auf den Umsatz der Reaktion. Nach fünf Stunden konnte ein Umsatz von 23 % verzeichnet werden. Der Reaktionsverlauf ist nicht linear und stark verzögert. Bis zur 204 Minuten-Marke konnte der Umsatz einen Wert von 5 % nicht überschreiten. Da jedoch weder der Endumsatz noch der Verlauf dem Erwartungswert entsprachen, wurde die Reaktionstemperatur angepasst. Deshalb wurde im Anschluss die Reaktionstemperatur von 0 °C auf Raumtemperatur erhöht.

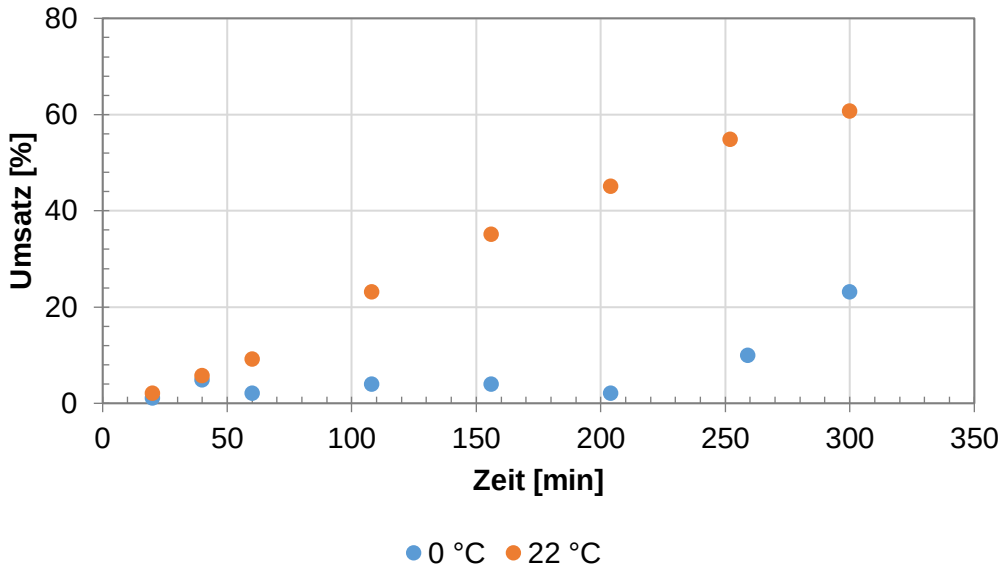



**Abbildung 82 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel 1,4-Dioxan bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C (blau) sowie 22 °C (orange) im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 571:1:3:1:8.**

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur ist im Vergleich zur Reaktion bei 0 °C graphisch in Abbildung 82 dargestellt. Der Umsatz erreichte nach 300 Minuten einen Wert von etwa 60 %, was in etwa dem Umsatz bei dem Monomer:Initiator Verhältnis von 80:1 entsprach. Das Umsatzwachstum ist ebenfalls linear. Die Ergebnisse der GPC für die Reaktion sind in Tabelle 17 zusammengefasst. In einem idealen System sollte die Molmasse des Polymers bei einem Umsatz von 60 % 53.6 kDa betragen. In diesem Fall lag $M_n$ bei 64.8 kDa mit einem PDI von 1.14. Der Wert lag nahe dem Wert, der anhand des Umsatzes bestimmt wurde, lag jedoch noch mit einer Differenz von etwa 20 % über diesen. Die Polydispersität war ebenfalls gering, sodass diese Reaktionsbedingungen für Polymere mit höheren Molmassen verwendet werden konnten.

**Tabelle 17 Molmassen und PDI bei 22 °C in 1,4-Dioxan mit einem Verhältnis von DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:HMTETA - 571:1:3:1:8.**

| Reaktionstemperatur | $M_n$ [kDa] | $M_w$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|---|
| **22 °C** | 64.8 | 73.9 | 1.14 |

Zum Vergleich der beiden Reaktionen wurde mit den zuletzt bestimmten Parametern die Reaktion mit einem Monomer:Initiator Verhältnis von 80:1 sowie mit 25% $CuBr_2$ bei Raumtemperatur durchgeführt.

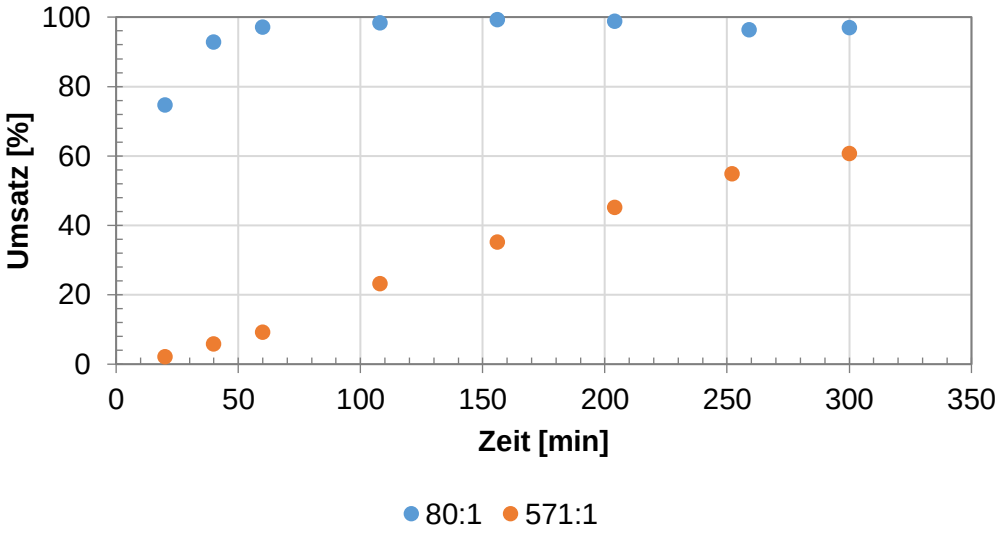



**Abbildung 83 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - 80:1:3:1:8 in blau sowie 571:1:3:1:8 in orange.**

Der in Abbildung 83 dargestellte Unterschied zwischen den verschiedenen Monomer:Initiator Verhältnissen war eindeutig. Die Reaktivität war für die Reaktion mit einem M:I-Verhältnis von 80:1 deutlich höher. Zudem konnte bereits nach 40 Minuten ein Umsatz von über 90 % nachgewiesen werden und somit war die Reaktion deutlich zu schnell. Dies zeigte, dass eine Veränderung um das 7-fache eine Änderung der Reaktionsbedingung mit sich ziehen muss.

Im Folgenden wurde für lineare Polymere getestet, wie groß die Unterschiede bei einer Veränderung des Monomer:Initiator Verhältnisses sein können, sodass die Reaktionsparameter nicht weiter verändert werden müssen. Dies wurde mit einem Verhältnis von DMAEMA:EBr*i*B:CuBr:CuBr$_2$:HMTETA - x:1:0.75:0.25:2 getestet, wobei x variiert wird. Von Interesse war die Größe des Bereichs der linearen Umsatzentwicklung in Abhängigkeit von der gewünschten Molmasse.

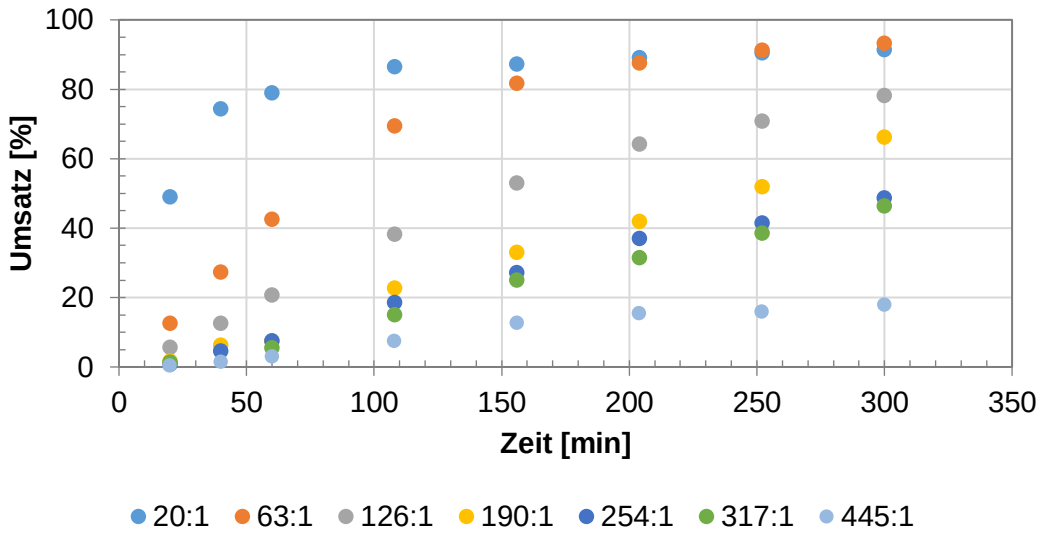



**Abbildung 84 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur im Verhältnis DMAEMA:4f-Br*i*B:CuBr:CuBr$_2$:Ligand - x:1:0.75:0.25:2 unter Verwendung des Initiators EBr*i*B.**

In Abbildung 84 sind die Umsatzgraphen der Reaktionen mit unterschiedlichen Monomer:Initiator Verhältnissen dargestellt. Der Graph zeigt, dass bei einem Verhältnis von 190:1 mit dem linearen Initiator EBr*i*B ein ähnliches lineares Umsatzwachstum wie bei der Reaktion mit 4f-Br*i*B und einem Verhältnis von 571:1 erhalten wurde. Der Endumsatz betrug 66 %. Weitere Reaktionen zeigten ebenfalls ein lineares Wachstum im untersuchten Messzeitraum. Die Monomer:Initiator Verhältnisse 126:1, 254:1 sowie 317:1 zeigten alle dieses Wachstum und waren von ihrem Endumsatz mit 78, 49 sowie 46 % Umsatz nicht weit von den 66 % der Reaktion mit 190:1 entfernt. Beim Erhöhen des Monomer-Anteils in der Reaktion auf beispielsweise 445:1 wurde die Reaktion sehr langsam und erreichte nach fünf Stunden nicht mehr einen Umsatz von 20 %. Wurde der Monomer-Anteil weiter verringert, kam es nur noch für verkürzte Bereiche zu einem linearen Wachstum. So zeigte die Reaktion mit 63:1 bis zu 156 Minuten ein lineares Wachstum. Der Umsatz betrug zu diesem Zeitpunkt 82 %. Anschließend fiel das Wachstum rapide ab. Grundsätzlich folgte dieser Graph, aber auch der Verlauf der Reaktion mit einem M:I-Verhältnis von 126:1 einer eher logarithmischen als linearen Tendenz. Die Reaktion mit 20:1 zeigte bereits nach 20 Minuten einen Umsatz von 79 %.

**Tabelle 18 Molmassen sowie PDI nach Reaktionen mit unterschiedlichen Monomer:Initiator Verhältnissen in 1,4-Dioxan bei 22 °C (DMAEMA:EBr*i*B:CuBr:$CuBr_2$:HMTETA - x:1:0.75:0.25:2). $M_{theo}$ wurde aus dem Umsatz der Reaktion errechnet.**

| Monomer:Initiator Verhältnis | Umsatz [%] | $M_{theo}$ [kDa] | $M_n$ [kDa] | PDI [kDa] |
|---|---|---|---|---|
| 20:1 | 91.3 | 3.07 | 3.44 | 1.69 |
| 63:1 | 93.2 | 9.42 | 7.92 | 1.59 |
| 126:1 | 78.0 | 15.7 | 11.4 | 1.54 |
| 190:1 | 66.1 | 19.9 | 22.2 | 1.11 |
| 254:1 | 48.6 | 19.6 | 27.1 | 1.27 |
| 317:1 | 46.2 | 24.4 | 34.7 | 1.32 |

Die dazugehörigen GPC-Daten sind in Tabelle 18 dargestellt. Polymere bis zu einem M:I Verhältnis von 126:1 hatten eine deutlich erhöhte Polydispersität mit den entsprechenden Indizes über 1.5. Dabei zeigte sich, dass kleinere Verhältnisse für einen höheren PDI sorgten. Die Molmassen waren jedoch in einem ähnlichen Bereich wie es anhand des Umsatzes berechnet werden konnte. Der niedrigste PDI konnte mit einem Verhältnis von 190:1 und einem Wert von 1.11 erreicht werden. Auch das Molekulargewicht entsprach in etwa der theoretischen Berechnung. Bei weiterer Erhöhung der Verhältnisse stiegen die PDI auf 1.32 bei einem Verhältnis von 317:1 erneut. Theoretische sowie experimentell bestimmte Molmassen unterscheiden sich ebenfalls wieder deutlicher mit der größten Differenz bei 317:1.

### Optimierung der Copolymerisation von DMAEMA mit HEMA sowie GMA

Im Folgenden wird die Copolymerisation von Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat)-*co*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PDMAEMA-*co*-PHEMA) sowie von Poly(dimethylaminoethylmethacrylat)-*co*-poly(glycidylmethacrylat) (PDMAEMA-*co*-PGMA) beschrieben. Dabei wurde ein Verhältnis der Monomere von 75:25 verwendet und mit einem M:I Verhältnis von 190:1, sodass die Zusammensetzungen wie folgt aussah:

(DMAEMA:HEMA:EBr*i*B:CuBr:$CuBr_2$:HMTETA - 142.5:47.5:1:0.75:0.25:2)

(DMAEMA:GMA:EBr*i*B:CuBr:$CuBr_2$:HMTETA - 142.5:47.5:1:0.75:0.25:2)

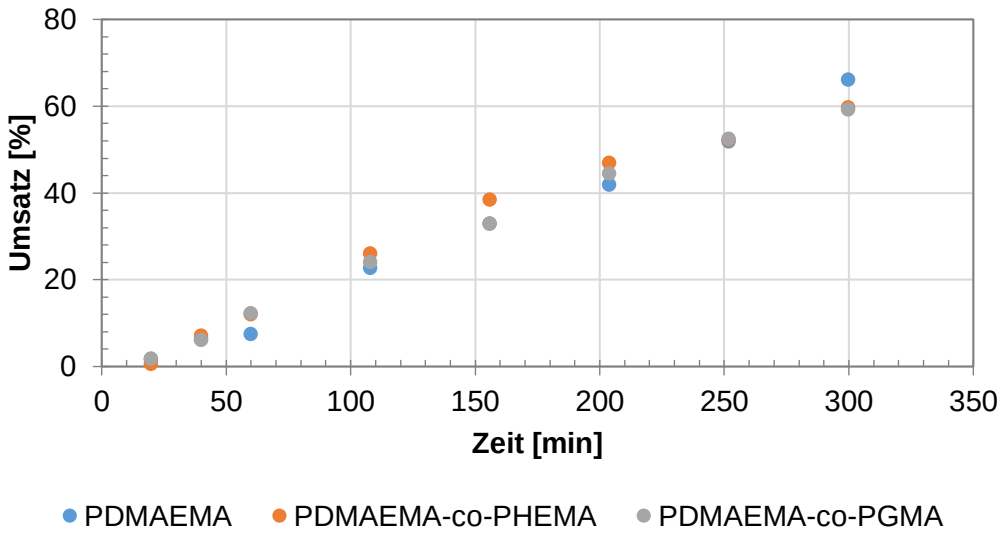



**Abbildung 85 Vergleich des zeitabhängigen Umsatzes von ATRP im Lösungsmittel 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur im Verhältnis DMAEMA:HEMA:GMA:4f-Br*i*B:CuBr:$CuBr_2$:Ligand - 190:0:0:1:0.75:0.25:2 in blau, 142.5:47.5:0:1:0.75:0.25:2 in orange sowie 142.5:0:47.5:1:0.75:0.25:2 in grau.**

Ein Vergleich zwischen drei ATRP für das Homopolymer PDAMEMA sowie das Copolymer $PDMAEMA_{75}$-*co*-$PHEMA_{25}$ als auch das Copolymer $PDMAEMA_{75}$-*co*-$PGMA_{25}$ ist in Abbildung 85 dargestellt. Die Copolymerisation in beiden Fällen zeigte ebenso wie die Homopolymerisation ein lineares Wachstum. Auch die Wachstumsraten waren vergleichbar. Der Endumsatz betrug nach fünf Stunden Reaktion für die Copolymerisation mit HEMA 60 % und mit GMA 59 % und lag somit etwa 6 % bzw. 7 % unter dem Umsatz der Homopolymerisaiton. Die aus der GPC bestimmten Molekulargewichte lagen bei den Polymeren PDMAEMA sowie $PDMAEMA_{75}$-co-$PHEMA_{25}$ bei knapp über 22 kDa. Es war ein großer Unterschied zwischen den PDI zu erkennen. Dieser lag für die Copolymerisation bei 1.63. Die vergleichenden Daten sind in Tabelle 19 dargestellt. Das Molekulargewicht für die Copolymerisation mit GMA konnte nicht untersucht werden, da das Polymer beim Aufreinigungsprozess gelierte und somit unlöslich wurde. Das Problem sowie die unternommenen Veränderungen sind in Kapitel 6.1.1.2 beschrieben.

**Tabelle 19 Molmassen sowie PDI und Umsatz von Reaktionen mit unterschiedlichen DMAEMA:HEMA Verhältnissen in 1,4-Dioxan bei 22 °C (DMAEMA:HEMA:EBr*i*B:CuBr:$CuBr_2$:HMTETA - 190:0:1:0.75:0.25:2 sowie 142.5:47.5:1:0.75:0.25:2). $M_{theo}$ wurde aus dem Umsatz der Reaktion errechnet.**

| DMAEMA:HEMA Verhältnis | Umsatz [%] | $M_{theo}$ [kDa] | $M_n$ [kDa] | PDI [kDa] |
|---|---|---|---|---|
| 100:0 | 66.1 | 19.9 | 22.2 | 1.11 |
| 75:25 | 59.7 | 17.2 | 22.5 | 1.63 |

Die Umsatzverläufe der einzelnen Komponenten sind in Abbildung 86 dargestellt. Der Umsatz beider Komponenten verlief sehr nah am Gesamtumsatz. Einzige Ausnahme waren die Messpunkte nach 40 Minuten, wobei es sich hier vermutlich um ein Artefakt handelt. Die Endumsätze der einzelnen Monomere betrug nach fünf Stunden Reaktionszeit für HEMA 64.2 % und für DMAEMA 58.2 %. Daraus resultierte ein DMAEMA:HEMA-Verhältnis von 73:27.

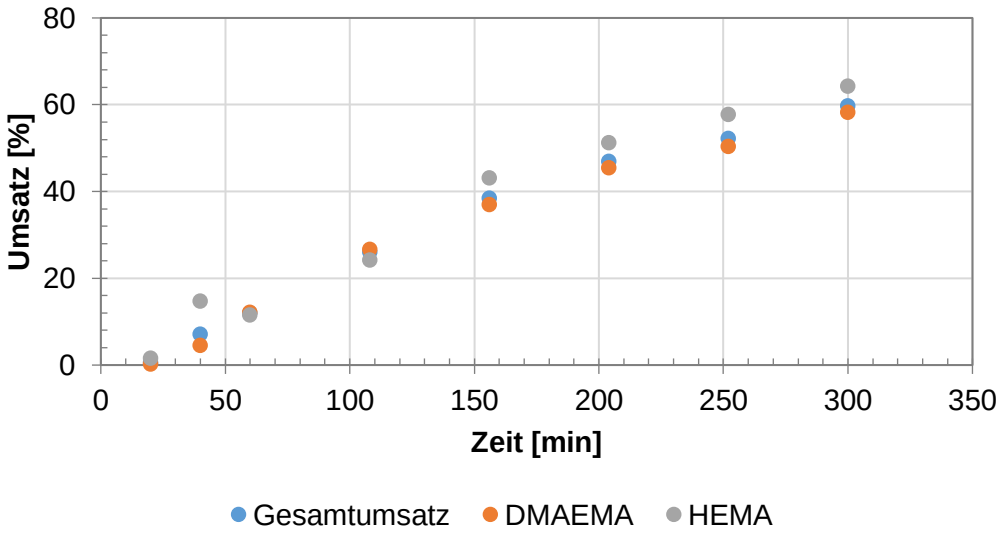



**Abbildung 86 Zeitabhängiger Umsatz der einzelnen Komponenten einer ATRP in 1,4-Dioxan bei 22 °C (DMAEMA:HEMA:EBr*i*B:CuBr:$CuBr_2$:HMTETA - 142.5:47.5:1:0.75:0.25:2). Der Gesamtumsatz ist in blau, der DMAEMA-Umsatz in orange und der HEMA-Umsatz in grau dargestellt.**

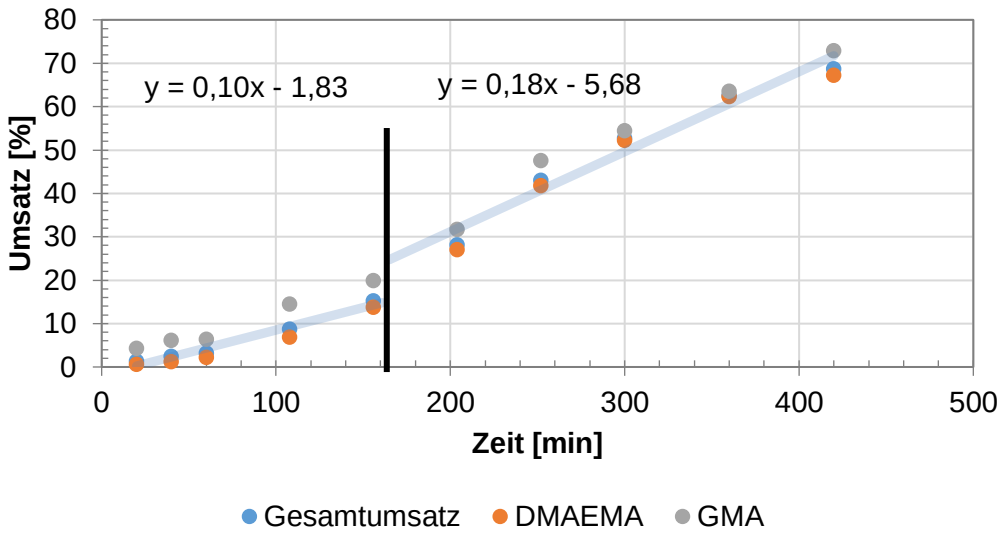



**Abbildung 87 Zeitabhängiger Umsatz der einzelnen Komponenten einer ATRP in 1,4-Dioxan bei 0 °C vor dem schwarzen Strich sowie bei 22 °C nach dem Strich (DMAEMA:GMA:EBr*i*B:CuBr:CuBr$_2$:HMTETA - 142.5:47.5:1:0.75:0.25:2). Der Gesamtumsatz ist in blau, der DMAEMA-Umsatz in orange und der GMA-Umsatz in grau dargestellt.**

Der aufgeteilte Umsatz der Komponenten DMAEMA und GMA ist in Abbildung 87 dargestellt. Zusätzlich zu der Unterscheidung in die einzelnen Umsätze für DMAEMA sowie GMA wurde der Einfluss der Reaktion auf die Reaktionstemperatur innerhalb einer Reaktion untersucht. Der Umsatz des GMA war ähnlich wie beim HEMA etwas höher als für das DMAEMA selbst. Besonders in der Anfangsphase mit den niedrigeren Temperaturen bei 0 °C war der Umsatz von GMA deutlich höher. Bei höherer Temperatur sowie höheren Umsätzen glichen sich die Anteile wieder an, sodass die anfängliche Differenz beibehalten bzw. teilweise negiert wurde. Die Endumsätze für DMAEMA sowie GMA betrugen nach sieben Stunden Reaktionszeit 72.8 % bzw. 68.6 %. Daraus resultierte ein DMAEMA:GMA-Verhältnis von 74:26. Die unterschiedlichen Temperaturbereiche wiesen auch deutlich unterschiedliche Steigungen für den Polymerumsatz auf. Der durchschnittliche Umsatz pro Minute für den Bereich bei 0 °C lag bei etwa 0.11 %, wohingegen bei Raumtemperatur ein Wert von 0.18 % vorlag.

## 6.1.2 Funktionalisierung des PDMAEMA

### 6.1.2.1 Sulfobetainisierung

Für die Sulfobetainisierung (SB), ob vollständig oder partiell, wurde PDMAEMA als Basispolymer verwendet um das Polymer Poly(sulfobetainmethacrylat) PSMBA zu erhalten. Die vollständige Sulfobetainisierung kam nur bei Copolymeren zum Tragen, da eine weitere Integration funktioneller Gruppen nicht notwendig war. Die partielle Sulfobetainisierung wurde ausschließlich beim Homopolymer PDMAEMA angewandt. Die Strukturformeln der PSBMA-*co*-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton (1,3-PS) sowie 1,4-Butansulton (1,4-BS) wird in Abbildung 34 gezeigt, die entsprechende Zuordnung im $^{1}$H-NMR-Spektrum in Abbildung 88. Für beide Reaktionen verschoben sich die Peaks der Ethylengruppe (c) und (d) in den höheren ppm-Bereich aufgrund der Quaternierung des Amins. Die Methylengruppen (h) der Propylengruppe des 1,3-PS sowie die Methylengruppe (i) der Butylengruppe des 1,4-BS waren beide ebenfalls bei etwa 3 ppm nachzuweisen, da deren chemische Umgebung sehr ähnlich war. Die jeweils dazwischenliegenden Gruppen waren im Bereich von 2 – 2.5 ppm zu finden.[111]

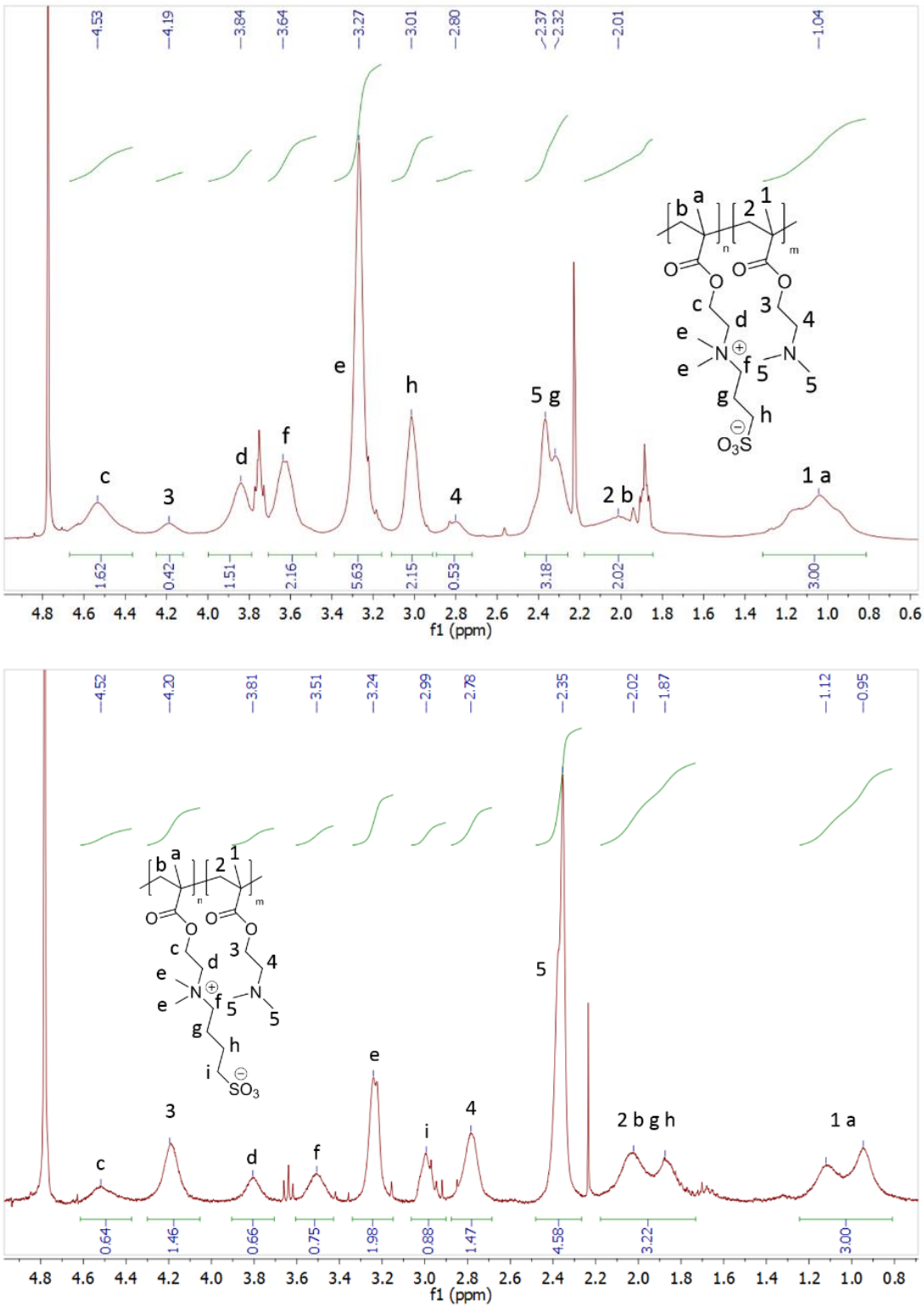



**Abbildung 88 Zuordnung der Signale des $^{1}$H-NMR-Spektrums zu der Strukturformel PSBMA-*co*-PDAMEMA mit 1,3-Propansulton (oben) sowie 1,4-Butansulton (unten) in $D_2O$.**

Die Sulfobetainisierungsreaktionen wurden sowohl in THF als auch in Wasser durchgeführt. Dabei wurden Reaktionen mit 1,3-PS sowie 1,4-BS getestet. Die Reaktion von 1,3-PS mit PDMAEMA konnte sowohl in THF als auch in Wasser quantitativ durchgeführt werden. Auch die partielle SB von PDMAEMA mit 1,3-PS ließ

sich erfolgreich steuern, was bedeutet, dass man den Teil der SB durch Anpassung des molaren Verhältnisses zwischen DMAEMA-Einheiten und dem 1,3-PS wie gewünscht beeinflussen konnte. Die Reaktion von 1,4-BS hingegen war in THF bei 68 °C nicht quantitativ möglich. Es wurde lediglich ein Umsatz von 32 % erreicht, dargestellt in der Abbildung 88. Die Änderung des Lösungsmittels auf Wasser ermöglichte bei der SB-Reaktion von 1,4-BS mit PDMAEMA und einer Temperaturerniedrigung auf 60 °C eine vollständige SB. Die partielle Sulfobetainisierung ließ sich jedoch nicht so genau steuern wie die partielle SB mit 1,3-PS und war in einem Zeitrahmen von 24 Stunden inkonstistent. Es wurden für die partielle SB Werte im Bereich von 25 % bis 35 % bei einem Zielwert von 40 % erreicht.

Im Folgenden wurde die Sulfobetainisierung auf den zeitabhängigen Umsatz der DMAEMA-Einheiten mittels der $^{1}$H-NMR-Spektroskopie genauer untersucht. Dazu wurde eine Probe für 24 Stunden bei Raumtemperatur in $D_2O$ untersucht und nach jeweils 150 Sekunden ein Messwert genommen. Dazu wurde die Reaktion in einem NMR-Röhrchen angesetzt, gestartet und für die gesamte Laufzeit im Gerät belassen. Aufgrund der daraus resultierenden großen Datenmenge wurde für alle Messpunkte innerhalb einer Messung die Signale im gleichen Bereich untersucht. Im Fall der vollständigen Sulfobetainisierung mit 1,3-PS war es nicht möglich, die Veränderung des DMAEMA-Peaks zu beobachten, da es zu einer unvorhergesehenen Verschiebung des verwendeten Peaks kam. Der entsprechende Graph ist in Abbildung 89 dargestellt. Stattdessen wurde die Menge an 1,3-PS und dessen Reduktion verfolgt, um auf einem indirekten Weg die Umsetzung verfolgen zu können, gezeigt in Abbildung 90.

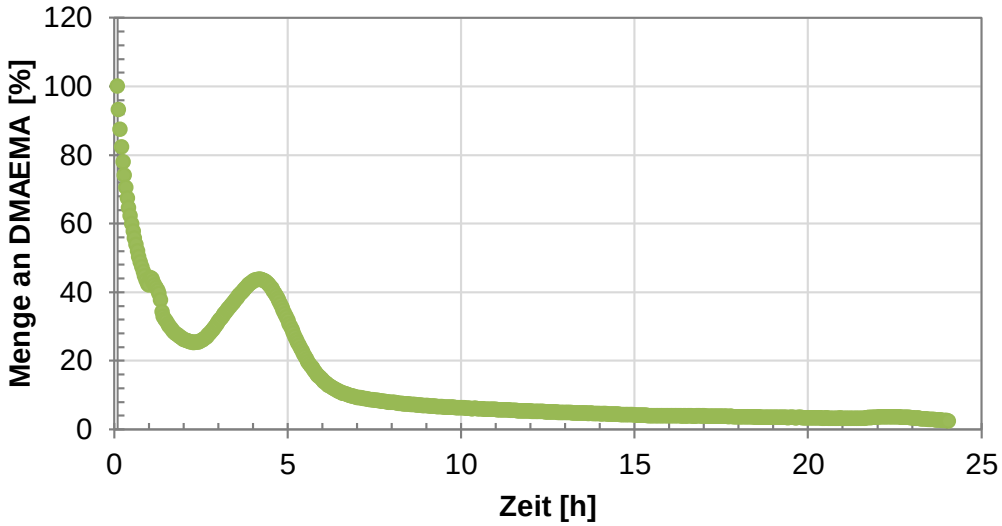



**Abbildung 89 Gemessener zeitabhängiger Verlauf der vollständigen Sulfobetainisierung von PDMAEMA mit 1,3-PS in $D_2O$ bei Raumtemperatur bei Darstellung der prozentualen Anteile der verfügbaren DMAEMA-Einheiten mittels $^1$H-NMR-Spektroskopie. Bei der Erhöhung der Menge der DMAEMA-Einheiten im Zeitraum von 2 – 6 Stunden handelte es sich um ein Artefakt.**

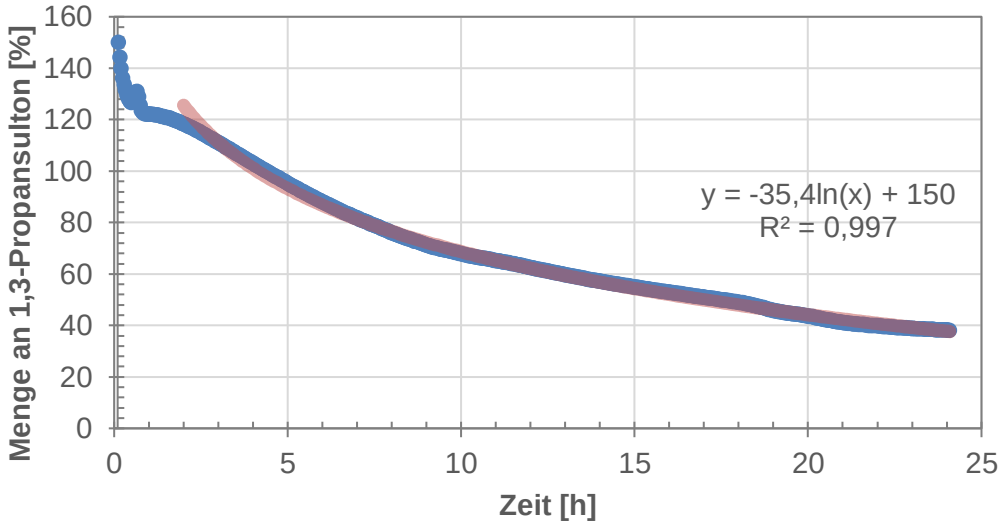



**Abbildung 90 Zeitabhängiger Verlauf der vollständigen Sulfobetainisierung von PDMAEMA mit 1,3-PS in $D_2O$ bei Raumtemperatur bei Darstellung der prozentualen Anteile des verfügbaren 1,3-PS. Die Ausgangsmenge an 1,3-PS lag in einem 1.5fachen Überschuss im Vergleich zu den verfügbaren DMAEMA-Einheiten im PDMAEMA vor. In Blau sind die Messwerte dargestellt, in Rot die logarithmische Regression.**

Die Sulfobetainisierung mit überschüssigem 1,3-PS in Wasser verlief in Abhängigkeit von der Zeit leicht logarithmisch sinkend. In einem Zeitraum von 24 Stunden verbrauchte die Reaktion 112 % 1,3-PS. Die nachträgliche Analyse des Polymers mittels $^1$H-NMR-Spektrum zeigte die vollständige Umsetzung der Seitenketten, somit war die SB vollständig. Für die Reaktion ließ sich eine Geschwindigkeitskonstante

von 5.15 % pro Stunde ermitteln. Dabei folgte die in Rot eingetragene Regression einer Reaktion der ersten Ordnung.

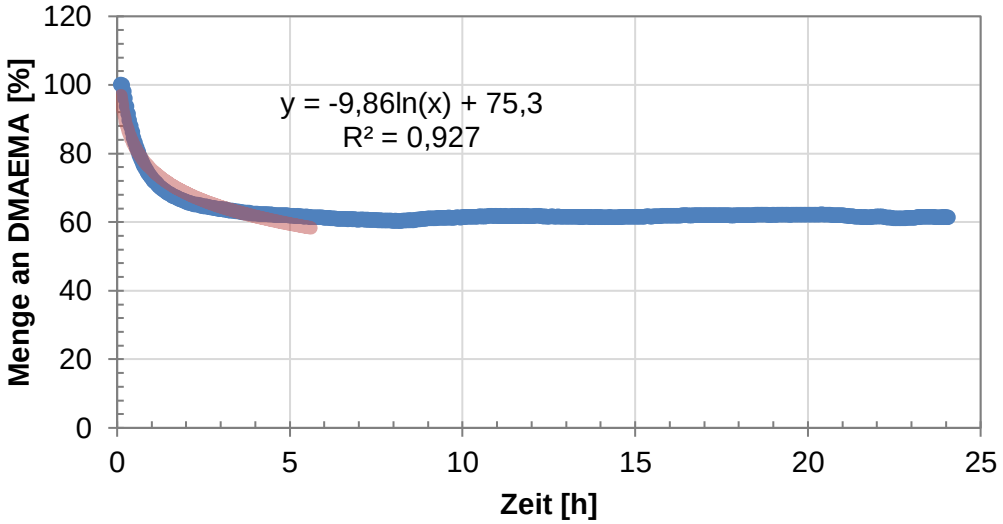



**Abbildung 91 Zeitabhängiger Verlauf der partiellen Sulfobetainisierung mit 40 mol% 1,3-PS in $D_2O$ bei Raumtemperatur bei Darstellung der prozentualen Anteile der verfügbaren DMAEMA-Einheiten. In Blau sind die Messwerte dargestellt, in Rot die logarithmische Regression.**

Die partielle Sulfobetainisierung in Wasser, dargestellt in Abbildung 91, war deutlich schneller abgeschlossen als die vollständige. Nach etwa sechs Stunden wurde bereits der Endwert von 40 % zwitterionischen Einheiten erreicht. Die Umsetzung der DMAEMA-Einheiten verlief in Abhängigkeit von der Reaktionszeit erneut näherungsweise logarithmisch. Das Ende der Reaktion war an der gleichbleibenden Menge an verfügbaren DMAEMA-Einheiten im PDMAEMA zu erkennen.

Bei der Untersuchung der Reaktionsordnung zeigte die einfach logarithmische Auftragung kein lineares Verhalten. Die doppellogarithmische Auftragung hingegen, gezeigt in Abbildung 92, zeigte näherungsweise eine lineare Auftragung. Dies zeigte, dass es sich bei dieser Reaktion um eine Reaktion zweiter Ordnung handelte.

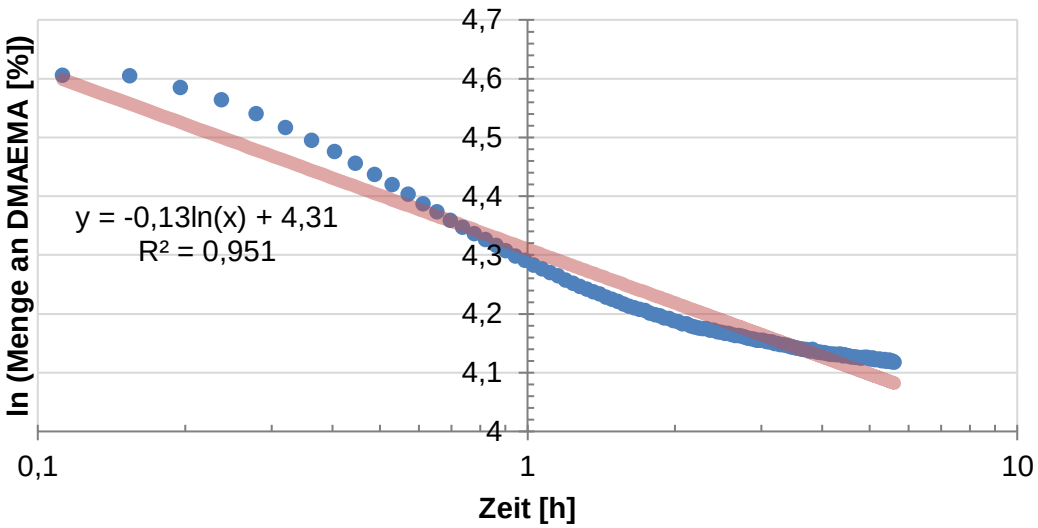



**Abbildung 92 Doppellogarithmische Auftragung des zeitabhängigen Verlaufs der partiellen Sulfobetainisierung mit 40 % 1,3-PS in $D_2O$ bei Raumtemperatur bei Darstellung der prozentualen Anteile der verfügbaren DMAEMA-Einheiten. In Blau sind die Messwerte dargestellt, in Rot die logarithmische Regression.**

Im Kontrast zu den Reaktionen mit 1,3-PS standen die Reaktionen mit 1,4-BS. Die Betrachtung der vollständigen Sulfobetainisierung mit 1,4-BS, dargestellt in Abbildung 93, zeigte, dass die Reaktion nach 22 Stunden nicht abgeschlossen war. Der Reaktionsverlauf war nahezu linear. Die Geschwindigkeitskonstante von 1.79 % pro Stunde lag deutlich unter dem Wert der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von DMAEMA mit 1,3-PS und resultierte deshalb auch nur in einem Umsatz von 37 % nach 22 Stunden. Die lineare Regression würde darauf hindeuten, dass es sich um eine Reaktion der pseudo-nullten Ordnung handelte. Da die Reaktion jedoch zu dem Zeitpunkt des Endes nicht beendet war, konnte keine zuverlässige Aussage getroffen werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass es sich um eine Reaktion erster Ordnung handelte.

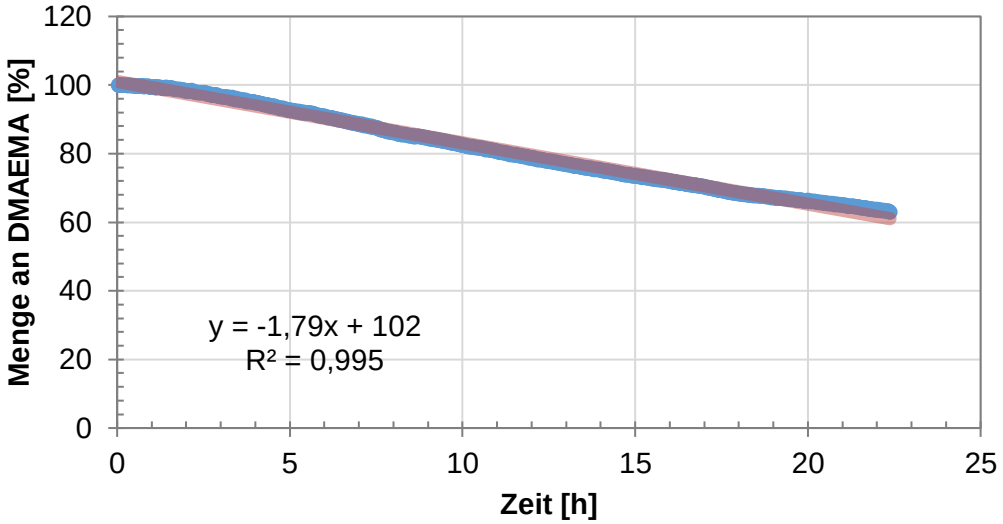
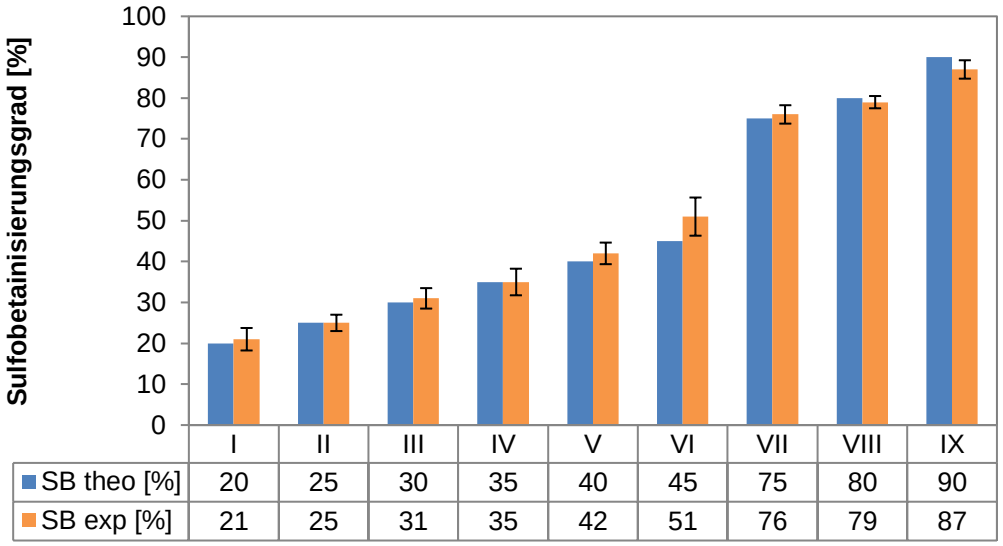



**Abbildung 93 Zeitabhängiger Verlauf der vollständigen Sulfobetainisierung mit 1,4-BS in $D_2O$ bei Raumtemperatur bei Darstellung der prozentualen Anteile der verfügbaren DMAEMA-Einheiten. In Blau sind die Messwerte dargestellt, in Rot die logarithmische Regression.**




| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SB theo [%] | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 75 | 80 | 90 |
| SB exp [%] | 21 | 25 | 31 | 35 | 42 | 51 | 76 | 79 | 87 |

**Abbildung 94 Vergleich zwischen theoretischer (in blau) und mittels $^1$H-NMR-Spektroskopie bestimmter (in orange) SB-Grade aus der Reaktion von PDMAEMA mit 1,3-PS. Die theoretischen SB-Grade wurden anhand des eingesetzten molaren Verhältnisses zwischen 1,3-PS und PDMAEMA bestimmt.**

Bei der partiellen Sulfobetainisierung mit 1,3-PS in THF wurden ähnlich effektive Reaktivitätsverläufe angenommen wie in Abbildung 91 dargestellt. Zum Nachweis der Präzision der Reaktion ist in Abbildung 94 die Sammlung der Ergebnisse für die verschiedenen Sulfobetainisierungen gezeigt. Dabei waren die Fehlerbereiche sehr klein und nahmen nur bei einem theoretischen SB-Grad von 45 % einen höheren Wert an. Aber auch der experimentell bestimmte Wert weicht als einziger deutlich vom Theoriewert ab. Die Differenz zwischen den Werten beträgt 6 %. Alle anderen

Wertepaare wiesen eine maximale Differenz von 3 % auf mit kleineren Fehlerbereichen. Somit sind die Polymere bei sowohl höheren als auch niedrigeren SB-Graden in der SB mit 1,3-PS mit einer hohen Präzision einzustellen. Dieselbe Präzision konnte bei der Sulfobetainisierung der sternförmigen Polymere betrachtet werden. Im Mittel beträgt die Abweichung vom Theoriewert unter 2 %.

