

# **Untersuchungen zur Oberflächenmodifikation von Kunststoffen mit quartären Ammoniumsalzen zur Herstellung kontaktaktiver Biozide**

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich Chemie, Institut für Pharmazie

der Universität Hamburg

## **Dissertation**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

**Serge Kliewer**

Hamburg 2019



Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Maison

Zweitgutachter: Prof. Dr. Chris Meier

Tag der Disputation: 29.03.19

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde von Oktober 2015 bis Januar 2019 im Institut für Pharmazie der Universität Hamburg unter der Betreuung von Prof. Dr. Wolfgang Maison angefertigt.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Maison für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die stets offene Tür und die damit verbundene großartige Betreuung. Vielen Dank für die Überlassung des spannenden Forschungsthemas und die hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr. Chris Meier für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Darüber hinaus danke ich meinen Kooperationspartnern, der Metall-Chemie Technologies GmbH, der Märtens Transportbänder GmbH sowie Dr. Christel Vollstedt und Eva K. Oellingrath des Arbeitskreises Streit für die gute Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen, ohne die, wichtige Ergebnisse dieser Arbeit nicht entstanden wären.

Ein großer Dank gilt auch allen Serviceabteilungen der Universität bedanken ohne die eine reibungslose Forschung nicht möglich gewesen wäre. Besonders hervorheben möchte ich Kathleen, Anette und Rainer, die immer ein offenes Ohr hatten und mich bei allen Anliegen unterstützt und zur Lösung beigetragen haben.

Meinen Praktikantinnen Tugba, Rabia, Shirly, Laura, Sandra, Renata, Nataliia und Alina danke ich für die gute Zusammenarbeit und den Beiträgen zu meiner Arbeit.

Meinen Korrekturleserinnen Verena und Franziska danke ich für das sorgfältige und zügige Durchlesen dieser Arbeit trotz vieler anderer Verpflichtungen im Alltag.

Meinem Laborbuddy Malte danke ich für die super Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren, die witzigen Momente, die beste Musikauswahl und das angenehme Chaos im Labor 510. Die Unordnung – lieben wir einfach.

Ein weiterer Dank für die tolle gemeinsame Zeit gilt den ehemaligen Kollegen Franziska, Verena, Ella, Pia, Carsten, Jasper, Florian, Steffen, Julian und Marcel. Auch der aktuellen Crew aus Sarah, Silke, Natalija, Moritz, Erik, Tom, Tim, Matze, Jake und Maik möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit und lustigen Abende danken, die wir verbracht haben. Auch insbesondere die vielen wichtigen Besprechungen im Raum 505 mit Moritz, Erik, Tom und Tim waren immens hilfreich den Laboralltag zu überstehen.

Den Arbeitskreisen Prof. Dr. Nina Schützenmeister und Prof. Dr. Sebastian Wicha danke ich vielmals für die stetige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung während meiner Arbeit. Astrid und Khalid möchte ich ebenfalls danken für die hilfsbereite Unterstützung im S2-Labor während der Endphase meiner Arbeit. Meinen Praktikumsleitern Dr. Ulrich Riederer und Dr. Thomas Lemcke danke ich für die gute Zusammenarbeit während des Semesterbetriebes.

Zum Schluss danke ich Mareike für ihren Zuspruch, Unterstützung und aufbauenden Worte während dieser manchmal nicht ganz leichten Zeit des Chemiestudiums. Du hast mich über den gesamten Teil dieses Lebensabschnitts begleitet und warst mir in allen Belangen immer eine große Stütze. Ich werde dir ewig dafür dankbar sein und bin froh dich an meiner Seite zu wissen.

Meiner Familie möchte ich von Herzen danken, dass es sie gibt. Ihr habt mich bei allen Angelegenheiten kompromisslos unterstützt und ohne euch wäre ich nicht an diesem Punkt an dem ich heute bin. Ich hoffe, ich mache euch stolz.

**Inhaltsverzeichnis**

1	Einleitung.....	1
1.1	Biofouling.....	1
1.2	Oberflächenmodifikationen gegen das Biofouling .....	4
1.2.1	Passive Antifoulingstrategien.....	5
1.2.2	Aktive Antifoulingstrategien .....	6
1.3	Modifikation von Kunststoffoberflächen.....	9
1.3.1	Chemisch-induzierte Pfropfpolymerisationen .....	9
1.3.2	Strahlungs-induzierte Pfropfpolymerisationen .....	12
1.3.3	Plasma-induzierte Pfropfpolymerisationen .....	13
1.4	Plasmasysteme .....	16
1.5	Anwendungsmöglichkeiten von Polyethylen und Polyurethan.....	21
2	Zielsetzung.....	23
3	Resultate und Diskussion .....	25
3.1	PU-Modifikationen .....	25
3.1.1	Monomersynthese der DADMAC-Derivate.....	25
3.1.2	Plasmaaktivierung von PU <i>via</i> Niederdruckplasma .....	29
3.1.3	Plasmaaktivierung von PU <i>via</i> Atmosphärenplasma .....	35
3.1.4	PU-Untersuchungen mit DPPH .....	37
3.1.5	Plasmapolymerisation <i>via</i> Niederdruckplasma mit DADMAC auf PU.....	40
3.1.6	Plasmapolymerisation <i>via</i> Atmosphärenplasma mit DADMAC, VBAC und METAC auf PU .....	42
3.1.7	Fluorescein-Untersuchungen von modifiziertem PU .....	45
3.1.8	ToF-SIMS-Untersuchungen von modifiziertem PU .....	47
3.1.9	Biologische Untersuchungen von modifiziertem PU .....	49
3.2	PE-Modifikationen .....	52
3.2.1	Plasmaaktivierung von PE <i>via</i> Atmosphärenplasma .....	52
3.2.2	Plasmapolymerisation <i>via</i> Atmosphärenplasma mit VBAC auf PE.....	53
3.2.3	Stabilitätsuntersuchungen .....	56