### 6.1.2.2 Aminierung

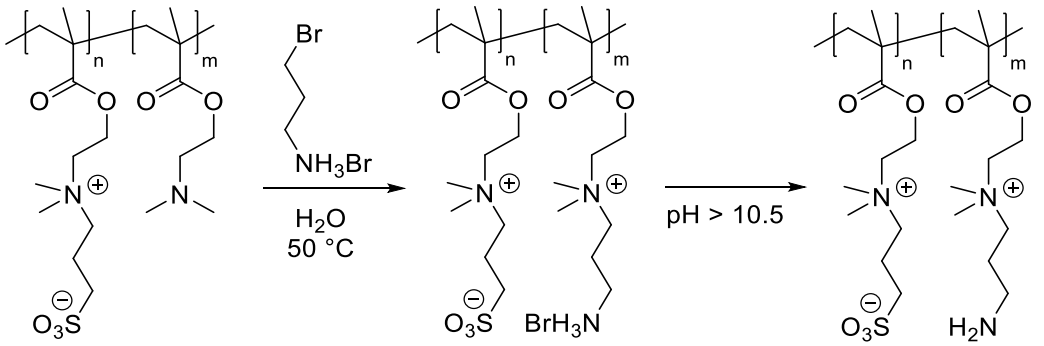



**Abbildung 95 Reaktionsgleichung zur Aminierung von PSBMA-*co*-PDMAEMA.**

In der Aminierung wurde ausschließlich mit dem partiell sulfobetainisierten Polymer PSBMA-*co*-PDMAEMA als Basispolymer gearbeitet. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 95 Das Ziel war die vollständige Umsetzung verbleibender DMAEMA-Einheiten, welche mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie analysiert wurde. Die Aminierung bzw. der Grad der Aminierung wurde ähnlich wie bei der Sulfobetainisierung anhand der Methylen-Gruppe am Methacrylat (Abbildung 88, (3) sowie (c)) zur Bestimmung des Umsatzes verwendet. Um den Quaternierungsgrad bestimmen zu können, muss die Sulfobetainisierung im vorherigen Schritt vollständig analysiert sein. Die Berechnung ist in Kapitel 5.1.1 genauer erklärt. Für die genaue Strukturzuordnung von Poly(sulfobetainmethacrylat)-*co*-poly(*N,N,N*-(3-aminopropyl)dimethylammonium ethylmethacrylat) (PSBMA-*co*-PAP) zu den Signalen des $^{1}$H-NMR-Spektrums, mit entsprechender Zuordnung in Abbildung 96 dargestellt, wird das H-H-COSY Spektrum, abgebildet in Abbildung 97, hinzugezogen.

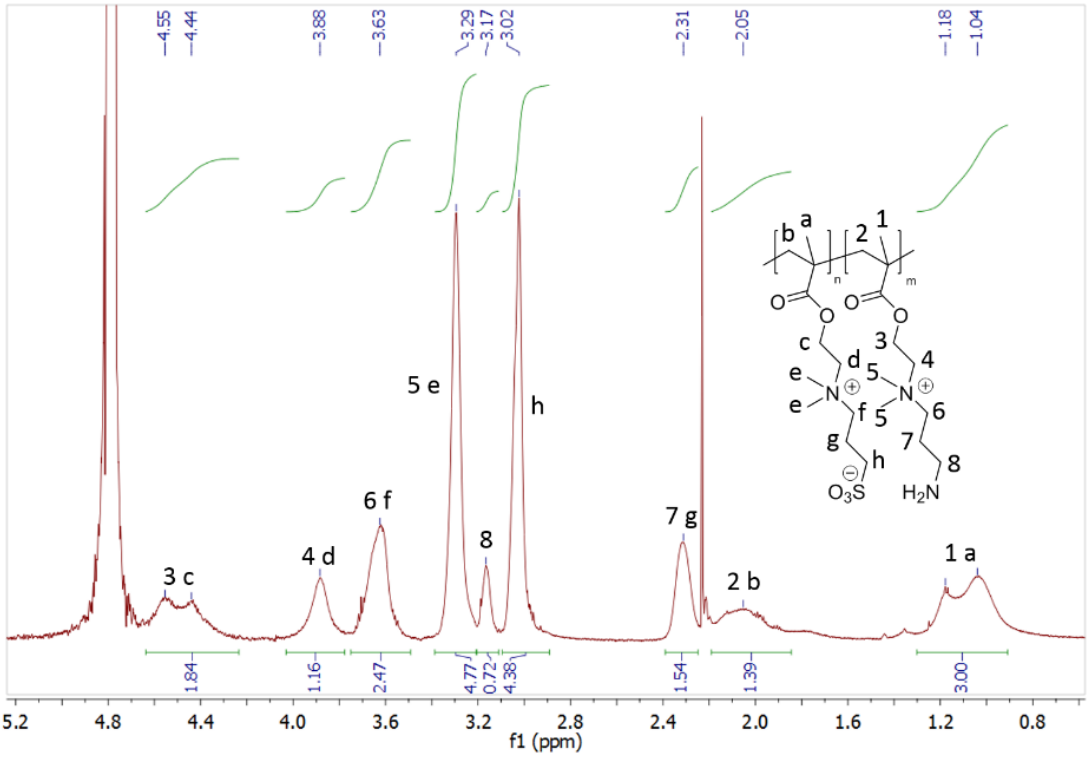



**Abbildung 96 Zuordnung des $^{1}$H-NMR-Spektrums zu den Peaks von PSBMA$_{75}$-*co*-PAP$_{25}$ nach der Aminierung gemessen in $D_2O$.**

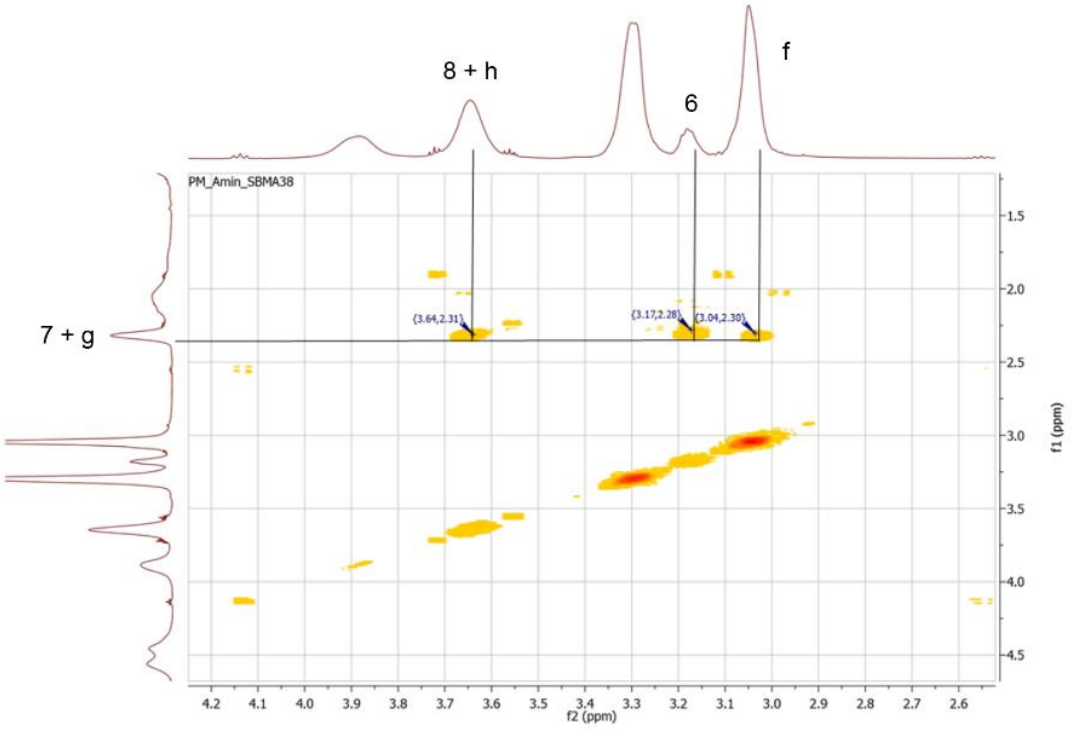



**Abbildung 97 H,H-COSY Spektrum von PSBMA$_{75}$-*co*-PAP$_{25}$ gemessen in $D_2O$. Die Zuordnung der Signale ist in Abbildung 96 zu sehen.**

Die Peaks bei 2.31 ppm, 3.02 ppm sowie 3.63 ppm konnten aus der Abbildung 88 eindeutig der Propylgruppe des PSBMA zugeordnet werden. Für die

Aminopropyleinheit gab es bei 2.31 ppm sowie bei 3.63 ppm eine Überlagerung mit den Signalen der Propylgruppe von PSBMA, da die chemische Umgebung der Wasserstoffatome der Gruppen (6), (f) sowie (7) und (g) strukturell sehr ähnlich war. Demzufolge konnten diese nicht separiert betrachtet werden. Lediglich die Methylengruppen (6) in α-Position zur Ammoniumgruppe unterschied sich. Für diese lag der Peak bei 3.17 ppm. Die genaue Zuordnung der gesamten Strukturformel ist der Abbildung 96 zu entnehmen. Die vollständige Quaternierung mit 3-Bromopropylaminohydrobromid (BPA) konnte nicht immer innerhalb der 48 Stunden Reaktionszeit erreicht werden. In solchen Fällen wurde die Reaktion mit den gleichen Parametern mit dem teilaminierten Polymer wiederholt, bis keine DMAEMA-Einheiten mehr im Polymer mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie nachzuweisen waren.

#### 6.1.2.3 Olefinierung

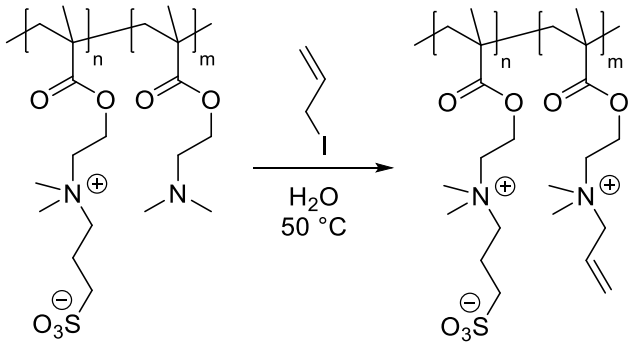



**Abbildung 98 Reaktionsgleichung zur Olefinierung von PSBMA-co-PDMAEMA.**

In der Olefinierung wurde ausschließlich mit dem partiell sulfobetainisierten Polymer PSBMA-*co*-PDMAEMA als Basispolymer gearbeitet. Das Ziel war die vollständige Umsetzung verbleibender DMAEMA-Einheiten, welche mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie analysiert wurde. Das Zielpolymer hieß Poly(sulfobetainmethacrylat)-*co*-poly(*N,N,N*-dimethylpropenammoniumethylmethacrylat) (PSBMA-*co*-PAMA).

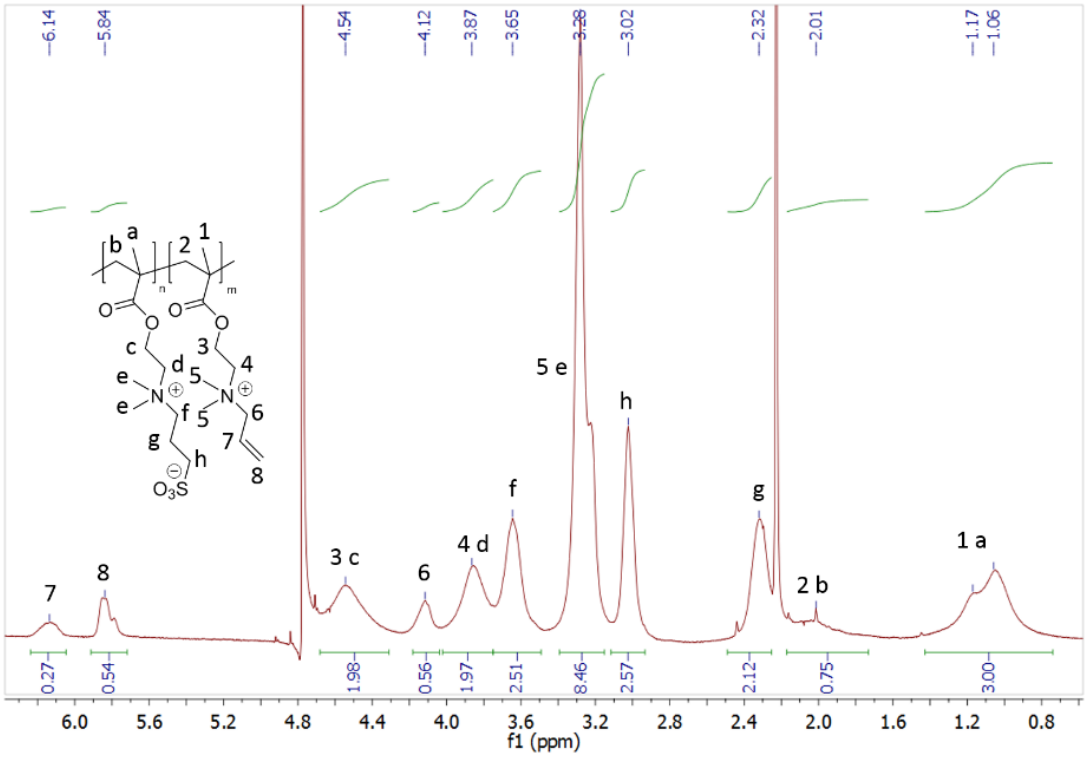



**Abbildung 99 Zuordnung des $^{1}$H-NMR-Spektrums zu den Signalen von PSBMA$_{40}$-*co*-PAMA$_{60}$ nach der Olefinierung gemessen in $D_2O$.**

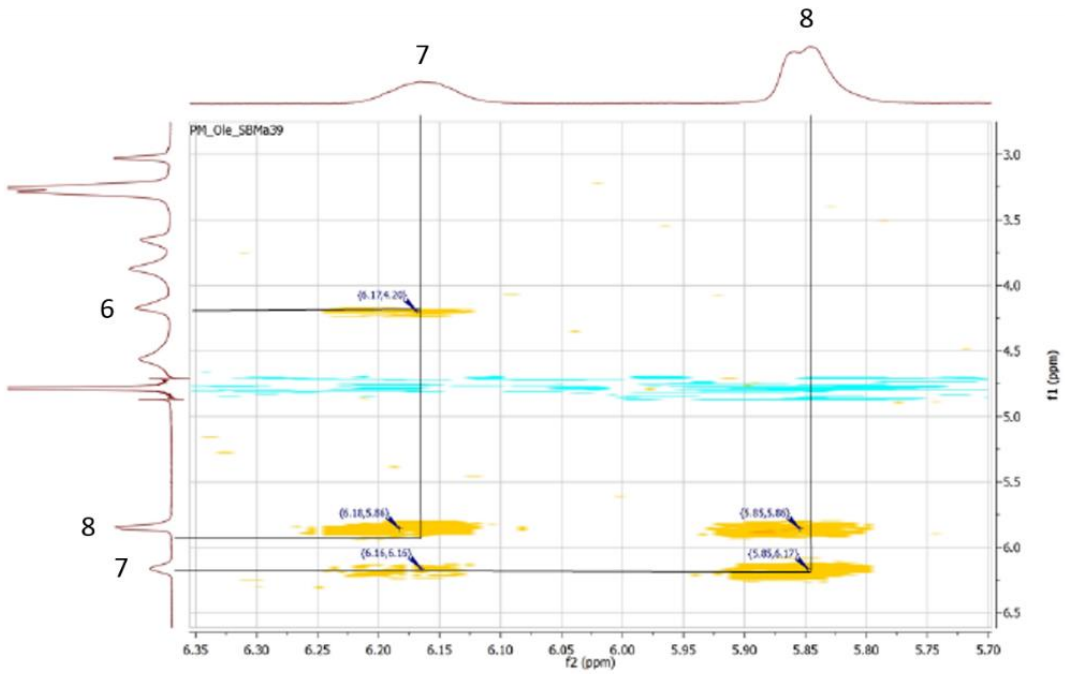



**Abbildung 100 H,H-COSY-Spektrum von PSBMA$_{40}$-*co*-PAMA$_{60}$ gemessen in $D_2O$. Die Zuordnung der Signale ist in Abbildung 99 zu sehen.**

Die Strukturzuordnung im $^{1}$H-NMR-Spektrum wurde ähnlich wie bei der Aminierung, beschrieben in Kapitel 6.1.2.2, untersucht. Das entsprechende H,H-COSY-Spektrum ist in Abbildung 100 zu sehen. Dort ist der Bereich ausgeschnitten, der die

Kopplungssignale der Allylgruppe zeigte, da die Signale der Propenyl-Gruppe nicht eindeutig ohne das H,H-COSY-Spektrum ausgewertet werden konnten. Es ist eindeutig zu sehen, dass der Peak (7) bei 6.17 ppm sowohl mit (6) als auch (8) koppelt. Zudem ist im $^1$H-NMR-Spektrum in Abbildung 99 zu sehen, dass der Wert des Integrals nur halb so groß ist, wie das Integral bei 5.85 ppm. Dementsprechend ließen sich die Signale eindeutig den entsprechenden Gruppen zuordnen.

### 6.1.2.4 Thiolisierung

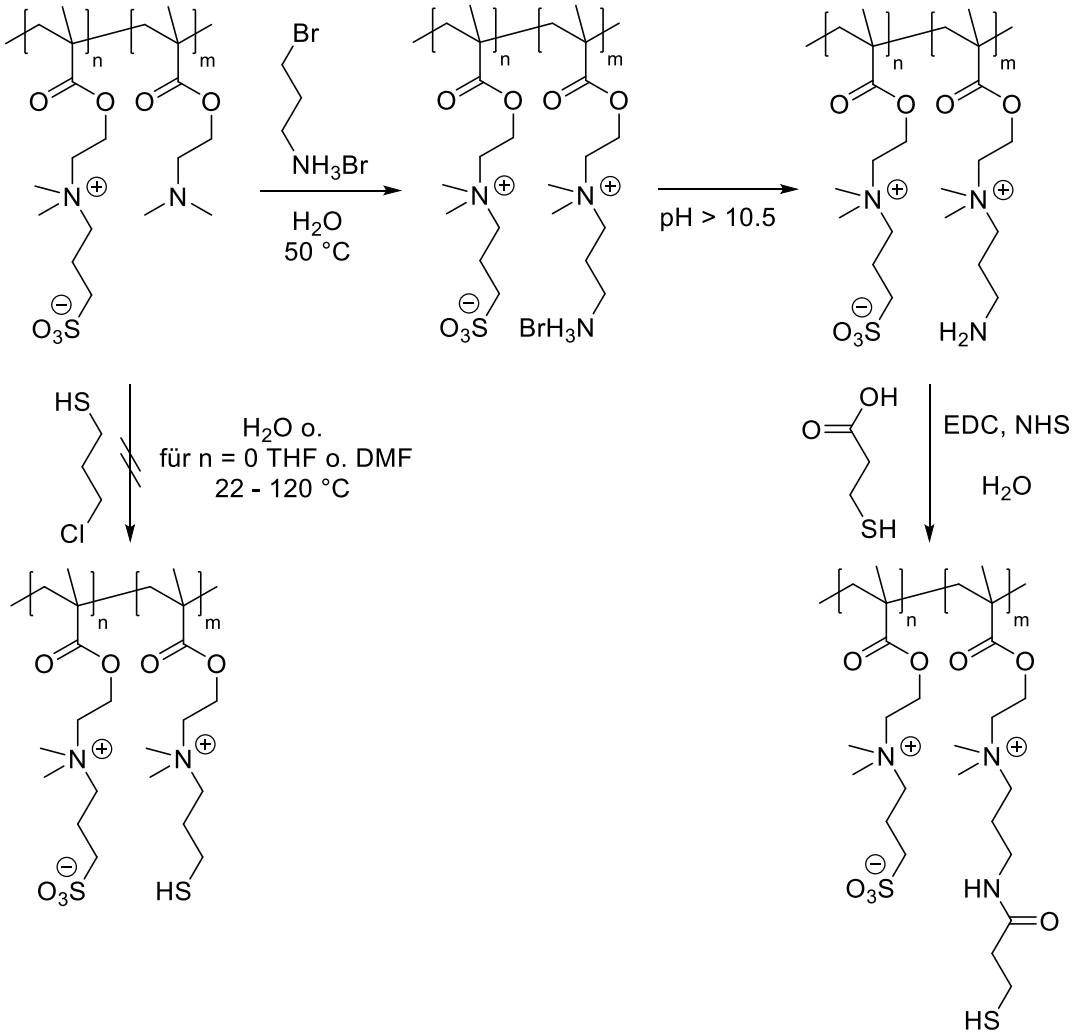



**Abbildung 101 Übersicht zur Thiolisierung von PSBMA-*co*-PDMAEMA.**

In der Thiolisierung wurde ausschließlich mit dem partiell sulfobetainisierten Polymer PSBMA-*co*-PDMAEMA als Basispolymer gearbeitet. Das Ziel war die vollständige Umsetzung verbleibender DMAEMA-Einheiten bzw. PAP-Einheiten, welche mittels $^1$H-NMR-Spektroskopie analysiert wurde. Die strukturelle Analyse der Thiolisierung war mit mehr Analyseschritten ($^1$H-NMR, H,H-COSY, HMBC, IR) als bei den anderen Funktionalisierungen verbunden. Als Ausgangspolymer wurde die Struktur von

PSBMA-*co*-PAP, dargestellt in Abbildung 101, verwendet. Die Thiolisierung mit 3-Mercaptopropionsäure zum Poly(sulfobetainmethacrylat-*co*-poly(dimethyl(Thiolpropansäurepropylamid)ammoniummethacrylat) (PSBMA-*co*-PTMA) sollte in einer Amid-Bindung resultieren. Diese wurde im Ausschnitt eines IR-Spektrum, dargestellt in Abbildung 102, untersucht.

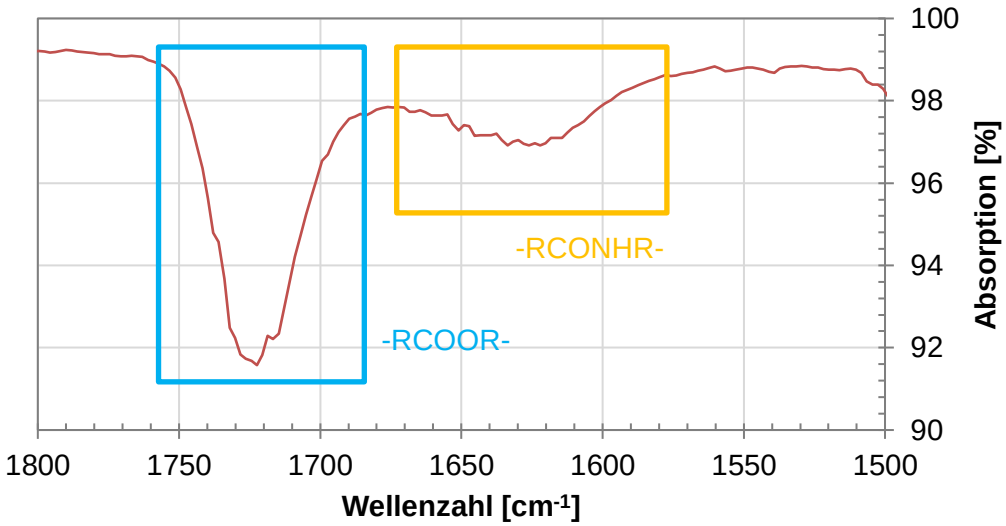



**Abbildung 102 IR-Spektrum von PSBMA$_{40}$-*co*-PTMA$_{60}$.**

In dem dargestellten Bereich zwischen 1500 und 1800 cm$^{-1}$ traten zwei Signale auf, die beide Carbonylgruppen zugeordnet werden können. Das größere Signal bei 1722 cm$^{-1}$ zeigte die C=O-Valenzschwingung des Esters. Das kleinere Signal bei 1626 cm$^{-1}$ ist charakteristisch für die C=O-Valenzschwingung eines Amids. Somit konnte die erfolgreiche Kupplung nachgewiesen werden. Für die weitere strukturelle Analyse wurde neben einem $^{1}$H-NMR-Spektrum, dargestellt in Abbildung 103, ein H,H-COSY als auch ein HMBC Spektrum aufgenommen. Die weiteren Analysen waren notwendig um die Signale den neuen funktionellen Gruppen zuordnen zu können.

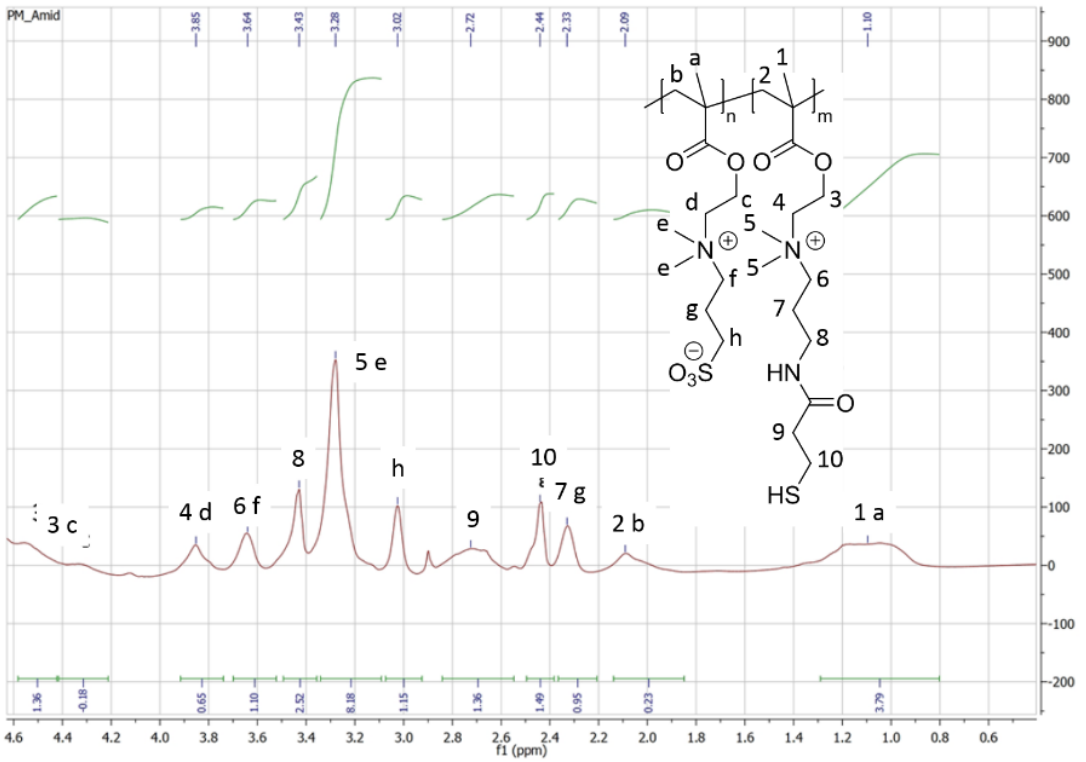



**Abbildung 103 $^{1}$H-NMR-Spektrum von PSBMA$_{40}$-*co*-PTMA$_{60}$ nach der Thiolisierung gemessen in $D_2O$.**

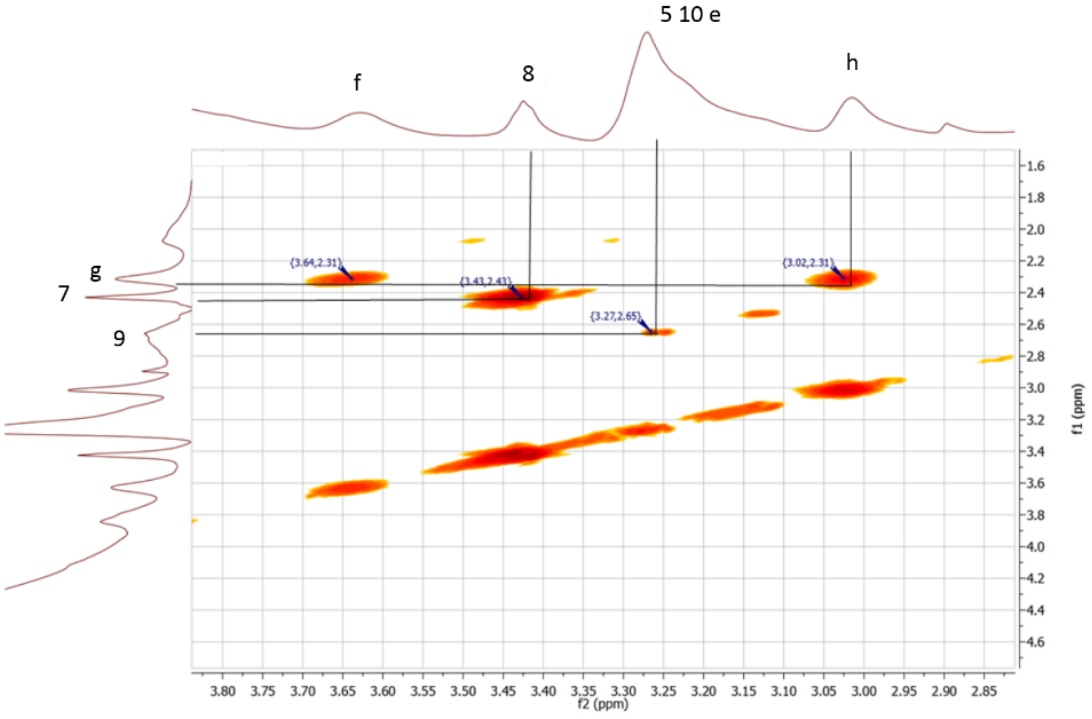



**Abbildung 104 H,H-COSY Spektrum von PSBMA$_{40}$-*co*-PTMA$_{60}$ gemessen in $D_2O$.**

Im *H,H*-COSY-Spektrum, gezeigt in Abbildung 104, waren zunächst die Kopplungssignale der Propylgruppe des PSBMA bei 2.31 ppm, 3.02 ppm sowie

3.64 ppm zu erkennen. Ein weiteres Kopplungspaar bei 2.43 ppm sowie 3.43 ppm konnte den Protonensignalen (7) und (8) aus der Propylgruppe des PTMA zugeordnet werden. Die Kopplung bei 2.65 ppm sowie 3.27 ppm konnte den Signalen (9) und (10) zugeteilt werden, jedoch war durch das H,H-COSY Spektrum nicht ersichtlich gewesen, welches Signal in α-Position zum Amid steht. Hierzu wurde ein HMBC-Spektrum von PSBMA-*co*-PTMA, dargestellt in Abbildung 105, erstellt. Der Kohlenstoff der Amidgruppe konnte das Signal bei einem Wert von 1.72 ppm zugeordnet werden. Die Kombination mit dem Protonenspektrum zeigt ein Kupplungssignal mit dem Peak bei 2.65 ppm, welches dementsprechend den Protonen in α-Position zum Amid zugeordnet werden konnte. Die vollständige Strukturaufklärung ist in Abbildung 103 in Kombination mit dem entsprechenden $^{1}$H-NMR-Spektrum dargestellt.

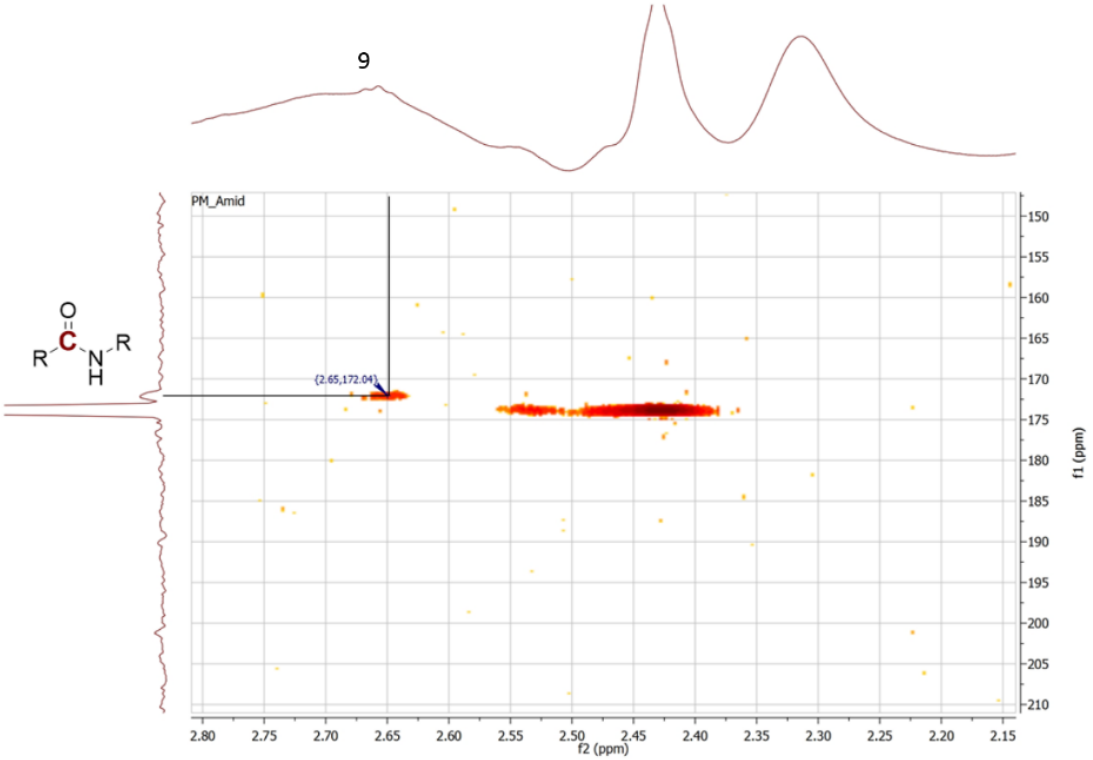



**Abbildung 105 HMBC-Spektrum von PSBMA$_{40}$-*co*-PTMA$_{60}$ in $D_2O$.**

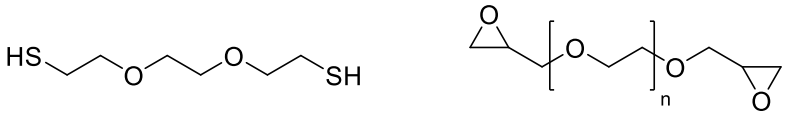
Das Verhältnis zwischen PSBMA:PTMA, was anhand der Signale (10) und (h) ermittelt werden kann, betrug 44:56. Auch die fast vollständige Umsetzung der Aminogruppen konnte im Spektrum erkannt werden. Ein Vergleich mit Daten aus der Elementaranalyse zeigte hingegen, dass eine quantitative Umsetzung der Aminoseitengruppen nicht stattgefunden hat. Theoretisch sollte das Masseverhältnis zwischen Kohlenstoff und Schwefel bei einer vollständigen Umsetzung der Aminogruppen bei 4.80 liegen. Bei der Berechnung des Verhältnisses anhand der

Daten des $^{1}$H-NMR-Spektrums sollte dieses Verhältnis bei 4.76 liegen. Die experimentelle Bestimmung mittels Elementaranalyse ergab jedoch ein Verhältnis von 7.22 und ist somit wesentlich höher als die berechneten Verhältnisse. Das C:S-Verhältnis von 7.22 entspricht einem PSBMA:PTMA Verhältnis von 40:20 und deutet somit nicht auf eine quantitative Umsetzung der Seitengruppen hin. Die Umsetzung der verfügbaren PAP-Einheiten betrug somit 33 %. Die Daten sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

**Tabelle 20 Berechnungen von Kohlenstoff/Schwefel (C:S)-Verhältnissen anhand verschiedener PSBMA:PTMA Verhältnisse.**

| | **Theo.** | **EA** | **$^{1}$H-NMR** |
|---|---|---|---|
| **C:S-Verhältnis** | 4.80 | 7.22 | 4.76 |
| **PSBMA:PTMA [%]** | 40:60 | 40:20 | 44:56 |

### 6.1.3 Reaktivitätsnachweise mittels Rheometer




**EDODET** **PEGDGE**

**Abbildung 106 Strukturformeln der verwendeten kommerziellen Vernetzer.**

Der Reaktivitätsnachweis für die verschiedenen Reaktionsmechanismen wird möglichst einfach und einheitlich gehalten. Das Ziel war es die Gelierung der Polymere mit den kommerziellen Vernetzern Poly(ethylenglykol)-diglycidylether (PEGDGE) sowie 2,2-(Ethylendioxy)-diethanthiol (EDODET) darzustellen um die Funktionalität der Vernetzergruppen Amin, Allyl und Hydroxyl nachzuweisen. Die Strukturformeln der Vernetzer sind in Abbildung 106 dargestellt. Die Speicher- sowie Verlustmodule mit den kommerziellen Vernetzern sind, aufgetragen gegen die Temperatur, in Abbildung 107 zu sehen. Anhand dieser Daten lassen sich an dem Punkt, wo das Speichermodul größer wird als das Verlustmodul, ablesen, wann der Gelierungsprozess beginnt. Dies wird in Abhängigkeit von der Temperatur auch Geltemperatur genannt. Die zugehörigen Molmassen mit ihren Anteilen an funktionellen Gruppen sind in Tabelle 21 aufgelistet. Die Polymere wurden alle mittels ATRP hergestellt.

**Tabelle 21 Polymercharakterisierung für die Reaktionsnachweise mittels Rheometer mit den respektiven Molmassen sowie funktionellen Gruppen-Anteilen.**

| Polymer | Zwitterion Anteil | Amino Anteil | Hydroxyl Anteil | Allyl Anteil | Molmasse / PDI |
|---|---|---|---|---|---|
| PSBMA-*co*-PAP | 79 % | - | 21 % | - | 37.5 kDa / 1.11 |
| 4f-PSBMA-*co*-PAP | 82 % | - | 18 % | - | 110 kDa / 1.14 |
| PSBMA-*co*-PHEMA | 81 % | 19 % | - | - | 37.1 kDa / 1.63 |
| PSBMA-*co*-PAMA | 79 % | - | - | 21 % | 31.2 kDa / 1.11 |

Die verwendeten Polymere besaßen alle sehr ähnliche Anteile an funktionellen Gruppen im Bereich von 79 – 82 %. Die Molmassen waren für die linearen Polymere ebenfalls so gewählt worden, dass diese dicht beieinanderlagen. Für das sternförmige Polymer 4f-PSBMA-*co*-PAP wurden dieselben Reaktionsbedingungen verwendet (22 °C Reaktionstemperatur, $CuBr_2$-Anteil zu Beginn der ATRP von 25 %) wie bei den linearen Polymeren.

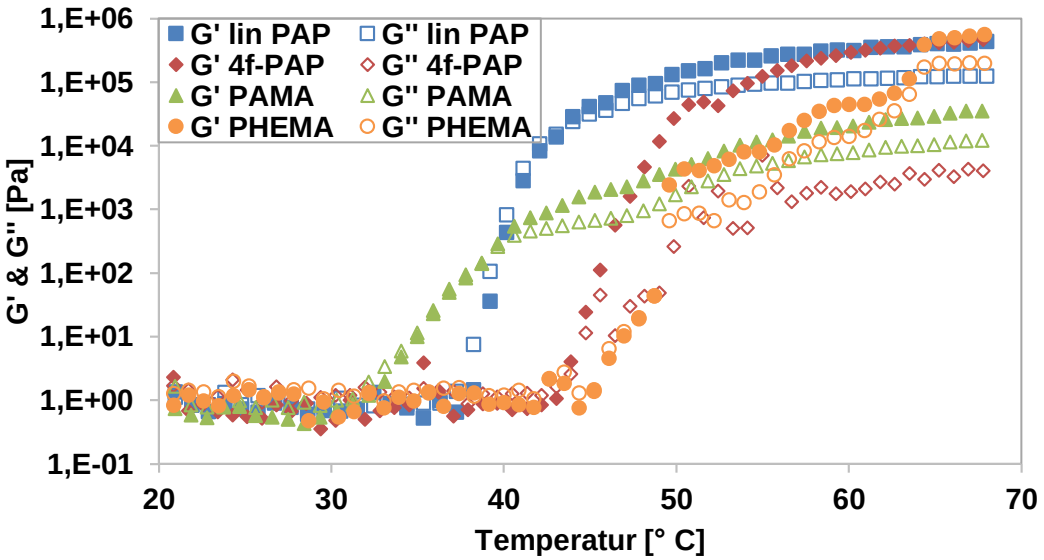



**Abbildung 107 Speicher- (G‘) sowie Verlustmodul (G‘‘) in Abhängigkeit von der Temperatur für die Copolymere PSBMA-*co*-PAP, linear (lin $PAP_{21}$) sowie sternförmig (4f-$PAP_{22}$), $PSBMA_{79}$-*co*-$PAMA_{21}$ (PAMA) und $PSBMA_{81}$-*co*-$PHEMA_{19}$ in der Reaktion mit PEGDGE im Falle der Amino- sowie Hydroxyl-Polymere oder EDODET im Falle des Allyl-Polymers.**

Für die Bestimmung der Geltemperaturen wurden für alle Reaktionen unterschiedliche Speicher- und Verlustmodulverläufe erhalten. Für das lineare Polymer $PSBMA_{79}$-*co*-$PAP_{21}$ war eine Veränderung in den Modulen bei etwa 38.0 °C

erkennbar. Anschließend war der Anstieg sehr steil und beide Verläufe waren logarithmisch. Es wurde für die Epoxy-Amin-Kupplung mit PEGDGE eine Geltemperatur von 44.0 °C erhalten.

Für den gleichen Kupplungsmechanismus wurde mit den sternförmigen Polymeren ebenfalls eine Geltemperatur von etwa 44.0 °C erhalten, der Verlauf der Module war jedoch ein gänzlich anderer. Der Anstieg der Module war bei 43.5 °C erstmals erkennbar und somit deutlich später im Vergleich zur linearen Version des Polymers. Der Anstieg des Speichermoduls war annähernd logarithmisch verlaufend, wohingegen die Unregelmäßigkeiten im Verlustmodul deutlicher zu erkennen waren.

Die dritte Reaktion, die Epoxy-Hydroxyl-Kupplung, mit PEGDGE war in Kombination mit $PSBMA_{81}$-*co*-$PHEMA_{19}$. Hier wurde eine Geltemperatur von 49.6 °C ermittelt, die höchste aller untersuchten Reaktionssysteme. Zudem folgte die Entwicklung der Module keinem Trend und machte einen Sprung unmittelbar vor Erreichen der Geltemperatur. Ein weiterer Sprung war nochmal bei 64.4 °C erkennbar.

Die Thiol-Alken-Reaktion mit EDODET zeigte hingegen einen stetigen Verlauf und die niedrigste Geltemperatur mit 39.7 °C. Erste Veränderungen in den Modulen waren bei 33 °C zu erkennen. Beim Anstieg bis zur Geltemperatur lagen Speicher- und Verlustmodul dicht beieinander. Anschließend erhöhte sich das Speichermodul und verlief für den Rest der Reaktion annähernd parallel.

**Tabelle 22 Parameter der Rheologie-Messungen mit den resultierenden Geltemperaturen sowie Verlustfaktoren für die erhaltenen Hydrogele.**

| Polymer | Polymerkonz. [Gew.-%] | Vernetzer | Katalysator | Verhältnis reaktiver Gruppen Polymer:Vernetzer:Katalysator | Gel-temperatur [ °C] | Verlust-faktor |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $PSBMA_{80}$-*co* $PAP_{20}$ | 10 | PEGDGE | - | 1 : 1 : 0 | 44.0 | 0.295 |
| 4f-$PSBMA_{80}$-*co*-$PAP_{20}$ | | PEGDGE | - | 1 : 1 : 0 | 43.9 | 0.009 |
| $PSBMA_{80}$-*co*-$PHEMA_{20}$ | | PEGDGE | - | 1 : 1 : 0 | 49.6 | 0.358 |
| $PSBMA_{80}$-*co*-$PAMA_{20}$ | | EDODET | TEA | 1 : 1 : 0.1 | 39.7 | 0.333 |

Alle Systeme, die in Verbindung mit PEGDGE untersucht wurden, erreichten einen Wert für das Speichermodul von etwa 500 kPa. Der wesentliche Unterschied lag in diesem Fall beim Verlustmodul. Am Ende der Reaktion bei 68 °C lagen die Verlustmodule für die linearen Polymere bei 125 kPa für das Amino- und bei 200 kPa

für das Hydroxyl-Polymer. Das Verlustmodul des sternförmigen Amino-Polymers lag hingegen bei 4.1 kPa. Daraus resultieren auch deutliche Unterschiede in den Verlustfaktoren, welche in Tabelle 22 zusammengefasst sind. Für alle linearen Polymere, unabhängig vom Reaktionsmechanismus, wurden Verlustfaktoren im Bereich von 0.29 – 0.36 erhalten. Der Verlustfaktor für das sternförmige Polymer war hingegen mit 0.009 deutlich kleiner.

## 6.2 Hydrogel-Beschichtungen

Die Kupplungsmechanismen Epoxy-Amin, Epoxy-Hydroxyl sowie Thiol-Alken haben, wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben, erfolgreich zur Reaktion geführt. Nun soll in diesem Kapitel die Anwendung auf einer Oberfläche gezeigt und anschließend mittels Kontaktwinkel, Quellgrade, Zeta-Potentiale sowie Antifouling-Tests untersucht werden.

### 6.2.1 Beschichtungen mit kommerziellen Vernetzern

Die Anwendung der Kupplungsmechanismen mit den kommerziellen Vernetzern auf einer Oberfläche war problematisch, da die Beschichtungen in den meisten Fällen durch die Quellung unbrauchbar wurden. Dennoch wurden die verwendbaren Proben evaluiert und in Abhängigkeit vom PSBMA-Anteil in Abbildung 108 aufgetragen. Verwendbare Proben waren solche Proben, die in wässriger Lagerung nicht zur kompletten Auflösung der Oberflächenstruktur neigten.

Alle gemittelten Kontaktwinkel lagen in einem Bereich von 30 – 40°. Die Standardabweichungen erstrecken sich in den meisten Fällen über den Bereich der Differenzen zwischen den verschiedenen Proben. Dennoch sind gewisse Tendenzen erkennbar. Die ermittelten Kontaktwinkel waren für das Amino-Epoxy Kupplungssystem am niedrigsten. Die höchsten Winkel wurden bei der Thiol-Alken Beschichtung gemessen. Die Werte für die Reaktion mit dem Hydroxyl-Polymer lag in der Mitte der beiden anderen Reaktionssysteme. Zudem ist eine leichte Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom PSBMA-Anteil im Polymer erkennbar.

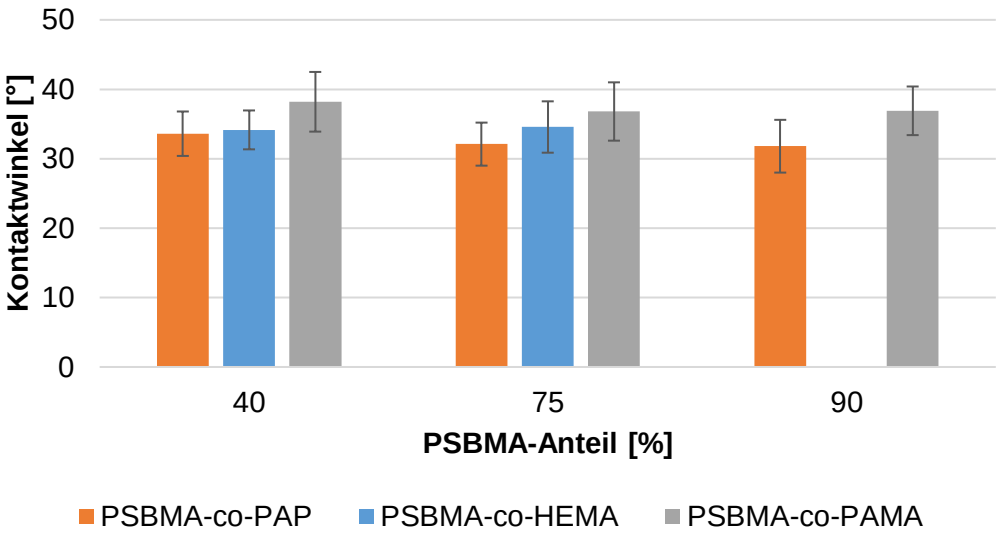



**Abbildung 108 Kontaktwinkel der verschiedenen Polymersysteme PSBMA-*co*-PAP mit mit PEGDGE, PSBMA-*co*-PHEMA nach Vernetzung mit PEGDGE sowie PSBMA-*co*-PAMA nach Vernetzung mit EDODET in Abhängigkeit vom PSBMA-Anteil im Polymer mittels *captive bubble* Methode. Die aufgetragene Polymermasse betrug 5 mg cm$^{-2}$.**

Zur Behebung der Probleme beim Quellen der Beschichtung wurde das Verhältnis zwischen Vernetzergruppen beim kommerziellen Vernetzer im Vergleich zu den verfügbaren Vernetzergruppen im Polymer variiert. In Abbildung 109 sind die Kontaktwinkel bei Variation des kommerziellen Vernetzer-Anteils für die Epoxy-Amin Kupplung gezeigt. Für die Probe mit 0 % Vernetzergruppen-Anteil wurde nur die Polymerlösung auf die Oberfläche aufgetragen. Nach dem Quellen waren auf diesen Oberflächen keine Beschichtungen mehr zu erkennen.

Die Werte für die modifizierten Oberflächen waren deutlich niedriger als für die Referenzprobe. Als Referenzprobe dienten APTS-modifizierte Si-Wafer, welche einen Kontaktwinkel von 58.8° aufwiesen. Die modifizierten Proben zeigten einen Kontaktwinkel im Bereich von 30 – 40°, ähnlich wie es in Abbildung 108 für die verschiedenen Reaktionssysteme zu sehen ist. Der niedrigste Kontaktwinkel wurde bei 0 % Vernetzergruppen-Anteil festgestellt mit einem Wert von 31.9°. Dieses Ergebnis war auf die Adsorption von Polymeren auf die Oberfläche zurückzuführen. Die höchsten Werte traten bei leichten Überschüssen von 120 % sowie 150 % des kommerziellen Vernetzers auf. Die respektiven Werte betrugen 38.6° bzw. 38.0°. Eine Tendenz in Abhängigkeit vom Vernetzergruppen-Anteil war nicht zu erkennen. Auch die Probleme nach dem Quellen blieben für alle untersuchten Systeme bestehen.

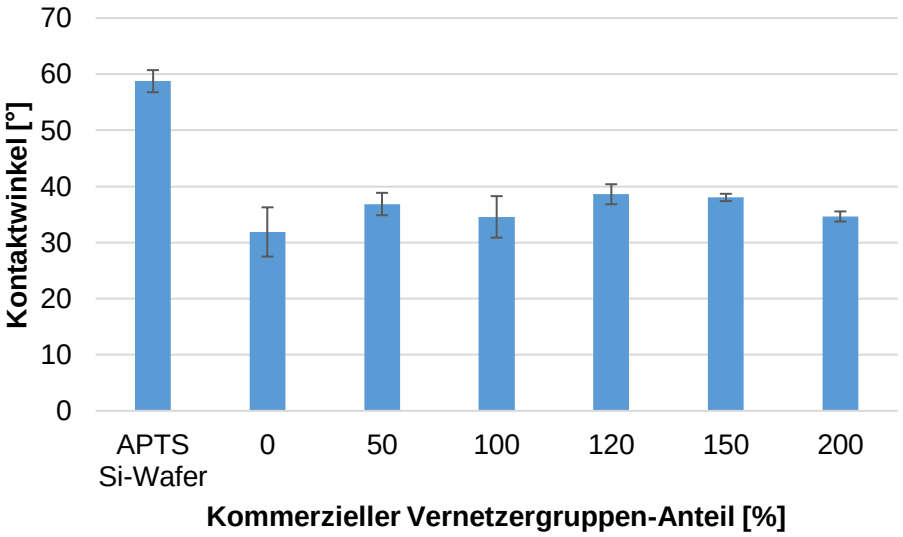



**Abbildung 109 Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Vernetzergruppen-Anteil des kommerziellen Vernetzers im Vergleich zu den Vernetzergruppen des Polymers PSBMA$_{79}$-*co*-PAP$_{21}$. Die Werte wurden im *captive bubble* Modus aufgenommen. Die aufgetragene Polymermenge betrug 5 mg cm$^{-2}$.**

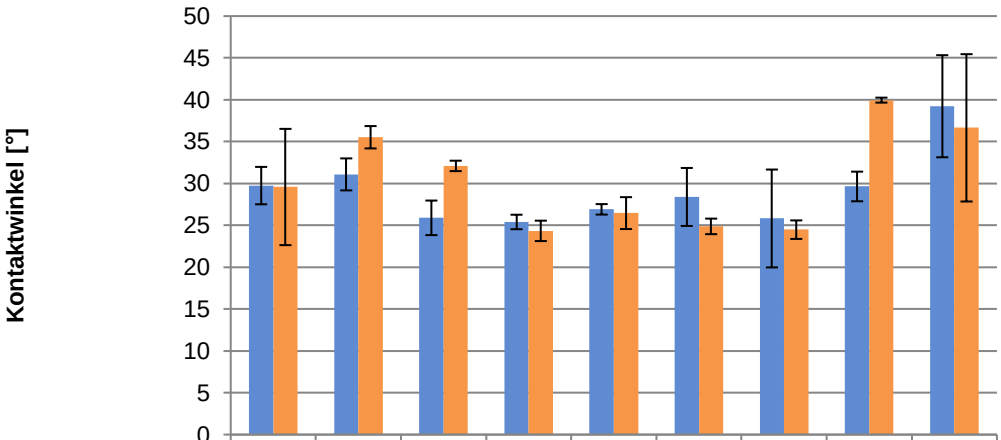
### 6.2.2 Beschichtungen mit PSBMA-*co*-PAP und PSBMA-*co*-PGMA

Aufgrund der Probleme beim Equilibrieren der Beschichtungen in Wasser, die im vorherigen Kapitel kurz erläutert wurden, wurden die kommerziellen Vernetzer durch das eigens synthetisierte PSBMA-*co*-PGMA ersetzt. Damit wurden für die Epoxy-Amin-Kupplung neue Beschichtungen anhand ihrer Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom PSBMA-Gehalt untersucht. Zusätzlich wurden Proben ohne PSBMA-*co*-PAP angefertigt und der Einfluss der pH-Wert Änderung untersucht. Die Daten sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

**Tabelle 23 Kontaktwinkel für Epoxy-Epoxy- sowie Epoxy-Amin-Beschichtungen. PSBMA-*co*-PAP Beschichtungen wurden in Kombination mit $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ hergestellt. Die Werte wurden im *captive bubble* Modus aufgenommen. Die aufgetragene Polymermenge betrug jeweils 16 mg $cm^{-2}$. Bei der pH-Wert Änderung wurde auf einen pH-Wert von 10.5 bis 11.5 eingestellt.**

| Polymer | Kontaktwinkel [°] | Zwitterionen-Anteil [mol%] |
|---|---|---|
| **$PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ ohne pH Änderung** | 40.6 ± 2.5 | 95.0 |
| **$PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ mit pH Änderung** | 32.1 ± 2.0 | 95.0 |
| **$PSBMA_{40}$-*co*-$PAP_{60}$** | 31.2 ± 3.9 | 92.4 |
| **$PSBMA_{75}$-*co*-$PAP_{25}$** | 29.9 ± 2.5 | 94.1 |
| **$PSBMA_{90}$-*co*-$PAP_{10}$** | 30.7 ± 3.1 | 94.8 |

Für alle Proben lag der Zwitterionen-Anteil aufgrund der großen Anteile von $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ über 90 %. Dieser Wert wurde rechnerisch ermittelt. Die Kontaktwinkel für die Epoxy-Amin beschichteten Oberflächen lagen ebenfalls dicht beieinander in einem Bereich von 29.9° bis 31.2°. Dabei war keine Tendenz in Abhängigkeit vom PAP-Anteil im Amino-Polymer zu erkennen. Der Kontaktwinkel der Beschichtung, in der nur das Epoxy-Polymer samt pH-Wert Anpassung auf einen pH-Wert von 10.5 – 11.5 verwendet wurde, lag ebenfalls dicht an dem Kontaktwinkel der Epoxy-Amin Beschichtungen mit einem Wert von 32.1°. Eine größere Differenz war für die Beschichtung ohne die pH-Wert Anpassung zu erkennen. Bei diesen Beschichtungen wurde ein Wert von 40.6° erhalten. Diese Beschichtungen waren neben den Kontaktwinkeln auch deutlich stabiler und wurden weitergehend charakterisiert.




| | 20 mg | 6 mg | 2 mg | 0.6 mg | 0.2 mg | 60 µg | 20 µg | 6 µg | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 29,7 | 31,1 | 25,9 | 25,4 | 26,9 | 28,4 | 25,8 | 29,6 | 39,2 |
| 0.1 Gew.-% NaCl | 29,6 | 35,5 | 32,1 | 24,3 | 26,5 | 24,9 | 24,5 | 40,0 | 36,7 |

**Abbildung 110 Kontaktwinkel von Beschichtungen, die mit $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ sowie $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ mittels Epoxy-Amin Kupplung auf einer APTS-modifizierten Glasoberfläche hergestellt wurden. Die Mengenangaben geben die Menge des Polymers in 100 µL Lösung für den Beschichtungsprozess an. Die Equilibrierung der Proben wurden sowohl in dest. Wasser als auch in 0.1 Gew.-% Salzwasser durchgeführt. Die Oberfläche der Wafer betrug 1 cm².**

In der Messreihe, die in Abbildung 110 dargestellt ist, wurden mehrere Parameter simultan untersucht. Einerseits wurde die auf die Oberfläche aufgetragene Polymermenge variiert und deren Einfluss auf den Kontaktwinkel untersucht. Zudem wurden die unterschiedlichen Beschichtungen sowohl mit destilliertem Wasser als auch mit salzhaltigem Wasser mit einem Salzanteil von 0.1 Gew.-% equilibriert. Als Referenz wurde eine unbehandelte Glasoberfläche verwendet. Dabei ist erkennbar, dass die Beschichtungen Kontaktwinkel im Bereich von 24° – 40° aufwiesen. Beim Ausschluss der Messungen der in Salzwasser equilibrierten Proben mit einem Polymergehalt von 6 mg, 2 mg sowie 6 µg lagen die Kontaktwinkel in einem Bereich von 25° – 30°. Der Trend zeigte, dass weniger verwendetes Polymer zu leicht niedrigeren Kontaktwinkeln führten bis zur kleinsten untersuchten Polymermenge von 6 µg. Bei Polymermengen über 2 mg waren die Kontaktwinkel der in Wasser gelagerten Proben niedriger als bei den Beschichtungen in Salzwasser. Im Bereich von 0.6 mg bis 20 µg waren die Werte der in Salzwasser equilibrierten Proben niedriger im Vergleich zu in Wasser gelagerten Proben. Alle gemessenen Proben- bis auf die Ausnahme mit einer eingesetzten Polymermenge von 6 µg - wiesen niedrigere Kontaktwinkel auf als die Referenzprobe und waren somit hydrophiler.

In einer weiteren Testreihe wurden dickere Beschichtungen mit 50 mg Polymer auf die Oberfläche aufgetragen. Hierzu wurde ebenfalls, wie in Abbildung 110, das Epoxy-Amin System mit $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ sowie $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ in einem 1:1

Verhältnis der Vernetzergruppen verwendet. Daraus resultiert ein Polymerverhältnis vom Amino-Polymer zum Epoxy-Polymer von 1:3.2. Die Equilibrierung der Proben fand in verschiedenen Lösungen mit steigender Salzkonzentration statt. Die aufgenommenen Bilder sind in Abbildung 111 dargestellt. Die Beschichtungen besaßen eine konvexe Form und verhielten sich somit anders als vorherige Beschichtungen, die eine flache Oberfläche besaßen. Die Equilibrierung der Beschichtungen in Lösungen mit Salzgehalten von 0.36 Gew.-% und weniger zeigten keine wesentliche Veränderung in der Form der Beschichtung. Bei weiterer Erhöhung der Salzkonzentration zeigte die Beschichtung ein starkes Quellverhalten. Aus den aufgenommenen Bildern ist erkennbar, dass die Beschichtung, welche in einer Lösung mit 1 Gew.-% NaCl equilibriert wurde, etwa die doppelte Höhe aufwies. Die Equilibrierung in einer Lösung mit 3.6 Gew.-% NaCl führte zur dreifachen Höhe im Vergleich zur salzlosen Form.

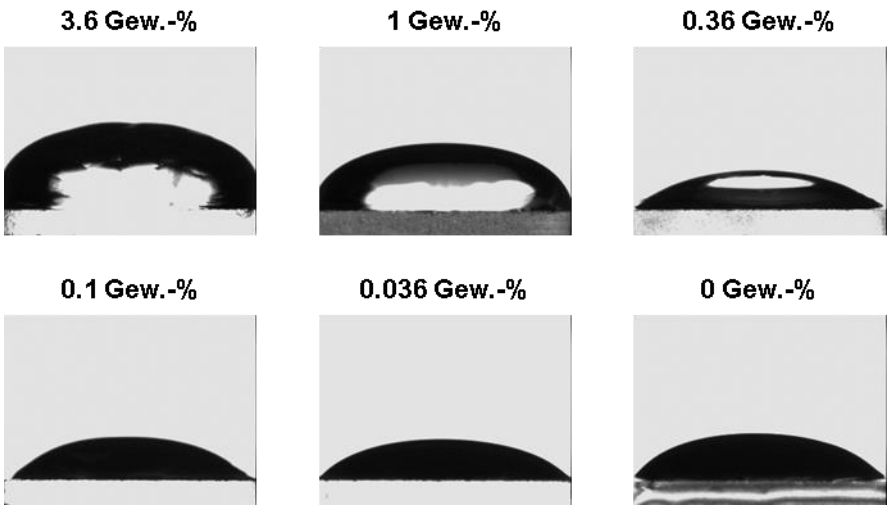



**Abbildung 111 Bilder über das Quellverhalten von Beschichtungen nach Equilibrierung in Salzlösungen mit Konzentrationen von 0 Gew.-% bis 3.6 Gew.-% NaCl. Pro Oberfläche wurden 50 mg Polymergemisch bestehend aus $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ sowie $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ in einem 1:1 molaren Verhältnis aufgetragen. Die Oberfläche pro Wafer betrug 1 cm².**

### 6.2.3 Quellgrad-Bestimmung

Der Quellgrad für die Polymersysteme wurde als Bulk-Hydrogel untersucht. Hierfür wurden vier verschiedene Kompositionen verwendet:

- $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ (FRP mit APS/TEMED) mit $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ ($M_w$ = 231 kDa; PDI = 2.16; FRP)
- $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ (FRP mit APS/TEMED) mit $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ ($M_w$ = 231 kDa; PDI = 2.16; FRP)
- $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ (FRP mit APS/TEMED)
- $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ (FRP mit APS/TEMED)

Auffällig war die deutlich höhere Flexibilität der Proben mit $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ beim Entfernen aus der Probenschale. Auch die Proben mit $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ rissen an einigen Stellen bei dieser Prozedur, jedoch blieben genug Stellen rissfrei, sodass Proben ausstanzbar waren. Die Gelierung der reinen Epoxy-Polymerproben dauerte länger als bei den Epoxy-Amin-Kupplungen. Beim Polymer $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ dauerte der Gelierungsvorgang drei Tage, beim $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ waren es sieben.

Die ausgestanzten Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm wurden zunächst nass gewogen und nach der Lagerung im Trockenschrank für 48 Stunden erneut gewogen. Von drei verschiedenen Proben sind die Ergebnisse in Tabelle 24 zu sehen. Bei den Hydrogelen mit $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ wichen sowohl die Nass- als auch die Trockengewichte voneinander ab. Die Werte in Verbindung mit $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ sind bis auf eine Ausnahme beim Trockengewicht einer Probe gleichmäßiger. Die Quellgrade schwankten deswegen für diese Reihe von 1.89 bis 5.11, wohingegen der gemittelte Wert für die Probenreihe bei 3.1 lag. Für $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ Hydrogele waren die Quellgrade gleichmäßiger und bewegten sich in einem Bereich von 3.75 bis 5.29. Der gemittelte Quellgrad liegt bei 4.27 und somit höher als für die Hydrogele mit $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$.

**Tabelle 24 Nass- sowie Trockengewichte von Hydrogelen mit zwei verschiedenen Epoxy-Polymeren mit jeweils 5 oder 10 % GMA-Anteil in Reaktion mit $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$. Zur Bestimmung des gemittelten Quellgrads wurden zunächst die jeweiligen Massen gemittelt und anschließend darüber der Quellgrad ermittelt.**

| | **$PAP_{16}$-$PGMA_5$_1** | **$PAP_{16}$-$PGMA_5$_2** | **$PAP_{16}$-$PGMA_5$_3** | **ø** |
|---|---|---|---|---|
| **Nass [g]** | 0.1384 | 0.1625 | 0.1479 | 0.1496 |
| **Trocken [g]** | 0.0310 | 0.0306 | 0.0435 | 0.0350 |
| **Quellgrad** | 4.46 | 5.29 | 3.75 | 4.27 |
| | **$PAP_{16}$-$PGMA_{10}$_1** | **$PAP_{16}$-$PGMA_{10}$_2** | **$PAP_{16}$-$PGMA_{10}$_3** | **ø** |
| **Nass [g]** | 0.1427 | 0.137 | 0.1363 | 0.1387 |
| **Trocken [g]** | 0.0279 | 0.0341 | 0.0720 | 0.0440 |
| **Quellgrad** | 5.11 | 4.02 | 1.89 | 3.1 |

Die Hydrogele, die nur mit den Epoxy-Polymeren hergestellt wurden, wiesen höhere Quellgrade auf als die vergleichbaren Reaktionen mit Aminopolymeren und sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Für die Hydrogele mit $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ wurde ein Quellgrad von 6.59 erreicht. Die Variante mit 10 % GMA-Anteil erreichte einen Quellgrad von 4.69. Beide Werte liegen somit etwa um Faktor 1.5 über den Epoxy-Amin Äquivalenten. Zusätzlich ist erkennbar, dass die Verteilung der Trockengewichte für die reinen Epoxy-Hydrogele geringer ist.

**Tabelle 25 Nass- sowie Trockengewichte von Hydrogelen mit zwei verschiedenen Epoxy-Polymeren mit jeweils 5 oder 10 % GMA-Anteil. Zur Bestimmung des gemittelten Quellgrads wurden zunächst die jeweiligen Massen gemittelt und anschließend darüber der Quellgrad ermittelt.**

| | **$PGMA_5$_1** | **$PGMA_5$_2** | **$PGMA_5$_3** | **ø** |
|---|---|---|---|---|
| **Nass [g]** | 0,1468 | 0,1386 | 0,1398 | 0.1417 |
| **Trocken [g]** | 0,0234 | 0,0215 | 0,0196 | 0.0215 |
| **Quellgrad** | 6.27 | 6.45 | 7.13 | 6.59 |
| | **$PGMA_{10}$_1** | **$PGMA_{10}$_2** | **$PGMA_{10}$_3** | **ø** |
| **Nass [g]** | 0.1445 | 0.1520 | 0.1465 | 0.1477 |
| **Trocken [g]** | 0.0295 | 0.0306 | 0.0344 | 0.0315 |
| **Quellgrad** | 4.90 | 4.97 | 4.26 | 4.69 |

Die Aufnahme der Quellgrade für Hydrogele auf Oberflächen war aufgrund der geringen Massendifferenzen deutlich schwieriger. Die Differenzen sind in Tabelle 26 aufgelistet. Die Quellgrade zeigten eine Abhängigkeit von dem Sulfobetain-Anteil im Amino-Polymer, obwohl sich der Zwitterionen-Anteil, wie er bereits in Tabelle 23 gezeigt wurde, kaum verändert. Die Quellgrade für Beschichtungen mit $PSBMA_{40}$-*co*-$PAP_{60}$ sowie $PSBMA_{75}$-*co*-$PAP_{25}$ waren sehr ähnlich mit 1.8 bzw. 2.0. Ein größerer Unterschied war zu den Beschichtungen mit $PSBMA_{90}$-*co*-$PAP_{10}$ erkennbar, da dieser Wert bei 3.0 lag. Im Vergleich der Quellgrade auf Glas-Oberflächen mit den Hydrogel-Scheiben waren die Quellgrade der Beschichtungen in allen untersuchten Kompositionen kleiner.

**Tabelle 26 Quellgradbestimmung von Epoxy-Amin Polymerbeschichtungen mit drei verschiedenen Amino-Polymeren sowie $PSBMA_{95}$-co-$PGMA_5$ im molaren Verhältnis der Vernetzergruppen von 1:1. Die Einwaage an Polymer pro Oberfläche betrug 10 mg.**

| | **40 % SB #1** | **40 % SB #2** | **40 % SB #3** | **Ø** |
|---|---|---|---|---|
| **Vor Beschichtung [g]** | 0.972 | 0.976 | 0.984 | 0.977 |
| **Nass [g]** | 0.993 | 0.989 | 1.003 | 0.995 |
| **Trocken [g]** | 0.983 | 0.985 | 0.994 | 0.987 |
| **Quellgrad** | 1.91 | 1.44 | 1.90 | 1.80 |
| | **75 % SB #1** | **75 % SB #2** | **75 % SB #3** | **Ø** |
| **Vor Beschichtung [g]** | 0.982 | 0.995 | 0.985 | 0.987 |
| **Nass [g]** | 1.002 | 1.013 | 1.007 | 1.007 |
| **Trocken [g]** | 0.991 | 1.005 | 0.995 | 0.997 |
| **Quellgrad** | 2.22 | 1.80 | 2.20 | 2.00 |
| | **90 % SB #1** | **90 % SB #2** | **90 % SB #3** | **Ø** |
| **Vor Beschichtung [g]** | 0.998 | 1.002 | 0.979 | 0.993 |
| **Nass [g]** | 1.034 | 1.027 | 1.007 | 1.023 |
| **Trocken [g]** | 1.009 | 1.011 | 0.989 | 1.003 |
| **Quellgrad** | 3.27 | 2.78 | 2.80 | 3.00 |

### 6.2.4 Zeta-Potential

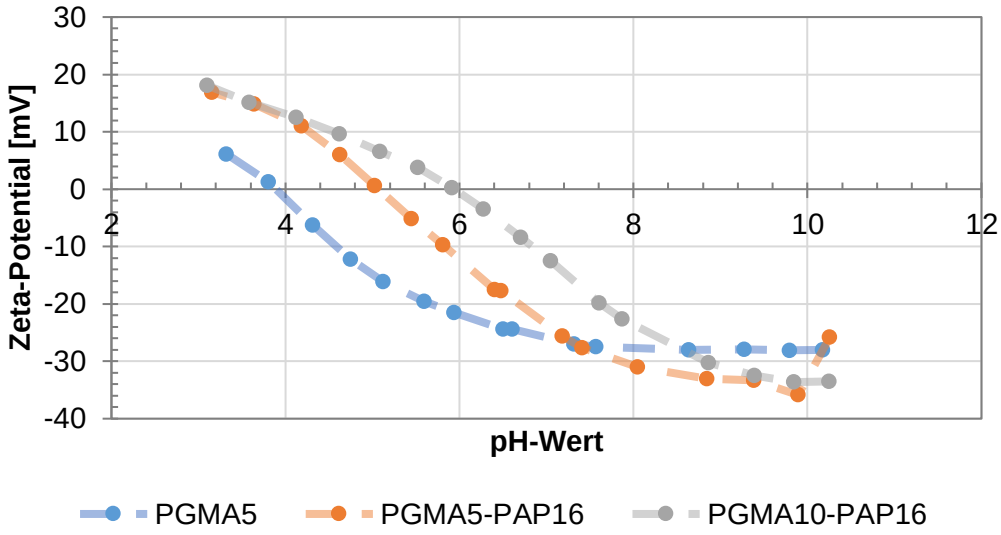



**Abbildung 112 Zeta-Potential Messungen in Abhängigkeit vom pH-Wert von den drei Beschichtungen $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ ($PGMA_5$), $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ mit $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ ($PGMA_5$-$PAP_{16}$) sowie $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ mit $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ ($PGMA_{10}$-$PAP_{16}$).**

Für Beschichtungen wurde das Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Dabei wurden drei verschiedene Beschichtungskompositionen verwendet. Einmal das Epoxy-Polymer $PSBMA_{95}$-co-$PGMA_5$ ($PGMA_5$) als Beschichtung ohne Aminopolymer sowie zwei Beschichtungen, die mittels Epoxy-Amin Kupplung hergestellt wurden. Für beide dieser Beschichtungen wurde $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ als Amino-Polymer verwendet. Beim Epoxy-Polymer wurde für die Zeta-Potential-Messungen der GMA-Anteil variiert, sodass $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ ($PGMA_5$-$PAP_{16}$) bzw. $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ ($PGMA_{10}$-$PAP_{16}$) als zweite Komponente verwendet wurde. Die entsprechenden Graphen sind in Abbildung 112 gezeigt.

Die Zeta-Potentiale für alle Beschichtungen verhielten sich in Abhängigkeit vom pH-Wert deutlich unterschiedlich zueinander. Während die Verläufe für die Beschichtungen $PGMA_5$ sowie $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ verhältnismäßig flach verliefen, war die Veränderung des Zeta-Potentials bei $PGMA_5$-$PAP_{16}$ merklich steiler. So wurden im pH-Wert Bereich zwischen 8 und 10 Zeta-Potentiale von -66 mV gemessen, wohingegen diese bei den anderen beiden Beschichtungen bei etwa -30 mV lagen. Ab pH 8 bis pH 3 veränderte sich das Zeta-Potential von $PGMA_5$-$PAP_{16}$ von -62 mV auf 34 mV mit einem fast linearen Verlauf. Der entsprechende isoelektrische Punkt lag bei einem pH-Wert von etwa 5. Wie bereits erwähnt, verliefen die Zeta-Potential-Änderungen der anderen beiden Beschichtungen deutlich flacher, aber dennoch waren deutliche Unterschiede zu erkennen. Während das Zeta-Potential von

$PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ bereits bei einem pH-Wert von 9 anfing zu steigen, waren nennenswerte Veränderungen bei $PGMA_5$ erst ab einem pH von 6 erkennbar. Daraus resultierten auch entsprechende Unterschiede in den isoelektrischen Punkten. Dieser lag für $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ bei 6. Für die Beschichtung $PGMA_5$ wurde ein Wert von 3.8 festgestellt.

### 6.2.5 BSA-Adsorptionstests

In diesem Kapitel wurden Proteinadsorptionstests mit Rinderserumalbumin (BSA) an vier verschiedenen Beschichtungskompositionen durchgeführt. Als Amino-Polymer wurde $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ verwendet. Beim Epoxy-Polymer wurden zwei verschiedene GMA-Anteile im PSBMA-*co*-PGMA untersucht (5 % sowie 15 % GMA). Die Beschichtungen wurden sowohl mittels Epoxy-Amin-Kupplung als auch Epoxy-Epoxy-Kupplung hergestellt. Als Referenz diente eine APTS-modifizierte Glas-Oberfläche. Die Adsorptionstests wurden durchgeführt um die Affinität der Beschichtungen für die Adsorption von Proteinen zu bestimmen. Die relativen BSA Adsorptionen auf den Oberflächen ist in Abbildung 113 dargestellt. Der Wert der Referenzprobe wurde auf 100 % eingestellt. Bei den Polymerbeschichtungen lagen die Adsorptionswerte der Proben mit 5 % GMA-Anteil im Polymer unter dem Referenzwert, wohingegen Beschichtungen mit 15 % GMA-Anteil deutlich über der Referenzprobe lagen. Zusätzlich war erkennbar, dass Proben bei gleichem GMA-Anteil, die mittels Epoxy-Amin Kupplung hergestellt wurden, geringere Adsorptionswerte aufwiesen als Beschichtungen, die ausschließlich aus PSBMA-*co*-PGMA bestanden. Zudem waren sehr große Fehlerbereiche für die BSA Adsorption zu erkennen, sodass die Ergebnisse der verschiedenen Proben sehr heterogen waren und die Aussagekraft der Ergebnisse beschränkt ist.

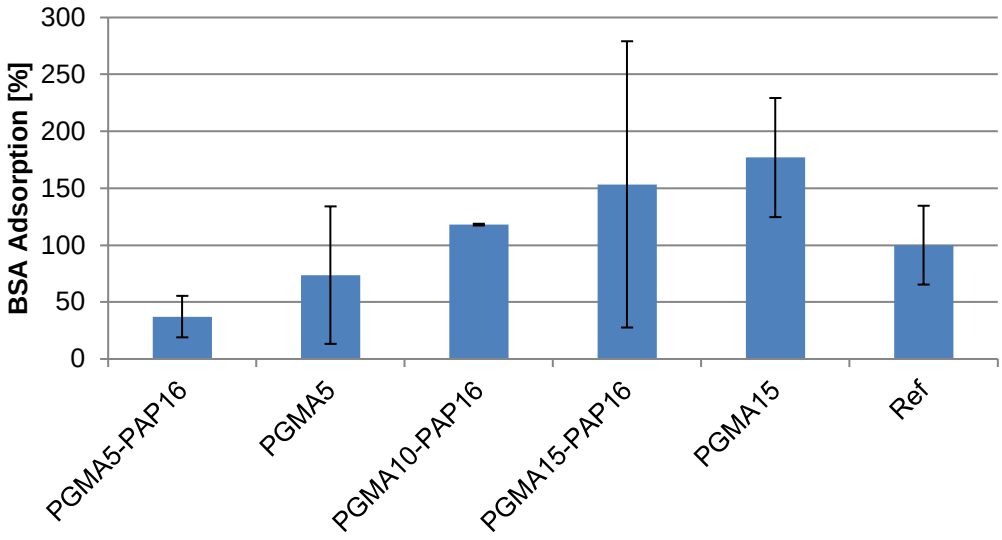



**Abbildung 113 BSA Adsorptionstest für vier verschiedene Beschichtungs-kompositionen im Vergleich zu einer Referenzprobe, bestehend aus einer APTS-modifizierten Glas-Oberfläche. Proben, die aus dem Epoxy-Polymer PSBMA-*co*-PGMA bestehen, werden als PGMAxx abgekürzt. Proben, die sowohl aus Epoxy- als auch aus dem Amino-Polymer $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ bestehen, werden mit $PGMA_{xx}$-$PAP_{16}$ abgekürzt. Dabei steht „xx" jeweils für den GMA-Anteil im Polymer in %.**

### 6.2.6 Maritimer Bewuchstest im Labormaßstab

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse des maritimen Bewuchstests im Labormaßstab. Die hier verwendeten Beschichtungen werden mit $PGMA_5$, $PGMA_5$-$PAP_{16}$ sowie $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ abgekürzt, deren Kompositionen bereits in Kapitel 6.2.4 erläutert wurden. Innerhalb dieser Testreihe sollten die Antifouling-Eigenschaften evaluiert werden. Bilder der Beschichtungen auf einer Glasoberfläche sind in Abbildung 114 dargestellt.

Die Beschichtung $PGMA_5$ war vor der Messung im trockenen Zustand komplett durchsichtig. Im unteren Bereich der Oberfläche sind ringartige Strukturen zu erkennen. Der Rest der Oberfläche wies eine glatte Struktur auf. Bei $PGMA_5$-$PAP_{16}$ war der innere Bereich der Oberfläche milchig und in den Außenbereichen durchsichtig. Eine Strukturierung, wie es bei $PGMA_5$ zu sehen war, war nicht zu erkennen. $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ war nahezu auf der ganzen Oberfläche milchig. Etwa ein Viertel der Oberfläche war noch klar und somit durchsichtig. Nach zweiwöchiger Lagerung im Kulturmedium sah die Oberfläche von $PGMA_5$ leicht verfärbt aus. Die beiden Beschichtungen mit Amino-Polymer $PGMA_5$-$PAP_{16}$ sowie $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ zeigten großflächige Defekte in ihrer Beschichtungsstruktur. Der Rest der Beschichtung erschien nach der Auslagerung im Kulturmedium leicht gelblich. Bei $PGMA_5$-$PAP_{16}$ war die defekte Struktur größer. Die zuvor partiell milchige

Beschichtung war in beiden Fällen, abgesehen von den Defekten, auf der ganzen Oberfläche zu sehen.

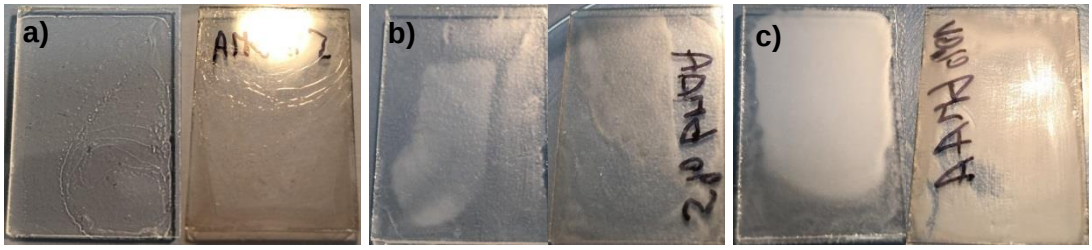



**Abbildung 114 Drei verschiedene Beschichtungssysteme jeweils vor (links) und nach (rechts) zweiwöchiger Lagerung im Kulturmedium. a) $PGMA_5$. b) $PGMA_5$-$PAP_{16}$. c) $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$.**

Von allen Beschichtungen wurden vor sowie nach der Auslagerung Rasterkraftmikroskopie Aufnahmen angefertigt. Beide Aufnahmen für $PGMA_5$, dargestellt in Abbildung 115, zeigten, dass die Oberfläche eine glatte Struktur aufwies. Zudem konnten über einen Bereich von 100 x 100 µm² keine größeren Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche festgestellt werden, die auf Zellen oder Defekte hindeuten könnten.

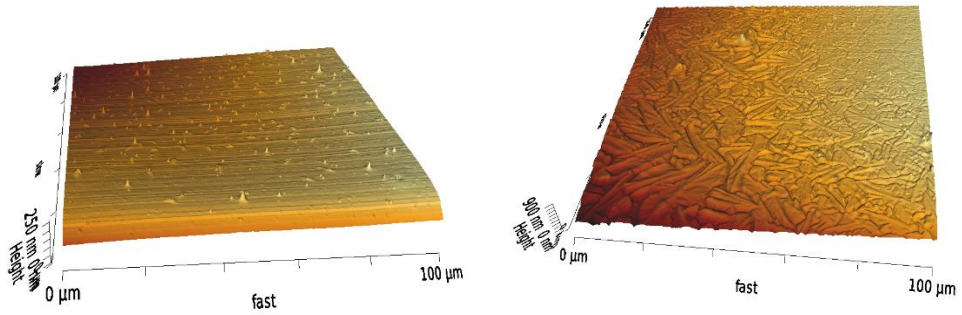



**Abbildung 115 AFM-Aufnahmen über die Oberflächenbeschaffenheit von $PGMA_5$ vor (links) sowie nach (rechts) Auslagerung im Kulturmedium für 2 Wochen.**

Bei der Beschichtung $PGMA_5$-$PAP_{16}$, gezeigt in Abbildung 116 wurden erhebliche Unterschiede vor sowie nach der Auslagerung festgestellt. Bereits vor der Lagerung im Kulturmedium waren einige µm große Erhebungen auf der Oberfläche der Beschichtung zu erkennen. Die größten erstreckten sich hierbei über 10 x 10 µm². Auch viele kleinere Erhebungen waren gut von der restlichen Oberfläche zu unterscheiden, sodass die Oberflächenstruktur heterogen erscheint. Nach der Auslagerung waren zudem „Löcher“ in der AFM-Aufnahme erkennbar, die in etwa der Größe der großen Erhebungen entsprach. Es sind weiterhin noch Erhebungen zu erkennen, jedoch schienen diese im Mittel kleiner zu sein als vor der Auslagerung im

Medium. Abgesehen von der großen Anzahl an Erhebungen war die Oberfläche weitestgehend glatt.

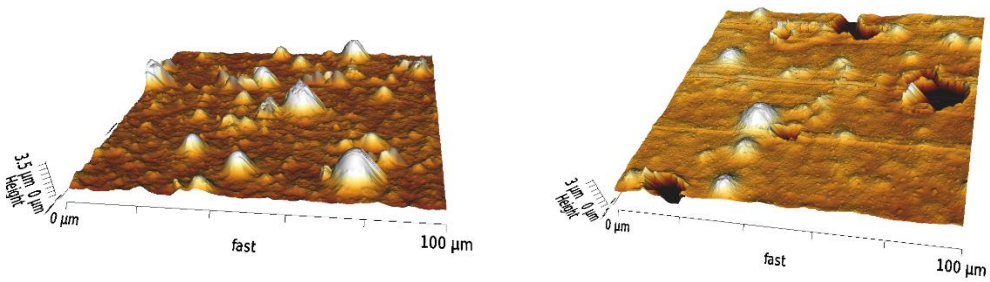



**Abbildung 116 AFM-Aufnahmen über die Oberflächenbeschaffenheit von $PGMA_5$-$PAP_{16}$ vor (links) sowie nach (rechts) der Auslagerung im Kulturmedium.**

Die Oberfläche der Beschichtung $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$, dargestellt in Abbildung 117, unterschied sich deutlich zu den vorher beschrieben Beschichtungen in ihrer Oberflächenbeschaffenheit. Die komplette Oberflächenstruktur wirkte vor der Auslagerung bereits rau und zeigte lediglich Bereiche, die sich auf der gleichen Höhe befanden. Klar definierte Erhebungen, wie es bei $PGMA_5$-$PAP_{16}$ der Fall war, traten nicht auf. Die Veränderungen vor und nach der Auslagerung waren marginal und kaum zu definieren. Als einziger größerer Unterschied war erneut nach der Auslagerung ein „Loch“ am Rande des Messbereichs zu erkennen.

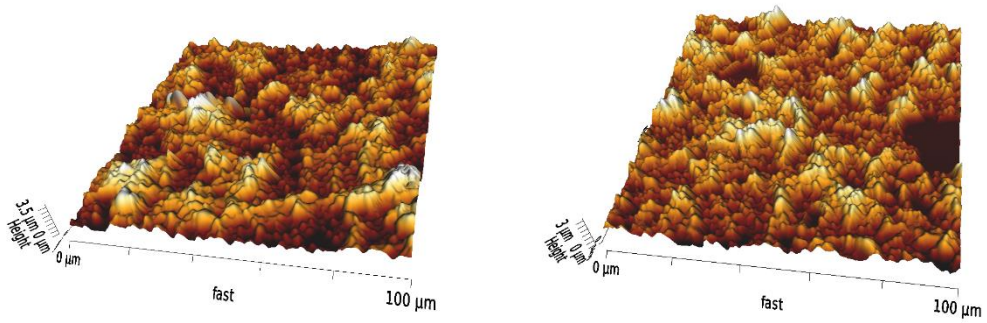



**Abbildung 117 AFM-Aufnahmen über die Oberflächenbeschaffenheit von $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ vor (links) sowie nach (rechts) der Auslagerung im Kulturmedium.**

In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der verschiedenen Tests und der Resultate aus den AFM-Aufnahmen zusammengefasst. Dabei zeigte die Beschichtung $PGMA_5$ Zellzahlen für Sulfat-reduzierende Bakterien (SRB) von $6.3 \times 10^3$ pro 12.65 $cm^{-2}$ sowie für Sulfat-oxidierenden Bakterien (SOB) von 9.1 pro 12.65 $cm^{-2}$. Die Aktivität lag bei 9.3 µW pro 12.65 $cm^{-2}$ und die mittlere Rauigkeit der Oberfläche hat sich nur geringfügig von 34.3 nm auf 38.9 nm erhöht. Im Vergleich der Zahlen mit den anderen beiden Beschichtungssystemen ist deutlich zu sehen, dass die Werte der Beschichtung $PGMA_5$ in allen Belangen niedriger waren. Die Zellzahlen für $GMA_5$-

$PAP_{16}$ lagen für SRB bei 2.0 x $10^9$ sowie für SOB bei 3.5 x $10^4$ pro 12.65 cm² und somit etwa um Faktor $10^5$ für SRB bzw. um Faktor $10^4$ für SOB höher als bei $GMA_5$. Auch die Aktivität der biologischen Stoffwechselwärme lag mit einem Wert von 28.7 µW pro 12.65 $cm^{-2}$ um Faktor 3 höher als bei $GMA_5$. Die mittlere Rauigkeit war, wie schon in Abbildung 116 zu sehen war, ebenfalls mit einem Wert von 415 nm deutlich größer als bei $GMA_5$. Die mittlere Rauigkeit hat jedoch nach der Auslagerung abgenommen und betrug im Anschluss noch 261 nm. Die Zellzahlen waren bei $GMA_{10}$-$PAP_{16}$ jeweils um Faktor 10 niedriger und lagen bei 1.4 x $10^8$ für SRB sowie bei 2.7 x $10^3$ für SOB pro 12.65 cm² Fläche. Die Aktivität lag in einem ähnlichen Bereich wie für $GMA_5$ mit einem Wert von 11.6 µW pro 12.65 cm². Die Rauigkeit war hingegen mit einem Mittelwert von 547 nm höher als für $GMA_5$-$PAP_{16}$. Dafür war die Standardabweichung, wie Abbildung 117 implizieren lässt, deutlich geringer. Die Veränderung der mittleren Rauigkeit konnte in dem Maß wie bei $GMA_5$-$PAP_{16}$ nicht festgestellt werden.

**Tabelle 27 Zusammenfassung der labortechnischen Auslagerungsdaten für die drei untersuchten Beschichtungen auf die Aktivität der biologischen Stoffwechselwärme bei 20 °C, Anzahl an Sulfat reduzierender (SRB) sowie Schwefel/-verbindungen oxidierender Bakterien (SOB) sowie die mittlere Profilrauigkeit (Rq) der Beschichtungen vor und nach der Auslagerung.**

| Probe | Aktivität@20 °C [µW/12.65 cm²] | SRB [N/12.65 cm²] | SOB [N/12.65 cm²] | Rq vor [nm] | Rq nach [nm] |
|---|---|---|---|---|---|
| **$GMA_5$** | 9.3 | 6.3 $10^3$ | 9.1 | 34.3 ± 14.3 | 38.9 ± 9.2 |
| **$GMA_5$-$PAP_{16}$** | 28.7 | 2.0 $10^9$ | 3.5 $10^4$ | 415 ± 226 | 261 ± 119 |
| **$GMA_{10}$-$PAP_{16}$** | 11.6 | 1.4 $10^8$ | 2.7 $10^4$ | 547 ± 106 | 488 ± 70 |

## 6.3 Silikon Beschichtungen mit PSBMA-modifizierten ZnO *Nanowhiskers*

Es wurden Beschichtungen bestehend aus Zinkoxid-*Nanowhiskers* sowie Silikonöl als Basis genommen. Die Kombination beider Materialien führten zu stark hydrophoben Oberflächen. Durch die Implementierung von PSBMA soll eine zusätzliche Option geschaffen werden die Antifouling-Eigenschaften der

Beschichtung zu beeinflussen. Das Mischungsverhältnis zwischen modifizierten und unmodifizierten Partikeln soll anhand der Bestimmung des Kontaktwinkels untersucht werden. Das Ziel ist es die hydrophoben Eigenschaften der Beschichtung mit einem maximalen Anteil an PSBMA-modifizierten Partikeln beizubehalten.