---

3.2.4	Analytik der modifizierten PE-Träger .....	58
3.2.5	Biologische Untersuchungen der PE-Modifikation .....	62
3.2.6	Kombinationsuntersuchungen mit Antibiotika .....	66
3.2.7	Permeationsuntersuchungen .....	69
3.3	Substratspektrum der PE-Modifikationen .....	74
4	Zusammenfassung .....	81
5	Summary .....	84
6	Experimenteller Teil .....	87
6.1	Materialien und Methoden .....	87
6.1.1	Chromatographie .....	87
6.1.2	Spektroskopie .....	88
6.1.3	Nomenklatur .....	88
6.1.4	Trägermodifikation mit QAS .....	88
6.1.5	Bioassays .....	89
6.1.6	DPPH-Assay .....	94
6.1.7	Fluorescein-Assay .....	94
6.1.8	Kontaktwinkel und Oberflächenenergien .....	94
6.1.9	Permeation der Kunststoffträger .....	95
6.2	Geräte .....	96
6.3	Synthesen .....	98
7	Literaturverzeichnis .....	108
8	Anhang .....	121
8.1	NMR-Spektren .....	121
8.2	Gefahrstoffverzeichnis .....	129

## Abkürzungsverzeichnis

Abb	Abbildung
abs	absolutiert
AK	Arbeitskreis
Äq.	Äquivalent
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion ( <i>attenuated total reflection</i> )
ber.	berechnet
BSA	Bovines Serumalbumin
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
$\delta$	Chemische Verschiebung
d	Tag
d	Duplett
DBD	Dielektrische Barriereentladung ( <i>dielectric barrier discharge</i> )
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Duplett vom Duplett
ddt	Duplett vom Duplett vom Triplet
DPPH	2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl
dt	Duplett vom Triplet
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
ESI	Elektronensprayionisation
<i>et al.</i>	lateinisch: et alii (und andere)
eV	Elektronenvolt
gef.	gefunden
h	Stunde
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
keV	Kilo Elektronenvolt
HVTR	<i>Hexane vapor transmission rate</i>
Kap	Kapitel
KBE	Kolonienbildende Einheit
kDa	Kilo Dalton
<i>K. pneumoniae</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>

---

KMR	Krebserzeugend, mutagen und reproduktionstoxisch
LB	Luria-Bertani
LDPE	<i>Low-density polyethylene</i>
log	Dekadischer Logarithmus
METAC	[2-(Methacryloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid
min	Minute
<i>M. luteus</i>	<i>Micrococcus luteus</i>
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
OD <sub>600</sub>	Optische Dichte, $\lambda = 600$ nm
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe
PA	Polyamid
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
PBS	<i>Phosphate buffered saline</i>
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglycol
PEGMA	Polyethylenglycolmethacrylat
PDMAE-BC	Methacryloxyethylbenzyl dimethylammoniumchlorid
PMMA	Polymethylmethacrylat
POMC	Polyoxymethylen-Homopolymer
POMH	Polyoxymethylen-Copolymer
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
QAS	Quartäres Ammoniumsalz
QPS	Quartäres Phosphoniumsalz
$R_f$	Retentionsfaktor für DC
RPM	<i>Rounds per minute</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>S. epidermidis</i>	<i>Staphylococcus epidermidis</i>
SI-CRP	<i>Surface-initiated controlled radical polymerization</i>

t	Triplett
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperdinyloxyl
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
VBAC	(Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid