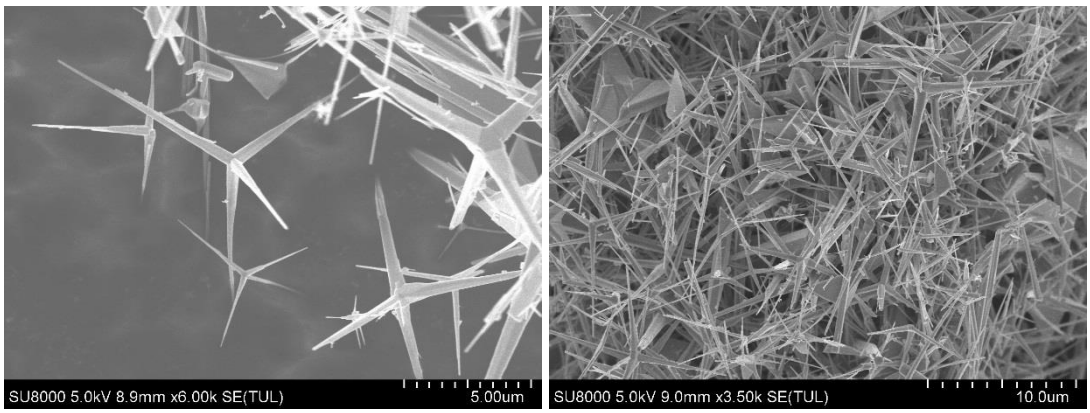



**Abbildung 118 REM Aufnahmen der ZnO-*NW* vor der Modifikation.**

Die Ausgangsform der käuflich erworbenen Zinkoxid-*Nanowhiskers* (ZnO-*NW*) war anhand der REM Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 118, zu erkennen. Die tetrapodische Struktur wurde vor allem in Nahaufnahmen einzelner Partikel deutlich. Im Bulk waren jedoch noch vereinzelt weitaus größerer Partikel ohne definiert tetrapodische Struktur zu erkennen. Zudem war zu sehen, dass nicht alle Partikel die vierarmige Struktur besitzen und somit bei weiteren Untersuchungen eine bereits teilweise beschädigte Partikelstruktur nicht auszuschließen war. Die Größe der Partikel war schwer zu bestimmen. Die Armlänge der Partikel wurde auf 2 – 10 µm gemessen.

### 6.3.1 Silanierung der ZnO-Oberfläche mit APTS

Die Silanierung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS) der ZnO-*NW* war ein wichtiger Schritt für die weitere Modifikation dieser Partikel. Sie bildete die Grundlage für die Initiator Immobilisierung in der *grafting-from* Modifikation sowie für die *grafting-to* Modifikation mit PSBMA-*co*-PGMA

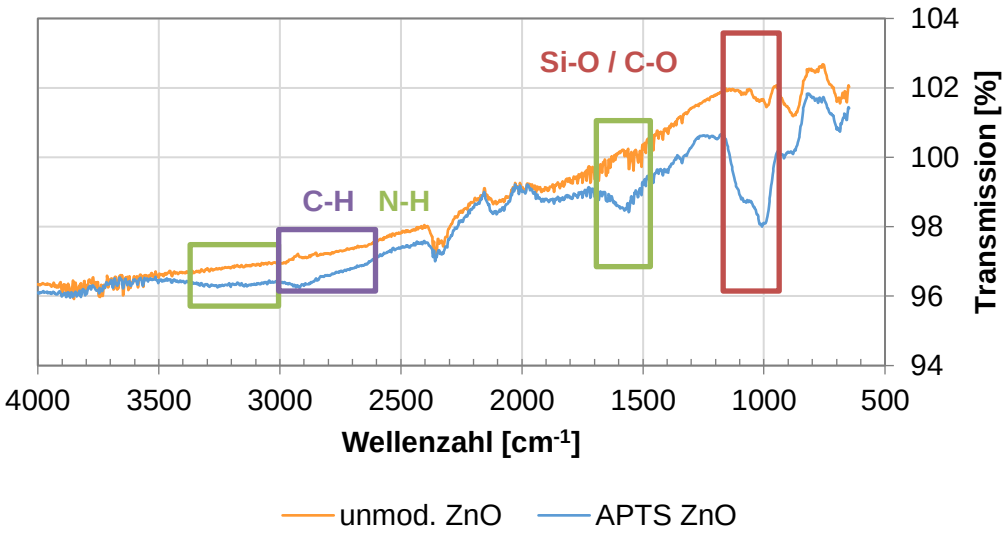



**Abbildung 119 IR-Spektren von unmodifizierten ZnO-*NW* (orange) im Vergleich mit APTS-modifizierten Partikeln (blau).**

Die IR-Spektren der unmodifizierten sowie der im sauren Milieu mit APTS-modifizierten ZnO-*NW*, dargestellt in Abbildung 119, zeigten vier Unterschiede. Im Bereich von 3100 – 3350 $cm^{-1}$ sowie bei etwa 1600 $cm^{-1}$ waren N-H-Valenz- bzw. Deformationsschwingungen zu sehen. Bei 2900 $cm^{-1}$ waren C-H-Valenzschwingungen erkennbar, die bei den unmodifizierten Partikeln nicht zu sehen waren. Zudem waren nach der Silanierung die Si-O- sowie C-O-Valenzschwingungen im Bereich von 1000 – 1100 $cm^{-1}$ zu erkennen. Daraus ließ sich die erfolgreiche Modifikation bereits nachweisen.

Zusätzlich wurde in den Ergebnissen der Elementaranalyse, zusammengefasst in Tabelle 28, die Anwesenheit weiterer Elemente neben Zink und Sauerstoff untersucht. Vor den Modifikationsschritten war keines der untersuchten Elemente bei den unmodifizierten ZnO-*NW* mittels Elementaranalyse nachweisbar. Nach der Modifikation war jedoch sowohl nach der Reaktion im sauren Milieu als auch in Toluol organisches Material nachweisbar. Für die Berechnung des Massenanteils für APTS auf den Partikeln wurde der Kohlenstoffwert als Basis genommen. Demzufolge lag der Massenanteil nach der Reaktion im Sauren bei 1.56 Gew.-% und in Toluol bei 0.84 Gew.-%.

**Tabelle 28 Elementaranalyse der Partikel nach der Modifikation der ZnO-*NW* mit APTS in sauren sowie im organischen Lösungen.**

| Element | Massenanteile unmod. an ZnO-*NW* [Gew.-%] | Massenanteile APTS an ZnO-*NW*, saures Milieu [Gew.-%] | Massenanteile APTS an ZnO-*NW*, Toluol [Gew.-%] |
|---|---|---|---|
| **C** | n. n. | 0.74 | 0.40 |
| **H** | n. n. | < 0.10 | < 0.10 |
| **N** | n. n. | 0.24 | n. n. |
| **S** | n. n. | n. n. | n. n. |

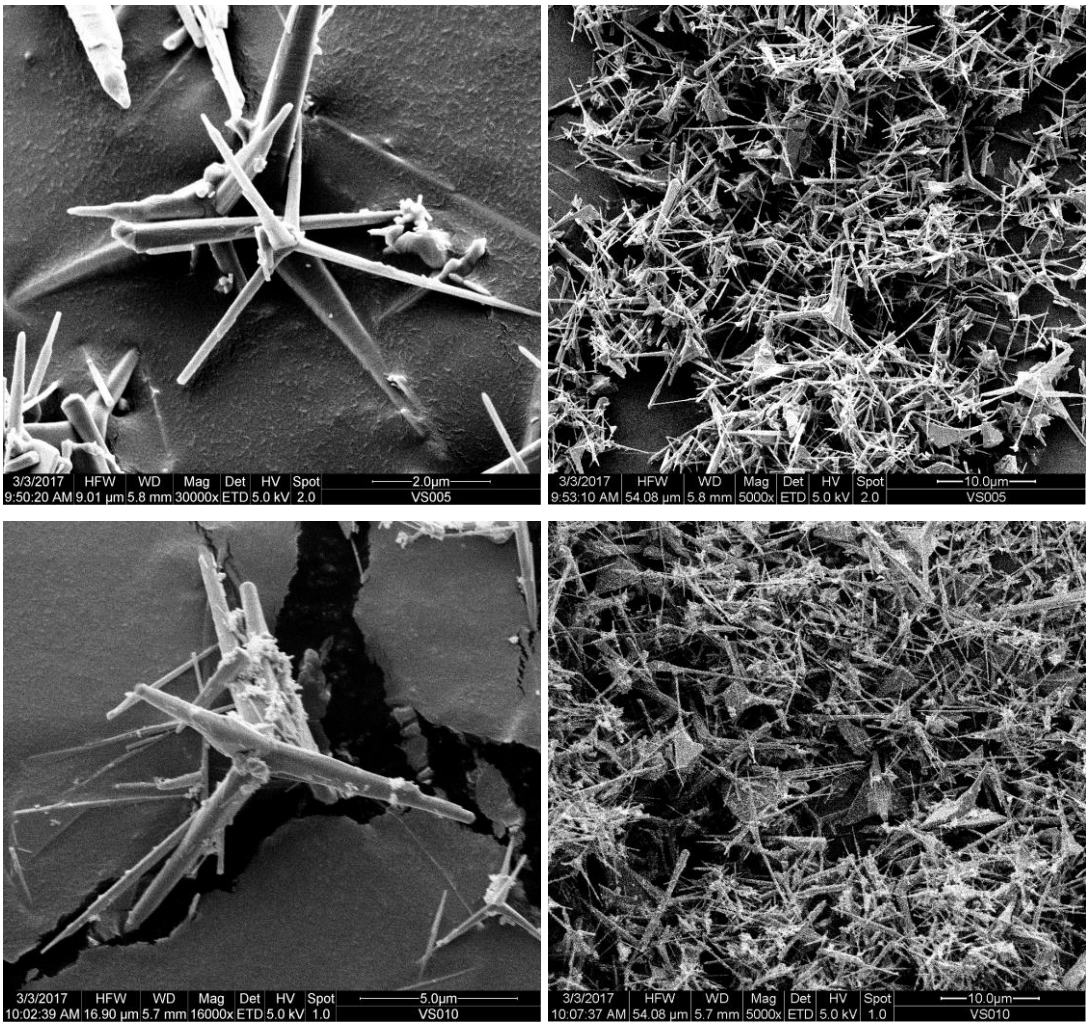



**Abbildung 120 REM Aufnahmen nach der Modifikation der ZnO-*NW* mit APTS. Oben im sauren Milieu, unten in Toluol.**

Die REM Aufnahmen der Partikel sind in Abbildung 120 dargestellt. Für beide Modifikationsarten war zu erkennen, dass die tetrapodische Form größtenteils erhalten bleiben konnte. Eine größere Zahl an abgebrochenen Armen sowie zwei-

oder dreiarmige Partikel konnten dennoch identifiziert werden. Die Tendenz der Anlagerung der abgebrochenen Arme auf den größeren Partikeln ist bei beiden Reaktionswegen zu erkennen. Auch die geringere Anzahl an separierten Partikeln konnte beobachtet werden. Stattdessen lag eine höhere Anzahl unregelmäßiger Cluster vor.

### 6.3.2 *Grafting-from* Modifizierungsschritte

Bei der *grafting-from* Modifikation handelt es sich in dieser Arbeit um eine Polymerisation, die von der Oberfläche aus gestartet wird. Das Produkt dieser Polymerisation sind Polymerbürsten, welche mittels Atom Transfer Radikalpolymerisation synthetisiert werden. Ausgegangen wird hierbei von den APTS-modifizierten ZnO-*Nanowhiskers*, dessen Modifikation in Kapitel 6.3.1 dargestellt ist. Eine Reaktionsübersicht ist in Abbildung 121 dargestellt. Die einzelnen Reaktionsschritte sind im Folgenden in die Unterkapitel unterteilt.

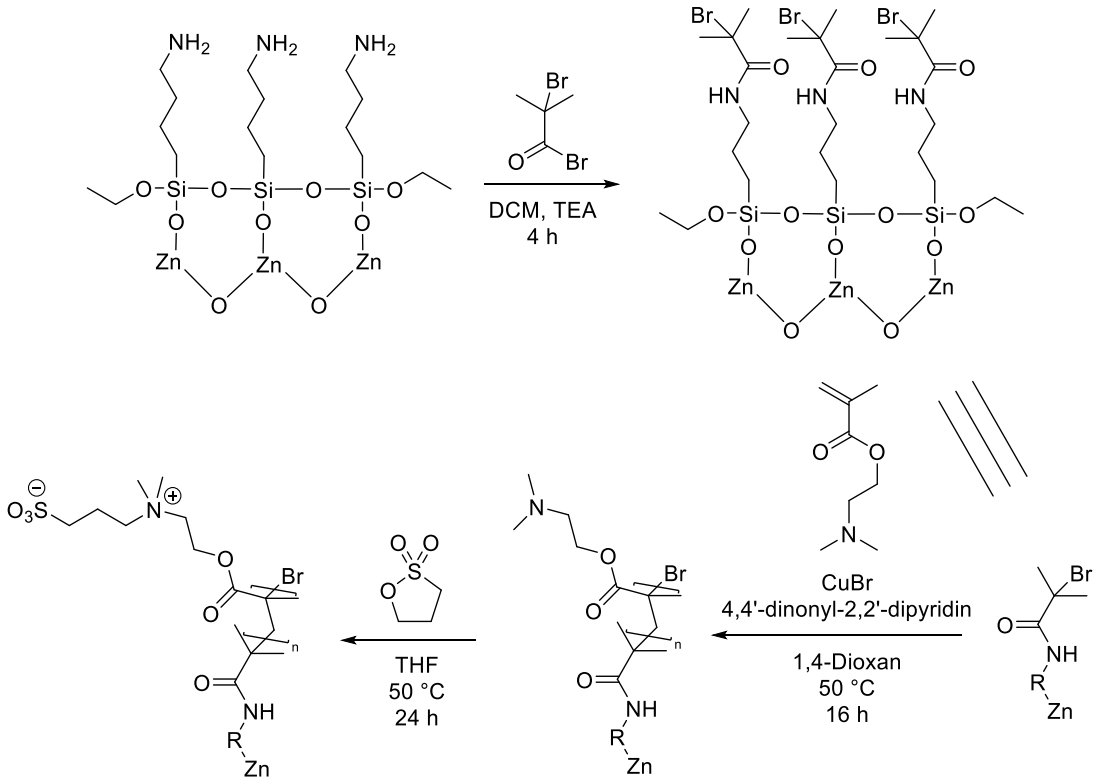



**Abbildung 121 Reaktionsschema der *grafting-from* Modifikation.**

### 6.3.2.1 Initiator Immobilisierung auf der ZnO-Oberfläche

Die in Kapitel 6.3.1 APTS-modifizierten ZnO-*NW* wurden in einem weiteren Schritt modifiziert, sodass die Oberfläche ATRP-fähige Gruppen trägt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie sowie der Elementaranalyse soll die Modifikation durch Vergleich mit der vorherigen Stufe nachgewiesen werden. Der Zustand der Partikel wurde mittels REM Aufnahmen nachvollzogen.

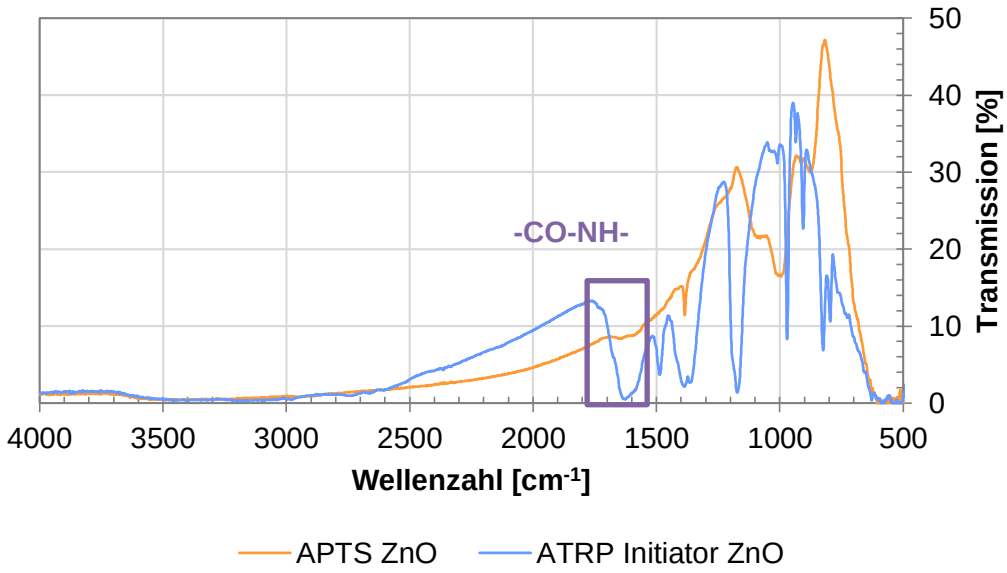



**Abbildung 122 IR-Spektren von APTS-modifizierten ZnO-*NW* (orange) im Vergleich mit ATRP-Initiator-modifizierten Partikeln (blau).**

Die Veränderungen zwischen den IR-Spektren der ATRP-Initiator-modifizierten Partikel sowie der Vorstufe, dargestellt in Abbildung 122, waren eindeutig erkennbar. Die wichtigste funktionelle Gruppe war die C=O-Valenzschwingung der gebildeten Amid-Bindung bei einer Wellenzahl von 1620 $cm^{-1}$. Zusätzlich waren noch bei 1400 $cm^{-1}$ die C-H-Deformationsschwingungen, bei 1200 $cm^{-1}$ die C-N-Valenzschwingung und bei 750 $cm^{-1}$ die C-Br-Valenzschwingung der Initiatorgruppe zu erkennen.

**Tabelle 29 Vergleich der Elementaranalysen der Partikel vor sowie nach der Modifikation der ZnO-*NW* mit α-Bromisobutyrylbromid. Die untersuchten Elemente waren neben CHNS noch Brom.**

| Element | Massenanteile APTS an ZnO-*NW*, saures Milieu [Gew.-%] | Massenanteile Initiator an ZnO-*NW*, saures Milieu [Gew.-%] |
|---|---|---|
| **C** | 0.74 | 3.45 |
| **H** | < 0.10 | 0.63 |
| **N** | 0.24 | 0.24 |
| **S** | n. n. | n. n. |
| **Br** | n. n. | 0.12 |

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 29 dargestellt. Dabei wurde die Analyse von Br neben der Aufnahme der CHNS-Werte in den Fokus gestellt. In der Modifikation mit APTS konnte kein Brom nachgewiesen werden. Nach der Immobilisierung des Initiators wurde ein Massenanteil von 0.12 Gew.-% für Brom nachgewiesen, was einem Gesamtmassenanteil für den Initiator von 0.23 Gew.-% entspricht. Somit wären die ermittelten dazugehörigen Massenanteile deutlich zu hoch. Es ist schwer zu sagen welche Werte der Realität entsprechen. Im Folgenden wird jedoch mit dem Brom-Wert weitergerechnet.

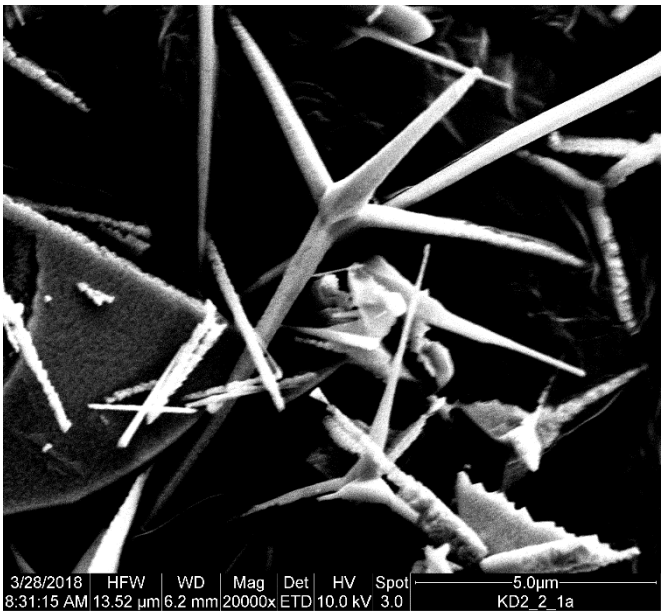



**Abbildung 123 REM Aufnahmen nach der Modifikation der ZnO-*NW* mit Bromisobutyrylbromid.**

Die Struktur der Partikel nach der Initiator Immobilisierung ist in Abbildung 123 dargestellt. Es ist zu sehen, dass nach dem zweiten Schritt der Modifikation weiterhin

Partikel vorhanden waren, die die ursprüngliche tetrapodische Struktur besaßen. Neben diesen Partikeln war jedoch eine Mehrzahl an abgebrochenen Armen zu erkennen.

### 6.3.2.2 Atom Transfer Radikalpolymerisation auf der ZnO-Oberfläche

In diesem Kapitel wird die *grafting-from* Polymerisation auf der Oberfläche der ZnO-*NW* mittels oberflächeninitiierte ATRP untersucht. Bei der Analyse der Ergebnisse der ATRP wird analog vorgegangen, wie es bei der Initiator Immobilisierung, beschrieben in Kapitel 6.3.2.1, gemacht wurde.

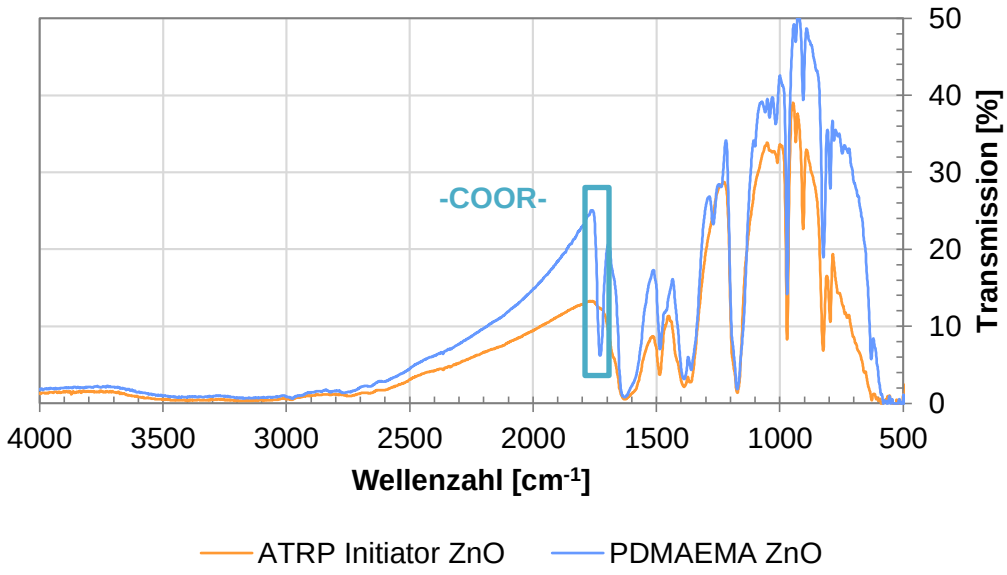



**Abbildung 124 IR-Spektren von ATRP-Initiator-modifizierten ZnO-*NW* (orange) im Vergleich mit PDMAEMA-modifizierten Partikeln (blau).**

Der Vergleich der IR-Spektren der mit PDMAEMA-Bürsten modifizierten ZnO-*NW* mit der Vorstufe aus Kapitel 6.3.2.1 ist in Abbildung 124 dargestellt. Die Spektren sind recht ähnlich zueinander. Aus der chemischen Struktur war nur eine funktionelle Gruppe als deutlicher Unterschied zur Vorstufe zu erkennen. Die Estergruppe des Acrylats war bei einer Wellenzahl von 1720 $cm^{-1}$ zu erkennen.

**Tabelle 30 Elementaranalyse der Partikel vor sowie nach der Polymerisation der ZnO-*NW* mit DMAEMA.**

| Element | Massenanteile Initiator an ZnO-*NW*, saures Milieu [Gew.-%] | Massenanteile PDMAEMA an ZnO-*NW*, saures Milieu [Gew.-%] |
|---|---|---|
| **C** | 3.45 | 5.09 |
| **H** | 0.63 | 0.87 |
| **N** | 0.24 | 0.37 |
| **S** | n. n. | n. n. |
| **Br** | 0.12 | - |

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dargestellt in Tabelle 30, dass nach der Reaktion mehr organisches Material auf der Oberfläche der Partikel erhalten wurde. Bei der Verwendung der Kohlenstoffwerte vor sowie nach der Polymerisation berechnet sich eine Differenz von 1.64 Gew.-%, was 2.68 Gew.-% PDMAEMA auf der Oberfläche der ZnO-Partikel entspricht. Somit würden sich 2.68 Gew.-% PDMAEMA auf 0.12 Gew.-% Brom aufteilen. Werden beide Werte durch ihre Molmassen geteilt (im Falle des Polymers durch die Molmasse des Monomers) und das Ergebnis des PDMAEMA durch den Wert des Broms geteilt, wird die durchschnittliche Kettenlänge pro Initiatorgruppe erhalten. Die Berechnung kann ebenfalls mit den Stickstoffwerten durchgeführt werden. Die Beispielrechnung zeigt die Berechnung anhand des Kohlenstoff-Anteils.

$$\text{Kettenlänge}_{\text{PDMAEMA}} = \frac{\text{Massenanteil}_{\text{PDMAEMA}} / M_{\text{DMAEMA}}}{\text{Massenanteil}_{\text{Brom}} / M_{\text{Brom}}}$$

$$= \frac{2.68\ \text{Gew.-\%} / 157\ \text{g mol}^{-1}}{0.12\ \text{Gew.-\%} / 79.9\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{0.0171}{0.0015} = 11.4$$

Für die Berechnung der durchschnittlichen Kettenlänge anhand der Massenanteile des Kohlenstoffs wurde ein Wert von 11.4 erhalten. Die Bestimmung mit Hilfe des Stickstoffs ergab einen Wert von 6.2 für die durchschnittliche Kettenlänge. Somit wurden sehr kurze Polymerketten auf der Partikeloberfläche erhalten.

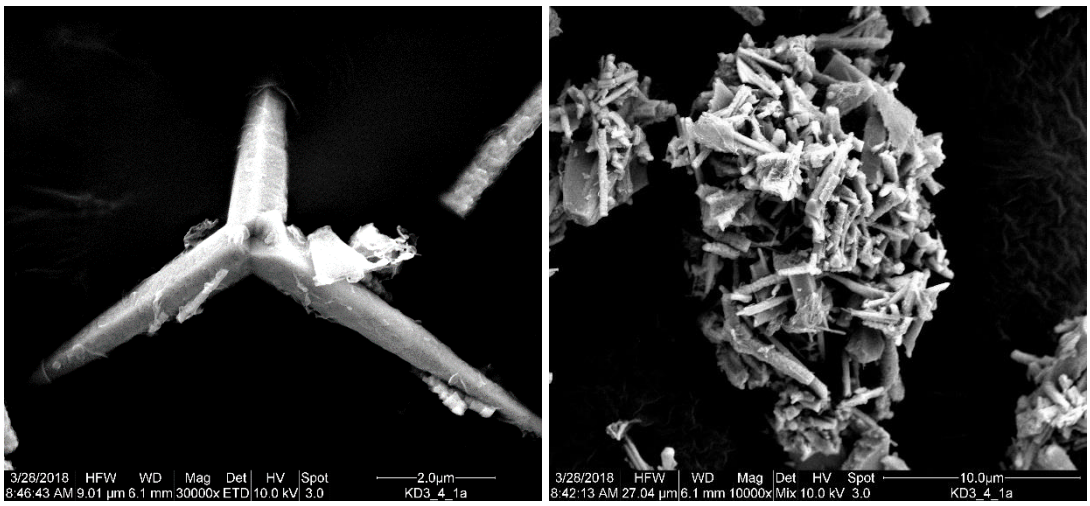



**Abbildung 125 REM Aufnahmen nach der Modifikation der ZnO-*NW* mit PDMAEMA-Bürsten. Links in Einzeldarstellung, rechts als Cluster.**

Auf der Oberfläche der Partikel, dargestellt in Abbildung 125, ist eine leichte Strukturierung zu erkennen. Die Anzahl der unzerstörten *Nanowhiskers* war stark reduziert im Vergleich zur Vorstufe, sodass kaum noch tetrapodische Strukturen zu erkennen waren. Zudem war eine deutliche Clusterbildung zu erkennen, sodass kaum noch vereinzelte Partikel oder Arme gefunden werden konnten.

#### 6.3.2.3 Sulfobetainisierung des gebundenen PDMAEMA

Die Analyse der Sulfobetainisierung der auf der ZnO-*NW* gebundenen Polymerbürsten wird mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und REM-Aufnahmen durchgeführt. Der SB-Grad ist auf diesem Weg jedoch nicht nachweisbar.

Ähnlich wie beim PDMAEMA ist auch hier kaum ein Unterschied festzustellen. Der einzige Unterschied findet sich im Fingerprint-Bereich bei 1050 $cm^{-1}$, wo die S-O-Valenzschwingung zu finden ist.

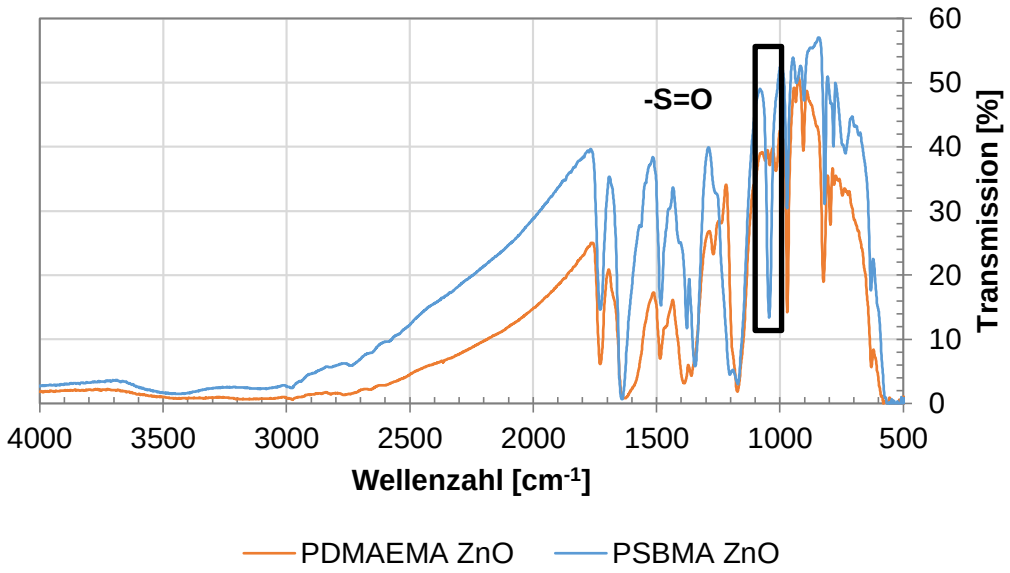



**Abbildung 126 IR-Spektren von PDMAEMA-modifizierten ZnO-*NW* (orange) im Vergleich mit PSBMA-modifizierten Partikeln (blau).**

Der Vergleich der IR-Spektren vor und nach der Sulfobetainisierung ist in Abbildung 126 dargestellt. Die Spektren wiesen nur einen Unterschied bei einer Wellenzahl von 1050 $cm^{-1}$ auf. Dieses Signal konnte der S=O-Valenzschwingung der Sulfonatgruppe zugeordnet werden.

**Tabelle 31 Elementaranalyse der Partikel vor sowie nach der Sulfobetainisierung der PDMAEMA-Bürsten auf der Oberfläche der ZnO-*NW*.**

| Element | Massenanteile PDMAEMA an ZnO-*NW*, saures Milieu [Gew.-%] | Massenanteile PSBMA an ZnO-*NW*, saures Milieu [Gew.-%] |
|---|---|---|
| **C** | 5.09 | 5.87 |
| **H** | 0.87 | 0.95 |
| **N** | 0.37 | 0.36 |
| **S** | n. n. | 0.75 |

Die Berechnung der Sulfobetainisierung kann anhand des Verhältnisses des vorhandenen Stickstoffs zum vorhandenen Schwefel durchgeführt werden. Da potentiell alle vorhandenen Stickstoffe in der Lage sein sollten mit 1,3-Propansulton zu reagieren, ist der Sulfobetainisierungsgrad anhand der Elementaranalyse-Daten nicht präzise bestimmbar. Unter der Annahme, dass jeder Stickstoff nur einmal mit 1,3-Propansulton reagiert, kann folgende Rechnung aufgestellt werden.

$$\text{SB-Grad} = \frac{\text{Massenanteil}_{\text{Schwefel}} * \text{Molmasse}_{\text{Stickstoff}}}{\text{Massenanteil}_{\text{Stickstoff}} * \text{Molmasse}_{\text{Schwefel}}} = \frac{0.75\ \text{Gew.-\%} * 14\ \text{g mol}^{-1}}{0.36\ \text{Gew.-\%} * 32\ \text{g mol}^{-1}}$$

$$= 91\ \%$$

Die Stickstoffe wurden zu 91 % mit 1,3-PS modifiziert. Da die Zuordnung des Schwefels ungeklärt blieb, konnte anhand des Massenanteils des PDMAEMA in Kapitel 6.3.2.2 mit Hilfe des durchschnittlichen SB-Wertes der neue Massenanteil für PSBMA näherungsweise berechnet werden. Dabei wurde ein Wert von 4.58 Gew.-% erhalten.

$$\text{Massenanteil}_{\text{PSBMA}} = \text{Massenanteil}_{\text{PDMAEMA}} * \frac{\text{SB-Grad} * \text{Molmasse}_{\text{PSBMA}} + (1 - \text{SB-Grad}) * \text{Molmasse}_{\text{PDMAEMA}}}{\text{Molmasse}_{\text{PDMAEMA}}}$$

$$= 2.68\ \text{Gew.-\%} * \frac{91\ \% * 279\ \text{g mol}^{-1} + (1 - 91\%) * 157\ \text{g mol}^{-1}}{157\ \text{g mol}^{-1}} = 4.58\ \text{Gew.-\%}$$

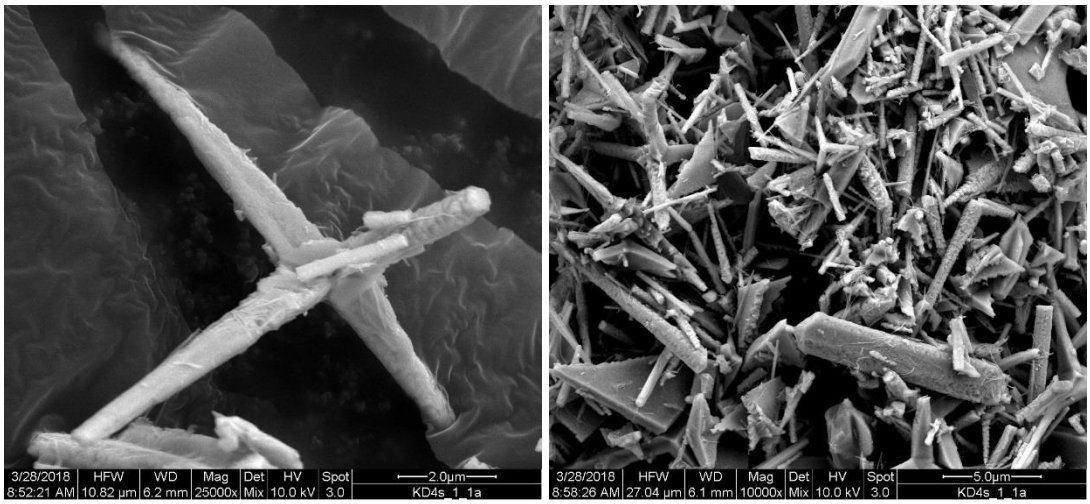



**Abbildung 127 REM Aufnahmen der Polymer-modifizierten ZnO-*NW* nach der Sulfobetainisierung. Links in Einzeldarstellung, rechts als Bulk.**

Die Abbildung 127 zeigt erneut eine hohe Anzahl an defekten ZnO-*NW* Strukturen und ebenfalls kaum noch vollzählige tetrapodische Partikel. Die Oberfläche der Partikel war erneut strukturiert und abgebrochene Arme neigten zur Anlagerung an die Oberfläche weiterer Strukturen. Die Clusterbildung, die in Abbildung 125 zu erkennen war, war auch bei dieser Probe zu sehen.

### 6.3.3 *Grafting-to* Modifizierungsschritte

In der *grafting-to* Methode werden, anders als beim *grafting-from* Ansatz, die Polymere vor der Addition an die Oberfläche synthetisiert. Die verwendeten Polymere waren $PSBMA_{97}$-*co*-$PGMA_3$ sowie $PSBMA_{78}$-*co*-$PAP_{22}$ und wurden bereits in den Kapiteln 6.1.1.2 sowie 6.1.2.2 dargestellt. Die Oberflächen der ZnO-*NW* wurden sowohl mit APTS als auch mit GPTS modifiziert um die jeweils komplementären funktionellen Gruppen für die Epoxy-Amin-Kupplung zu liefern.

#### 6.3.3.1 Silanierung der ZnO-Oberfläche mit GPTS

Die Silanierungsreaktionen mit Glycidylpropyltrimethoxysilan (GPTS) wurden analog zu der APTS-Modifikation durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Kapitel 4.3.1 dargestellt. Die Reaktion im sauren Milieu zeigte keine Veränderung im IR-Spektrum. In Toluol wurden charakteristische Signale wahrgenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 128 dargestellt. Hier sind, ähnlich wie bei der Modifikation der ZnO-*NW* mit APTS, C-H-Valenzschwindungen im Bereich von 2650 – 2980 $cm^{-1}$ zu erkennen. Zusätzlich sind Si-O- sowie C-O-Valenzschwingungen im Bereich von 1000 – 1120 $cm^{-1}$ zu erkennen. Diese charakteristischen Schwingungen deuten darauf hin, dass die Silanierung der ZnO-*NW* in Toluol funktioniert hat, im sauren Milieu jedoch nicht.

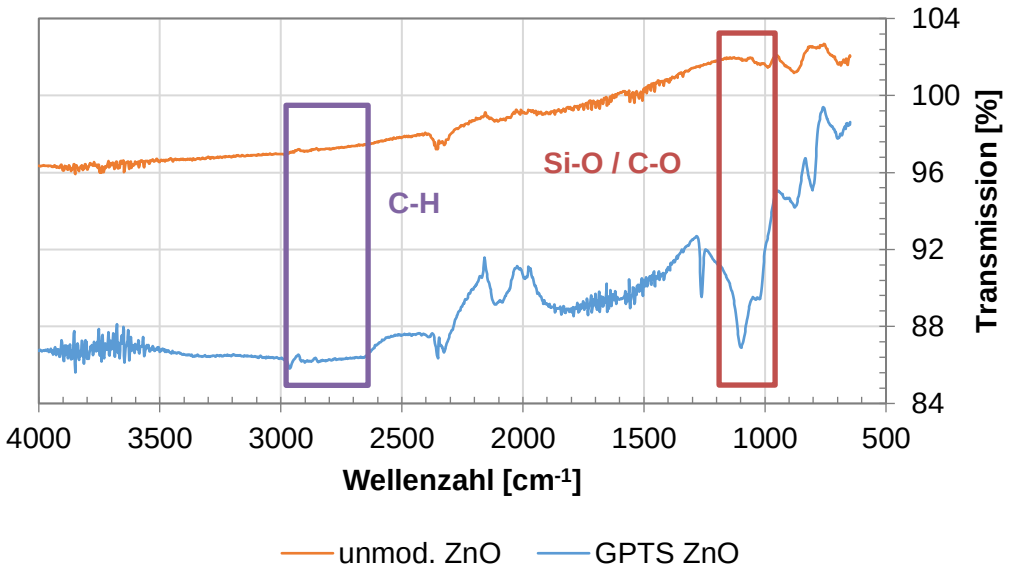



**Abbildung 128 IR-Spektren von unmodifizierten ZnO-*NW* (orange) im Vergleich mit GPTS modifizierten Partikeln (blau).**

In der Elementaranalyse konnte für die Modifikation im sauren Milieu kein organisches Material ermittelt werden. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den IR-Spektren. Bei der Reaktion in Toluol waren hingegen Kohlenstoff sowie Wasserstoff nachweisbar und sind der Tabelle 32 zu entnehmen. Der aus dem Kohlenstoff-Massenanteil berechnete GPTS-Anteil auf den ZnO-*NW* lag bei 0.55 Gew.-%. Dieser Wert lag somit unter den Massenanteilen der analogen APTS Reaktionen.

**Tabelle 32 Elementaranalyse der Partikel nach der Modifikation der ZnO-*NW* mit GPTS in sauren sowie in Toluol.**

| Element | Massenanteil GPTS (sauer) [Gew.-%] | Massenanteil GPTS (Toluol) [Gew.-%] |
|---|---|---|
| **C** | n. n. | 0.28 |
| **H** | n. n. | < 0.10 |
| **N** | n. n. | n. n. |
| **S** | n. n. | n. n. |

REM-Aufnahmen der GPTS-modifizierten ZnO-*NW* sind in Abbildung 129 dargestellt. Die tetrapodische Struktur war mehrheitlich erhalten geblieben. Dennoch waren ähnlich wie bei den APTS-modifizierten ZnO-Partikeln einige einzelne Arme sowie zerstörte Strukturen mit zwei oder drei Armen erkennbar. Eine Tendenz zur Clusterbildung konnte ebenfalls erkannt werden. Die Zahl der abgebrochenen Teile, die sich an die Oberfläche der ZnO-*NW* anlagerten, war geringer als in der vergleichbaren APTS-modifizerten Variante der ZnO-*NW*.

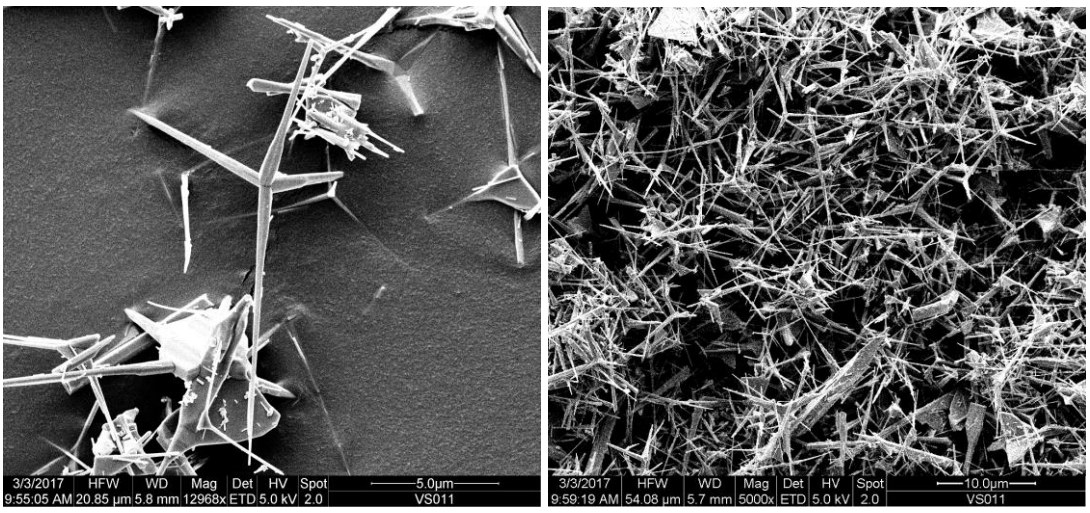



**Abbildung 129 REM Aufnahmen der GPTS modifizierten ZnO-*NW*.**

### 6.3.3.2 Epoxy-Amin Kupplung freier Polymerstränge an ZnO-*Nanowhiskers*

Die Polymermodifikation der ZnO-*NW* konnte sowohl auf APTS- als auch auf GPTS-modifizierten Partikeln stattfinden. Zunächst wurden die APTS-modifizierten *NW* in Reaktion mit dem Epoxy-Polymer $PSBMA_{97}$-*co*-$PGMA_3$ betrachtet. Die entsprechenden IR-Spektren sind in Abbildung 130 sowie in Abbildung 131 dargestellt. Beide in Kapitel 6.3.1 beschriebenen Modifikationsschritte wiesen nach der Reaktion mit dem Polymer Signale bei 1725 $cm^{-1}$ auf, der einer C=O-Valenzschwingung der Ester-Bindung des Polymers zugeordnet werden kann. Die Signale im Fingerprint-Bereich, die den Si-O- bzw. C-O-Valenzschwingungen zugeordnet werden können, haben sich verändert. Zuvor konnten zwei Signalspitzen bei jeweils etwa 1000 sowie 1100 $cm^{-1}$ festgestellt werden.

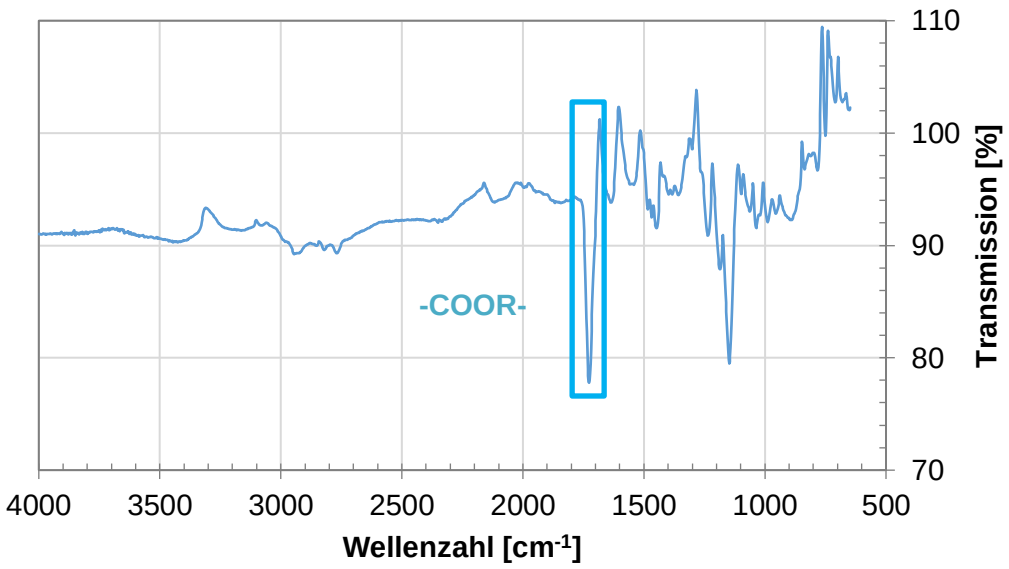



**Abbildung 130 IR-Spektrum von APTS-modifizierten ZnO-*NW* nach Reaktion mit $PSBMA_{97}$-*co*-$PGMA_3$ im sauren Milieu**

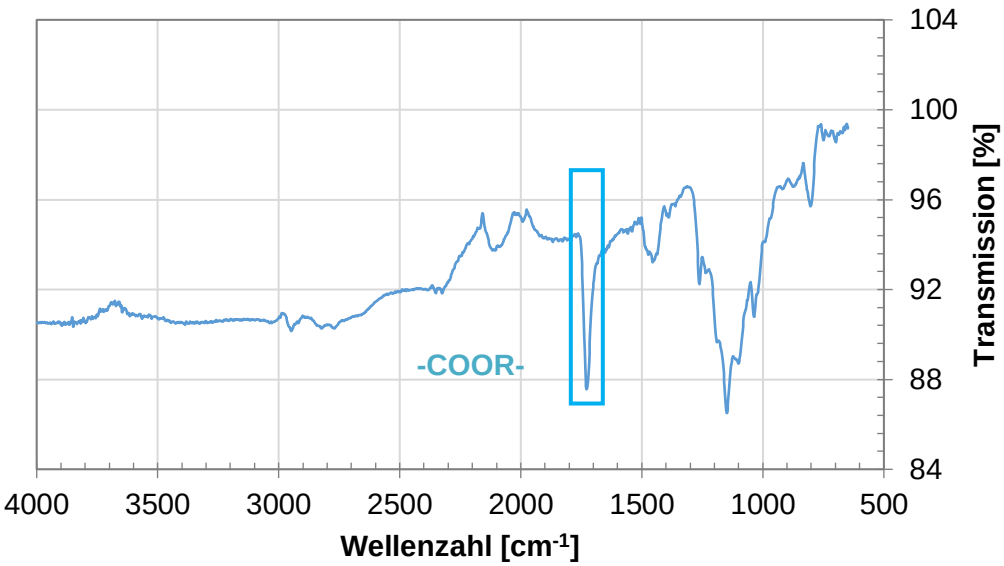



**Abbildung 131 IR-Spektrum von APTS-modifizierten ZnO-*NW* nach Reaktion mit PSBMA$_{97}$-*co*-PGMA$_3$ in Toluol.**

Die Ergebnisse der Elementaranalyse für die Polymer modifizierten ZnO-*NW* sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Die Menge an gebundenem Polymer war für die verschieden modifizierten ZnO-Partikel unterschiedlich. Bei dem Vergleich der Kohlenstoffanteile konnte für die im Sauren modifizierten Partikel ein Massenanteil von 21.6 Gew.-% nachgewiesen werden. Bei Bildung der Differenz zu der in Kapitel 6.3.1 gemessenen Massenanteile für die APTS-Modifikation, wurde ein Massenanteil für die Polymermodifikation von 20.9 Gew.-% erhalten. Dies entsprach einem Massenanteil für das Polymer von 44.1 Gew.-%. Bei Partikeln, die in Toluol mit APTS-modifiziert wurden, wurde ein GesamtkohlenstoffMassenanteil von 3.46 Gew.-% nachgewiesen. Nach Abzug des Kohlenstoffanteils, der der APTS-Modifikation zugeordnet werden konnte, wurde ein Massenanteil für das Polymer von 3.06 Gew.-% erhalten, was hochgerechnet auf den Massenanteil des gesamten Polymers 6.46 Gew.-% entsprach.