# 1 Einleitung

## 1.1 Biofouling

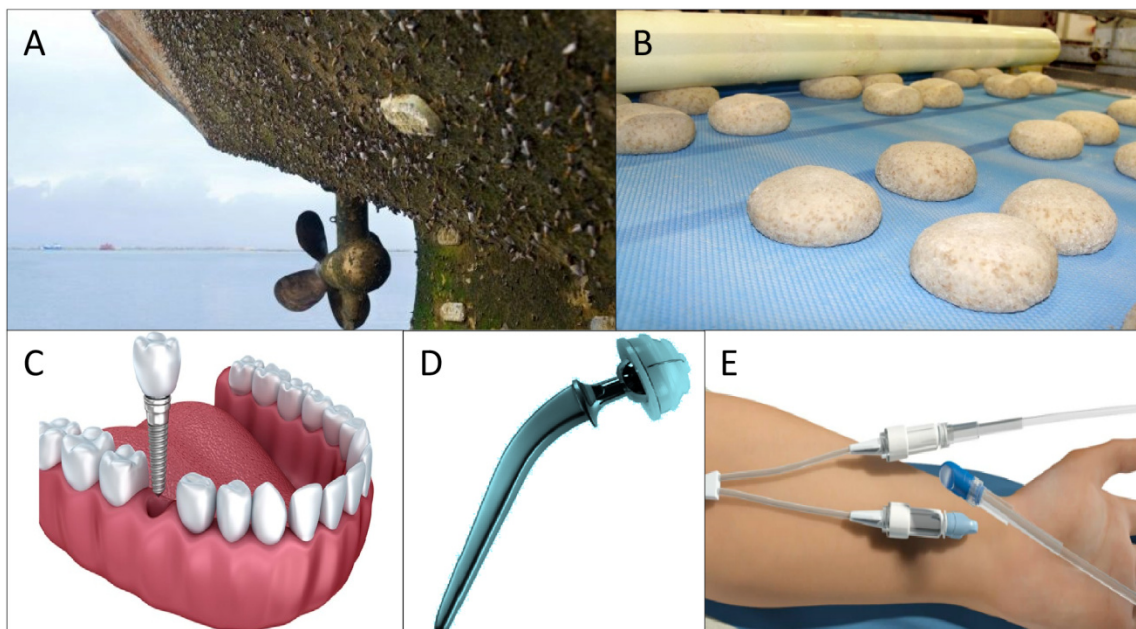
Mikroskopisch kleine Organismen, wie Bakterien oder Pilze, kommen ubiquitär in zahlreichen Ökosystemen, wie im Erdboden, im Meerwasser oder im menschlichen Körper vor. Es gibt keinen Lebensraum, der nicht von diesen Einzellern besiedelt ist.<sup>1,2</sup> Mikroorganismen wurden schon früh in der Geschichte der Menschheit zum Vorteil eingesetzt. Dabei wurde der Metabolismus von Bakterien, sowie Hefepilzen ausgenutzt, um Lebensmittel im Fermentationsprozess haltbar zu machen oder um alkoholhaltige Getränke, wie z.B. Wein herzustellen.<sup>3,4</sup> Im Kontrast zu diesem praktischen Nutzen der Mikroorganismen sind auch einige negative Aspekte erwähnenswert. So gehören Bakterien zu den Hauptverantwortlichen für die Verbreitung gefährlicher Infektionskrankheiten, die die Menschheit mit dem Einsatz jeglicher Art von Bioziden, unter anderem gewissen bakteriziden Antibiotikaklassen, zu bekämpfen versucht.<sup>5</sup> Verstärkt wird diese Problematik durch die Ausbildung mikrobieller Resistenzmechanismen, welche heutzutage als eine der größten Gefahren des globalen Gesundheitswesens anzusehen sind.<sup>6-8</sup> Der exzessive Gebrauch von Bakteriziden in der Agrar- oder Lebensmittelindustrie, in privaten Haushalten, sowie im medizinischen Sektor fördert die Entwicklung multiresistenter Keime und führt im schlimmsten Fall zu Situationen, die der Ära vor den ersten Antibiotika ähneln.<sup>9</sup>

Als weitere Problematik kommt hinzu, dass Bakterien neben dem frei schwebenden planktonischen Zustand auch in oberflächen-assoziierten Agglomeraten existieren, welche in einer extrazellulären Polymermatrix (EPM) eingebettet sind und auf diese Weise einen sogenannten Biofilm ausbilden. Der Prozess der Ansammlung von Mikro- und Makroorganismen an festen Grenzflächen wird allgemein als Biofouling bezeichnet.<sup>10</sup> Diese oberflächengebundenen Bakterien weisen ein anderes Proteom sowie einen anderen Metabolismus auf, wodurch neue Eigenschaften der Bakteriengemeinschaft, wie zum Beispiel erhöhte Antibiotikaresistenz, resultieren. Effektive Abwehrmechanismen, die die Bakterien unter anderem auch vor pH-Wert-Änderungen oder Nährstoff- und Sauerstoffmangel schützen, sind unter anderem der schützenden Polymermatrix aus Polysacchariden, Proteinen, Lipiden, Glycoproteinen geschuldet, die die Bakterien umgibt.<sup>11-13</sup> Die Bakterien innerhalb eines Biofilms kommunizieren über chemische Botenstoffe, sogenanntes *Quorum sensing* und regulieren auf diese Weise den Aufbau der EPM. Besonders problematisch ist der Umstand, dass die Effektivität antibakterieller Biozide auf Ergebnissen beruht, die mit planktonischen Bakterien durchgeführt wurden, wie sie in der Natur nur zu einem sehr geringen Anteil vorkommen. Schätzungen zufolge



befinden sich 99% der natürlich vorkommenden mikrobiellen Biomasse in organisierten Aggregaten in Form eines Biofilms,<sup>14</sup> der zusätzlich um eine bis zu 500-fach erhöhte Resistenz gegen Biozide aufweisen kann.<sup>15</sup> Aus evolutionstechnischer Sicht gibt die Fähigkeit in einer solchen Kolonie zu existieren und gegen den Angriff von Amöben bzw. von antibakteriell wirksamen Molekülen, die von konkurrierenden Mikroorganismen hergestellt wurden, zu bestehen, einen Selektionsvorteil.<sup>16</sup>

All diese Faktoren, wie auch die antimikrobielle Resistenz der Bakterien, macht das Biofouling zu einer großen Herausforderung, welche zahlreiche Materialien in den unterschiedlichsten Bereichen betrifft (Abbildung 1-1). Das prominenteste Beispiel für Biofouling ist ein mit Algen und Muscheln bewachsener Schiffsrumpf, wobei dies bereits einen sehr weit vorangeschrittenen Zustand, das Makrofouling, darstellt. Jedoch bereits in schwächer ausgeprägter Form verursacht das Biofouling im marinen Sektor großen finanziellen Schaden durch Verringerung der Schiffsgeschwindigkeit und Erhöhung des Treibstoffverbrauchs, welcher durch die erhöhte Reibung im Wasser entsteht.<sup>17</sup> Darüber hinaus sind Biofilme verantwortlich für die Kontamination von Membranfiltern in Kläranlagen<sup>18</sup> und somit der Qualitätsminderung von Trinkwasser in den Städten.<sup>19</sup> Auch im medizinischen Sektor, bei Implantaten sowie bei Kathetern, kommt es aufgrund von Biofouling häufig zu unerwünschten Komplikationen wie Infektionen, in Extremfällen sogar mit Todesfolge.<sup>20,21</sup>



**Abbildung 1-1:** Relevante Bereiche in denen das Biofouling zu Problemen führen kann. A: Biofouling an einem Schiffsrumpf.<sup>22</sup> B: Typisches Kunststofftransportband in der Lebensmittelindustrie.<sup>23</sup> C: Zahnimplantat.<sup>24</sup> D: Hüftprothese.<sup>25</sup> E: Kunststoffkatheter im medizinischen Sektor.<sup>26</sup>

Auslöser solcher Infekte sind meist bei dem operativen Einbau des Implantates durch Krankenhauspersonal oder durch andere kontaminierte Quellen in der Umgebung eingeschleppte

Bakterien.<sup>27</sup> Des Weiteren ist das Biofouling in der Lebensmittelindustrie im Bereich der Verpackungen, sowie Prozessierung von jeglichen Lebensmitteln relevant.<sup>28</sup> In diesem Bereich kann es aufgrund von bakteriellen Ablagerungen zu einer Übertragung auf das Lebensmittel kommen und im Endeffekt den Konsumenten schädigen. Aus diesem Grund ist ein regelmäßiger Einsatz von Bakteriziden notwendig, um den bakteriellen Befall zu reduzieren, wobei solche Reinigungsschritte im laufenden Betrieb bis zu 15% der gesamten Produktionszeit in Anspruch nehmen und so die Kosten und die ökologische Belastung in die Höhe treiben können.<sup>29</sup> Bei all der Problematik des Biofoulings ist zu beachten, dass der visuell sichtbare Biofilm lediglich der letzte Schritt des Prozesses ist. Der Ablauf des Biofoulings ist in Abbildung 1-2 schematisch dargestellt. Initialisiert wird der erste Schritt der Biofilmbildung durch den Kontakt des Materials, irrelevant ob Kunststoff oder Metall, mit einem wässrigen Medium.<sup>30</sup> Da die Bewegung der Biopolymere wie Proteine und Kohlenhydrate in wässriger Phase schneller ist als die der Bakterien, gewinnen diese den Wettlauf um die Oberflächenbesetzung. Es kommt zur Ausbildung einer initialen Schicht (engl.: *conditioning film*) auf der die Mikroorganismen in einer ersten „physikalischen“ Phase über spezifische und unspezifische Interaktionen, wie Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräften, zunächst reversibel adsorbieren. In der zweiten „molekularen/zellulären“ Phase, wird der ganze Prozess jedoch irreversibel.<sup>31,32</sup>