**Tabelle 33 Elementaranalyse der APTS-modifizierten ZnO-*NW* nach Reaktion mit PSBMA$_{97}$-*co*-PGMA$_3$.**

| Element | Massenanteil (sauer) [Gew.-%] | Massenanteil (Toluol) [Gew.-%] |
|---|---|---|
| **C** | 21.6 | 3.46 |
| **H** | 3.13 | 0.45 |
| **N** | 1.02 | 0.19 |
| **S** | 0.81 | < 0.1 |

Das IR-Spektrum für die Kupplung von PSBMA$_{78}$-*co*-PAP$_{22}$ an GPTS-modifizierte ZnO-*NW* ist in Abbildung 132 dargestellt. Auch hier war das Signal der Ester-Bindung bei etwa 1725 cm$^{-1}$ zu erkennen. Allerdings ist das Signal schwächer als für die APTS-modifizierten ZnO-Partikel. Die Signale für die Si-O- sowie C-O-Valenzschwingungen sind als zwei Signale zu erkennen, jedoch eindeutig voneinander getrennt, was in Abbildung 128 nicht der Fall war.

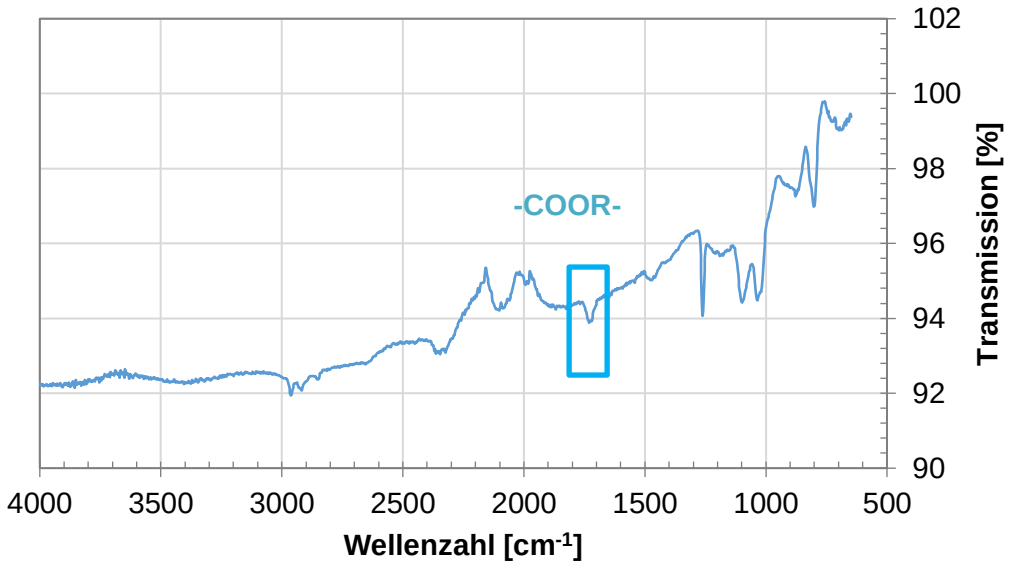



**Abbildung 132 IR-Spektrum von GPTS modifizierten ZnO-*NW* nach Reaktion mit PSBMA$_{78}$-*co*-PAP$_{22}$.**

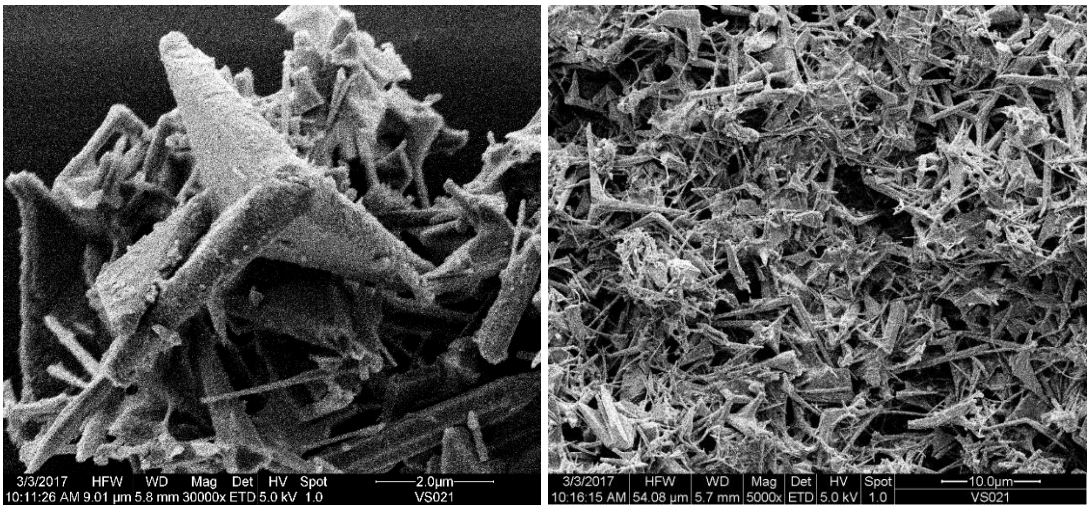



**Abbildung 133 REM-Aufnahmen der PSBMA$_{97}$-*co*-PGMA$_3$ modifizierten Partikel. Die APTS-Modifikation wurde im sauren Milieu durchgeführt.**

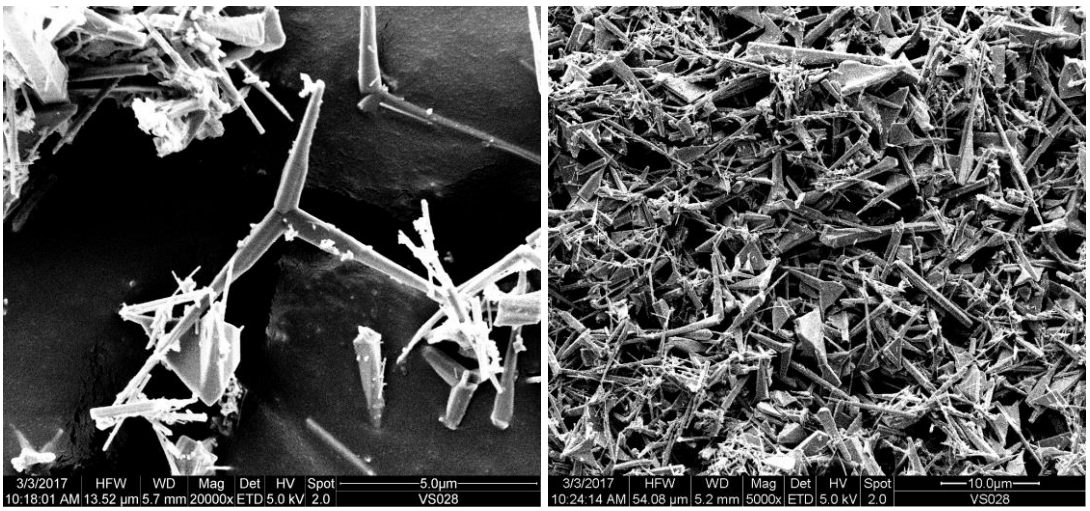



**Abbildung 134 REM-Aufnahmen der $PSBMA_{97}$-*co*-$PGMA_3$ modifizierten Partikel. Die APTS-Modifikation wurde in Toluol durchgeführt.**

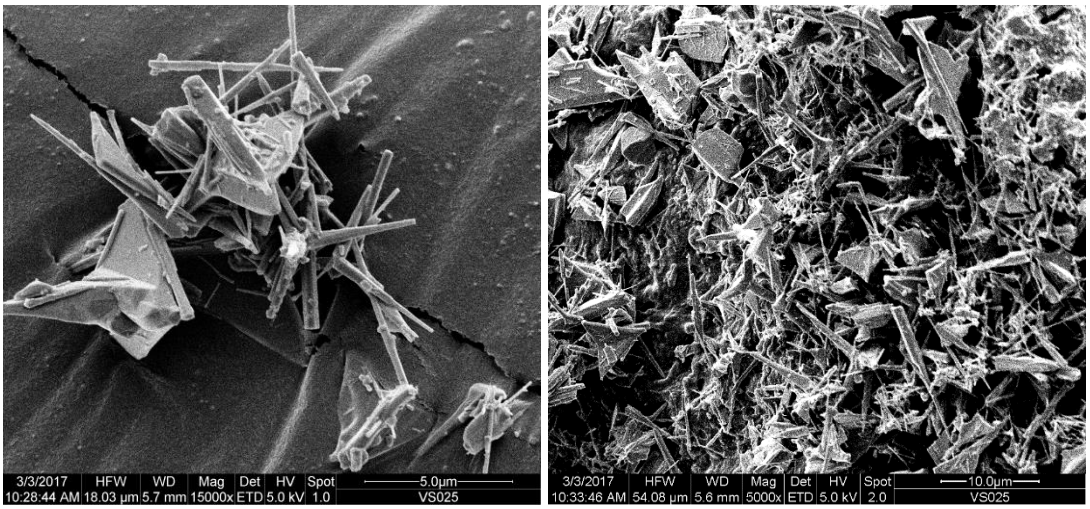



**Abbildung 135 REM-Aufnahmen der $PSBMA_{78}$-*co*-$PAP_{22}$ modifizierten Partikel. Die GPTS-Modifikation wurde in Toluol durchgeführt.**

In der Abbildung 133 bis Abbildung 135 sind die Partikel in REM-Aufnahmen dargestellt. Die ZnO-*NW* mit saurer APTS-Modifikation zeigten keine definierte tetrapodische Struktur mehr. Die Arme waren deutlich dicker oder sogar so deformiert, dass sie nicht mehr als Arme identifiziert werden konnten. Daraus resultierten plättchenartige Strukturen, wie sie im linken Bild der Abbildung 133 abgebildet ist. Zudem war erkennbar, dass viele abgebrochene Arme vorlagen, sodass selten noch vollständige Strukturen vorhanden waren. Eine Clusterbildung fand ebenfalls statt, sodass keine einzelnen Partikel in der REM-Aufnahme identifiziert werden konnten.

Auch die in Toluol modifizierten Partikel mit APTS wiesen in der Partikelstruktur einige Beschädigungen der tetrapodischen Struktur auf. Der Anteil der vierarmigen Partikel war ebenfalls sehr gering. Veränderungen in der Morphologie, wie es bei den sauer

modifizierten ZnO-Partikeln der Fall war, waren ebenfalls zu erkennen, allerdings in einem geringeren Ausmaß. Die Clusterbildung war auch bei dieser Probe erkennbar, jedoch konnten vereinzelt noch einzelne Partikel oder Arme gesehen werden.

Die ursprünglich GPTS-modifizierten Partikel zeigten ebenfalls eine große Anzahl an veränderten Strukturen. Diese waren ähnlich wie bei den sauer APTS-modifizierten Partikeln sowohl morphologisch verändert als auch in hoher Anzahl strukturell beschädigt, sodass auch hier keine tetrapodischen Partikel mehr vorlagen. Die Clusterbildung war bei den GPTS-modifizierten ZnO-*NW* ähnlich wie bei den APTS-modifizierten Partikeln erkennbar.

### 6.3.4 Silikon-Beschichtungen

#### 6.3.4.1 Herstellung und Optimierung der Silikon/ZnO-*NW* Beschichtungen

Die hydrophoben Beschichtungen aus einer Kombination aus kommerziellem Silikon, ZnO-*NW* sowie *n*-Hexan wurde in zwei Schritten mit einfacher Kontaktwinkel-Messung untersucht. Dabei sollten möglichst hohe Kontaktwinkel erzielt werden. Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Variation des ZnO-*NW*:Silikon Verhältnisses ist in Abbildung 136 dargestellt. Dabei war zu sehen, dass sich der Kontaktwinkel bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% ZnO-*NW* konstant bei knapp unter 90° hielt. Bei höheren ZnO-*NW* Anteilen stieg der Kontaktwinkel fast linear auf einen Wert von 120° an bis zu einem ZnO-Massenanteil von 30 Gew.-%. Höhere ZnO-Anteile konnten nicht weiter untersucht werden, da sich die resultierende Lösung nicht zu einer Beschichtung verarbeiten ließ.

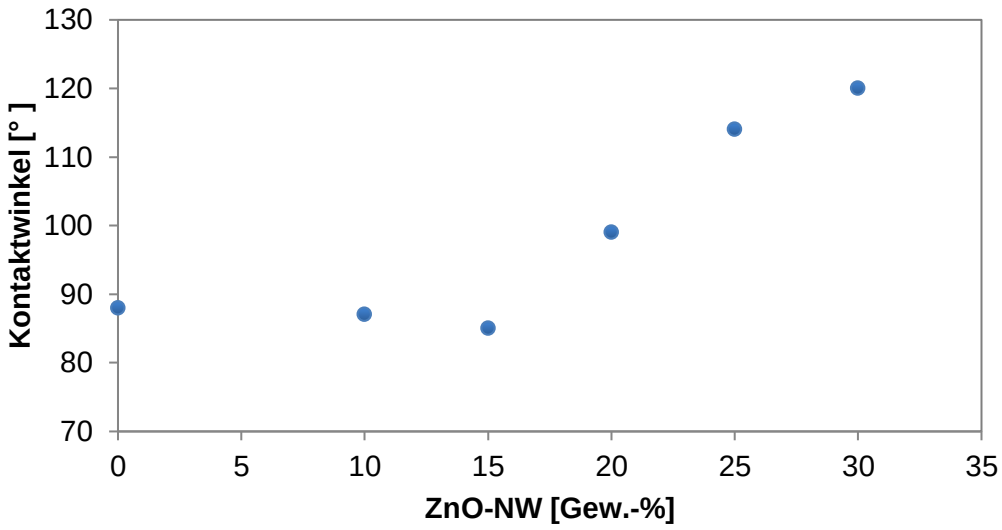



**Abbildung 136 Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom ZnO-*NW* Anteil in der Beschichtung. Es wurden 2.1 g Silikon, 0.9 g ZnO-*NW* sowie das vierfache Volumen an *n*-Hexan im Vergleich zur Masse an ZnO-*NW* verwendet.**

In Abbildung 137 sind die Auswirkungen auf den Kontaktwinkel durch die Variation des Verhältnisses zwischen *n*-Hexan und ZnO-*NW* gezeigt. Dabei wurde die Menge an ZnO-*NW* in Gramm als Basis genommen und ein vielfaches Volumen an *n*-Hexan verwendet. Der Ursprungswert aus Abbildung 136 lag bei dem Vierfachen Volumen an *n*-Hexan (beispielsweise wurden 3.6 mL n-Hexan bei 0.9 g ZnO-*NW* verwendet). Die Erhöhung des *n*-Hexan Volumens auf das Achtfache führte zu einem Anstieg auf 141°. Das Verhältnis aus 2.1 g Silikon, 0.9 g ZnO-*NW* sowie 7.2 mL *n*-Hexan war die Basis für die weiteren Beschichtungen.

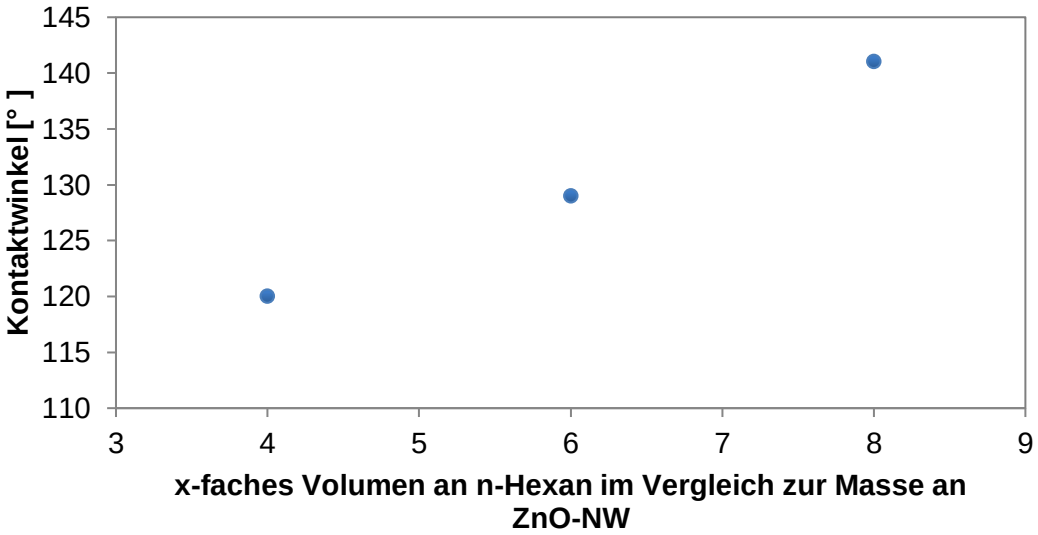



**Abbildung 137 Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom x-fachen Volumen an *n*-Hexan im Vergleich zur Masse an ZnO-*NW* in der Beschichtung. Es wurden 2.1 g Silikon sowie 0.9 g ZnO-*NW* verwendet.**

### 6.3.4.2 Beschichtungen mit APTS-modifizierten ZnO-*Nanowhiskers*

Die verwendeten APTS-modifizierten Partikel stammten aus der Syntheseroute im sauren Milieu. Die Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Anteil der APTS-modifizierten ZnO-*NW* (APTS-ZnO) sind in Abbildung 138 dargestellt. Hierbei wurde in kleinen Schritten ein Teil der unmodifizierten ZnO-*NW* durch die APTS-modifizierte Variante ersetzt. Das Einstellen des APTS-ZnO:ZnO-*NW* Verhältnisses führte bis zu einem APTS-ZnO Anteil von 40 % zu keiner nennenswerten Veränderung des Kontaktwinkels. Sämtliche Werte in dem Bereich lagen bei 135 – 141° ohne einen erkennbaren Trend, sodass im Bereich von 0 % bis 40 % ein Plateau entstand. Höhere APTS-ZnO Anteile hingegen zeigten eine lineare Kontaktwinkel-Abhängigkeit. Der Kontaktwinkel sank von 138° bei 40 % APTS-ZnO auf 105° bei 100 % APTS-ZnO. Die Punkte bei 80 % sowie 90 % wichen deutlich von diesem Trend ab, weswegen diese nicht für die Berechnung der linearen Regression berücksichtigt wurden.

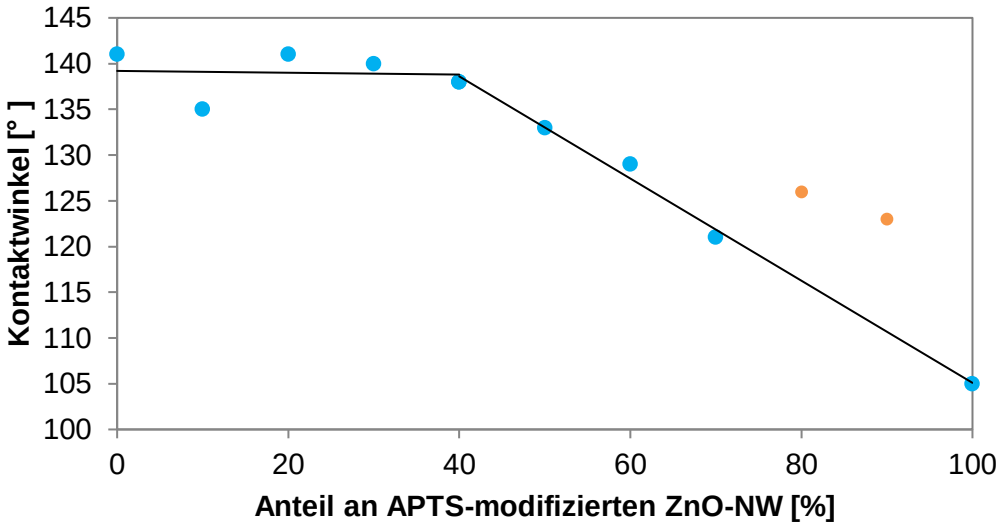



**Abbildung 138 Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Anteil der APTS-modifizierten ZnO-*NW* im Gesamt-ZnO-*NW* Anteil. Die Punkte bei 80 % und 90 %, dargestellt in orange wurden aus der linearen Regression ausgeschlossen.**

### 6.3.4.3 Vergleich zwischen *grafting-to* und *grafting-from* modifizierte ZnO-*NW*

Die Beschichtungen mit den modifizierten Partikeln, die mittels *grafting-to* (Kapitel 6.3.3.2) sowie *grafting-from* Methode (Kapitel 6.3.2.3) verändert wurden, wurden anhand ihrer Vorrück- sowie Rückzugskontaktwinkel untersucht. Die separierte Betrachtung beider Modifikationsmethoden ist in Abbildung 139 dargestellt. Für die

Beschichtungen mit den *grafting-to* modifizierten ZnO-*NW* wurden die APTS-modifizierten Partikel mit $PSBMA_{97}$-co-$PGMA_3$ verwendet.

Bei den Beschichtungen zeigte sich für die *grafting-to* modifizierten ZnO-*NW* ein Vorrückkontaktwinkel von über 140° sowie ein Rückzugskontaktwinkel von etwa 125° für Beschichtungen mit einem modifizierten ZnO-*NW* Anteil bis 20 %. Wurde ein höherer Anteil an Polymer-modifizierten Partikeln verwendet, sanken beide Kontaktwinkel rapide ab. Bei einem Anteil von 40 % Polymer-modifizierte ZnO-*NW* betrug der Vorrückkontaktwinkel 116° und der Rückzugskontaktwinkel 78°. Somit waren sowohl die Absolutwerte viel kleiner bei kleineren Anteilen an modifizierten Partikeln, als auch die Differenz zwischen den beiden Kontaktwinkeln deutlich größer. Bei weiterer Erhöhung des Anteils an modifizierten ZnO-*NW* sank der Vorrückkontaktwinkel annähernd linear auf einen Wert von 103°. Der Rückzugskontaktwinkel blieb bei Erhöhung des Anteils konstant bei einem Kontaktwinkel von etwa 78°.

Bei den Beschichtungen mit den *grafting-from* modifizierten Partikeln lag der Vorrückkontaktwinkel, abgesehen von der Probe bei 20 % Anteil an modifizierten ZnO-*NW* bei einem Wert von etwa 140°. Allerdings erstreckte sich hierbei der Bereich des gleichbleibenden Kontaktwinkels bis zu einem Anteil von 60 % modifizierte ZnO-*NW*. Auch die Rückzugskontaktwinkel blieben deutlich erhöht bis zu einem Anteil von 60 %. Dabei wurden Rückzugskontaktwinkel für Beschichtungen mit modifizierten Partikeln im Bereich von 111° - 117° gemessen. Wurde der Anteil der modifizierten Partikel weiter erhöht, sank der Vorrückkontaktwinkel auf etwa 110° und der Rückzugskontaktwinkel auf 84°.

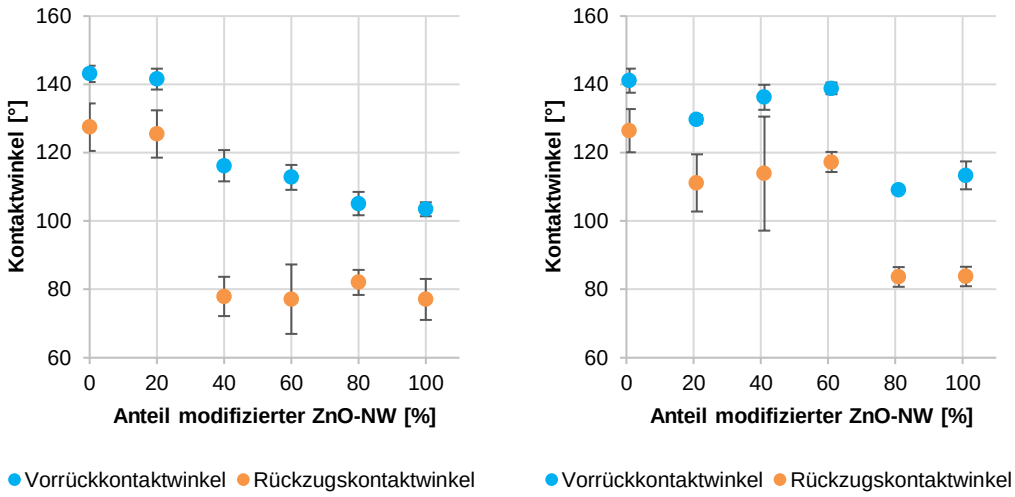



**Abbildung 139 Bestimmung der Vorrück- sowie Rückzugskontaktwinkel in Abhängigkeit des Anteils der Polymer-modifizierten ZnO-*NW*. Links) *grafting-to* Modifikation. Rechts) *grafting-from* Modifikation.**

In Abbildung 140 werden die beiden Modifikationsmethoden anhand der Vorrück- sowie der Rückzugskontaktwinkel miteinander verglichen. Anhand der Kontaktwinkel ließen sich die Werte in zwei Bereiche einteilen. Im ersten Bereich von 0 % - 20 % Anteil an modifizierten Partikeln für *grafting-to* sowie 0 % - 60 % Anteil an modifizierten Partikeln für *grafting-from* waren erhöhte Kontaktwinkel zu sehen, welche sich verhältnismäßig konstant verhielten. Für die Vorrückkontaktwinkel wurden für beide Methoden Werte von etwa 140° erreicht. Bei den Rückzugskontaktwinkeln gab es kleine Unterschiede im Ergebnis zwischen den Methoden. Für die *grafting-to* modifizierten ZnO-*NW* wurden Kontaktwinkel von etwa 125° gemessen. Die *grafting-from* Beschichtungen wiesen lediglich einen Rückzugskontaktwinkel von etwa 115° auf, die jedoch über einen größeren Bereich vorhanden waren. Der zweite Bereich erstreckte sich für die *grafting-to* Beschichtungen von 40 % - 100 % Anteil an modifizierten Partikeln und für *grafting-from* von 80 % - 100 % Anteil an modifizierten Partikeln. Die Vorrückkontaktwinkel besaßen Werte im Bereich von 116° bis 103° und besaßen eine sinkende Tendenz mit steigendem Anteil modifizierter ZnO-*NW*. Der kleinere Bereich der *grafting-from* Partikel zeigten Kontaktwinkel von etwa 110° und waren somit bei gleichen Anteilen wie die *grafting-to* Beschichtungen höher. Die Rückzugskontaktwinkel lagen allesamt für den beschrieben zweiten Bereich bei etwa 80°.

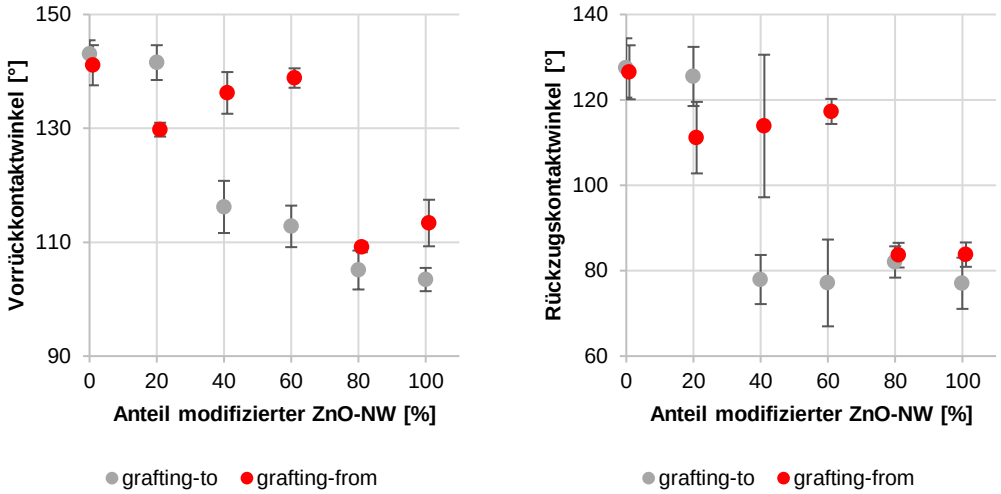



**Abbildung 140 Vergleich der Vorrück- sowie Rückzugskontaktwinkel in Abhängigkeit des Anteils der Polymer-modifizierten ZnO-*NW* zwischen *grafting-to* sowie *grafting-from* modifizierten ZnO-*NW*. Links) Vorrückkontaktwinkel. Rechts) Rückzugskontaktwinkel.**

# 7 Diskussion

## 7.1 Modulare Syntheseplattform

### 7.1.1 Polymerisation

#### 7.1.1.1 Homopolymerisation

Die Polymerisationen von DMAEMA war sowohl mittels FRP als auch ATRP erfolgreich. Für beide Polymerisationsmechanismen wurden Optimierungen durchgeführt. Besonders bei der FRP konnten im Vergleich der Lösungsmittel unerwartet niedrige Umsätze bei den Ausgangsbedingungen beobachtet werden. Bei der Reaktionstemperatur von 60 °C sollte die Halbwertszeit von AIBN lösungsmittelunabhängig bei etwa 10 Stunden liegen.[112, 113] Zudem wurden von mehreren Gruppen bei der gleichen Temperatur in THF Reaktionen mit PDMAEMA als Monomer in einer Zeitspanne von 24 Stunden durchgeführt. Folglich ist die fehlende Reaktivität auf eine zu geringe Monomerkonzentration zurückzuführen, da die verwendeten Konzentrationen in den Arbeiten um ein Vielfaches höher waren. [114, 115]

Zusätzlich konnte in dieser Arbeit festgestellt werden, dass die Reaktion in DMF deutlich schneller hohe Umsätze erreicht. Während in THF bei 60 °C die Reaktion etwa einen Tag dauerte, so sind in DMF bei 90 °C für Umsätze jenseits der 80 % nur maximal zwei Stunden nötig. Der Nachteil der Reaktion in DMF war der größere Aufwand bei der Reinigung, da sich DMF schlechter aus dem Reaktionsgemisch entfernen ließ als THF. Ein weiterer Vorteil der Reaktion in THF war der Folgeschritt der Sulfobetainisierung. Diese fand ebenfalls in den meisten Fällen in THF statt, sodass diese Schritte ohne zwischenzeitliche Aufreinigung durchgeführt werden konnten. Das Umsatzwachstum in Abhängigkeit von der Zeit war deutlich langsamer und erreichte in einer Zeitspanne von 90 Minuten einen Wert von etwa 32 %. Wenn für die Homopolymerisation in THF bei 68 °C ein ähnlicher logarithmischer Reaktionsverlauf wie in DMF angenommen wird, dann benötigt die FRP in THF etwa 10 Stunden für einen Umsatz größer als 80 %. Somit war trotz Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Reaktionsdauer von 24 Stunden in THF angemessen, was der Endumsatz von >95 % bestätigte. Die aus der GPC erhaltene Molmasse $M_w$ für das Polymer PDMAEMA betrug 135 kDa bei einem PDI von 2.61. Bei der ATRP wurde weniger Wert auf die Höhe des Endumsatzes gelegt, sondern mehr auf das lineare Wachstum der Ketten. Das lineare Umsatzwachstum der Reaktion, welches

proportional zur ermittelten Molmasse war, wurde durch die ATRP-typische, niedrige Radikalkonzentration erreicht.[72, 74] Wurde die Radikalkonzentration nicht anhand passender Reaktionsbedingungen kontrolliert, so konnte bei den Optimierungsversuchen beobachtet werden, dass hohe sowie schnelle Umsätze die Folge der erhöhten Anzahl an Abbruchreaktionen waren. Daraus resultierten stark erhöhte Molmassen, welche stark von den theoretischen Werten abwichen. Jedoch konnten auch anhand größerer Veränderung des Monomer:Initiator Verhältnisses große Unterschiede in der Funktionsweise der ATRP festgestellt werden. In dieser Arbeit konnte durch einfache Anpassung der Reaktionstemperatur sowie Verringerung des inhibierenden Kupfer(II)-Salz-Anteils eine vergleichbare Reaktivität des Systems erreicht werden. So konnte das M:I-Verhältnis von 80:1 auf 571:1 beim System mit dem 4-armigen Initiator 4f-Br*i*B bei gleichbleibender Polydispersität erfolgreich erhöht werden. Auch die Anwendung auf einfache Initiatorsysteme mit einem Verhältnis von 190:1 war möglich. Die Resultate der angesprochenen Reaktionen sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

**Tabelle 34 Vergleich von drei verschiedenen ATRP Systemen in 1,4-Dioxan mit CuBr als Katalysator, $CuBr_2$ als Deaktivator sowie HMTETA als Ligand.**

| M:I | Initiator | Temp. [ °C] | $CuBr_2$ [%] | Umsatz [%] | M $^1$H-NMR [kDa] | $M_n$ [kDa] | PDI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 80:1 | 4f-Br*i*B | 0 | 90 | 62 | 8.5 | 8.1 | 1.22 |
| 571:1 | 4f-Br*i*B | 22 | 25 | 60 | 53.6 | 64.8 | 1.14 |
| 190:1 | EBr*i*B | 22 | 25 | 66 | 19.9 | 22.2 | 1.11 |

Die Ergebnisse zeigen, dass die erhaltenen Zahlenmittel $M_n$ in etwa den theoretisch berechneten Werten entsprechen, welche mit Hilfe des Umsatzes aus der $^1$H-NMR-Spektroskopie erhalten wurde. Bei den Polymeren mit einem M:I-Verhältnis von 190:1 oder höher wurden leicht höhere Werte erhalten. Dies ist anhand der Methode zur Molmassenbestimmung in der GPC zu beschreiben. Hierbei wurden die Elutionszeiten anhand eines PMMA-Standards bestimmten Molmassen zugeordnet und eine Regression für die Zwischenbereiche gebildet. Die Löslichkeit von PDMAEMA in Dimethylacetamid (DMAc) ist jedoch anders als von PMMA, weswegen auch der hydrodynamische Durchmesser der Polymere unterschiedlich sind. Die Löslichkeit beider Stoffe in DMAc lässt sich anhand der Hansen Löslichkeitsparameter nachvollziehen. Je näher sich die Moleküle im dreidimensionalen Raum befinden, welcher durch die Energiebeiträge von

dispersiven $\delta_D$ sowie polaren Anteilen $\delta_P$ als auch von Wasserstoffbrücken $\delta_H$ definiert wird, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für eine Löslichkeit beider Stoffe ineinander. Der Abstand Ra kann über die folgende Gleichung bestimmt werden:

$$Ra = \sqrt{4 * (\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2}$$

Die Hansen Löslichkeitsparameter für DMAc, PMMA sowie PDMAEMA können der Literatur entnommen werden.[116-118] Die Berechnung wurde mit normalisierten Werten durchgeführt. Für PMMA in DMAc wurde ein Abstand Ra von 0.18 berechnet, für PDMAEMA in DMAc ein Wert von 0.15. Somit ist die Löslichkeit von PDMAEMA in DMAc besser als von PMMA, was zu größeren hydrodynamischen Durchmessern beim erstgenannten Polymer führt. Im Falle der GPC resultieren daraus kleinere Molmassen, da sich das Diffusionsvolumen verkleinert und dadurch die Durchlaufzeit verringert wird. Folglich sind die durch die GPC erhaltenen Molmassen kleiner als sie in der Realität sind und somit ist die Differenz größer als es die Werte in Tabelle 34 sowie in der gesamten Arbeit zeigen. Wie groß der Einfluss der unterschiedlichen Abstände der Hansen Löslichkeitsparameter letztendlich ist, lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht abschätzen.

Weitergehende Variationen des M:I-Verhältnisses um den Wert von 190:1 haben ergeben, dass lineare Umsatzverläufe auch bei höheren und niedrigeren Verhältnissen erhalten werden. Das Optimum in Bezug auf die Molmasse und die Polydispersität wurde bei einem Umsatz von 66 % erreicht. Grundsätzlich war der Endumsatz nach fünf Stunden Reaktionszeit antiproportional abhängig vom M:I Verhältnis. Plateaus des Umsatzverlaufes aufgrund von bereits beendeten Reaktionen bei hohen Umsätzen wurden bei niedrigen M:I-Verhältnissen erhalten, geringe Reaktivitäten des ATRP-Systems bei hohen M:I-Verhältnissen. Generell lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass das Erreichen eines Umsatzes von 60 – 70 % zu den niedrigsten Polydispersitäten in allen Reaktionen geführt hat. Jedoch wird das System nicht beliebig zu größeren Molmassen skalierbar sein, da die Erhöhung der Radikalkonzentration, welche nötig wäre um in einer ähnlichen Zeitspanne längere Polymerketten zu erzeugen, zu höheren Polydispersitäten als auch längeren Reaktionszeiten führen würde. Die verringerte Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich anhand der folgenden Gleichung erklären:[117, 119]

$$r = \frac{d[M]}{dt} = k_{fort} * c[M] * K_{ATRP} * c[Ini\text{-}X] * \frac{c[M_t^n + L]}{c[M_t^{n+1}\text{-}X + L]}$$

mit

| | |
|---|---|
| r: | Reaktionsgeschwindigkeit |
| $k_{fort}$ | Geschwindigkeitskonstante der Radikalfortpflanzung |
| c[M] | Monomerkonzentration |
| $K_{ATRP}$ | Gleichgewichtskonstante der ATRP |
| [Ini-X] | Initiatorkonzentration |
| $c[M_t^n + L]$ | Konzentration an Aktivator |
| $c[M_t^{n+1}\text{-}X + L]$ | Konzentration an persistenten Radikalen |

Die Variation der Molmasse der Basispolymere ist somit die erste einstellbare Molmasse in einem Bereich für $M_w$ von 10 – 135 kDa mit den vorliegenden Reaktionssystemen.

#### 7.1.1.2 Copolymerisation

Eine weitere Größe die untersucht wurde, war die Copolymerisation von DMAEMA mit HEMA sowie GMA in Kapitel 6.1.1.1, 6.1.1.2 sowie 6.1.1.4. Diese Reaktionen sollten die Integration von Hydroxyl- sowie Epoxy-Gruppen in das Polymer PDMAEMA ermöglichen für eine spätere Vernetzung mit komplementären funktionellen Gruppen während des Beschichtungsprozesses. Für beide Systeme wurden die vorangegangenen experimentellen Bedingungen als Basis verwendet. Die Reaktion von DMAEMA mit HEMA als Monomere war in beiden Fällen, FRP sowie ATRP, erfolgreich. Die Umsatzwachstumsrate der Copolymerisation zu $PDMAEMA_{80}$-*co*-$PHEMA_{20}$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit war in der FRP höher im Vergleich zur Homopolymerisation zu PDMAEMA. Auch hier wurde der Umsatzverlauf lediglich in einem kleinen Zeitintervall untersucht. Dieser verlief linear und war im Vergleich zur Homopolymerisation um den Faktor 1.3 steiler. Beide Verläufe sind in Abbildung 59 zu sehen. Ein Umsatz von mindestens 80 % sollte nach etwa 8 Stunden erreicht sein. Auch hier wurde nach 24 Stunden Reaktionszeit ein Endumsatz von >95 % festgestellt. Ungewöhnlich waren jedoch die in der Homo- sowie der Copolymerisation nicht vorhandenen Umsätze in den ersten Minuten der Reaktion. Dies könnte auf gelösten Sauerstoff zurückgeführt werden, welcher sich inhibierend auf die Radikalbildung auswirken kann. Dieser Effekt wurde jedoch hauptsächlich bei UV-initiierten radikalischen Polymerisationen wahrgenommen.[120] Die erhaltene Molmasse $M_w$ betrug 160 kDa bei einem PDI von 2.16. Somit war das Polymer etwas größer als das Homopolymer bei kleinerem PDI. Damit liegen beide Reaktionen mit einem PDI > 2 im Bereich der unkontrollierten Polymerisation.[121]

#### 7.1.1.3 Copolymerisation von DMAEMA mit HEMA

Bei der ATRP wurde für das PDMAEMA$_{75}$-*co*-PHEMA$_{25}$ eine ähnliche lineare Steigung im untersuchten Zeitintervall wie bei der Homopolymerisation zum PDMAEMA erhalten. Dies widerspricht den Ergebnissen aus der FRP. Dort war die Reaktionsrate für das Copolymer PDMAEMA$_{75}$-*co*-PHEMA$_{25}$ etwa 10 % höher als bei der Homopolymerisation zum PDMAEMA. Die erhaltenen Molmassen $M_w$ unterschieden sich ebenfalls trotz vergleichbaren Umsatzverlaufs beider Reaktionen deutlich. Für die Reaktion zu PDMAEMA wurde ein Wert von 24.6 kDa bei einem PDI von 1.11 erhalten. Die Copolymerisation zu PDMAEMA$_{75}$-*co*-PHEMA$_{25}$ führte trotz niedrigerem Umsatz zu einer deutlich höheren Molmasse $M_w$ von 36.7 kDa mit einem PDI von 1.63. Die große Diskrepanz, die trotz vergleichbarer Reaktivitäten auf die Polydispersität beider Systeme zurückzuführen war, ist schwer nachzuvollziehen. Eine hohe Polydispersität könnte die Folge einer schlechten Löslichkeit von Polymeren mit einem hohen PHEMA-Anteil sein. Durch die schlechte Löslichkeit könnten die Strukturen eine kollabierte Konformation annehmen, sodass die Radikale schwerer für Monomere erreichbar sind. Zusätzlich könnten potentielle Wasserstoffbrückenbindungen, welche durch die Hydroxyl-Gruppe von HEMA verstärkt möglich sind, zu einer weiteren Abschirmung der Radikale führen und den Monomeraustausch in Radikalnähe hemmen. Ein solches Verhalten wurde in der Literatur jedoch noch nicht diskutiert. Potentielle Möglichkeiten zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindung zwischen HEMA und DMAEMA sind in Abbildung 141 dargestellt.[122]

Die Verhältnisse der Monomereinheiten im Copolymer PDMAEMA-*co*-PHEMA waren sowohl bei der FRP als auch bei der ATRP nahe den Werten für das Ausgangsverhältnis der Monomere. In der FRP hatte das Polymer PDMAEMA$_{80}$-*co*-PHEMA$_{20}$ ein DMAEMA:HEMA-Verhältnis von 80:20 nach 90 Minuten Reaktionszeit und einem Umsatz von 31 %. Es zeigte keine Tendenz zur HEMA-dominanten Reaktivität der Monomermischung. Das Copolymer wies nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden ebenfalls ein Verhältnis von 80:20 auf. Es fand also keine Änderung im Verhältnis statt. Das Copolymer, welches mittels ATRP synthetisiert wurde, wies hingegen eine leichte Veränderung des Verhältnisses auf. Nach fünf Stunden Reaktionszeit mit einem Umsatz von 60 % wurde für PDMAEMA$_{75}$-*co*-PHEMA$_{25}$ ein DMAEMA:HEMA-Verhältnis von 73:27 ermittelt. In einer Arbeit von *Martin-Gomis et al.* wurden verschiedene Copolymerisationsverhältnisse für DMAEMA:HEMA bei niedrigen Umsätzen untersucht. Dabei war das Ziel unter anderem die Bestimmung der Reaktivitätskonstanten von DMAEMA sowie HEMA. Dies wurde mit Hilfe der

mittleren Kompositionen der Copolymere mittels der Methode der kleinsten Quadrate nach *Tidwell und Mortimer et al.* bestimmt.[123] Die erhaltenen Reaktivitätskonstanten r lagen bei 1.63 für HEMA und bei 0.45 für DMAEMA.[123] Das bedeutet, dass HEMA in den präsentierten Reaktionen eine deutlich höhere Reaktivität besaß, was durch die durchgeführten Experimente nicht bestätigt werden konnte. Hätte in den durchgeführten Arbeiten das HEMA-Monomer eine höhere Reaktivität gezeigt, wäre besonders bei niedrigen Umsätzen ein besonders hoher HEMA-Verbrauch auffällig gewesen. Dies war jedoch nicht der Fall, sodass bei der FRP, wie bereits beschrieben, mit einem Umsatz von 31 % die Monomerverteilung im Polymer ermittelt werden konnte. Dabei sollte besonders bei Reaktionen mit niedrigen Umsätzen der Unterschied sehr deutlich bemerkbar sein. Bei der Messreihe von *Martin-Gomis et al.* ergab sich beispielsweise bei einem Ausgangsverhältnis für DMAEMA:HEMA von 80:20 bei einem Umsatz von 6.3 % ein Monomer-Verhältnis im Polymer PDMAEMA-*co*-PHEMA von 66:34.[122] Dies hätte den Nachteil, dass es zu Gradienten im Polymer entlang des Polymers kommen kann, wie es beispielhaft in Abbildung 21 (Kapitel 3.2.2.5) dargestellt ist. Die höhere Reaktivität des Copolymerisationssystems wurde mit dem induktiven Effekts des β-positionierten Sauerstoffes begründet und der daraus resultierenden Unterschiede in intramolekularen sowie intermolekularen Wechselwirkungen, dargestellt in Abbildung 141.[122]

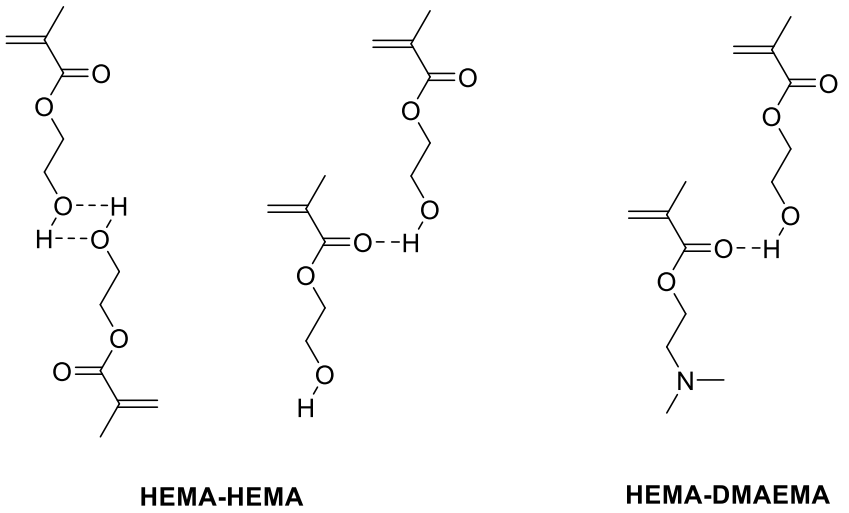



**Abbildung 141 Darstellung der zusätzlich möglichen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei HEMA-Monomeren sowie HEMA-DMAEMA im Vergleich zu reinen DMAEMA-Systemen.[122]**

Die Genauigkeit des Copolymerisationsverhältnisses lässt sich für hohe Umsätze anhand ebendieser Umsätze erklären. Bei hohen Umsätzen, speziell im Fall der FRP mit einem Gesamtmonomerumsatz von über 95 % nach 24 Stunden Reaktionszeit,

ist das potentielle Ungleichgewicht der Monomere bei PDMAEMA$_{80}$-*co*-PHEMA$_{20}$ auf ein Verhältnis von 79:21 begrenzt. Die Berechnung wurde unter der Annahme der vollständigen Umsetzung des HEMA durchgeführt. Dies würde zu einem Verhältnis der Monomere DMAEMA und HEMA bei einem Gesamumsatz von 95 % von 75:20 führen, was auf 100% normiert das eben genannte Verhältnis 79:21 ergibt. Das heißt folglich, dass die Reaktivitätskonstanten, wie sie beispielsweise von *Martin-Gomis et al.* bestimmt wurden, lediglich einen geringfügigen Einfluss auf das endgültige Verhältnis zwischen den Monomeren bei sehr hohen Umsätzen hatten.[122] Lediglich die Monomereinheitenverteilung innerhalb des Polymers könnte einer gradiellen Veränderung entlang der Polymerkette unterliegen.