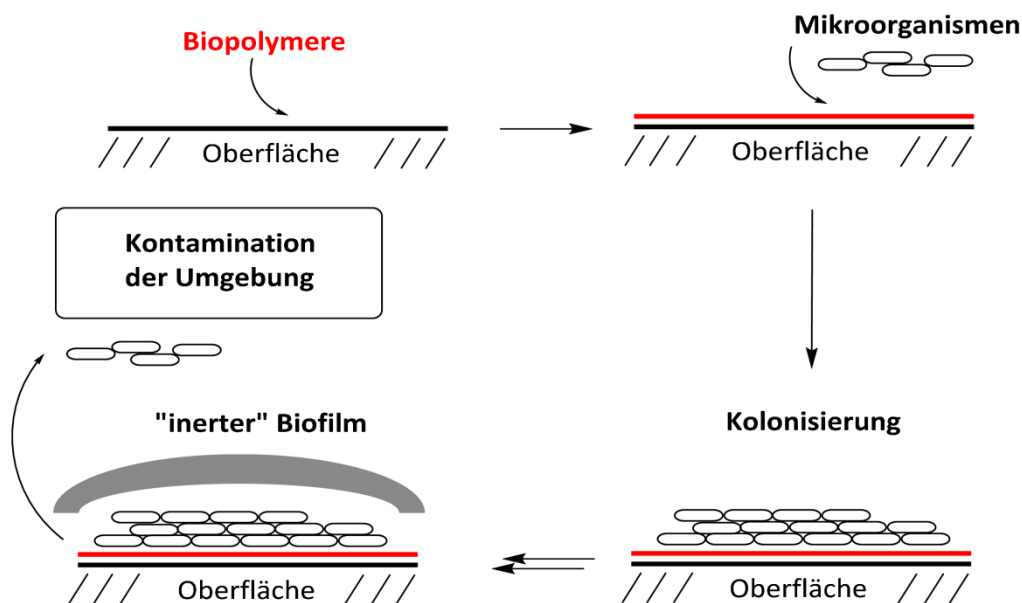


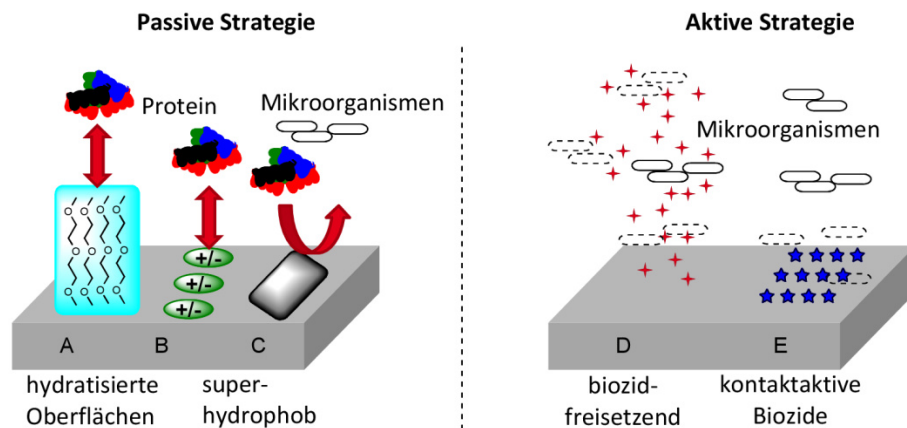
Abbildung 1-2: Darstellung des Biofoulingprozesses.

Es kommt zur Bildung von Mikrokolonien, die durch Zellteilung die Oberfläche weiter kolonisieren und mit der Sekretion der EPM beginnen.<sup>33</sup> Im Laufe des Biofilmwachstums kommt es zur Ausbildung komplexer Strukturen wie Wasserkanälen, Poren und der teilweisen Neuorientierung der Bakterien.

Im letzten Schritt des Biofoulingprozesses kann es zur Ablösung der Mikroorganismen vom Biofilm kommen, was individuell oder gruppenweise geschieht.<sup>34</sup> Ein Grund können hierfür die externen Scherkräfte sein, die auf den Biofilm ausgeübt werden und gegen die die EPM gegenwirken muss um die Integrität zu bewahren.<sup>35</sup> Hierbei stehen die kohäsiven Kräfte innerhalb des Biofilms den äußeren Kräften, hervorgerufen durch das wässrige Medium, gegenüber. Es kommt zur Ablösung der Zellen und der EPM sobald diese äußeren Kräfte, die internen übersteigen. Weiterhin kann es auch als alternativer Mechanismus zur Dispersion kommen. Dispersion bezeichnet in diesem Zusammenhang die Abgabe von lebenden Zellen aus dem Biofilm, welche durch interne und externe Stimuli reguliert werden. Der Unterschied zur Ablösung ist, dass der regulierende Faktor in diesem Prozess die Verhaltensänderung der beteiligten Bakterien ist.<sup>11,36</sup> Unabhängig vom Ablösungsmechanismus bedeutet dies die weitere Kontamination der Umgebung, wodurch die Bakterien dazu im Stande sind an neuen, noch nicht befallenen Orten weitere Kolonien und damit Biofouling zu initialisieren.