#### 7.1.1.4 Copolymerisation von DMAEMA und GMA

Im nächsten Schritt soll die Copolymerisation von DMAEMA und GMA betrachtet werden (Kapitel 6.1.1.2, 6.1.1.3 und 6.1.1.4) Der Umsatzverlauf der Copolymerisation von DMAEMA und GMA mit einem Monomerverhältnis von 75:25 war bei der ATRP sehr ähnlich zur Copolymerisation mit HEMA. Dabei wurde ebenfalls ein Umsatz von 60 % erreicht. Der Nachweis des Molekulargewichts sowie des PDIs waren jedoch nicht möglich, da das Polymer beim Aufreinigungsprozess fast immer gelierte. Die Bedingungen, in denen das Polymer nicht gelierte, konnten nicht ermittelt werden. Dabei wurden die Aufreinigungsbedingungen, wie in Kapitel 6.1.1.2 beschrieben, variiert. Ähnliche Probleme wurden in der Literatur nicht beobachtet. Dabei waren Aufreinigungen durch Ausfällen mit anschließender Trocknung bei Temperaturen bis 50 °C unter Vakuum problemlos möglich.[124, 125] Somit liegen in diesem Fall widersprüchliche Erklärungen vor. Eine mögliche Erklärung für die Gelierung bei einem Lösungsmittelwechsel sowie der Entfernung des Lösungsmittels könnte eine intramolekulare oder intermolekulare Ringöffnung mit tertiären Aminen sein. Dabei fungieren die Aminogruppen des DMAEMA als Lewis-Base, welche in der Lage ist, den Epoxyring zu öffnen, sodass eine Alkoholat-Gruppe entsteht. Diese wäre erneut in der Lage weitere Epoxyringe zu öffnen und somit autokatalytisch die Vernetzung der Polymerketten einzuleiten.[126] Das Reaktionsschema ist beispielhaft in Abbildung 142 dargestellt.

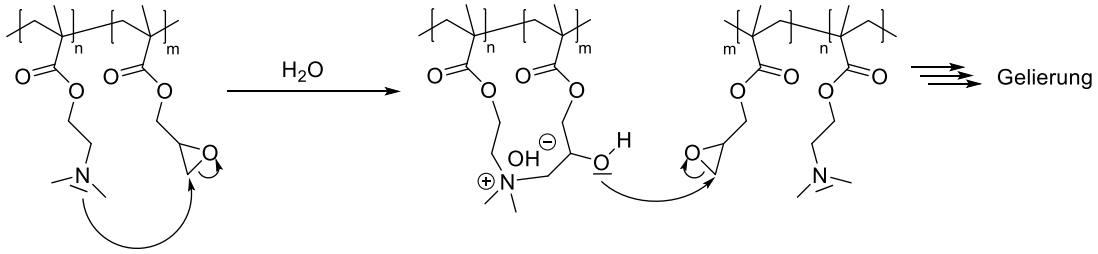



**Abbildung 142 Intramolekulare Reaktion von PDMAEMA-*co*-PGMA. Der mechanistische Hintergrund ist für die intermolekulare Reaktion analog.[126, 127]**

Die Gelierung wurde jedoch selten bei der Reaktion selbst, sondern meistens beim Lösungsmittelwechsel sowie beim Trocknen beobachtet. Hierfür könnte die Erhöhung der Konzentration beider Komponenten während des Prozesses des Trocknens verantwortlich sein. Beim Lösungsmittelwechsel könnte es durch verschiedene Löslichkeiten zu ähnlichen Effekten kommen. Dennoch ist der Mechanismus fraglich, da die Gelierung nicht bei jedem Versuch auftrat. So war es beispielsweise trotzdem möglich, $^{1}$H-NMR-Spektren von zwei Reaktionen samt Reaktionskontrolle aufzunehmen, welche in Abbildung 85 sowie Abbildung 87 zu sehen sind.

In der letztgenannten Reaktionskontrolle wurden die GMA- sowie die DMAEMA-Umsätze differenziert betrachtet. Dabei zeigte sich, dass die Reaktivität von GMA vor allem bei niedrigen Umsätzen deutlich höher ist und sich erst später den Umsätzen von DMAEMA angleicht. Um die Auswirkung auf das Polymer graphisch darstellen zu können, wurden die Anteile an GMA sowie DMAEMA zu allen gemessenen Zeitpunkten im Polymer nachvollzogen. Dabei wurde folgende Formel verwendet:

$$Anteil_{DMAEMA} = \frac{Umsatz_{DMAEMA} * DMAEMA\%_{theo.}}{Umsatz_{DMAEMA} * DMAEMA\%_{theo.} + Umsatz_{GMA} * GMA\%_{theo.}}$$

$$Anteil_{GMA} = 100\% - Anteil_{DMAEMA}$$

mit

| | |
|---|---|
| $Anteil_{DMAEMA}$ : | Anteil von Monomer DMAEMA im Polymer [%] |
| $Anteil_{GMA}$ : | Anteil von Monomer GMA im Polymer [%] |
| $Umsatz_{GMA}$: | Umsatz von GMA zum untersuchten Zeitpunkt [%] |
| $GMA\%_{theo.}$: | Anfänglich eingesetzter Anteil an GMA im Vergleich zum Gesamtmonomeranteil [%] |
| $Umsatz_{DMAEMA}$: | Umsatz von DMAEMA zum untersuchten Zeitpunkt [%] |
| $DMAEMA\%_{theo.}$: | Anfänglich eingesetzter Anteil an DMAEMA im Vergleich zum Gesamtmonomeranteil [%] |

Die Anteile der Monomere im Polymer in Abhängigkeit vom Umsatz, welche in Abbildung 87 abgebildet sind, ist in Abbildung 143 zusammenfassend dargestellt. Diese zeigten eindeutig, dass GMA besonders im niedrigen Umsatzbereich dominant war und für deutlich höhere GMA-Anteile sorgte. Im Laufe der Reaktion glichen sich

die Anteile im Monomer den Ausgangsanteilen der Monomermischung an. Dieses anfängliche Ungleichgewicht hatte zur Folge, dass am Polymerkettenanfang deutlich mehr GMA-Monomer als vorgesehen vorlagen. Im restlichen Polymer waren dementsprechend weniger GMA-Einheiten vorhanden, sodass es sich hierbei um ein Gradientenpolymer handelte.[128]

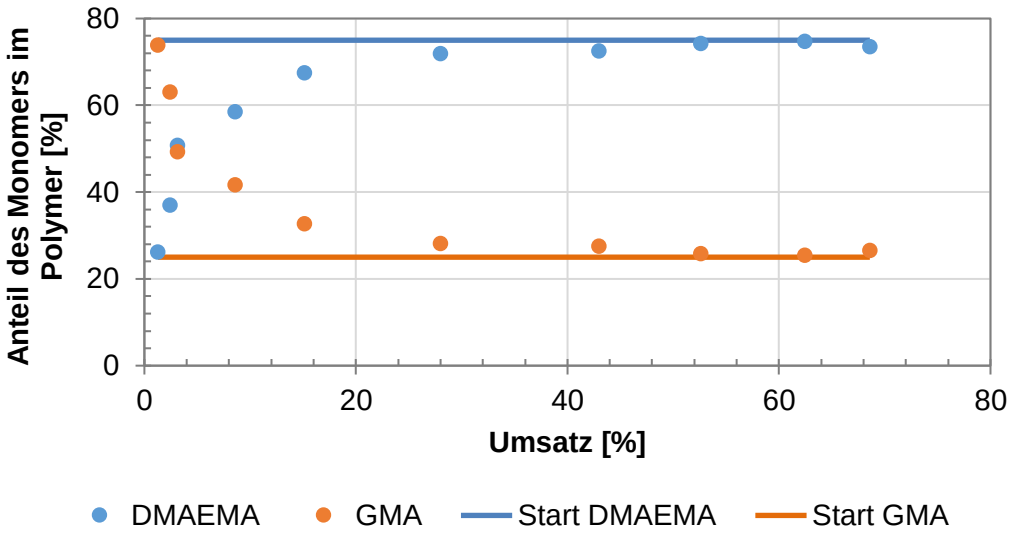



**Abbildung 143 Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Monomerverhältnisse von DMAEMA (blau) und GMA (orange) vom Gesamtumsatz der Reaktion. Das anfängliche Monomerverhältnis betrug für DMAEMA:GMA 75:25.**

In der Literatur wird nicht direkt darüber diskutiert, ob ein Gradientenpolymer entstehen sollte, jedoch haben *Jun et al.* mittels RAFT-Copolymerisation Reaktionskonstanten für die Copolymerisation von DMAEMA und GMA mit Hilfe der *Kelen Tüdös* Methode ermittelt.[124] Dabei erhielten sie für $r_{DMAEMA}$ einen Wert der Reaktionskonstante von 0.252 und für $r_{GMA}$ einen Wert von 0.696. Somit sollte die GMA-Reaktion um einen den Faktor von 2.5 schneller sein.[124] Bei Betrachtung der anfänglichen Werte in Abbildung 143 kann zumindest ein ähnliches Verhältnis angenommen werden.

Die Copolymerisation zu PDMAEMA-*co*-PGMA wurde hinsichtlich der Löslichkeit genauer untersucht, wo sich zeigte, dass nur stark verdünnte Lösungen bis 1 Gew.-% mit niedrigem GMA-Anteil bis zu 3 mol-% im Polymer verwendbar waren. Somit war die nutzbare Polymerkonzentration zu niedrig für die Hydrogel-Formation. Die Beschichtung von Oberflächen war dennoch möglich, da bei diesem Prozess das Wasser bei Raumtemperatur verdampfte und somit die Beschichtungslösungen aufkonzentriert wurden. Auch der geringe GMA-Anteil war problematisch, da die Einstellbarkeit des Vernetzungsgrades eine wichtige Eigenschaft der modularen Syntheseplattform darstellen soll. Wenn der maximale GMA-Anteil im Polymer bei

3 mol% liegt, besteht die Möglichkeit, dass die erforderliche mechanische Stabilität nicht erreicht werden kann. Diese Erkenntnisse, zusammen mit den inkonstanten Ergebnissen der Polymerisation, führten zu weiteren Optimierungsschritten für die Copolymerisation von DMAEMA mit GMA.

Daraufhin wurden die Reaktionsbedingungen von *Chou et al.* verwendet. Dazu wurde das Lösungsmittel in der FRP auf ein 1:1 Volumengemisch aus Wasser und Methanol geändert.[62] Die Reaktionsbedingungen wurden sowohl in der Copolymerisation von DMAEMA mit GMA als auch von SBMA mit GMA untersucht.[62] Dabei blieben die Probleme wie zuvor beschrieben jedoch bestehen und zusätzlich war die Entfernung von Methanol aus der wässrigen Lösung problematisch.

Daraufhin wurde das Initiatorsystem AIBN durch das Redoxsystem APS/TEMED ersetzt und als Lösungsmittel deionisiertes Wasser verwendet. Zudem wurde durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel auf die Copolymerisation von DMAEMA verzichtet und nur noch die Umsetzung von SBMA mit GMA untersucht. Der Hintergrund dazu erschloss sich aus der Löslichkeit von SBMA, welches nur in Wasser sowie stark wässrigen Lösungen löslich ist. Zudem ist eine partielle Sulfobetainisierung bei der Copolymerisation nicht notwendig, sodass durch diese Umstellung der Reaktionsschritt der Sulfobetainisierung übersprungen werden konnte. Das Produkt der Copolymerisation zum PSBMA-*co*-PGMA war ohne Gelierungsprobleme, musste jedoch für jede Beschichtungsreihe frisch angesetzt werden. Die Aufreinigung des Polymers führte immer noch zur Gelierung, sodass getrocknetes Produkt nicht wieder in Lösung gebracht werden konnte. Da das Lösungsmittel der Reaktion dem der Beschichtungslösung glich, konnte aufgrund der nachweislich hohen Umsätze auf die Aufreinigung verzichtet werden. Wurde die Reaktionslösung nach einigen Tagen nicht verwendet, formte sich daraus ein Hydrogel. Die Gelierung könnte einerseits wie bereits zuvor beschrieben durch eine tertiäre Aminogruppe des TEMED, fungierend als Lewis-Base, ausgelöst werden, andererseits ist eine Hydrolyse der Epoxy-Gruppen möglich, dessen Reaktion ebenfalls zu Hydroxyl-Gruppen führen würde. Die Dauer der Gelierung war abhängig vom GMA-Anteil im synthetisierten Polymer und die resultierenden Hydrogele werden im späteren Verlauf noch diskutiert.

Die Reaktionsverläufe für die Copolymerisation von SBMA und GMA mit dem Radikalstarter APS/TEMED, gezeigt in Abbildung 62, waren im Bereich von 5 – 15 % GMA-Anteil fast deckungsgleich. Die Reaktion mit 5 % GMA schien etwas langsamer zu sein, sodass der Umsatz etwa 3 % - 4 % unter den Umsätzen der anderen beiden

Reaktionen lag. Die Reaktionen erreichten bereits nach zwei Stunden Umsätze von etwa 90 % sowie Umsätze von über 95 % nach vier Stunden. Dies war ausreichend, um die Reaktionslösung ohne weitere Aufreinigungsschritte verwenden zu können. Auch der höher aufgelöste Reaktionsverlauf, dargestellt in Abbildung 63, zeigte eindeutig, dass bereits 50 % des Umsatzes in den ersten 30 Minuten erreicht wurden und somit die Copolymerisation deutlich schneller ablief als eine vergleichbare Reaktion in THF mit AIBN bei einer Reaktionstemperatur von 68 °C. Dadurch, dass das Polymer PSBMA-*co*-PGMA nicht aufzureinigen war, wurde die *Ubbelohde*-Kapillarviskosimetrie als alternative Methode zur Molmassenbestimmung verwendet. Die nötigen *Mark-Houwink*-Parameter für die Copolymerisation von SBMA und GMA wurden bislang noch nicht untersucht. Lediglich die Parameter für die Homopolymere konnten jeweils in der Literatur gefunden werden.[103, 129] Die Bestimmung der Parameter unterschied sich in den Bedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur sowie Salzgehalt. Daraufhin wurde näherungsweise anhand der *Mark-Houwink*-Parameter von PSBMA die Molmasse für PSBMA-*co*-PGMA berechnet. Die resultierenden Molmassen lagen im Bereich von $10^{10}$ kDa für alle drei gemessenen Proben und waren somit unrealistisch hoch. Es wäre durchaus denkbar gewesen, dass es im Prozess der Polymerisation bereits zu Vernetzungsreaktionen von Epoxy-Gruppen kommt, welche potentiell durch Wasser initiiert werden könnten. Jedoch würde dann das Polymer mit 0 % GMA-Anteil eine deutlich niedrigere Molmasse aufweisen. Auch die Näherung für die Berechnung mit den *Mark-Houwink* Parametern, dass die beiden Copolymere sich wie das Homopolymer verhalten, ist nicht die Ursache für die extrem hohen Molmassen sein, da erneut die Werte für das Homopolymer stark von den Werten des Copolymers abweichen müssten. Somit muss die Ursache der großen Molmassen im Polymerisationsmechanismus liegen oder es handelt sich um einen systematischen Fehler. Es wurde in der Literatur bereits über Reaktionen von APS mit tertiären Aminogruppen berichtet, die zur Quervernetzung führen können, jedoch lagen im Polymer PSBMA-*co*-PGMA lediglich quartäre Aminogruppen vor, sodass auch diese Möglichkeit ausgeschlossen werden kann.[68] Eine sonstige Verzweigungsmöglichkeit vom Polymerisationsmechanismus mit APS/TEMED ohne Teilnahme von funktionellen Gruppen von PSBMA sowie ohne zusätzlicher Zugabe eines Vernetzers ist nicht bekannt. Auch der relative Vergleich der Molmassen in Abhängigkeit vom GMA-Anteil folgte keinem eindeutigen Trend, sodass keine zuverlässige Aussage darüber getroffen werden kann.

### 7.1.2 Sulfobetainisierung

PSBMA sollte die Basis für die späteren Antifouling-Beschichtungen darstellen. Etwaige Eigenschaften aus anderen Arbeiten wurden bereits in Kapitel 3.1.2 zusammengetragen. Abgesehen von der zuvor diskutierten Copolymerisation von SBMA mit GMA wurden in den Polymerisationen ausschließlich Homo- sowie Copolymere auf PDMAEMA-Basis synthetisiert. Die tertiären Aminogruppen vom DMAEMA konnten anschließend entweder mit 1,3-Propansulton (1,3-PS) oder 1,4-Butansulton (1,4-BS) umgesetzt werden. Beide Reaktionen mit dem Homopolymer PDMAEMA wurden mit einem 1.5-fachen Überschuss vom jeweiligen Sulton bei Raumtemperatur in Wasser durchgeführt und mittels $^{1}$H-NMR-Spektroskopie in Intervallen von je 2.5 Minuten für 24 Stunden untersucht. Bei der Reaktion mit 1,3-PS wurden 112 % 1,3-PS umgesetzt bei einem Umsatz der Seitengruppen von 98 %. Der überschüssige Verbrauch ließ sich mit der Reaktion von 1,3-PS mit Wasser, dargestellt in Abbildung 144, erklären und musste somit quantifiziert und von der Geschwindigkeitskonstante von 5.15 % pro Stunde subtrahiert werden.[130]

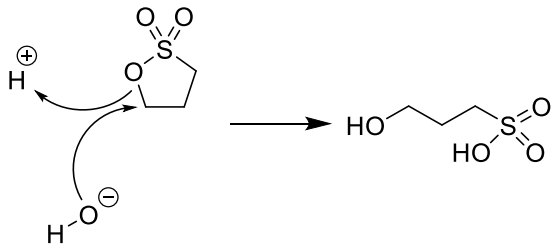



**Abbildung 144 Hydrolyse von 1,3-Propansulton.**

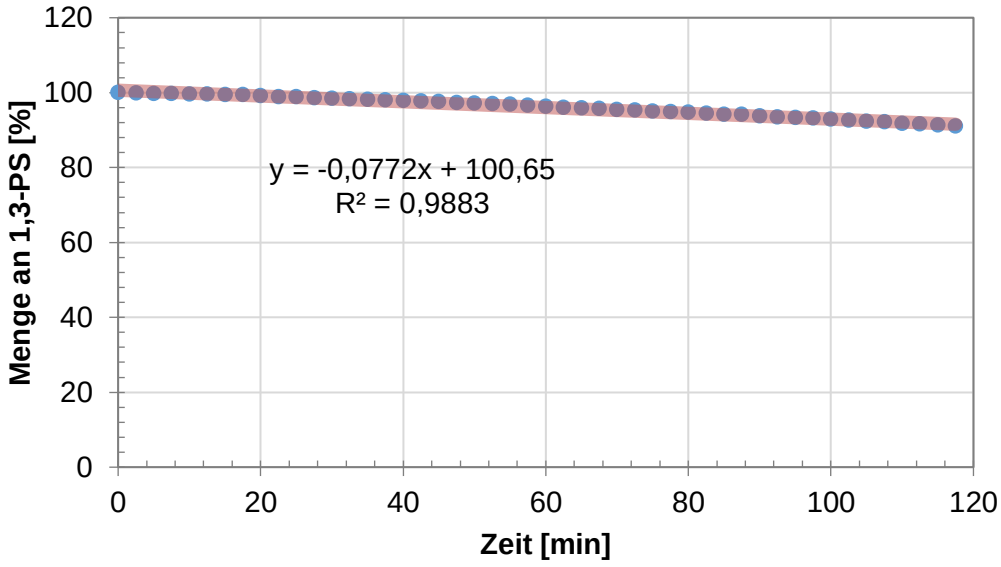



**Abbildung 145 Menge an 1,3-Propansulton im Lösungsmittel $D_2O$ bei einer Temperatur von 20 °C in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ausgangsmenge an 1,3-PS wurde auf 100 %**

**gesetzt und entsprach der gleichen Menge an 1,3-PS wie es für die Reaktion mit PDMAEMA verwendet wurde, welche in Abbildung 90 dargestellt ist.**

Die Veränderung der Menge an 1,3-PS in deuteriertem Wasser in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 145 dargestellt. In einem Zeitraum von zwei Stunden ist die Reduktion des 1,3-PS-Anteils linear. Die Reduktion des 1,3-PS-Anteils, die in dem gemessenen Zeitintervall von zwei Stunden linear ist, entspricht der Hydrolyse-Reaktion mit Wasser. Aus der Regression ergab sich für die Hydrolyse-Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante von 4.63 % pro Stunde. Daraus ließ sich eine Halbwertszeit des 1,3-PS von 15 Stunden bestimmen, welche mit der Halbwertszeit aus der Literatur von 14.8 Stunden gut übereinstimmt.[131]

Im Vergleich mit der Reaktionsrate von 1,3-PS mit PDMAEMA betrug die Differenz beider Geschwindigkeitskonstanten noch 0.52 % pro Stunde, welche effektiv der Reaktion von 1,3-PS mit den DMAEMA-Einheiten des PDMAEMA zugeordnet werden können. Somit bestand die Möglichkeit, dass die Auftragung der Menge an 1,3-PS zur Evaluierung der Reaktivität des Reaktionssystems nicht geeignet war. Die abschließende Analyse ergab jedoch eine fast vollständige Umsetzung der Seitengruppen, sodass neben der Reaktion zwischen 1,3-PS und dem tertiären Amin noch eine weitere Reaktion essentiell für die Sulfobetainisierung in Wasser war. Es ist möglich, dass der leicht erhöhte pH-Wert, welcher aufgrund des basischen Charakters der tertiären Aminogruppen des PDMAEMA entsteht, einen Einfluss auf die Hydrolyse hat. Da eine Hydrolyse jedoch basenkatalysiert abläuft, ist es unwahrscheinlich, dass es dadurch beim Start der Reaktion zu einer Reduktion der Hydrolyse kommt. Es könnte jedoch durch eine anfängliche Hydrolyse zu Beginn der Reaktion im leicht basischen Bereich zur Bildung von 3-Hydroxylpropansulfonsäure kommen, welche den pH-Wert senkt. Nun ist es möglich, dass die Hydrolysereaktion mit 1,3-PS in Abhängigkeit vom pH-Wert ein Minimum besitzt, welches automatisch erreicht werden würde. In Abbildung 90 ist zu Beginn der Reaktion eine sehr hohe Reduktion an 1,3-PS zu erkennen, was die Annahme der pH-Wert abhängigen Hydrolyse stützen würde.

Für die Reaktion von PDMAEMA mit 1,4-Butansulton wurde eine ähnliche Untersuchung zur Stabilität in Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 146 dargestellt.

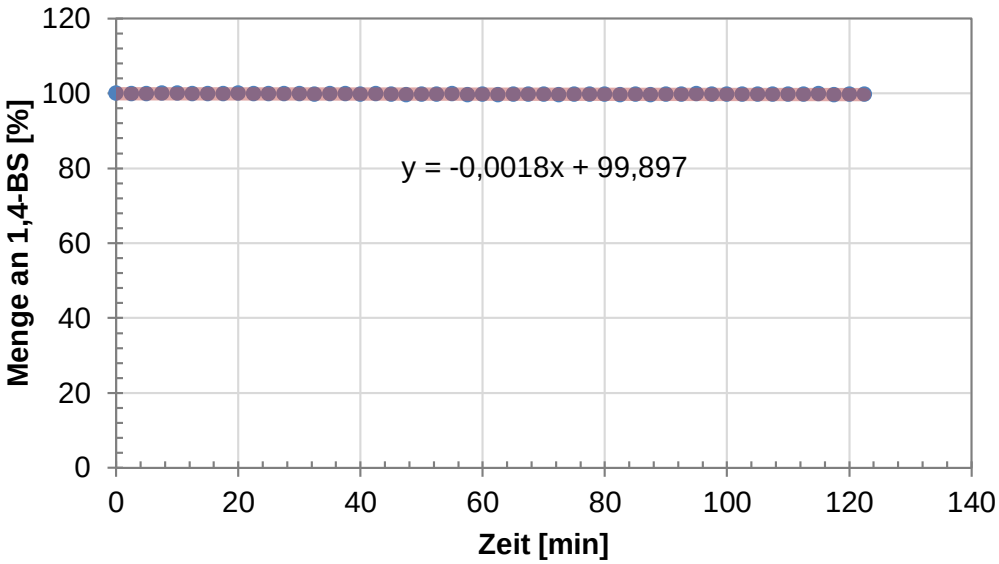



**Abbildung 146 Menge an 1,4-Butansulton im Lösungsmittel $D_2O$ bei einer Temperatur von 20 °C in Abhängigkeit von der Zeit. Die Ausgangsmenge an 1,4-BS wurde auf 100 % gesetzt und entsprach der gleichen Menge an 1,4-BS, wie es für die Reaktion mit PDMAEMA verwendet wurde, welche in Abbildung 93 dargestellt ist.**

Die Menge an 1,4-BS die in Wasser pro Stunde umgesetzt wurde, betrug 0.11 %. Dies entspricht eine Halbwertszeit von 26.7 Tagen. Das heißt, dass die Sulfobetainisierung mit PDMAEMA nur marginal durch die Nebenreaktion von 1,4-BS mit Wasser beeinträchtigt wurde. Dennoch war diese Reaktion mit 38 % Umsatz nach 22 Stunden deutlich langsamer als die Reaktion mit 1,3-PS. Die niedrigere Reaktivität von 1,4-BS im Gegensatz zu 1,3-PS ist in der Literatur bereits diskutiert worden.[111, 130] In einer Arbeit von *Osterman-Golkar et al.* wurde ebenfalls die Reaktionskinetik beider Stoffe in Wasser untersucht. Dabei ergab sich ein Faktor zwischen den Reaktivitäten beider Stoffe von 39.[130] Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Faktor zwischen beiden Halbwertszeiten von 42.7 erhalten, was näherungsweise den Ergebnissen der Literatur entspricht. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Faktor zwischen beiden Reaktionen sich auch auf weitere Reaktionen mit Nucleophilen übertragen lässt.[130]

Die partielle Sulfobetainisierung mit 1,3-PS zu einem SB-Anteil von 40 % verlief deutlich schneller als die vollständige SB. Nach etwa sechs Stunden wurde der vollständige Umsatz des 1,3-PS festgestellt. Der Umsatzverlauf von 1,3-PS ist in Abbildung 147 dargestellt.

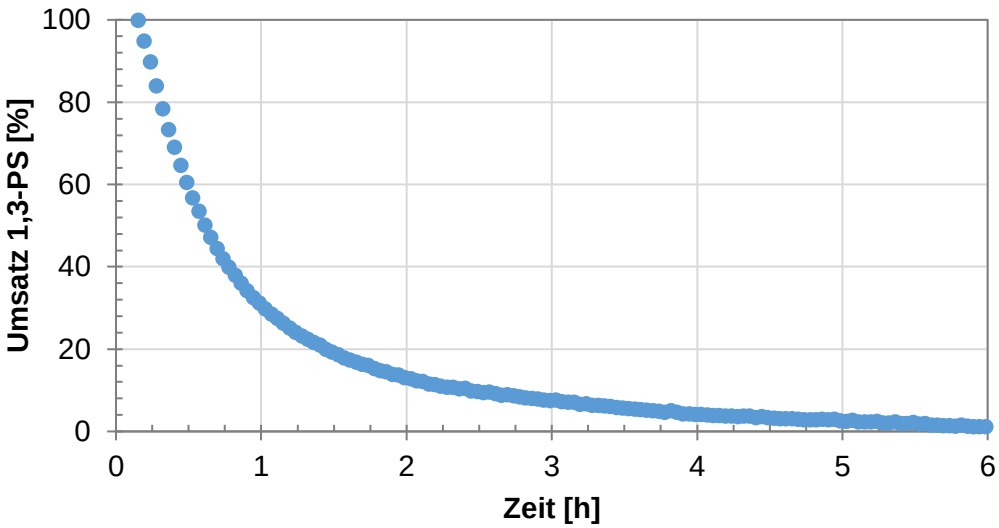



**Abbildung 147 Umsatz von 1,3-PS in einer partiellen Sulfobetainisierung von PDMAEMA in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Das Zielpolymer war PSBMA*40-co*-PDMAEMA*60*. Die Reaktion wurde in deuteriertem Wasser bei 20 °C durchgeführt.**

Eine logarithmische Regression konnte für den Umsatzverlauf nicht angewendet werden. Stattdessen wurden die ersten sechs Halbwertszeiten durch Ablesen bestimmt. Diese sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Die Halbwertzeiten schwankten verhältnismäßig stark. Zum Start der Reaktion lag die Halbwertszeit im Bereich von 0.5 bis 0.6 Stunden, sodass nach bereits einer Stunde etwa 75 % des 1,3-PS umgesetzt waren. Im Anschluss wurde die Reaktion langsamer und die Halbwertszeit schwankte um einen Wert von 1 Stunde. Der Mittelwert aller Halbwertszeiten betrug 0.92 Stunden, welcher für den Vergleich mit der vollständigen Sulfobetainisierung verwendet wird.

**Tabelle 35 Halbwertszeiten der partiellen Sulfobetainisierung in Wasser. Entnommen aus der Abbildung 147.**

| Halbwertszeit [h] | Umsatz [%] |
|---|---|
| 0.50 | 50.0 |
| 0.58 | 25.0 |
| 0.83 | 12.5 |
| 1.25 | 6.25 |
| 1.25 | 3.13 |
| 1.08 | 1.57 |

Im Vergleich der Halbwertszeiten von 1,3-PS für die vollständige sowie die partielle SB zeigte sich eine große Differenz zwischen den Werten. Während bei der vollständigen Sulfobetainisierung eine Halbwertszeit von 13.5 Stunden erhalten

wurde, betrug diese für die partielle SB lediglich 0.92 Stunden. Die beiden Werte sind also in etwa um Faktor 15 unterschiedlich. Der Grund für den Unterschied in der Reaktivität ist von kinetischer Natur. Das zu modifizierende Polymer geht sowohl intramolekulare als auch intermolekulare Wechselwirkungen ein und es besteht bei den tertiären Aminogruppen dadurch grundsätzlich eine sterische Hinderung. Diese erschwert die Reaktion von 1,3-PS mit den noch verfügbaren Aminogruppen. Mit zunehmenden Funktionalisierungsgrad kommt noch die zusätzliche sterische Hinderung der bereits modifizierten Gruppen hinzu, welche ebenfalls zu weiteren Wechselwirkungen mit anderen Polymeren oder Gruppen neigen. Dadurch wird die Reaktion zunehmend gehemmt und durch die zunehmende sterische Hemmung wird der 1,3-PS Umsatz geringer. Im Falle der vollständigen Sulfobetainisierung wurde mit einem Überschuss an 1,3-Propansulton gearbeitet. Dies hat zur Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Konzentration der noch verfügbaren DMAEMA-Einheiten abhängt. Da diese zusätzlich schwerer erreichbar werden, sinkt die Zahl der freien verfügbaren DMAEMA-Einheiten weiter. Bei der partiellen SB ist die Menge an 1,3-PS die geschwindigkeitsbestimmende Komponente. Selbst bei noch wenig verfügbarem 1,3-PS sind noch genug gut zugängliche DMAEMA-Einheiten im Polymer vorhanden, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die sterische Hemmung weniger stark beeinträchtigt wird.

Ein Resultat dieser schnellen Reaktion war die hohe Präzision bei der partiellen Sulfobetainisierung, welche mit einer mittleren Abweichung von etwa 2 % sehr gering. Diese ermöglicht es, die Kernfunktionalität für die Antifouling-Eigenschaften der Polymere sehr präzise einzustellen und zu steuern.

### 7.1.3 Funktionalisierung

Nachdem das Polymer PSBMA-*co*-PDMAEMA partiell sulfobetainisiert wurde, folgte der letzte Funktionalisierungsschritt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von PSBMA-basierten Polymeren in organischen Lösungsmitteln, musste Wasser als Solvent verwendet werden. Die Aminierung von PSBMA-*co*-PDMAEMA mit dem Alkylierungsreagenz 3-Bromopropylaminohydrobromid zu Poly(sulfobetain-methacrylat)-*co*-poly(*N,N,N*-(3-aminopropyl)dimethylammoniumethylmethacrylat (PSBMA-*co*-PAP) wurde bisher in der Literatur nicht untersucht. Analoge Reaktionen mit anderen Alkylresten wurden jedoch bereits untersucht.[37, 77] Durch die Erhöhung des pH-Wertes bei der Aufreinigung auf etwa 11 lag die primäre

Ammoniumhydrobromid Gruppe durch die Freisetzung von HBr als primäre Aminogruppe vor. Der nachgewiesene vollständige Umsatz der verbleibenden DMAEMA-Einheiten war essenziell für die spätere Anwendung als Beschichtungspolymer.

PSBMA-*co*-PAP wurde zudem als Basis für die Thiolisierung verwendet. Die Reaktion von PSBMA-*co*-PDMAEMA mit 3-Chlorpropanthiol war wegen der schlechten Abgangsgruppe nicht erfolgreich. Der Umweg über die Aminierung zur Bildung einer Peptid-Bindung mit 3-Mercaptopropionsäure führte hingegen zur erfolgreichen Reaktion. Jedoch konnte keine vollständige Umsetzung der Seitengruppen erreicht werden, was an der sterischen Hinderung der langen Seitengruppen in der laufenden Thiolisierung gelegen haben könnte. Somit konnte das Zielpolymer Poly(sulfobetainmethacrylat)-*co*-poly(*N,N,N*-dimethyl(thiolpropansäurepropylamid) ammoniumethylmethacrylat) (PSBMA-*co*-PTMA) nicht vollständig erhalten werden. Dieses Polymer ist bislang in der Literatur ebenfalls nicht untersucht worden, da aber lediglich 33 % der verfügbaren Seitengruppen umgesetzt wurden, wurde auf die Verwendung des Polymers in Beschichtungen verzichtet.

Auch die Olefinierung mit Allyliodid zu Poly(sulfobetainmethacrylat)-*co*-poly(*N,N*-dimethylpropylenammoniumethylmethacrylat) (PSBMA-*co*-PAMA) als Alkylierungsreagenz in Verbindung mit zwitterionischen Polymeren wurde bis auf analoge Reaktionen mit anderen Alkylresten noch nicht in der Literatur untersucht. Die vollständige Modifikation der Seitengruppen war ebenfalls in Abbildung 99 zu erkennen.

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Polymere weisen mit der Ammoniumgruppe eine zusätzliche kationische Ladung im Polymer für jede verfügbare Vernetzergruppe auf. Dies könnte für die spätere Verwendung als Antifouling-Beschichtung ein Problem darstellen. *Ishihara et al.* fanden heraus, dass auf einer Oberfläche aufgebrachte Polymerbürsten eine vom Zeta-Potential abhängige Zelladhäsion besitzen. Dabei stellten neutral geladene Polymere das Optimum mit möglichst geringen adsorbierten Zellzahlen dar. Bei steigendem sowie sinkendem Zeta-Potential stieg die Zelladhäsion im Vergleich zur verwendeten Referenz stark an.[132] Diese Eigenschaften könnten jedoch gleichzeitig positiv sein, da Polykationen kontaktbiozide Eigenschaften aufweisen können. Das Problem der Anlagerung der „toten“ Fouler könnte durch die polyzwitterionischen Strukturen umgangen werden, da diese die Wechselwirkung mit Foulern minimieren.[27, 37, 77, 133]

### 7.1.4 Reaktivitätsnachweis mittels Rheometer

Die Reaktivitätsnachweise mit Hilfe der Speicher- und Verlustmodule zeigten, dass die Polymere mit vergleichbaren Molmassen zu erfolgreichen Vernetzungen bei der Verwendung von kommerziellen bifunktionalen Vernetzern führten. Die Epoxy-Amin-Kupplung war sowohl in linearer als auch sternförmiger Architektur vertreten, welche erhebliche Unterschiede in ihren Modulen der resultierenden Hydrogele zeigten. Das lineare PSBMA-*co*-PAP besaß ein vergleichbares Speichermodul bei deutlich höherem Verlustmodul im Vergleich mit dem sternförmigen Polymer. Der daraus resultierende Unterschied war in den Verlustmodulen beider Beschichtungen deutlich zu erkennen. Der Verlustfaktor um 0.3 implizierte für die Beschichtung mit dem linearen Polymer ein klebriges Verhalten. Der sehr geringe Verlustfaktor für das sternförmige Polymer von 0.009 zeigte hingegen, dass die Beschichtung sehr spröde war.[101] Die Ursache dieser Differenzen könnte einerseits in den Unterschieden der Molekulargewichte beider Polymere oder auch in der unterschiedlichen Architektur der Polymere liegen. Da im Rahmen dieser Versuche lediglich die grundsätzliche Reaktivität von Interesse waren, wurde nicht weiter auf etwaige Fragestellungen eingegangen.

Die Hydrogele der Kupplungssysteme Epoxy-Hydroxyl sowie Thiol-Alken wiesen ähnliche Verlustfaktoren auf wie die Epoxy-Amin-Kupplung. Lediglich die Absolutwerte beider Module waren für die Thiol-Alken-Kupplung etwa um den Faktor 15 niedriger, was auf eine niedrigere Vernetzungsdichte hindeuten könnte. Die Geltemperaturen zeigten folgende Beziehung: Thiol-Alken > Epoxy-Amin > Epoxy-Hydroxyl. Die niedrige Geltemperatur der Thiol-Alken-Kupplung wurde durch die Verwendung des Katalysators erreicht. Der Unterschied der katalysatorfreien Systeme Epoxy-Amin sowie Epoxy-Hydroxyl entstand durch die unterschiedlichen nucleophilen Gruppen der Polymere, da das primäre Amin eine höhere Nucleophilie als die Hydroxyl-Gruppe aufweist. Zudem ist durch die zusätzliche Spacerlänge beim Amino-Polymer PSBMA-*co*-PAP die primäre Aminogruppe weniger sterisch gehindert als beim PSBMA-*co*-PHEMA.

Die durchgeführten Polymerisationen und Funktionalisierungen zeigten, dass eine modulare Syntheseplattform geschaffen wurde, in der verschiedene Parameter in großzügigen Rahmen gebildet werden können. Der zentrale Baustein aller dargestellten Polymere war PSBMA. Die einstellbaren Größen waren die Molmassen

anhand von den zwei verschiedenen Polymerisationsmechanismen FRP sowie ATRP, der präzise einstellbare SB-Grad und die Intergration von insgesamt fünf verschiedenen funktionellen Gruppen, welche mittels Copolyerisation oder Substitutionsreaktionen in das Polymer integriert werden können. Dies bildete die Basis für Hydrogel-Beschichtung sowie *grafting-to* Ansätze, welche im weiteren Verlauf der Arbeit diskutiert werden. Auch eine Verwendung als Basismaterial sowie als Additiv ist mit den Polymeren der Syntheseplattform denkbar.

## 7.2 Hydrogel-Beschichtungen

### 7.2.1 Beschichtungen mit kommerziellen Vernetzern

Die für den Reaktivitätsnachweis verwendeten Reaktionssysteme konnten nur in wenigen Ausnahmefällen für weitere Beschichtungstests verwendet werden und dann nur für Kontaktwinkelmessungen. Nachdem die Beschichtungen auf der entsprechenden Oberfläche gebildet wurden, zerstörte die Equillibrierung in Wasser die meisten dieser Beschichtungen. Das Problem war die dreidimensionale Quellung eines Hydrogels, welches auf eine Oberfläche gebunden war. Somit bot sich dem Polymer lediglich eine Richtung, in die es quellen konnte, ohne das Polymer von der Oberfläche zu lösen oder die intrinsische Struktur der auf der Oberfläche verankerten Beschichtung zu zerstören. Untersuchungen des Quellgrades sowohl als Hydrogel-Beschichtung als auch im ungebundenen Hydrogel bestätigten diesen Vergleich zwischen einem quasi zweidimensionalen und einem dreidimensionalen System. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 148 gezeigt.

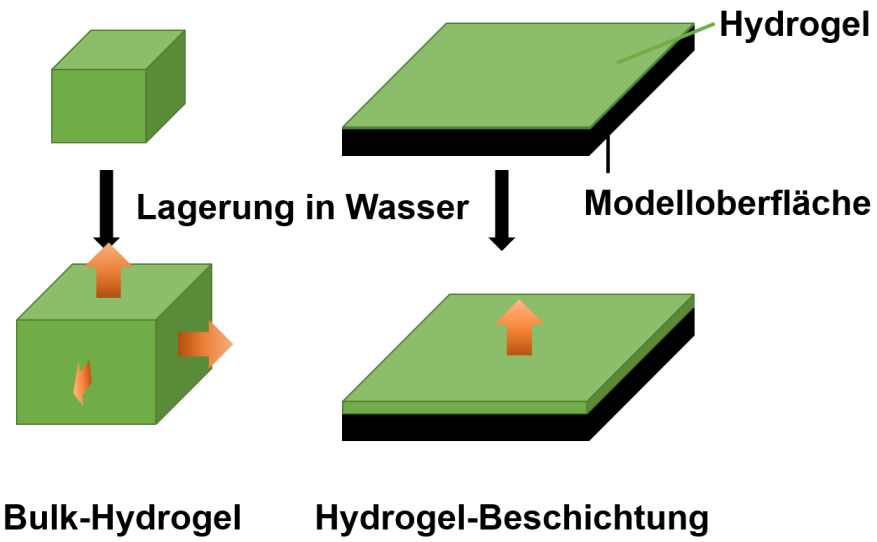



**Abbildung 148 Schematische Darstellung der Quellung eines Bulk-Hydrogels sowie einer Hydrogel-Beschichtung. Die Ausdehnungsrichtungen der jeweiligen Hydrogele sind anhand der orangen Pfeile gekennzeichnet.**

Im Vergleich beider Systeme konnte im Bulk-Hydrogel mit den Polymeren PSBMA$_{95}$-*co*-PGMA$_5$ und PSBMA$_{84}$-*co*-PAP$_{16}$ ein Quellgrad von etwa 4.3 nachgewiesen werden. Wurden in der Beschichtung die Polymere PSBMA$_{95}$-*co*-PGMA$_5$ und PSBMA$_{90}$-*co*-PAP$_{10}$ verwendet, erreichte der Quellgrad einen Wert von lediglich 3.0. Alle weiteren Tests zeigten zudem eine direkte Abhängigkeit des Quellgrads von der Vernetzungsgruppendichte. Denselben Zusammenhang konnten *Eshet et al.* in ihrer Arbeit mit verschiedenen Hydrogel-Systemen nachweisen.[30] Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass der Quellgrad im Bulk-Hydrogel ohne die Verwendung vom Amino-Polymer PSBMA$_{84}$-*co*-PAP$_{16}$ deutlich höher waren. Ob es sich dabei ausschließlich um den gleichen Zusammenhang mit der Vernetzergruppendichte handelt oder es noch weitere polymerspezifische Faktoren gibt, lässt sich anhand dieser Daten nicht genauer ermitteln. Aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung gleichgeladener Ionen sollte der Quellungsgrad wegen der expandierten Polymerstränge in salzarmen Lösungen größer sein.[134] Zusätzlich war bei den Proben, wo ausschließlich das Epoxy-Polymer PSBMA$_{95}$-*co*-PGMA$_5$ verwendet wurde, das Trockengewicht der Hydrogele deutlich gleichmäßiger verteilt, was zu gleichmäßigeren Ergebnissen für die Quellgrade innerhalb einer Probenreihe führte. Bei der Verwendung von zwei Copolymeren unter Nutzung der Epoxy-Amin-Kupplung gab es jeweils einen deutlichen Ausreißer. Diese Ungleichmäßigkeiten könnten die Folge einer Heterogenität im synthetisierten Hydrogel sein, welche durch ungleichmäßige Agglomerationen hervorgerufen werden könnten. Die REM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 116 sowie Abbildung 117, zeigten für dieselbe

Zusammensetzung als Beschichtung sowohl Agglomerate als auch raue Oberflächen, was die Heterogenität der Proben weiter bestätigen würde. Die Beschichtung mit ausschließlich dem Copolymer $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ hingegen zeigte eine deutlich glattere Oberfläche ohne Anzeichen von Agglomeraten, dargestellt in Abbildung 115.

Durch die Anfertigung großer Mengen an Proben, konnten die „stabilen" Beschichtungen für Kontaktwinkelmessungen isoliert betrachtet werden. Die Beschichtungen zeigten unabhängig vom PSBMA-Anteil im Polymer, der in allen Fällen bei mindestens 40 % lag, eine hydrophile Beschichtung mit Kontaktwinkeln im Bereich von 30° - 40°. Das bedeutet, dass bereits bei einem PSBMA-Anteil von 40 % die Hydrathülle des Zwitterions ausgebildet wurde.[9] Bei den Beschichtungen mit PSBMA-*co*-PAP sowie PSBMA-*co*-PHEMA muss die Aussage vorsichtig betrachtet werden, da die Menge an integriertem PEG durch den Vernetzer nicht unerheblich war und somit zusätzlich zur Hydrophilie der Beschichtung beitrug. Auch die mittels Thiol-Alken-Kupplung hergestellten Beschichtungen, welche ohne PEG-Vernetzer hergestellt wurden, hatten ebenfalls Kontaktwinkel im ähnlichen Bereich, was die These der Bildung der Hydrathülle mit 40 % PSBMA-Anteil stützen würde. Somit sollte der Effekt der Hydrathülle und der daraus resultierenden niedrigen Kontaktwinkel unabhängig vom PEG-Anteil durch den Vernetzer sein. In einer Arbeit von *Vaterrodt et al.* wurden Polymere mit geringeren PSBMA-Anteilen auf Oberflächen gebracht.[37] Diese Beschichtungen wiesen Kontaktwinkel in einem ähnlichen Bereich auf. Die Polymere wurden mittels *Layer-by-Layer*-Technik (*LbL*) auf die Oberflächen aufgetragen, wobei als Polyanion Polystyrolsulfonat verwendet wurde, welches den Kontaktwinkel deutlicher senkte, als die Aufbringung des polykationisch/-zwitterionischen Polymers Poly(sulfobetainmethacrlyat)-*co*-poly(trimethylammoniumethylmethacrylat) (PSBMA-*co*-PTMAEMA) erhöhte. Die deutliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom PSBMA-Anteil im Polymer zeigte jedoch deutlich, dass ein Mindestanteil von 25 % PSBMA in PSBMA-*co*-PTMAEMA für deutlich niedrigere Kontaktwinkel benötigt wurde.[37]

### 7.2.2 Beschichtungen mit selbstsynthetisiertem Vernetzer

Für die weiteren Versuche wurden lediglich die Epoxy-Amin-Kupplung als auch die Epoxy-Hydroxyl-Kupplung als Beschichtungsmechanismen verwendet. Auch der kommerzielle Vernetzer wurde für die folgenden Versuche durch PSBMA-*co*-PGMA ersetzt. Dies hatte den Vorteil, dass das entstehende Material gänzlich aus den

funktionellen Gruppen sowie dem Sulfobetain bestand und keine weiteren Fremdeinflüsse aufwies. Dies wiederum hatte zur Folge, dass alle verwendeten Beschichtungssysteme einen Zwitterionenanteil von über 90 % besaßen. Während der Optimierung des PSBMA-*co*-PGMA wurde das Polymer zwischenzeitig in einem Wasser/Methanol-Gemisch synthetisiert und anschließend für Beschichtungen verwendet. Die Löslichkeit der Polymere war lediglich bei GMA-Anteilen unter 3 mol% sowie einer Polymerkonzentration von unter 1 Gew.-% in den meisten Fällen gewährleistet. Grundsätzlich eignen sich solch stark verdünnte Polymerlösungen nur schlecht für eine Hydrogel-Bildung, da die Kettendichte der Polymere nicht ausreicht um die Ketten zu verbinden und ein stabiles Netzwerk auszubilden.[135] Beim Trocknungsprozess der Proben, welcher für die Beschichtungen verwendet wurde, wurde jedoch die Polymerkonzentration stetig erhöht und die Bildung der Hydrogel-Beschichtung möglich gemacht. Dieses Verfahren wurde sowohl mit dem Amino-Polymer PSBMA-*co*-PAP als auch mit den Hydroxyl-Polymer PSBMA-*co*-PHEMA für Beschichtungen untersucht. Dabei wurde überprüft, ob die Beschichtungen in Wasser nach 48 Stunden noch stabil waren. Eine Übersicht über die Ergebnisse ist in Tabelle 36 gezeigt.

**Tabelle 36 Beschichtungsreihe über Epoxy-Amin- sowie Epoxy-Hydroxyl-Kupplung mit verschiedenen Vernetzergruppenanteilen im Amino- sowie Hydroxyl-Polymer als auch Variation des GMA-Anteils und der Polymerkonzentration im Epoxy-Polymer. Die Polymerlösungen wurden anhand ihrer funktionellen Gruppen in allen Beschichtungen in einem 1:1 Verhältnis angesetzt und nach 48-stündiger Lagerung in deionisiertem Wasser ausgewertet.**

| **Polymer** | **PSBMA98-*co*-PGMA2 & 0.5 Gew.-%** | **PSBMA98-*co*-PGMA2 & 1 Gew.-%** | **PSBMA97-*co*-PGMA3 & 0.5 Gew.-%** | **PSBMA97-*co*-PGMA3 & 1 Gew.-%** |
|---|---|---|---|---|
| PSBMA90-*co*-PAP10 | Keine Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung |
| PSBMA75-*co*-PAP25 | Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung |
| PSBMA40-*co*-PAP60 | Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung |
| PSBMA90-*co*-PHEMA10 | Keine Beschichtung | Keine Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung |
| PSBMA75-*co*-PHEMA25 | Keine Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung |
| PSBMA40-*co*-PHEMA60 | Keine Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung | Beschichtung |

Bei der Epoxy-Amin-Kupplung waren bis auf eine Ausnahme alle Beschichtungen erfolgreich. Lediglich die Probe mit der geringsten untersuchten Anzahl an Vernetzergruppen sowohl im Amino-Polymer als auch im Epoxy-Polymer führte nicht zu einer optisch sichtbaren Beschichtung. Dabei war bereits die Erhöhung der Polymerkonzentration für PSBMA-*co*-PGMA um eine Beschichtung zu erhalten. Ähnliches war in ausgeprägterer Form in der mittels Epoxy-Hydroxyl-Kupplung beschichteten Oberflächen zu erkennen. Dabei war der Zusammenhang zwischen niedriger Polymerkonzentration sowie geringem GMA-Anteil im Epoxy-Polymer und der nicht funktionierenden Beschichtungen deutlicher zu erkennen. Der Kupplungsmechanismus schien nicht effizient genug zu sein, um bei 2 mol% GMA-Anteil sowie einer Konzentration des Epoxy-Polymers von 0.5 Gew.-% eine ausreichende Reaktion zur Beschichtung der Oberfläche hervorzurufen. Dies gelang auch nicht, wenn der Vernetzergruppenanteil im Hydroxyl-Polymer bis auf 60 mol% erhöht wurde. Bei gleicher Polymerkonzentration konnte jedoch durch eine Erhöhung des GMA-Anteils von 2 mol% auf 3 mol% mit allen Hydroxyl-Polymeren eine erfolgreiche Beschichtungsreaktion beobachtet werden. Die Ergebnisse beider Kupplungsmechanismen zeigten, dass die Vernetzergruppendichte sowie die Polymerkonzentration von zentraler Bedeutung für die Beschichtungen sind. Dabei wurden jedoch auch Hydrogel-Beschichtungen mit deutlich kleineren Massenkonzentrationen synthetisiert, als sie für die Hydrogel-Bildung üblich sind.[136, 137] Auch die schlechtere Reaktivität, die in der Rheologie beobachtet werden konnte, wurde bei diesem Versuchen deutlich, da Systeme mit vergleichbaren Eigenschaften zu schlechteren Ergebnissen für die Hydroxyl-Polymere führten. Die benötigte Grenze für die Vernetzergruppendichte ist bei der Epoxy-Hydroxyl-Kupplung somit höher.

Im Folgenden wurden nur noch Reaktionen mit PSBMA-*co*-PAP sowie PSBMA-*co*-PGMA untersucht, da dieses katalysatorfrei die besten Ergebnisse aufwies. Zudem wurden die folgenden Ergebnisse nun mit dem PSBMA-*co*-PGMA erzeugt, welches mit dem Radikalstartersystem APS/TEMED synthetisiert wurde. In Tabelle 23 sind Ergebnisse von fünf verschiedenen Beschichtungen zusammengefasst, die einerseits erneut die Epoxy-Amin-Kupplung mit höherem GMA-Anteil und dickerer Beschichtung beinhalten, aber auch mit ausschließlich PSBMA-*co*-PGMA modifizierte Oberflächen zeigen. Dabei wurde bei den reinen Epoxy-Beschichtungen zwischen Beschichtungen ohne sowie mit pH-Wert Änderung verglichen. Die Epoxy-Amin-gekuppelten Beschichtungen zeigten unabhängig vom Vernetzergruppenanteil

im PSBMA-*co*-PAP einen Kontaktwinkel von etwa 30° und waren somit etwas niedriger als bei den Beschichtungen, die mit den kommerziellen Vernetzern hergestellt wurden. Dies könnte mit den durchgehend hohen zwitterionischen Anteilen von über 90 mol% zusammenhängen, die durch den ebenfalls polyzwitterionischen Epoxy-Vernetzer erhalten wurden. Besonders interessant war der Unterschied zwischen den beiden reinen Epoxy-Beschichtungen, welche sich in ihrer Herstellung lediglich im pH-Wert unterschieden. Die Anpassung des pH-Wertes hatte eine Verringerung des Kontaktwinkels von 41° auf 32° zur Folge. Es ist möglich, dass die Hydrolyse der Epoxy-Gruppen durch die Erhöhung des pH-Wertes auf etwa 11 katalysiert wurde. Dadurch würden zusätzlich Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche entstehen, welche hydrophiler als Epoxy-Gruppen sind und zudem auch zu Antifouling-Eigenschaften beitragen. Die Strukturformeln sind in Abbildung 149 gezeigt.

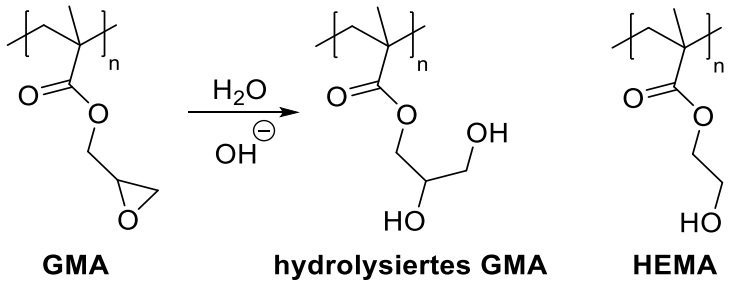



**Abbildung 149 Darstellung der Strukturformeln von GMA vor sowie nach der Hydrolyse sowie von HEMA.**

Die Beschichtungen wiesen eine deutlich höhere mechanische Stabilität in Wasser als die Beschichtungen mit den kommerziellen Vernetzern und funktionierten bis auf wenige Ausnahmen problemlos. Für den Test in salzhaltigen Lösungen wurde eine größere Menge an Polymer auf die Oberfläche gebracht. Die resultierenden Beschichtungen wiesen nach dem Quellen eine entsprechend gekrümmte Oberfläche auf, wie in Abbildung 111 zu sehen ist. Der Einfluss des Salzgehaltes in der Equilibrierungslösung war erst ab 0.36 Gew.-% erkennbar, da sich dort die Reflektion änderte, welche bei niedrigeren Salzkonzentration noch nicht wahrgenommen werden konnte. Eine optische Größenveränderung war jedoch nicht zu erkennen, sodass die Salzkonzentration von 0.36 Gew.-% in der Nähe vom Grenzwert der ersten Salz-responsiven Reaktion der Beschichtung liegt. Eine weitere Erhöhung des Salzgehalts ließ die Beschichtung deutlich erkennbar aufquellen und mehr Wasser in der Hydrogel-Struktur speichern. Die Salzresponsivität war auf den Antipolyelektrolyt-Effekt zurückzuführen.[138] Die zwitterionische Struktur von PSBMA neigt durch die

sowohl positiven als auch negativen Ladungen zur Bildung einer kollabierten Hydrogelstruktur, welche durch die Quellung in Wasser nur geringfügig expandiert wird. Die Zugabe von Salz schirmt die Ladungen des Polyzwitterions ab, sodass diese nicht weiteren Wechselwirkungen unterliegen. Trotz der Abschirmung bleibt die Quellfähigkeit des Hydrogels erhalten, sodass das Hydrogel mit steigendem Salzgehalt deutlich höhere Quellgrade erreichen kann. *Yang et al.* untersuchten diesen Effekt unter anderem mit PSBMA in Lösung sowie als Hydrogel in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Für das Phasenübergangsverhalten konnte eine deutliche Verringerung der unteren kritischen Lösungstemperatur durch die Quellung in einer NaCl-Lösung mit einer Salzkonzentration von 0.3 Gew.-% von 46 °C auf etwa 14 °C beobachtet werden. Die Abhängigkeit dieser Verringerung war linear zur Salzkonzentration. Auch für das Hydrogel wurde der Quellgrad in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bis zu 17.5 Gew.-% untersucht. Der Quellgrad stieg dabei von etwa 2.8 bei Reinstwasser auf 5.2 in stark salzhaltiger Lösung an. Beide Effekte wurden ebenfalls dem Antipolyelektrolyt-Effekt zugeschrieben.[138] Starkes Quellverhalten ist für die Antifouling-Beschichtung vorteilhaft für die Hydrophilie des Hydrogels und somit auch die für Antifouling-Eigenschaften, dennoch ist es eher als ein Nachteil zu betrachten.[30] Denn wird ein Polymer als Beschichtung oder als Additiv für eine Beschichtung verwendet, wird die mechanische Stabilität durch die starke Quellung reduziert.[139] Somit ist eine ausreichend hohe Vernetzergruppendichte nötig, damit das Quellverhalten der Polymere niedrig genug ist, um die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung nicht negativ zu beeinflussen und gleichzeitig noch ihre Antifouling-Eigenschaften beizubehalten. Andernfalls werden die Beschichtungen entweder an mangelnder Stabilität oder an fehlenden Antifouling-Eigenschaften scheitern. Dabei spielt die Salzkonzentration wie diskutiert ebenfalls eine essenzielle Rolle.

Dasselbe Beschichtungssystem wurde mit verschiedenen Polymermassen auf die Oberfläche gebracht. Dabei wurde die Polymermasse im Bereich von 6 µg $cm^{-2}$ bis 20 mg $cm^{-2}$ variiert mit einer unbehandelten Glas-Oberfläche als Referenz. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 110 dargestellt. Die Beschichtungen wurden sowohl nach der Equilibrierung in Wasser als auch in 0.1 Gew.-% NaCl-Lösung untersucht. Der niedrige Salzgehalt wurde gewählt, um Quellungseffekte, welche bei höheren Salzkonzentrationen beobachtet wurden, ausschließen zu können. Dabei konnte der Trend beobachtet werden, dass die Beschichtungen sich nach der Lagerung in beiden Lösungen ähnlich verhielten. Bei Verringerung der aufgebrachten Polymermasse konnte eine leichte Reduktion des Kontaktwinkels von 30° auf 25°

beobachtet werden bis zu einer Grenze von 20 µg $cm^{-2}$. Eine weitere Verringerung führte im Fall der Lagerung in Wasser zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels auf 30° und in Salzwasser zu einem vergleichbaren Wert wie bei den Referenzproben. Dies wurde vermutlich durch die nicht ausreichende Menge an Polymer verursacht um die Oberfläche komplett zu bedecken. Die Bildung von Agglomeraten, die sich ebenfalls an die Oberfläche binden, konnten unter anderem mit Hilfe einer AFM-Aufnahme, dargestellt in Abbildung 116, nachgewiesen werden. Die leichte Veränderung des Salzgehaltes im Wasser könnte zudem bereits ausgereicht haben um durch erhöhte Quellungseffekte die Oberfläche vom Polymer zu befreien. Die Agglomerate könnten folglich durch die Verringerung der unteren kritischen Lösungstemperatur von der Oberfläche gelöst werden und verbleibendes nicht verankertes Polymer ebenfalls lösen.

### 7.2.3 Antifouling Eigenschaften

Zur Bestimmung der Antifouling Eigenschaften der Beschichtungen wurden Protein-Adsorptionstests sowie maritime Bewuchstests im Labormaßstab durchgeführt. Für die Adsorptionstests mit Rinderserumalbumin (BSA) waren die Ergebnisse sehr heterogen innerhalb der einzelnen Messreihen. Die in Abbildung 113 dargestellten Adsorptionen an BSA auf den verschiedenen Beschichtungskompositionen lassen jedoch einige Rückschlüsse zu. Zunächst war deutlich erkennbar, dass Beschichtungen mit einer höheren Vernetzergruppendichte, in diesem Fall die Beschichtungen $PGMA_{15}$-$PAP_{16}$ sowie $PGMA_{15}$, auch eine deutlich höhere Proteinadsorption zeigten als die Beschichtungen $PGMA_5$-$PAP_{16}$ sowie $PGMA_5$. Sie adsorbierten sogar mehr Protein auf der Oberfläche als es für die Referenz der Fall war. Durch die hohe Vernetzergruppendichte wurde, wie bereits diskutiert, der Quellgrad der Beschichtung deutlich reduziert. Eine Reduktion des Quellgrades hat, wie von *Akkas et al.* diskutiert, eine höhere Affinität zur Adsorption von Proteinen zur Folge.[140] Dasselbe Prinzip konnte von *Eshet et al.* in Bezug auf die Adhäsion von Bakterien festgestellt werden.[30] Somit war die Erhöhung der Adsorption an BSA wie beobachtet aufgrund der höheren Vernetzergruppendichte bei $PGMA_{15}$ sowie $PGMA_{15}$-$PAP_{16}$ grundsätzlich zu erwarten. Die Überschreitung der Adsorption des Referenzwertes war dennoch ein überraschendes Ergebnis.

Zusätzlich konnte der Messreihe entnommen werden, dass die Beschichtungen, welche mittels Epoxy-Amin-Kupplung hergestellt wurden, niedrigere

Proteinadsorptionen aufwiesen als die mittels Epoxy-Epoxy-Kupplung synthetisierten Beschichtungen. Zunächst überraschte das Ergebnis, da die Nettoladung der Beschichtungen $PGMA_5$ sowie $PGMA_{15}$ neutral sein sollten. Zelladhäsionstests von *Ishihara et al.* zeigten, dass ein neutrales Zeta-Potential optimale Voraussetzungen für Antifouling-Beschichtungen darstellen.[132] Demzufolge sollten die Beschichtungen $PGMA_5$-$PAP_{16}$ sowie $PGMA_{15}$-$PAP_{16}$ aufgrund ihres polykationischen Anteils durch die PAP-Einheiten und dem daraus resultierenden höheren Zeta-Potential schlechter geeignet sein. Deswegen wurden anhand der Zeta-Potential-Messungen in Abhängigkeit vom pH-Wert die isoelektrischen Punkte ermittelt. Dort wurden für $PGMA_5$ ein isoelektrischer Punkt von 3.8 und für $PGMA_5$-$PAP_{16}$ ein isoelektrischer Punkt von 5.0 festgestellt. Somit waren beide Werte im sauren Bereich. Doch auch *Wu et al.* fanden für Sulfobetain-Beschichtungen ein negatives Zeta-Potential für den gesamten pH-Bereich von 2 bis 10, sodass kein isoelektrischer Punkt bestimmt werden konnte.[141] Der gemessene isoelektrische Punkt für die Beschichtung $PGMA_5$ könnte somit eine Folge der fehlenden kationischen Ladungen im Copolymer PSBMA-*co*-PGMA. Da eine neutrale Oberfläche besser für Antifouling-Anwendungen geeignet ist, kann durch die Nutzung des positiv geladenen Copolymers PSBMA-*co*-PAP dem negativen Zeta-Potential von PSBMA entgegengewirkt werden.[132]

Der Effekt der Neutralisierung der Oberflächenladung steht im Konflikt mit der Antifouling-Wirkung, da eine Erhöhung der Dichte an kationischen Gruppen durch die Verwendung von PSBMA-*co*-PAP automatisch eine Erhöhung der Vernetzergruppendichte mit sich bringt. Somit ist offen, welcher der beiden Effekte der dominantere ist. Anhand der Proteinadsorptionsdaten scheint der Effekt der Vernetzergruppendichte dominanter als die Ladung der Oberfläche zu sein.

Die Ergebnisse des maritimen Bewuchstests zeigten gänzlich andere Tendenzen. Die mit Abstand effektivste Beschichtung war hierbei $PGMA_5$. Die angelagerte Bakterienzahl war um einen Faktor $10^5$ niedriger bei den Sulfat-reduzierenden Bakterien (SRB) sowie um den Faktor $10^3$ niedriger bei den Schwefel/-verbindungen oxidierenden Bakterien (SOB). Auch die biologische Stoffwechselwärme war merklich geringer als bei den Beschichtungen $PGMA_5$-$PAP_{16}$ sowie $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ was ebenfalls auf eine deutlich bessere Antifouling-Eigenschaft hindeutet. Ein Grund für die deutlich bessere Antifouling-Eigenschaft könnte die Oberflächenstruktur gewesen sein. Die mittlere Profilrauigkeit zeigte, dass diese bei der Beschichtung $PGMA_5$ um den Faktor 10 kleiner war als bei den anderen beiden Beschichtungen. Eine möglichst glatte Oberfläche ist eine essenzielle Eigenschaft für eine Antifouling-Beschichtung, welche von den Beschichtungen $PGMA_5$-$PAP_{16}$ sowie $PGMA_{10}$-$PAP_{16}$ nicht erfüllt

werden konnte.[50, 142] Auch die AFM-Aufnahmen zeigten, dass die Oberfläche lediglich bei $PGMA_5$ sowohl vor als auch nach der Auslagerung eine regelmäßige und glatte Struktur aufwies. Die Beschichtung $PGMA_5$-$PGMA_{16}$ zeigte einige µm-große Erhebungen auf einer weitestgehend glatten Oberfläche. Dies ist ein Indiz dafür, dass es während des Beschichtungsprozesses zur Agglomeration von Polymeren gekommen war, welche sich zu Clustern formiert haben und unter Beibehaltung der Form auf der Oberfläche gebunden wurden. Diese Clusterbildung könnte entweder aus der Mizellenbildung oder aus elektrostatischen Wechselwirkungen während des Beschichtungsprozesses resultieren. Eine Mizellenbildung ist jedoch unwahrscheinlich, da keine definierten Blöcke in den Polymeren vorhanden waren, welche sich in ihrer Löslichkeit in Wasser unterschieden. Wahrscheinlicher sind elektrostatische Wechselwirkungen. Beim Lösen der Polymere $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ und $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ in Reinstwasser wurde der pH-Wert aufgrund der vorhandenen funktionellen Gruppen in den Polymeren verändert. Für eine reine Lösung mit $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ als auch $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ wurde ein pH-Wert von 3 erhalten, mit $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ ein pH-Wert von etwa 4. Für die Polymergemische wurden die pH-Werte nicht bestimmt, sollten jedoch im Bereich von 3 – 4 liegen. Unter der Annahme, dass die erhaltenen Zeta-Potentiale auch für die Ladungsdichte der entsprechenden Polymerlösung gelten, war das Polymergemisch aus $PSBMA_{95}$-*co*-$PGMA_5$ bzw. $PSBMA_{90}$-*co*-$PGMA_{10}$ und $PSBMA_{84}$-*co*-$PAP_{16}$ im Lösungsmittel Wasser nahe dem jeweiligen isoelektrischen Punkt. Während die Polymerlösung für die Beschichtung $PGMA_5$ ihren isoelektrischen Punkt im pH-Bereich der Lösung besaß, waren die isoelektrischen Punkte der PSBMA-PAP-Beschichtungen mit steigendem Anteil an polykationischen Polymer in der Beschichtung weiter vom pH-Bereich entfernt. Durch die Erhöhung des Vernetzergruppenanteils im Polymer PSBMA-*co*-PGMA wurde auch der polykationische Anteil, welcher in die Beschichtung eingebaut wurde, wegen des ausgeglichenen Verhältnisses der Epoxy- zu Amin-Gruppen größer. Die Abhängigkeit des isoelektrischen Punktes vom PAP-Anteil in der Beschichtung ist in Abbildung 150 dargestellt. Das so entstehende positive Zeta-Potential könnte somit die Bildung von Clustern begünstigt haben, da diese sich besser abstoßen. Der Prozess der *Ostwald*-Reifung würde zudem eher zu einer raueren als zu einer glatten Beschichtung führen. Somit müsste eine Anpassung des pH-Wertes auf einen Wert, der nahe dem isoelektrischen Punkt der entstehenden Beschichtung liegt, zu glatteren Oberflächenbeschichtungen führen. Statt des pH-Wertes kann auch der PAP-Anteil

in der Beschichtung verändert werden, um den isoelektrischen Punkt zu verändern. Dadurch ist jedoch eine Veränderung der Vernetzergruppendichte unumgänglich.

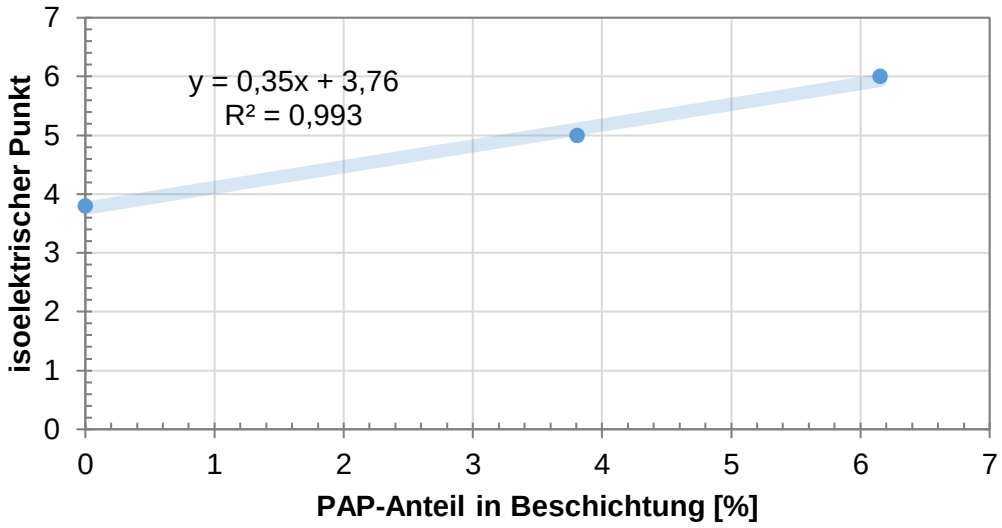



**Abbildung 150 Abhängigkeit des isoelektrischen Punktes vom PAP-Anteil in der Beschichtung.**

Die diskutierten Ergebnisse zeigen, dass anhand der PSBMA-basierten Beschichtungen hydrophile Oberflächen erhalten wurden, welche besonders in Form der Beschichtung $PGMA_5$ besonders gute Antifouling-Ergebnisse erzielte, sowohl in Proteinadsorptionstests als auch bei maritimen Bewuchstests.

## 7.3 Silikon/Zinkoxid-*Nanowhiskers* Beschichtungen

### 7.3.1 Beschichtungsoptimierung mit unmodifizierten ZnO-*NW*

Die Zinkoxid-*Nanowhiskers* (*NW*) Beschichtungen wurden dazu verwendet um den Einfluss der Polymer-Modifikation in hydrophoben Oberflächen zu untersuchen. Dabei wurden Resultate aus dem *grafting-to* Ansatz, welcher die Addition der Polymere der modularen Syntheseplattform beinhielt, mit dem *grafting-from* Ansatz, der mittels oberflächeninitiierte ATRP zu Polymerbürsten führte, verglichen. Anhand der Kontaktwinkeldaten der Beschichtungen wurden die Veränderung in Abhängigkeit vom modifizierten ZnO-*NW*-Anteil verglichen.

Die Basis dieser Experimentalreihe stellte die Beschichtung, bestehend aus ZnO-*NW* und kommerziellen Silikon, dar. Dieses System wurde dahingehend optimiert, dass möglichst hohe Kontaktwinkel für eine maximale Hydrophobizität erreicht werden sollten. Aufgrund der begrenzten Anzahl der Parameter waren nur zwei

Optimierungsschritte notwendig um die Grenzen auszuloten. Der genaue Mechanismus, wie es zur Hydrophobizität kommt, ist noch nicht geklärt. Das verwendete Silikon besaß einen Kontaktwinkel von etwa 90°. Reine ZnO Oberflächen besitzen einen Kontaktwinkel von etwa 100° und sind somit von Natur aus hydrophob.[143] Somit musste die Ursache der starken Hydrophobizität in der Strukturierung der Oberfläche oder der Beschichtung liegen. Die Verwendung der tetrapodisch strukturierten ZnO-Partikel sollte die Oberfläche dahingehend beeinflussen. Dass der Einfluss der Partikel essenziell für die hydrophoben Eigenschaften ist, kann der Abbildung 136 entnommen werden. Bis zu einem Massenanteil von 15 Gew.-% ZnO-*NW* in der Beschichtung war der Kontaktwinkel im Vergleich zur reinen Silikonbeschichtung unverändert. Bei steigendem Massenanteil jenseits der 15 Gew.-% ZnO-Anteil stieg der Kontaktwinkel linear an. Dies spricht für eine Veränderung der mittleren Profilrauigkeit, welche durch die weitere Zugabe der Partikel initiiert wurde. Dabei ist von einer zufälligen Anordnung der Partikel an der Oberfläche auszugehen. Die Abhängigkeit vom Massenanteil der ZnO-*NW* ist schematisch in Abbildung 151 dargestellt.

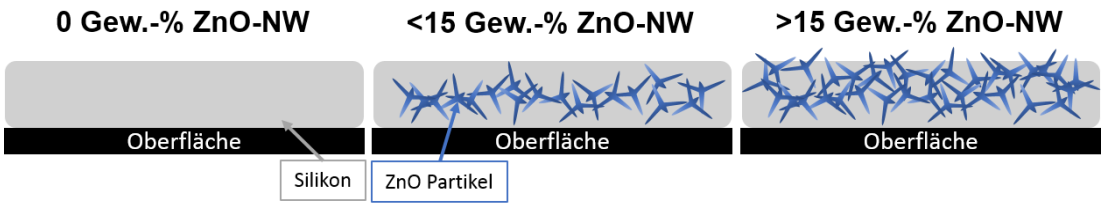



**Abbildung 151 Schematische Darstellung der ZnO-*NW* Anordnung im Silikon mit steigenden Gewichtsanteilen.**

Der Kontaktwinkel war neben dem ZnO-Massenanteil auch von der Menge des eingesetzten *n*-Hexans abhängig. Dabei könnte das *n*-Hexan verschiedene Effekte ausgelöst haben. Beispielsweise könnte eine größere Menge an *n*-Hexan die Strukturierung der ZnO-*NW* so verändert haben, dass die Abstände zwischen den Partikeln größer waren und somit mehr Partikel an der Oberfläche für eine größere Rauigkeit gesorgt haben. Dies ist möglich, da sich die Partikel in dem größeren Gesamtvolumen anders verteilen können und sich die Anordnung bei dem Verdampfungsprozess von *n*-Hexan sowie dem Aushärteprozess des Silikons nicht mehr wesentlich verändern. Ein anderer möglicher Effekt wäre die Bildung von größeren und/oder mehreren Hohlräumen innerhalb der Beschichtung, begünstigt durch die tetrapodische ZnO-Struktur, die, ähnlich wie in dem *Cassie-Baxter*-Modell, als heterogene Oberfläche betrachtet werden kann.[106] Eine entsprechende Luftschicht auf der Oberfläche der Beschichtungen konnte deutlich mit dem bloßen Auge beobachtet werden. In Abbildung 152 ist die Luftschicht aufgrund der Reflexion

der Luftblasen sehr gut zu erkennen. Die Arbeit von *Zhang et al.* zeigte, dass die Strukturierung von Oberflächen mit ZnO-Partikeln zu superhydrophoben Oberflächen führen konnte. Dabei wurden sphärische Partikel mit Hohlräumen sowie Nanostrukturierung mit Kleinstpartikeln sowohl getrennt als auch in Kombination betrachtet. Die Verteilung dieser Partikel spielten den REM Aufnahmen zu Folge keine entscheidende Rolle.[144] Somit wäre anzunehmen, dass eine ungeordnete Strukturierung der tetrapodischen Partikel, welche sowohl die Rauigkeit der Oberfläche als auch die Zahl bzw. Größe der Hohlräume beeinflusst, durchaus wahrscheinlich ist.

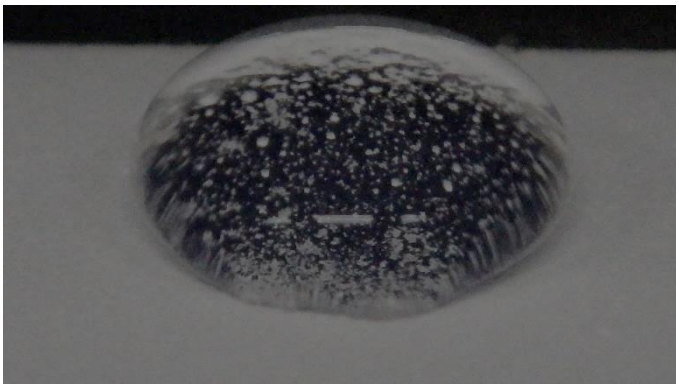


**Abbildung 152 Bild von Wasser auf einer ZnO-*NW* Beschichtung mit einem ZnO-Massenanteil von 30 Gew.-% und dem 8fachen *n*-Hexan Volumen im Vergleich zur ZnO-Masse. Der Kontaktwinkel der Beschichtung betrug 141°. Die dunkle Fläche im Wassertropfen ist die Luftschicht, welche aufgrund der Reflexion dunkel wirkt.**

### 7.3.2 Funktionalisierung der ZnO-*NW*

Die Silanierung der ZnO-*NW* wurde sowohl mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS) als auch mit Glycidylpropyltrimethoxysilan (GPTS) durchgeführt. Die APTS-modifizierten Partikel wurden sowohl für den *grafting-from* Ansatz als auch für den *grafting-to* Ansatz benötigt. Die Anwendung der Modifikation mit GPTS war auf die *grafting-to* Methode begrenzt. Beide Silanierungsreaktionen wurden sowohl in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung als auch in Toluol unter Sauerstoffausschluss durchgeführt. Für beide Reagenzien waren die Reaktionsbedingungen unterschiedlich effektiv. Bei der Silanierungsreaktion mit APTS wurde im sauren Milieu mit einem Massenanteil von 1.56 Gew.-% auf der Oberfläche der Partikel angebracht. Dies entsprach im Vergleich zur Reaktion in Toluol in etwa der doppelten Menge, welche einen Massenanteil von 0.84 Gew.-% aufwiesen. Für die Berechnung der Massenanteile wurde der bestimmte Massenanteil von Kohlenstoff herangezogen und es wurde davon ausgegangen, dass alle APTS-Einheiten zwei Ethoxy-Gruppen am Silizium besitzen, sodass die

Berechnung nur näherungsweise zu betrachten ist. Der Wert für Stickstoff war für die Berechnung nicht geeignet, da nach der Reaktion in Toluol kein Stickstoff in der Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte, was der Nachweisgrenze zuzuschreiben ist. Für die Reaktion mit GPTS konnte im sauren Milieu keine erfolgreiche Modifikation der Oberfläche nachgewiesen werden. Diesbezüglich fanden *Daniels et al.* in Experimenten mit wasserreichen Reaktionsbedingungen heraus, dass die Modifikation einer Partikeloberfläche mit GPTS drei verschiedene konkurrierende Vorgänge eingeht.[145] Einerseits findet eine Hydrolyse von GPTS statt, die bei salzfreien Lösungen nach 30 Minuten den molaren Anteil an GPTS um 3 % reduziert. Zusätzlich finden Kondensationsreaktionen zwischen GPTS-Molekülen statt, welche zu größeren Makromolekülen führen. Diese Reaktion ist auch für APTS bekannt.[87] Der dritte relevante Vorgang ist die Adsorption des Silanierungsreagenzes, welche zur Chemiesorption führen soll.[145] Für die Reaktion in Toluol mit GPTS konnte ein Massenanteil von 0.55 Gew.-% nachgewiesen werden. Die unterschiedlichen Massenanteile der Modifikationen deuteten darauf hin, dass es unter Umständen zur Bildung von Multilagen gekommen war. Der Unterschied, ob es sich um eine Mono- oder Multilage handelte, sollte für den Zweck der Modifikation irrelevant sein, da lediglich sichergestellt sein sollte, dass die Oberfläche der tetrapodischen Partikel Amino- oder Epoxy-gruppen für weitere Reaktionsschritte trägt.

Mit den APTS-modifizierten Partikeln wurden einfache Beschichtungen durchgeführt indem der Anteil der unmodifizierten ZnO-*NW* sukzessive durch die entsprechend modifizierten ZnO-*NW* ersetzt wurden. Die entsprechenden Kontaktwinkel sind der Abbildung 138 zu entnehmen. Dabei konnten zwei unterschiedliche Bereiche definiert werden. Im ersten Bereich, bis zu einem APTS-Partikel Anteil von 40 %, war der Kontaktwinkel über alle Messpunkte hinweg in etwa konstant bei 140° geblieben. Eine weitere Erhöhung des Anteils führte zu einer linearen Reduktion der Kontaktwinkel bis auf einen Wert von 105° bei ausschließlicher Verwendung der APTS-modifizierten Partikel. Besonders interessant ist hierbei das Plateau, welches bei niedrigen Anteilen erhalten wurde. Zwei verschiedene Mechanismen könnten hierfür relevant gewesen sein. Einerseits ist es möglich, dass ähnlich wie bei Verwendung zu geringer Massenanteile an ZnO-*NW* die Partikel hauptsächlich im Silikon eingebaut sind und somit gar nicht an die Oberfläche gelangen. Die andere Möglichkeit wäre die Erhaltung der Hydrophobizität, da der Einfluss der modifizierten Partikel auf die Oberflächenchemie zu gering ist und somit die Oberfläche weiterhin ihre hydrophoben Eigenschaften über die Topographie der Oberfläche bezieht. Die

Anwesenheit der modifizierten Partikel an der Oberfläche könnte über Messung der Stickstoff- oder Siliziumanteile mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen werden, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

Die Modifikation der Partikel war jedoch auch mit Problemen verbunden. In den durchgeführten Reaktionen wurden Magnetrührstäbe verwendet, die für die Durchmischung der Reaktionslösung sorgten. Dadurch kam es bereits nach dem ersten Modifikationsschritt der Silanierung zu vermehrtem Aufkommen von einzelnen Armen sowie unvollständige tetrapodische Strukturen mit zwei oder drei Armen. Es ist wahrscheinlich, dass die Partikel durch die Kollision mit dem Magnetrührstab mechanisch so stark beansprucht wurden, dass es zum Bruch gekommen ist. Dies wäre zu vermeiden, wenn ein Durchmischungsmechanismus verwendet worden wäre, welcher kein mechanisches Hilfsmittel innerhalb der Lösung benötigt. Dabei muss jedoch sichergestellt werden, dass die Partikel nicht im Reaktionsgefäß sedimentieren.

Für die weitere Modifikation und Analyse der Partikel waren die Schäden der ZnO-Partikelstruktur irrelevant, bei der anschließenden Beschichtung hingegen nicht. Die Modifikation mittels *grafting-from* Methode erhielt für die aufgetragene Polymermasse einen Wert von 4.58 Gew.-%. Für die *grafting-to* Modifikation wurde ein Massenanteil für das auf die Partikeloberfläche gekoppelte Polymer von 44.1 Gew.-% bestimmt. Somit war unter den gewählten Bedingungen die Aufbringung von großen Polymermasse mittels *grafting-to* Modifikation deutlich leichter. Die Polymer-Modifikation der Partikel konnte ebenfalls deutlich in REM-Aufnahmen nachverfolgt werden, welche in Abbildung 153 dargestellt sind.

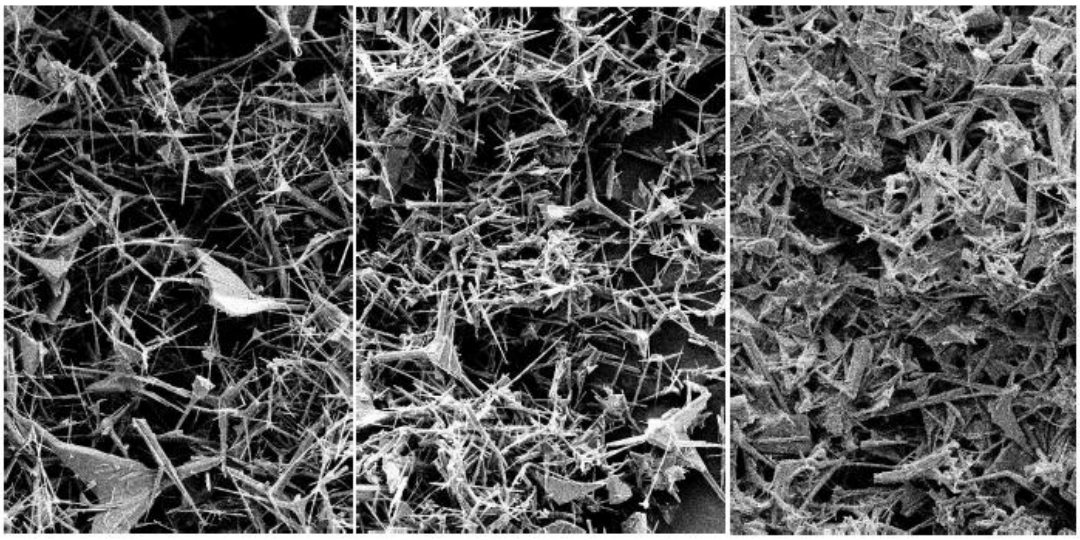


**Abbildung 153 REM Aufnahmen der ZnO-*NW* im Vergleich bei gleicher Vergrößerung. Links) unmodifiziert. Mitte) sauer APTS-modifiziert. Rechts) Polymer modifiziert mit PSBMA-*co*-PGMA.**

Im Vergleich zwischen den unmodifizierten und den APTS-modifizierten Partikeln ließ sich anhand der Bilder kein nennenswerter Unterschied ausmachen. Im Vergleich zwischen der APTS-Modifikation sowie der Polymer-Modifikation war deutlich zu erkennen, dass die Partikel dicker und voluminöser waren. Bei dem *grafting-from* Ansatz konnte eine etwaige Veränderung nicht beobachtet werden, da deutlich weniger Polymer auf den Partikeln aufgebracht war.

### 7.3.3 Beschichtungen mit modifizierten ZnO-*NW*

Die Kontaktwinkel der Beschichtungen mit geringen Anteilen an Polymer-modifizierten Partikeln ergaben wie zuvor hydrophobe Oberflächen mit einem Vorrückkontaktwinkel von etwa 140°. Die Menge an modifizierten Partikeln, die der Beschichtung zugefügt werden konnte, war gänzlich unterschiedlich. Für den *grafting-to* Ansatz sank der Kontaktwinkel bereits bei 40 % auf unter 120°, während dies bei der *grafting-from* Modifikation erst bei 80 % der Fall war. Dabei könnten drei Faktoren potentiell eine Rolle gespielt haben.

Einerseits war es möglich, dass die sehr unterschiedlichen Polymermassen auf den Oberflächen der Partikel zu diesem Effekt geführt haben. Eine größere Menge an Polymer kann für eine Herabsetzung der Stabilität der gebildeten Hohlräume führen, was zu einem schnelleren Kollaps der Hydrophobizität führen würde. Dass die mit *grafting-from* modifizierten Partikelbeschichtungen weniger Polymermasse aufwiesen und der hydrophobe Kontaktwinkel bis zu einem Anteil modifizierter Partikel von 60 % konstant blieb, würde diese These bestätigen.

Andernfalls kann der Mechanismus zur Polymer-Modifikation der ZnO-*NW* relevant sein. Es ist davon auszugehen, dass die Verteilung der Polymerbürsten gleichmäßiger ist als bei der *grafting-to* Variante. Zudem wird die durch die Polymerbürsten erzeugte Rauigkeit geringer sein, da die Kettenlänge einen definierten Abstand darstellt. Im Gegensatz dazu sind die Abstände beim *grafting-from* Ansatz undefiniert, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass alle funktionellen Gruppen des Polymers mit der Oberfläche reagieren. So ist es möglich, dass manche Polymerstränge lediglich einfach oder zweifach an die Oberfläche gebunden sind und somit sehr variabel in ihrer Konformation sind.

Zudem ist es möglich, dass die zunehmend zerstörten tetrapodischen Strukturen der modifizierten Partikel einen erheblichen Einfluss auf den Kontaktwinkel haben. Die abgebrochenen Arme und kaputten Partikelstrukturen könnten vergleichsweise als Stäbchen betrachtet werden, welche sich deutlich besser im Volumen des Silikons einbetten können, als es bei großen Mengen an tetrapodischen Strukturen der Fall ist. Da bei der *grafting-from* Modifikation vier und bei der *grafting-to* Modifikation zwei Reaktionsschritte benötigt wurden, könnten die erstgenannten Partikel deutlich größere Schäden genommen haben. Da in der Literatur keine direkt vergleichbare Arbeit gefunden wurde, sind die angesprochenen Punkte bislang ungeklärt und noch zu belegen.