## 1.2 Oberflächenmodifikationen gegen das Biofouling

Die Biofilmbildung auf prinzipiell jedem Material und die damit einhergehende Problematik der erschwerten Bekämpfung macht die Forschung im Bereich der präventiven Methoden erstrebenswert. Ist der Biofilm erst einmal ausgereift, so hilft in allen Fällen lediglich die mechanische Entfernung. Dies ist im Bereich des marinen Sektors mit erheblichem Mehraufwand und Kosten verbunden, da häufig die Materialien trockengelegt, gebürstet, abgekratzt und mit Wasserstrahlern gesäubert werden oder wie in der Lebensmittelindustrie große Mengen an Desinfektionsmittel zum Einsatz kommen müssen.<sup>17,37,38</sup> Im medizinischen Sektor bei der Implantologie zum Beispiel ist die regelmäßige Implantatentfernung jedoch nicht wünschenswert und die Verabreichung von erhöhten Antibiotikamengen ist nicht empfehlenswert und wenig nachhaltig.<sup>21</sup> Es gibt jedoch auf dem Gebiet der Oberflächenmodifikationen zahlreiche erfolgreiche Strategien, um das Ausmaß des Biofouling einzudämmen.<sup>39-45</sup> Allgemein lässt sich der Großteil dieser Antifoulingstrategien in passive und aktive Methoden einordnen (Abbildung 1-3).



**Abbildung 1-3:** Passive und aktive Antifoulingstrategien. Passive Methode: A: Oberflächenmodifikation mit PEG. B: Oberflächenmodifikation mit Zwitterionen. C: Oberflächen mit sehr hoher Hydrophobizität sind ebenfalls effektiv gegen Ablagerung von Peptiden sowie Mikroorganismen.<sup>46,47</sup> Aktive Methode: Bei diesem Ansatz ist zwischen biozidfreisetzenden Oberflächen (D)<sup>48,49</sup> und kontaktaktiven Bioziden (E)<sup>50,51</sup> zu unterscheiden.

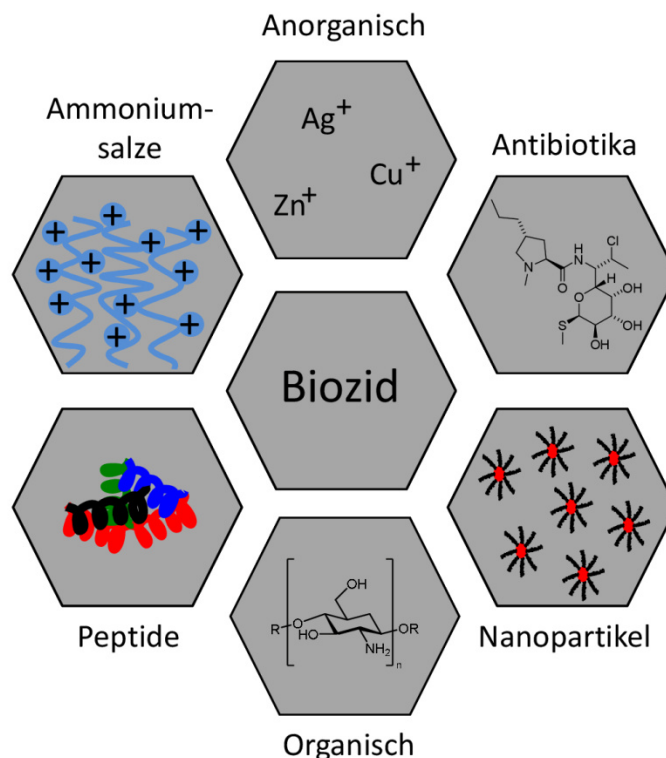
## 1.2.1 Passive Antifoulingstrategien

Der passive Ansatz verfolgt das Ziel, die Adsorption der Biopolymere sowie Mikroorganismen auf die Oberfläche zu reduzieren. Diese Methode greift somit in den Initialschritt des Biofouling ein. Die Materialoberflächen, die mit Zwitterionen (Sulfobetaine, Carboxybetaine, Phosphorylcholine), Poly(ethylenglycol) (PEG) bzw. Oligo(ethylenglycol) oder Dextran modifiziert wurden (Abbildung 1-3), weisen die Eigenschaft auf unspezifische Proteinadsorptionen stark zu reduzieren. Insbesondere bei dichten Polymerschichten mit erhöhtem Volumen konnte gezeigt werden, dass die modifizierten Oberflächen die Adsorption von Proteinen reduzieren.<sup>52-54</sup> Die Antifoulingwirkung zwitterionischer Oberflächen basiert hauptsächlich auf deren starken Hydratisierung in wässriger Lösung. Diese Wasserschicht verringert durch repulsive Kräfte die Adsorption von Proteinen.<sup>55-57</sup> Erwähnenswert hierbei ist, dass Aussagen über die Antifoulingseigenschaften in den Experimenten häufig auf Basis einzelner Modellproteine wie bovines Serumalbumin (BSA), Lysozym oder Fibrinogen in Pufferlösungen getroffen werden.<sup>58-60</sup> Dies spiegelt verständlicherweise nicht die Realität eines Implantates in einem komplexen Milieu, wie menschlichem Blut, wieder.<sup>45</sup> Jedoch wurden bereits einige Studien mit modifizierten Materialien veröffentlicht, bei denen extrem geringe Proteinablagerungen nach Inkubation in Blutplasma beobachtet wurden.<sup>56,57,61,62</sup> Der Wirkmechanismus bei mit PEG-Einheiten immobilisierten Oberflächen beruht ebenfalls auf stark gebundenem Wasser und den damit einhergehenden repulsiven Kräften, die das Protein bei Annäherung an die PEG-Schicht erfährt.<sup>63</sup> Neben der Hydrathülle jedoch spielt die Flexibilität der Polymerketten eine entscheidende Rolle. So kommt es aufgrund der Annäherung eines Proteins zu einer Kompression der Polymerketten, wodurch sterische repulsive Kräfte entstehen.<sup>64-66</sup> Im Hinblick auf die Langzeitstabilität von PEG-Einheiten, ist nachteilig zu erwähnen, dass diese im

sauerstoffreichen Milieu zum Abbau durch Autoxidation neigen und unter physiologischen Bedingungen enzymatisch katalysierten Oxidationen zu Aldehyden und Carbonsäuren unterliegen.<sup>67-</sup>  
<sup>69</sup> In Kontrast zu den sehr hydrophilen, stark hydratisierten Zwitterionen und PEG-Einheiten zeigen auch superhydrophobe Kunststoffe, also Materialien die einen Kontaktwinkel mit Wasser von über 150 ° aufweisen, beachtliche Antifoulingseigenschaften.<sup>46,47</sup> Das Konzept der Hydrophobizität lässt sich auch in der Natur in Form der Lotusblätter beobachten. Diese weisen aufgrund einer speziellen Mikro- und Nanostrukturierung, die eine gewisse Rauigkeit erzeugt, in Kombination mit dem Pflanzenmaterial der Blätter aus Kutin und hydrophoben Wachsen eine superhydrophobe Oberfläche auf. Die dafür sorgt, dass Verunreinigungen, die sich auf den Blätter befinden, beispielsweise durch Regentropfen entfernt werden (Lotuseffekt).<sup>70</sup> Die Erzeugung superhydrophober Oberflächen hat den Vorteil, dass diese je nach verwendetem Beschichtungsmaterial und resultierender Topographie die Adsorption von Proteinen sowie Bakterien reduzieren.<sup>71-75</sup>

## 1.2.2 Aktive Antifoulingstrategien

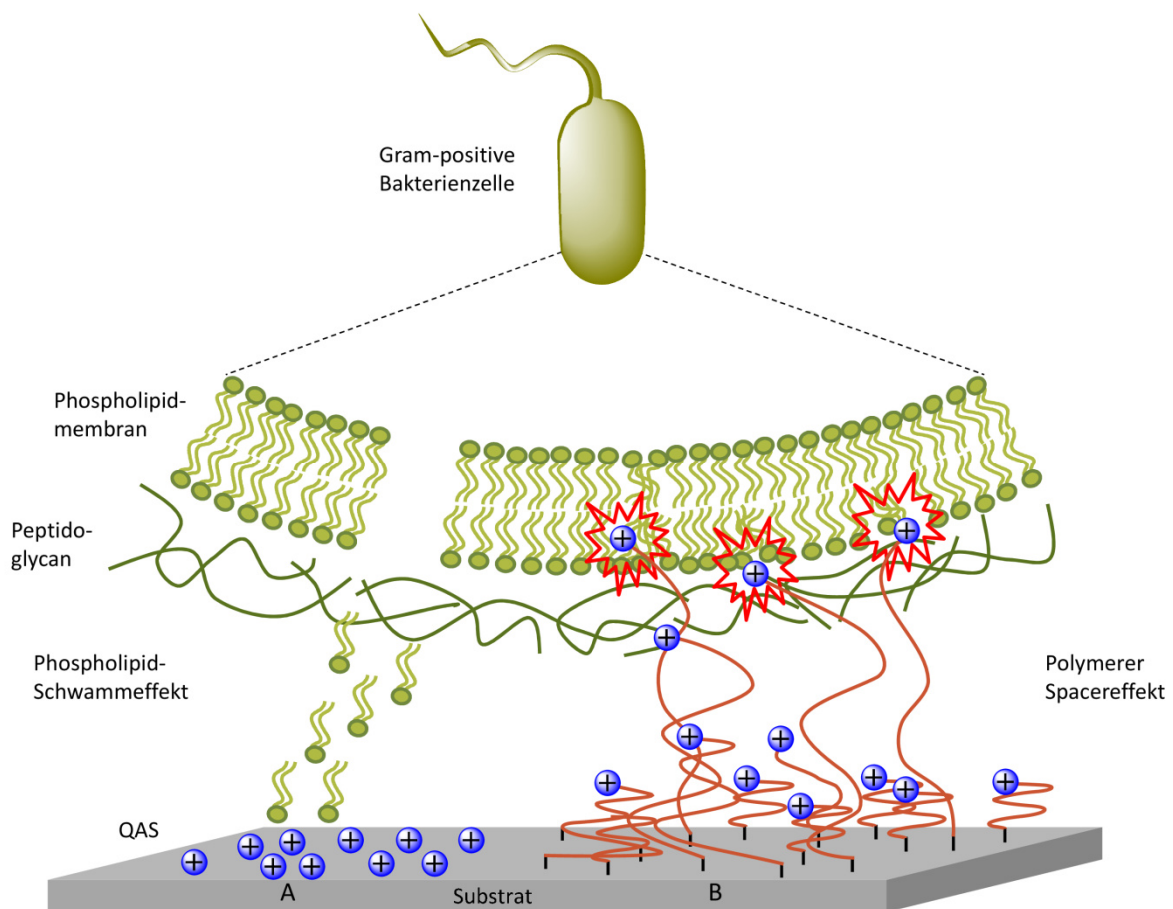
Der aktive Ansatz verfolgt das Ziel, die Anzahl der Mikroorganismen auf der Materialoberfläche bzw. im Medium zu reduzieren.<sup>43,76-79</sup> Wichtig ist in diesem Zusammenhang zwischen zwei Arten der aktiven Antifoulingstrategien zu unterscheiden. Der antibakterielle Effekt kann zum einen darauf beruhen, dass das Biozid aus dem Material diffundiert bzw. von der Materialoberfläche in die Lösung abgegeben wird<sup>48,49</sup> und zum anderen kovalent mit der Materialoberfläche verknüpft ist, wodurch sogenannte kontaktaktive Biozide resultieren.<sup>50,51</sup> Beide Verfahren werden bisher erfolgreich eingesetzt, jedoch ist aus heutiger Sicht allgemein akzeptiert, dass die Abgabe jeglicher Biozide in die Umwelt aus Gründen der Ökologie und Resistenzentwicklung der Mikroorganismen möglichst gering gehalten werden sollte.<sup>80,81</sup> Demzufolge ist die kovalente Verknüpfung der Biozide auf der Oberfläche das nachhaltigere und vielversprechendere Verfahren. Die Biozidarten, die in den aktiven Antifoulingstrategien verwendet werden können, sind sehr vielfältig (Abbildung 1-4). So zeigen elementares Kupfer, Silber und Zink bzw. deren Salze antibakterielle Wirkung gegen zahlreiche Bakterienstämme. Antibakterielle Nanopartikel sind aufgrund der gut einstellbaren Eigenschaften wie Größe, Ladung, Form und Topographie als mögliche Biozide einzusetzen. Des Weiteren haben zahlreiche organische Moleküle wie Stickoxide, Chitosan, Chlorhexidin sowie bestimmte Peptide biozide Aktivitäten.<sup>39,44,78</sup> Darüber hinaus gibt es relativ neue Ansätze, bei denen durch topographische Veränderung der Oberfläche Mikro- und Nanostrukturen erzeugt werden, die die bakterielle Zellmembran mechanisch punktieren und es dadurch zur keimtötenden Wirkung kommt.<sup>43</sup>