Weitere Eigenschaften können aus den Kontaktwinkel-Hysteresen, dargestellt in Abbildung 154, erhalten werden, welche sich aus den gezeigten Messwerten der Abbildung 139 ergeben. Der grundsätzliche Trend der größer werdenden Hysterese bei steigenden Anteilen modifizierter Partikel war bei beiden Methoden zu erkennen und ist auf die wachsende Inhomogenität der Beschichtungsoberfläche zurückzuführen. Der zuvor diskutierte Einfluss der zerstörten Partikelstrukturen, die eine glattere Oberfläche zur Folge haben sollten, wird, anhand dieser Daten, von der Inhomogenität dominiert. Besonders auffallend sind die Hysterese-Werte der Beschichtung mittels *grafting-to* Modifikation mit einem Anteil an modifizierten Partikeln von 40 % bzw. von 60 %. Diese wichen deutlich vom Trend ab und waren um 15° höher als bei der *grafting-from* Modifikation. Das ist genau der Bereich, bei der die Ergebnisse der *grafting-to* Modifikation eine deutliche Reduktion der Kontaktwinkel aufwiesen, wohingegen die *grafting-from* modifizierten Beschichtungen weiterhin stark hydrophobe Eigenschaften zeigten. Es ist möglich, dass aufgrund der wahrscheinlich längeren Polymerketten oder der höheren Polymermasse auf der Partikeloberfläche bei der *grafting-to* Modifikation, das Polymer eher in das Wasser ragen kann als bei der *grafting-from* Methode. Somit

wäre die thermodynamische Stabilität der Hohlräume, welche für die hydrophoben Eigenschaften der Beschichtung verantwortlich sind, reduziert. Daraus könnte eine mit Wasser teilgefüllte Oberflächenstruktur entstehen, die für Vorrückkontaktwinkel noch einen verhältnismäßig hohen Wert aufwiesen, für die Rückzugskontaktwinkel jedoch bereits den kleinsten gemessenen Wert erreichten.

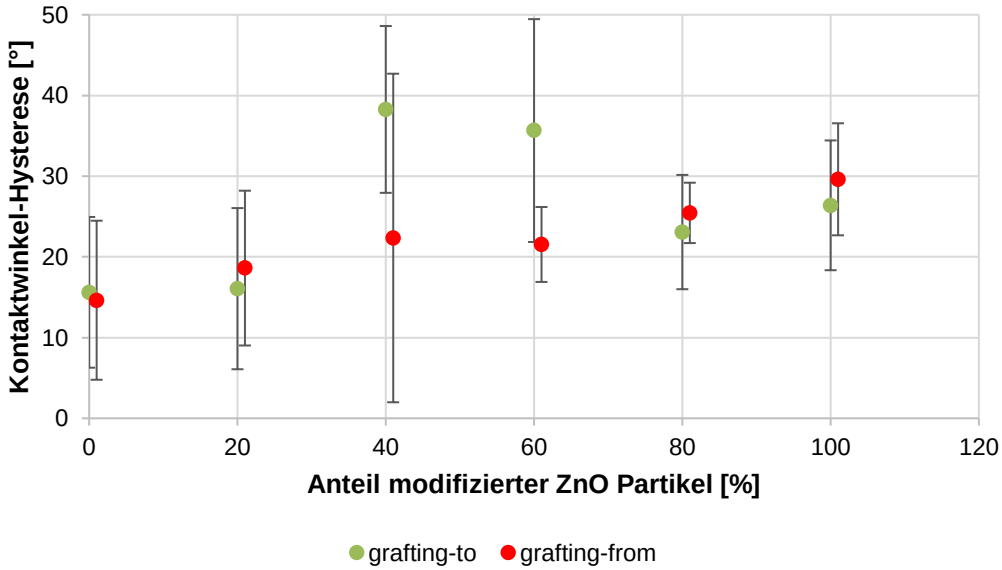



**Abbildung 154 Kontaktwinkel-Hysteresen in Abhängigkeit vom Anteil der eingesetzten Menge an PSBMA-modifizierten ZnO-*NW*. Es werden die Methoden *grafting-to* in grün und *grafting-from* in rot dargestellt.**

Die Beschichtungen zeigten, dass die hydrophoben Eigenschaften trotz der partiellen Integration von hydrophilen Polymeren erhalten bleiben konnten. Inwieweit die Polymere ihre Antifouling-Funktionalität zur Geltung bringen können ist jedoch noch ungeklärt. Zudem bleibt ungeklärt, ob auf der Oberfläche eine amphiphile Grundstruktur erhalten werden konnte oder es sich bei den superhydrophoben Beschichtungen noch um rein unmodifizierte Partikel an der Oberfläche handelt. Die potentielle Antifouling-Wirksamkeit der PSBMA-Polymere wurde bereits mehrfach auch als Partikel-Modifikation diskutiert.[39, 55, 146] Das Potential der tetrapodischen ZnO-*NW* wurde unter anderem von *Hölken et al.* diskutiert.[147] Dabei stellte sich heraus, dass bereits 1 Gew.-% an ZnO-*NW* für deutlich sichtbare Verbesserung von Antifouling-Eigenschaften verantwortlich waren. Die besten Antifouling-Eigenschaften konnten mit 5 Gew.-% erzielt werden. Bei der Beschichtung wurden die Partikel in eine Polymermatrix aus einem zwei Komponenten Polythiurethan eingebettet.[147]

Abschließend lässt sich sagen, dass die Modifikation der ZnO-NW erfolgreich war. Durch Anpassungen in der Syntheseführung durch den Ersatz des Magnetrührstabes, sollten etwaige Schäden bei den Partikeln während des Modifikationsprozesses drastisch reduziert werden. Durch zusätzliche Anpassung beider Reaktionssysteme, sodass vergleichbare Polymermengen erhalten werden, können die beiden Modifikationsansätze *grafting-from* sowie *grafting-to* zuverlässiger analysiert werden. Weitere Analysen zur Bestimmung der Topographie der Beschichtungen oder die Größe der hydrophoben sowie hydrophilen Flächen werden dann notwendig. Sind die Eigenschaften der Beschichtungen nachgewiesen, können deren Einflüsse auf die Antifouling-Wirksamkeit der Oberflächen diskutiert und eingeordnet werden.

# 8 Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurden auf Basis einer modularen Syntheseplattform hydrophile Beschichtungen sowie hydrophil modifizierte Partikel für hydrophobe Beschichtungen erzeugt und untersucht. Der erste Schritt war die Erstellung der modularen Syntheseplattform für vernetzbare Polymere auf PSBMA-Basis. Hierfür wurden die beiden Polymerisationstechniken FRP sowie ATRP etabliert, welche es ermöglichen, Polymere mit kleinen sowie großen Molmassen zu synthetisieren. Als Basis für die Polymerisation wurde das Monomer DMAEMA verwendet aufgrund der einfachen Reaktion mit 1,3-Propansulton zum Sulfobetain. Wird auf einen niedrigen PDI Wert gelegt, ist die ATRP die Methode der Wahl mit nachgewiesenen Molmassen von bis zu 65 kDa. Dabei wurde auch ein multifunktionaler Initiator verwendet, welcher durch seine sternförmige Form zu einer höheren Quervernetzung führen sollte als lineare Polymere. Für Beschichtungen ist der PDI jedoch häufig zweitrangig, weswegen Polymere mit deutlich höheren Molmassen mit Hilfe der FRP synthetisiert werden konnten. Diese Größen sollten mit der ATRP über höher multifunktionale Initiatoren und Anpassung der Reaktionsbedingungen ebenfalls möglich sein. Dies würde aber den Aufwand erheblich erhöhen, falls ein etwaiger Initiator zunächst synthetisiert werden muss, weswegen auf die zweite Reaktionsmethode zurückgegriffen wurde.

Die Copolymerisation von DMAEMA mit sowohl GMA als auch HEMA war ebenfalls erfolgreich und ermöglichte die Integration von Epoxy- als auch Hydroxyl-Gruppen in das Polymer. Im Falle des PDMAEMA-*co*-PHEMA konnte das Monomer-Verhältnis frei gewählt werden, sodass hier eine hohe Flexibilität für spätere Anwendungen vorlag. Für das Copolymer PDMAEMA-*co*-PGMA war die Synthese mit großen Problemen verbunden, welche in der Literatur in keiner Weise so diskutiert wurden. In dieser Arbeit konnte lediglich ein GMA-Anteil von 15 % realisiert werden, welcher anschließend für Beschichtungsversuche zur Verfügung stand. Auch das anfängliche Problem der niedrigen Polymerkonzentration konnte durch die Reaktion in Wasser mit APS/TEMED behoben werden. Die vollständige Sulfobetainisierung von PDMAEMA-*co*-PHEMA war problemlos möglich, sodass die ersten beiden Zielpolymere PSBMA-*co*-PHEMA sowie PSBMA-*co*-PGMA erfolgreich dargestellt werden konnten. Die Bestimmung sowie die Einstellung der Molmasse des Polymers für PSBMA-*co*-PGMA war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen und wäre für die Weiterentwicklung der modularen Syntheseplattform wichtig.

Das Resultat der Homopolymerisation PDMAEMA konnte in einem einfachen Schritt mit 1,3-Propansulton sowie 1,4-Butansulton modifiziert werden. Die unterschiedliche Reaktivität konnte sowohl in Reaktion mit PDMAEMA als auch mit Wasser nachgewiesen werden. Überraschend war die erfolgreiche Sulfobetainisierung sowohl partiell als auch vollständig von PDMAEMA mit 1,3-Propansulton in Wasser, trotz der vorliegenden Nebenreaktion zur Sulfonsäure. Die hohe Reaktivität von 1,3-PS spiegelt sich auch in der Präzision der partiellen Sulfobetainisierung wider. Dabei konnten Homopolymere im einem SB-Grad von 20 % bis 90 % mit geringer Abweichung modifiziert werden. Somit war die Einstellung des Funktionalisierungsgrades im Polymer PSBMA-*co*-PDMAEMA mit Amino-, Allyl- sowie Thiol-Gruppen durch Limitierung der verbleibenden DMAEMA-Einheiten möglich.

Die Reaktion zum Thiol-Polymer PSBMA-*co*-PTMA konnte nicht vollständig umgesetzt werden, sodass das trifunktionales Copolymer PSBMA-*co*-PTMA-*co*-PAP erhalten wurde, dessen Syntheseroute im Vergleich zu den anderen Polymeren deutlich aufwändiger war. Die Modifikation zum Amino- bzw. Allyl-Polymer war erfolgreich und die nach der partiellen Sulfobetainisierung verfügbaren Seitengruppen konnten quantitativ umgesetzt werden. Die kationische Ladung, welche im Rahmen des Funktionalisierungsprozesses entsteht, kann für eine etwaige Anpassung des isoelektrischen Punktes nützlich sein, jedoch auch eine potentielle Gefahr in Bezug auf die Antifouling-Eigenschaften darstellen. Hierzu wären weitergehende Untersuchungen notwendig, die den Einfluss des kationischen Anteils auf die Antifouling-Eigenschaften zeigen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die synthetisierten Polymere als Beschichtung sowie als Additiv auf Partikeln verwendet und untersucht. Die Vernetzung mit kommerziellen bifunktionalen Vernetzern hat grundsätzlich funktioniert, bildete jedoch keine stabile Beschichtung. Die Beschichtungen waren durch Quellung in Wasser zerstört worden, sodass mit einem kleinen Teil der Proben lediglich Kontaktwinkelmessungen nachvollzogen werden konnten. Hierbei wurden jedoch durchgängig hydrophile Oberflächen erhalten. Durch die Verwendung von komplementären, selbstsynthetisierten Polymeren konnte eine erfolgreiche Beschichtung synthetisiert werden, welche ebenfalls hydrophil war. Als Modellreaktion wurde die Epoxy-Amin-Kupplung verwendet. Diese Beschichtungen wiesen Stabilität auch unter Meerwasserbedingungen auf. Allerdings war eine enorme Quellung im Vergleich zu Lösungen mit niedriger Salinität zu beobachten.

Dies würde für den Einsatz als Beschichtung zu Problemen führen, da die mechanische Stabilität unter der starken Quellung leiden würde. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der Quellgrad direkt abhängig vom Vernetzungsgrad ist, sodass dieser salzbedingten Quellung durch stärkere Vernetzung in einer reinen Polymerbeschichtung vorgebeugt werden kann.

Für die Antifouling-Eigenschaften wurden Proteinadsorptionstests mit BSA sowie maritime Bewuchstests im Labormaßstab durchgeführt. Bei den Proteinadsorptionstests waren Beschichtungen mit niedrigerem Vernetzungsgrad effektiver als mit höheren. Zudem haben die Beschichtungen mit kationischen Anteilen in der Beschichtung bessere Ergebnisse erzielt als neutral geladene PSBMA-Oberflächen. Dieser Umstand wurde auf die erhaltenen isoelektrischen Punkte für die Beschichtungen zurückgeführt, welche mit steigendem Anteil an PSBMA-*co*-PAP im Hydrogel den isoelektrischen Punkt erhöhten. Bei den maritimen Bewuchstests wurden gegensätzliche Ergebnisse erhalten. Hierbei stellte sich heraus, dass die Beschichtung $PGMA_5$, welche ausschließlich aus PSBMA-*co*-PGMA bestand, zu deutlich besseren Antifouling-Ergebnissen führte als es die Beschichtungen mit den verschiedenen Kationenanteilen taten. Dies war auf die Topographie der einzelnen Beschichtungen zurückzuführen, da lediglich die Beschichtung $PGMA_5$ zu einer gleichmäßig glatten Oberfläche geführt hat. Die Beschichtungen mit PSBMA-*co*-PAP wiesen ein deutlich raueres Oberflächenprofil auf, wobei dieses bei steigendem PSBMA-*co*-PAP-Anteil gleichmäßiger wurde. Für die Beschichtung mit einer Polymermischung aus PSBMA-*co*-PGMA sowie PSBMA-*co*-PAP müssen die Beschichtungsparameter folglich noch weiter optimiert werden um effektive Beschichtungen erhalten zu können. Die Tatsache des einstellbaren isoelektrischen Punktes könnte sich für die Maßschneiderung der Antifouling-Eigenschaften als äußerst nützlich erweisen.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der PSBMA-Modifikation von tetrapodischen Zinkoxid-*Nanowhiskers*. Dabei wurden sowohl Polymerbürsten mittels *grafting-from* Methode als auch Polymerstränge der modularen Syntheseplattform mittels *grafting-to* Kupplungsverfahren auf die Partikeloberfläche gebracht. Dabei waren die erhaltenen Polymermassen auf den Partikeloberflächen gänzlich unterschiedlich, sodass die Vergleichbarkeit eingeschränkt war. Für die Beschichtungen mit den *grafting-to* modifizierten ZnO-*NW* war eine gleichbleibende Hydrophobizität für den Kontaktwinkel bis zu einem Anteil von 20 % erkennbar. Die erhaltenen Vorrückkontaktwinkel betrugen 140°. Bei höheren Anteilen an modifizierten Partikeln sanken die Kontaktwinkel der Beschichtungen auf 120°. Für

die Oberflächen mit *grafting-from* modifizierten Partikeln war ein gleichbleibender Kontaktwinkel von um die 140° bis zu einem modifizierten Partikel-Anteil von 60 % zu erkennen. Der Einfluss der unterschiedlichen Polymermassen auf den Partikeln oder der Modifikationstechniken ist auf diese „Plateaus“ jedoch noch ungeklärt. Zudem sind die Einflüsse der beschädigten tetrapodischen Strukturen während des Modifikationsprozesses ungeklärt. Änderungen in der Modifikation zur Reduktion der Partikelschäden sowie die Anpassung der aufgetragenen Polymermassen auf die ZnO-*NW* sollten resultierende Beschichtungen leichter vergleichbar und analysierbar machen. Abschließend sollten die Antifouling-Eigenschaften in Abhängigkeit vom modifizierten Partikelanteil untersucht werden um die resultierenden Effekte der Partikelstruktur sowie den modifizierten Partikeln zuordnen zu können.

# 9 Literaturverzeichnis


[1] L. Hall-Stoodley, J. W. Costerton and P. Stoodley, *Nature Reviews Microbiology* **2004**, *2*, 95-108.
[2] K. Lewis, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **2001**, *45*, 999-1007.
[3] I. Banerjee, R. C. Pangule and R. S. Kane, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 690-718.
[4] T. Nguyen, F. A. Roddick and L. Fan, *Membranes* **2012**, *2*, 804-840.
[5] J. S. Baker and L. Y. Dudley, *Desalination* **1998**, *118*, 81-89.
[6] H. C. Flemming, *Applied Microbiology and Biotechnology* **2002**, *59*, 629-640.
[7] M. Cowle in *Assessing the impact of biofouling on the hydraulic efficiency of pipelines*, Cardiff University, Cardiff, **2015**, 344.
[8] D. Wilhelmsson and T. Malm, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2008**, *79*, 459-466.
[9] J. A. Callow and M. E. Callow, *Nature Communications* **2011**, *2*, 244.
[10] S. Cao, J. Wang, H. Chen and D. Chen, *Chinese Science Bulletin* **2011**, *56*, 598-612.
[11] I. Fitridge, T. Dempster, J. Guenther and R. de Nys, *Biofouling* **2012**, *28*, 649-669.
[12] A. Rosenhahn, S. Schilp, H. J. Kreuzer and M. Grunze, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 4275-4286.
[13] C. M. Kirschner and A. B. Brennan, *Annual Review of Materials Research* **2012**, *42*, 211-229.
[14] Harmstorf & Co. in *Deutsche Seeschifffahrt*, 52-56.
[15] D. M. Yebra, S. r. Kiil and K. Dam-Johansen, *Progress in Organic Coatings* **2004**, *50*, 75-104.
[16] Umweltbundesamt in *TBT - Zinnorganische Verbindungen - Eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme*.
[17] M. E. Callow and J. A. Callow in *"Marine Biofouling: A Sticky Problem"*, **2002**, 1-4.
[18] B. Osterath, *Gesucht: Kupfernachfolger für Bootslacke, in: GDCh Nachrichten aus der Chemie* **2014**, 527-530.
[19] D. J. Babu, M. Mail, W. Barthlott and J. J. C. Schneider, *Advanced Materials Interfaces* **2017**, *4*, 1700273.
[20] M. J. Mayser and W. Barthlott, *Integrative and Comparative Biology* **2014**, *54*, 1001-1007.
[21] M. Zanoni, O. Habimana, J. Amadio and E. Casey, *Biotechnology and Bioengineering* **2015**, *113*, 501-512.
[22] T. Abiraman and S. Balasubramanian, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 1498-1508.
[23] K. S. Kim, N. Gunari, D. MacNeil, J. Finlay, M. Callow, J. Callow and G. C. Walker, *ACS Applied Materials & Interfaces 8*, 20342-20351.
[24] A. Dundua, S. Franzka and M. Ulbricht, *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, *37*, 2030-2036.
[25] C. S. Gudipati, C. M. Greenlief, J. A. Johnson, P. Prayongpan and K. L. Wooley, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 6193-6208.
[26] H. S. Sundaram, Y. Cho, M. D. Dimitriou, J. A. Finlay, G. Cone, S. Williams, D. Handlin, J. Gatto, M. E. Callow, J. A. Callow, E. J. Kramer and C. K. Ober, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 3366-3374.
[27] Z. Zhang, J. A. Finlay, L. Wang, Y. Gao, J. A. Callow, M. E. Callow and S. Jiang, *Langmuir* **2009**, *25*, 13516-13521.
[28] R. Quintana, M. Gosa, D. Janczewski, E. Kutnyanszky and G. J. Vancso, *Langmuir* **2013**, *29*, 10859-10867.

[29] L. Mi and S. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 1746-1754.
[30] I. Eshet, V. Freger, R. Kasher, M. Herzberg, J. Lei and M. Ulbricht, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 2681-2685.
[31] J. Kuang and P. B. Messersmith, *Langmuir* **2012**, *28*, 7258-7266.
[32] W. Yandi, S. Mieszkin, A. di Fino, P. Martin-Tanchereau, M. E. Callow, J. A. Callow, L. Tyson, A. S. Clare and T. Ederth, *Biofouling* **2016**, *32*, 609-625.
[33] Y.-N. Chou, Y. Chang and T.-C. Wen, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 10096-10107.
[34] M. Mrlik, M. Spirek, J. Al-Khori, A. A. Ahmad, J. Mosnacek and P. Kasak, *Arabian Journal of Chemistry* **2017**.
[35] N. L. Le, M. Ulbricht and S. P. Nunes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 6785-6795.
[36] D. Dong, J. Li, M. Cui, J. Wang, Y. Zhou, L. Luo, Y. Wei, L. Ye, H. Sun and F. Yao, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 4442-4455.
[37] A. Vaterrodt, B. Thallinger, K. Daumann, D. Koch, G. M. Guebitz and M. Ulbricht, *Langmuir* **2016**, *32*, 1347-1359.
[38] W.-H. Kuo, M.-J. Wang, H.-W. Chien, T.-C. Wei, C. Lee and W.-B. Tsai, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 4348-4356.
[39] P. Liu, E. Domingue, D. C. Ayers and J. Song, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 7141-7152.
[40] Y. Chang, W.-J. Chang, Y.-J. Shih, T.-C. Wei and G.-H. Hsiue, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 1228-1237.
[41] W. Yang, S. Chen, G. Cheng, H. Vaisocherova, H. Xue, W. Li, J. Zhang and S. Jiang, *Langmuir* **2008**, *24*, 9211-9214.
[42] R. Lalani and L. Liu, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1853-1863.
[43] R. Lalani in *Preparation and Biocompatibility of Electrospun Zwitterionic Poly(Sulfobetaine Methacrylate) for Wound Dressing Applications*, University of Akron, **2012**.
[44] S. De and A. Khan, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 3130-3132.
[45] H.-C. Flemming and J. Wingender, *Nature Reviews Microbiology* **2010**, *8*, 623-633.
[46] S. Schulte and H.-C. Flemming, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, *78*, 1683-1689.
[47] K. A. Dafforn, J. A. Lewis and E. L. Johnston, *Marine Pollution Bulletin* **2011**, *62*, 453-465.
[48] D. W. Goupil, V. A. DePalma and R. E. Baier, *Marine Industries: Problems & Opportunities*, Washington, D.C., **1973**.
[49] R. E. Baier, *Journal of Material Science: Materials in Medicine* **2006**, *17*, 1057-1062.
[50] L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh and R. J. K. Wood, *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201*, 3642-3652.
[51] M. n. Lejars, A. Margaillan and C. Bressy, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 4347-4390.
[52] W. Barthlott, T. Schimmel, S. Wiersch, K. Koch, M. Brede, M. Barczewski, S. Walheim, A. Weis, A. Kaltenmaier, A. Leder and H. F. Bohn, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 2325-2328.
[53] F. Natalio, R. Andre, A. F. Hartog, B. Stoll, K. P. Jochum, R. Wever and W. Tremel, *Nature Nanotechnology* **2012**, *7*, 530.
[54] A. Raghunath and E. Perumal, *International Journal of Antimicrobial Agents* **2017**, *49*, 137-152.
[55] J. B. Schlenoff, *Langmuir* **2014**, *30*, 9625-9636.
[56] Z. Zhou, D. R. Calabrese, W. Taylor, J. A. Finlay, M. E. Callow, J. A. Callow, D. Fischer, E. J. Kramer and C. K. Ober, *Biofouling* **2014**, *30*, 589-604.
[57] A. Laschewsky, *Polymers* **2014**, *6*, 1544.

[58] E. Ostuni, R. G. Chapman, R. E. Holmlin, S. Takayama and G. M. Whitesides, *Langmuir* **2001**, *17*, 5605-5620.
[59] E. Ostuni, R. G. Chapman, M. N. Liang, G. Meluleni, G. Pier, D. E. Ingber and G. M. Whitesides, *Langmuir* **2001**, *17*, 6336-6343.
[60] R. S. Kane, P. Deschatelets and G. M. Whitesides, *Langmuir* **2003**, *19*, 2388-2391.
[61] R. Quintana, D. Janczewski, V. A. Vasantha, S. Jana, S. S. C. Lee, F. J. Parra-Velandia, S. Guo, A. Parthiban, S. L.-M. Teo and G. J. Vancso, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2014**, *120*, 118-124.
[62] Y.-N. Chou, T.-C. Wen and Y. Chang, *Acta Biomaterialia* **2016**, *40*, 78-91.
[63] L. Zhang, Z. Cao, T. Bai, L. Carr, J.-R. Ella-Menye, C. Irvin, B. D. Ratner and S. Jiang, *Nature Biotechnology* **2013**, *31*, 553.
[64] M. D. Lechner, K. Gehrke and E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Berlin, **2010**.
[65] K.-S. Chen, J.-C. Tsai, C.-W. Chou, M.-R. Yang and J.-M. Yang, *Materials Science and Engineering: C* **2002**, *20*, 203-208.
[66] J. S. Temenoff, H. Park, E. Jabbari, D. E. Conway, T. L. Sheffield, C. G. Ambrose and A. G. Mikos, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 5-10.
[67] J. Visser, F. P. W. Melchels, J. E. Jeon, E. M. van Bussel, L. S. Kimpton, H. M. Byrne, W. J. A. Dhert, P. D. Dalton, D. W. Hutmacher and J. Malda, *Nature Communications* **2015**, *6*, 6933.
[68] S. Zhang, Z. Shi, H. Xu, X. Ma, J. Yin and M. Tian, *Soft Matter* **2016**, *12*, 2575-2582.
[69] M. R. Guilherme, R. da Silva, A. F. Rubira, G. Geuskens and E. C. Muniz, *Reactive and Functional Polymers* **2004**, *61*, 233-243.
[70] M. Szwarc, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 2026-2027.
[71] M. Szwarc, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 9-15.
[72] K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2002**, 363.
[73] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666-5672.
[74] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
[75] D. SIndorf and G. Maciel, *Journal of Physical Chemistry A* **1982**, *86*, 5208-5219.
[76] S. Frost in *Thermoresponsive Membranen für die schaltbare Permeation und Fraktionierung von Nanopartikeln*, Universität Duisburg-Essen, **2014**.
[77] E. Berndt, S. Behnke, A. Dannehl, A. Gajda, J. Wingender and M. Ulbricht, *Polymer* **2010**, *51*, 5910-5920.
[78] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin and K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596-2599.
[79] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless and V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 210-216.
[80] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia and V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8923-8930.
[81] H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004-2021.
[82] K. P. C. Vollhardt, H. Butenschön and N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
[83] H. Yang, Q. Zhang, B. Lin, G. Fu, X. Zhang and L. Guo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 4182-4190.
[84] B. L. Burton, *Amine curing of epoxy resins: Options and key formulation considerations*, Paint and Coatings Industry, **2006**, 68-77.
[85] J. A. Howarter and J. P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, *22*, 11142-11147.
[86] F. Grasset, N. Saito, D. Li, D. Park, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, T. Roisnel, S. Mornet and E. Duguet, *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *360*, 298-311.

[87] P. V. Der Voort and E. F. Vansant, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **1996**, *19*, 2723-2752.
[88] K. A. Pollack, P. M. Imbesi, J. E. Raymond and K. L. Wooley, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 19265-19274.
[89] M. Zhang, L. Liu, C. Wu, G. Fu, H. Zhao and B. He, *Polymer* **2007**, *48*, 1989-1997.
[90] B. L. Rupert, M. J. Mulvihill and J. Arnold, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5045-5051.
[91] I. Holken, M. Hoppe, Y. K. Mishra, S. N. Gorb, R. Adelung and M. J. Baum, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 7114-7123.
[92] R. C. Advincula, *Polymer brushes. Synthesis, characterization, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
[93] T. Marx, *Thermo- bzw. photosensitive Mikrokapseln für den Einsatz in Tonern für Laserdrucker*, Herbert Utz Verlag, München, **1999**.
[94] S. Frost and M. Ulbricht, *Journal of Membrane Science* **2013**, *448*, 1-11.
[95] K. Ruhland in *Grundlagen der NMR-Spektroskopie*, Universität Augsburg, http://www.physik.uni-augsburg.de/lehrstuehle/exp4/FP_A/material/FP08.pdf, **(Stand 13.04.2018)**.
[96] H. M. M. Hesse, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
[97] N. Kumar, *Structural Elucidation of Small Organic Molecules by 1D, 2D and Multi Dimensional-Solution NMR Spectroscopy*, **2011**.
[98] W. P. Aue, E. Bartholdi and R. R. Ernst, *The Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 2229-2246.
[99] M. Otto, *Analytische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
[100] S. Mori and H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer Berlin Heidelberg, **1999**.
[101] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers*, Vincentz Network, Hannover, **2006**, 142-145.
[102] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**.
[103] W. Wang and R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9011-9018.
[104] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65-87.
[105] R. N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28*, 988-994.
[106] A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40*, 546-551.
[107] W. M. Sigmund and S.-H. Hsu in *Cassie-Baxter Model*, Eds.: E. Drioli and L. Giorno), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**, 310-311.
[108] M. Abraham, *Annual Review of Materials Research* **2009**, *39*, 473-489.
[109] J. R. Postgate, *The sulphate-reducing bacteria. Chapter 3: Cultivation and Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, **1984**, 30-50.
[110] C. Rossner and P. Vana, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 12849-12852.
[111] Y. Zhu, J.-M. Noy, A. B. Lowe and P. J. Roth, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 5705-5718.
[112] G. Weickert, *Modellierung von Polymerisationsreaktoren: PolyReace - Eine PC-Einführung in die Reaktionstechnik der radikalischen Polymerisation*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
[113] G. V. Korolyov and M. Mogilevich, *Three-Dimensional Free-Radical Polymerization: Cross-Linked and Hyper-Branched Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, **2008**.
[114] M. Laetitia, C. Olivier, P. Dilyana, D. Philippe, R. Iliya and D. Philippe, *Chemistry: A European Journal* **2008**, *14*, 6369-6378.
[115] Y.-Z. You, D. S. Manickam, Q.-H. Zhou and D. Oupicky, *Journal of controlled release* **2007**, *122*, 217-225.

[116] A. F. M. Barton, *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Florida, **2000**.
[117] E. Berndt in *Schaltbare und biozide Antibiofouling-Beschichtungen durch funktionale Block- und Pfropfcopolymere mit definierter Architektur*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2010**.
[118] D. H. Yamamoto in *https://pirika.com*, **26.05.2018**.
[119] T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 901-915.
[120] C. Belon, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn and J. Lalevée, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2462-2469.
[121] N. A. Dotson, R. Galvan, R. L. Laurence and M. Tirrell, *Polymerization Process Modeling*, Wiley, **1995**.
[122] L. Martín-Gomis, R. Cuervo-Rodriguez, M. C. Fernández-Monreal, E. L. Madruga and M. Fernández-García, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 2659-2666.
[123] P. W. Tidwell and G. A. Mortimer, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, *3*, 369-387.
[124] C. Jun, Z. Lifen, P. Xiangqiang, C. Zhenping and Z. Xiulin, *Chinese Journal of Chemistry* **2012**, *30*, 2138-2144.
[125] F. Guo-Dong, Y. Fang, L. Zhigang and L. Xinsong, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 859-867.
[126] J. P. Pascault and R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, Wiley, **2009**.
[127] C. Pohl and C. Saini, Dionex Corp (Inhaber), *Coated ion exchange substrate and method of forming*, **18.02.2004**, US20050181224A1.
[128] M. Kryszewski, *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, *9*, 244-259.
[129] R. Lalani, *Preparation and Biocompatibility of Electrospun Zwitterionic Poly(Sulfobetaine Methacrylate) for Wound Dressing Applications*, University of Akron, **2012**.
[130] S. Osterman-Golkar and C. A. Wachtmeister, *Chemico-Biological Interactions* **1976**, *14*, 195-202.
[131] R. F. Fischer, *Industrial & Engineering Chemistry* **1964**, *56*, 41-45.
[132] K. Ishihara, T. Kitagawa and Y. Inoue, *ACS Biomaterials Science & Engineering* **2015**, *1*, 103-109.
[133] L. E. Moore, R. G. Ledder, P. Gilbert and A. J. McBain, *Applied and Environmental Microbiology* **2008**, *74*, 4825-4834.
[134] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
[135] Q. Ying and B. Chu, *Macromolecules* **1987**, *20*, 362-366.
[136] E. M. Ahmed, *Journal of Advanced Research* **2015**, *6*, 105-121.
[137] L. R. Carr, Y. Zhou, J. E. Krause, H. Xue and S. Jiang, *Biomaterials* **2011**, *32*, 6893-6899.
[138] B. Yang, C. Wang, Y. Zhang, L. Ye, Y. Qian, Y. Shu, J. Wang, J. Li and F. Yao, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 3431-3442.
[139] S. Atsushi and S. Saori, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* **2015**, *229*, 828-844.
[140] T. Akkas, C. Citak, A. Sirkecioglu and F. S. Güner, *Polymer International* **2013**, *62*, 1202-1209.
[141] L. Wu, J. Jasinski and S. Krishnan, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124*, 2154-2170.
[142] C. M. Magin, S. P. Cooper and A. B. Brennan, *Materials Today* **2010**, *13*, 36-44.
[143] P. Y. Dave, K. H. Patel, K. V. Chauhan, A. K. Chawla and S. K. Rawal, *Procedia Technology* **2016**, *23*, 328-335.
[144] J. Zhang, W. Huang and Y. Han, *Langmuir* **2006**, *22*, 2946-2950.
[145] M. W. Daniels, J. Sefcik, L. F. Francis and A. V. McCormick, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *219*, 351-356.

[146] B. R. Knowles, P. Wagner, S. Maclaughlin, M. J. Higgins and P. J. Molino, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 18584-18594.
[147] I. Hölken, M. Hoppe, R. Adelung and M. Baum, *3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering* (Singapore) **2016**, 250-253.

# 10 Anhang

## 10.1 Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Name |
|---|---|
| 1,3-PS | 1,3-Propansulton |
| 1,4-BS | 1,4-Butansulton |
| 3-CPT | 3-Chloropropanthiol |
| 4f-BriB | Pentaerythritoltetrakis(2-bromoisobutyrat) |
| AFM | Rasterkraftmikroskopie |
| AIBN | Azobis(isobutyronitril) |
| APS | Ammoniumpersulfat |
| APTS | 3-Aminopropyltriethoxysilan |
| ATR | Abgeschwächte Totalreflexion |
| ATRP | Atom Transfer Radikalpolymerisation |
| BPA | 3-Bromopropylaminohydrobromid |
| BSA | Rinderserumalbumin |
| DAPI | 4‘,6-Diamidin-2-phenylindol |
| DCM | Dichlormethan |
| DMAEMA | 2-Dimethylaminoethylmethacrylat |
| DMF | Dimethyformamid |
| EA | Elementaranalyse |
| EBriB | 2-Bromoisobuttersäurethylester |
| EDC-HCl | 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimidhydrochlorid |
| EDODET | 2,2‘-(Ethylendioxy)diethanthiol |
| EPS | Extrazelluläre polymere Substanz |
| FRP | Freie radikalische Polymerisation |
| GMA | Glycidylmethacrylat |
| GPC | Gel-Permeations-Chromatographie |
| GPTS | Glycidylpropyltrimethoxysilan |
| HEMA | 2-Hydroxyethylmethacrylat |
| HMTETA | 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin |
| IR | Infrarot-Spektroskopie |
| LbL | Layer-by-Layer |
| NDIR | nicht-dispersive Infrarotsensoren |
| NHS | N-Hydroxysuccinimid |
| NMR | Kernspinresonanzspektroskopie |
| PAMA | Poly(*N,N,N-d*imethylpropenammoniumethylmethacrylat) |
| PAP | Poly(*N,N,N*-(3-aminopropyl)dimethylammoniumethlmethacrylat) |
| PBA | Poly(*n*-butylacrylat) |
| PBMA | Poly(*n*-butylmethacrylat) |
| PCBMA | Poly(carboxymethacrylat) |
| PDI | Polydispersitätsindex |

| | |
|---|---|
| PDMS | Poly(dimethylsiloxan) |
| PE | Poly(ethylen) |
| PEG | Poly(ethylenglykol) |
| PEGDGE | Poly(ethylenglykol)diglycidylether |
| PMDETA | 1,1,4,7,7-Pentamethyl-diethylentriamin |
| PMMA | Poly(methylmethacrylat |
| PP | Poly(propylen) |
| PS | Poly(styrol) |
| PSBMA | Poly(sulfobetainmethacrylat) |
| PSBVB | Poly(sulfobetainvinylbenzol) |
| PSBVI | Poly(sulfobetainevinylimidazolium) |
| PTFE | Poly(tetrafluoroethylen) |
| PTMA | Poly(*N,N,N*-(dimethyl(thiolpropansäurepropylamid) ammoniummethacrylat) |
| PTMAEMA | Poly(*N,N,N*-trimethylammonium-ethylmethacrylat) |
| PVC | Poly(vinylchlorid) |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RT | Raumtemperatur |
| SB | Sulfobetainisierung |
| SBMA | Sulfobetainmethacrylat |
| SDS | Natriumaurylsulfat |
| SI-ATRP | Oberflächeninitiierte Atom Transfer Radikalpolymerisation |
| SOB | Schwefel/-verbindungen oxidierenden Bakterien |
| SRB | Sulfat-reduzierende Bakterien |
| TBT | Tributylzinnhydrid |
| TC | Gesamtkohlenstoff |
| TEA | Triethylamin |
| TEMED | N,N,N‘,N‘-Tetramethylethylendiamin |
| TFE | Trifluoroethanol |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TIC | Anteil anorganischer Kohlenstoffverbindungen |
| TOC | Total Organic Carbon |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| ZnO | Zinkoxid |
| ZnO-*NW* | Zinkoxid-*Nanowhiskers* |
| ZP | Zeta-Potential |

## 10.2 Publikationsliste

### Publikationen

K. Daumann, P. May, J. Brückerhoff, M. Ulbricht, „*Synthesis of well-defined cross-linkable zwitterionic macromolecular building blocks for antifouling hydrogel coatings*", eingereicht.

P. Duong, K. Daumann, P. Hong, M. Ulbricht, S. Nunes, „*Interfacial Polymerization of Zwitterionic Building Blocks for High-Flux Nanofiltration Membranes*", eingereicht.

A. Vaterrodt, B. Thallinger, K. Daumann, D. Koch, G. M. Guebitz, M. Ulbricht, „*Antifouling and Antibacterial Multifunctional Polyzwitterion/Enzyme Coating on Silicone Catheter Material Prepared by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly*", *Langmuir* **2016**, *32*, 1347-1359.

### Konferenzbeiträge

K. Daumann, J. Brückerhoff, M. Ulbricht, „*New hydrogel building blocks for antifouling marine coatings*", „*European Polymer Congress"*, Dresden, Deutschland, Juni 2015. (Poster)
K. Daumann, M. Ulbricht, „*New Hydrogel Building Blocks for Marine Anti-Fouling Coatings*", „*Polymers and Energy*" der Fachgruppe für makromolekulare Chemie der GDCh, Jena, Deutschland, September 2014. (Poster)

## 10.3 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Zwitterionische und vernetzbare Copolymer-Bausteine
für Antifouling-Beschichtungen“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet zu haben.

Ferner erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit in dieser oder einer ähnlichen Form bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe.

Essen, im Juni 2018

Kevin Daumann

## 10.4 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## 10.5 Danksagung

Mit der Anfertigung der Dissertation geht ein besonders interessantes Kapitel meines Lebens zu Ende, für das ich wirklich dankbar bin. Alle Menschen, denen ich begegnet bin, alles was ich erlebt habe, alle Fehler und Fortschritte, die ich gemacht habe, haben mich tiefgründig geprägt und mich zu dem Menschen gemacht, der ich heute bin. Und für die Möglichkeit, das alles gelernt haben zu dürfen, möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, dessen Wege sich mit meinem gekreuzt haben. Dennoch gibt es Menschen bei denen ich mich persönlich bedanken möchte.

Zu allererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Mathias Ulbricht bedanken. Ohne Ihr Vertrauen wäre es für mich nicht möglich gewesen diese wunderschöne und sehr lehrreiche Zeit zu erleben. Auch die durchaus fordernden Diskussionen haben mich für die Zukunft geprägt und dazu motiviert, stets pünktlich und vorbereitet zu sein. Auch Ihre Geduld in Zeiten des geringeren Fortschritts, wenn man auf größere Schwierigkeiten stößt, sucht seinesgleichen. Die Ermöglichung meines dreimonatigen Forschungsaufenthaltes in Japan war dann letztendlich die Kirsche auf dem ohnehin schon großen Torte. Vielen Dank für alles!

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Thomas Schrader für die Übernahme des Koreferates und die zahllosen lehrreichen Vorlesungen und Übungen bedanken, die sich (hoffentlich) positiv in dieser Arbeit widerspiegeln.

Danken möchte ich auch Dr. Masanobu Naito, der mich während meines Forschungsaufenthaltes in Japan betreut hat und mir die Möglichkeit gab, noch einmal in einem anderen Land Arbeits- und Lebenserfahrung zu sammeln. Auch die sehr herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe ist ihm zuzuschreiben, was das Arbeiten unglaublich angenehm gemacht hat.

Die Arbeiten wären ohne eine Finanzierung auch nicht möglich gewesen, wofür ich dem Projektträger Jülich sowie dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie dankbar bin. Die Arbeit ist ein Teil des Projekts FOULPROTECT.

Analysen dieser Arbeit wurden teilweise von anderen Personen durchgeführt, auf die ich mich stets verlassen konnte. Ich bedanke mich bei Dr. Jackelyn Aragon-Gomez für das Anlernen an der GPC sowie für die Messung dieser Daten, bei Dr. Christian Erdmann für die Anfertigung der 24 Stunden $^{1}$H-NMR-Spektroskopie Aufnahmen, bei Dr. Tilman Gehrke für die Anfertigung der Bewuchstests im Labormaßstab, bei den Mitarbeitern des Labors für Mikroanalytik Veronika Hiltenkamp, Kerstin Brauner sowie Robin Meya für die schnelle und zuverlässige Anfertigung der Elementaranalysen

sowie bei Smail Boukercha für die REM-Aufnahmen und besonders für die schnelle Anfertigung gegen Ende der Schreibphase.

Ich möchte mich auch bei Roswitha Nordmann, Inge Danielzik, Tobias Kallweit sowie Claudia Schenk bedanken für all die Arbeit, die meistens ohne unser Wissen gemacht wird, und dafür sorgt, dass das Arbeiten in der Gruppe so reibungslos funktioniert.

Während meiner Promotionszeit habe ich Hilfestellungen von unzähligen Seiten bekommen und war in der glücklichen Situation einige Studenten in ihrer Abschlussarbeit betreuen zu dürfen. Zudem konnte ich auf zwei Hilfskräfte in dieser Zeit zählen. Geholfen hat mir…

- Janina Brückerhoff mit ihrer Master-Arbeit
- Katrin Stamer mit ihrer Bachelor-Arbeit sowie zahllosen Stunden im Labor als „HiWi“
- Vanessa Schnecke mit ihrer Bachelor- sowie Vertiefungsarbeit
- Kevin Huse mit der Hilfe im Labor als „HiWi“
- Inga Stratmann mit ihrer Anfertigung ihrer Arbeit für das Praktikum der Analytischen Chemie unter meiner Aufsicht
- Sebastian Busse, der einen Teil seiner Ausbildung bei mir absolviert hat
- Marcel Kaufmann mit seinen Arbeiten im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit

Ein besonderer Dank gilt zudem noch Dominic Büning, mit dem ich zahllose Diskussionen zu den verschiedensten chemischen Themen hatte und sich nie zu schade war, auch eigene Zeit für die Problemlösung zu investieren, wenn es sein Zeitplan irgendwie erlaubt hat. Ein Mann, der vollkommen in der Chemie aufgeht und seine Profession gefunden hat - das gönne ich dir wirklich von ganzem Herzen! Natürlich möchte ich die zahlreichen knallharten Comunio-Verhandlungen nicht unterschlagen, in denen Jens Schumacher und Patrick May nicht ganz unbeteiligt waren. Das hat mir eine riesige Menge Spaß gemacht.

Nun zur Person, die mich in den letzten drei Jahren vermutlich am meisten geprägt und beeinflusst hat, Patrick. Wir sind letztendlich durch Zufall im gleichen Labor gelandet und durch einen vielleicht noch größeren Zufall hast du dann bei mir deine Master-Arbeit geschrieben, aber was wäre eine Welt schon ohne Zufälle. Nähergekommen sind wir uns letztendlich aufgrund unserer Begeisterung für den Fussball und im Speziellen dem BVB. Geprägt ist unsere Freundschaft jedoch durch komplett andere Eigenschaften wie Offenheit, Vertrauen und Lebenszielidentität,

welche wir jedoch auf gänzlich anderen Wegen erreichen wollen und werden. Vom Charakter her sind wir einerseits vollkommen unterschiedlich aber irgendwie wieder gleich. Ich bin für die Zufälle, die letztlich zu dieser Freundschaft geführt haben, zutiefst dankbar. Bleib so wie du bist, bleib nur nicht stehen!

Dann möchte ich meinem besten Freund und Trauzeugen Florian Rademacher für die Jahrzehnte lange Freundschaft und Unterstützung danken. Egal welchen Fussel wir uns auch immer den Kopf setzen, wir ziehen es durch bis wir entweder merken, dass es Quatsch ist oder wir erfolgreich waren – meist jedoch leider ersteres. Das uneingeschränkte Vertrauen sowie die grenzenlose Unterstützung sind nur wenige der Eigenschaften, die unsere Freundschaft prägen. Du bist ein Teil meiner Familie, auf den ich mich jederzeit verlassen kann, auch wenn es monatelang keinen Kontakt gab oder wir vielleicht mal Streit haben. Ich hoffe inständig, dass uns das für unsere Lebenszeit erhalten bleiben wird.

Bedingungslose Unterstützung habe ich auch von meinen Eltern sowie meinen Großeltern schon mein ganzes Leben lang genießen dürfen. Sie haben mich maßgeblich geprägt, mir Regeln sowie Prinzipien vorgelebt und immer an mich geglaubt - und das ist keine Selbstverständlichkeit. Ich habe das Glück, so viel Liebe und Wärme zu erfahren, dass ich gar keine andere Wahl habe als erfolgreich zu sein. Ich bin euch auf ewig dankbar und hoffe, dass ich in Zukunft zumindest einen Teil davon an euch zurückgeben kann.

Das bzw. die Beste kommt natürlich zum Schluss, meine Ehefrau Sabrina Daumann. Seit dem dritten Semester habe ich das große Glück, dich meine Freundin, später Verlobte und darauf ein Jahr später Ehefrau nennen zu dürfen. Die Chemie hat uns nicht nur als Fach verbunden, wie das in der Chemie nun mal so üblich ist, sondern unsere Beziehung wird durch mehr geprägt. Seitdem wir zusammen sind, haben wir alles erreicht, was wir uns vornahmen und das wird sich in Zukunft nicht ändern. Die Basis dafür ist unsere Liebe, unser Zusammenhalt und das Vertrauen in den Anderen, die richtige Entscheidung für das Uns zu treffen. Deine Unterstützung, die ich während der Arbeit von dir erhalten habe, ist unbezahlbar und dennoch ein Bruchstück von dem, was du mir sonst schenkst. Du bist mein Ein und Alles und ich hoffe, dass wir auf unserem gemeinsamen Weg noch unzählige Erfahrungen sammeln werden, die unser Leben lebenswert machen.

Vielen Dank an Euch alle und auch an die nun nicht namentlich erwähnten Freunde, Arbeitskollegen sowie Familienangehörige, die allesamt wichtig für mein Leben sind.

Auf weitere atemberaubende Ausflüge, leckere Essen, geile Zockerabende und eine wirklich schöne Zeit.