**Abbildung 1-4:** Schematische Übersicht über antibakteriell wirksame Reagenzien.

Ein vergleichsweise neuer Ansatz der Antifoulingstrategien beruht auf sogenannten „smart materials“, also Materialien, die durch Änderungen äußerer Stimuli wie z.B. des pH-Werts, der Temperatur, der Salzkonzentration, des einstrahlenden Lichts oder des elektrischen Potentials, reversibel zwischen bestimmten physikochemischen Eigenschaften wechseln können.<sup>39</sup> In diesem Zusammenhang ist die Kombination der aktiven und passiven Antifoulingstrategie besonders interessant. So gibt es Materialien, die in pH-Wert-Abhängigkeit entweder ein kationisches *N,N*-Dimethyl-2-Morpholinon-Motiv aufweisen und damit biozid sind oder hydrolysiert ein zwitterionisches Carboxy-Betain-Motiv aufweisen und damit biopassiv sind.<sup>82</sup> Generell ist eine große Gruppe der verwendeten Biozide auf das kationische Ammonium- bzw. Phosphoniummotiv, sogenannte quartäre Ammonium- bzw. Phosphoniumsalze (QAS/QPS), zurückzuführen, welche sich in polymerisierter Form als potente Biozide erweisen.<sup>83,84</sup> Diese können in Lösung (biozidfreisetzender Ansatz) oder auf der Oberfläche gebunden (kontaktaktive Biozide) eingesetzt werden, wobei der Wirkmechanismus und damit die Anforderungen an die chemische Struktur Unterschiede aufweisen.<sup>76</sup> Der exakte Wirkmechanismus oberflächengebundener QAS/QPS ist allerdings bisher nicht vollständig aufgeklärt. Aller Wahrscheinlichkeit nach kommen jedoch mehrere mögliche Modelle, die die kontaktaktive biozidale Wirkung von QAS/QPS erklären, in Frage.

Zum einen gibt es den polymeren Spacereffekt, der beschreibt, dass es zu einer disruptiven Wechselwirkung der entsprechend langen Polymerkette des Biozids mit der Phospholipid-Doppelschicht der Zellmembran bei räumlicher Annäherung kommt. Zum anderen den Phospholipid-Schwammeffekt, dessen Prinzip auf der elektrostatischen Wechselwirkung der negativ geladenen Phospholipide aus der Zellmembran mit der positiv geladenen Oberfläche beruht. Durch das Herauslösen der Phospholipide und der Adsorption dieser an die immobilisierten Kationen, wird die Integrität der bakteriellen Membran geschädigt, woraus der Zelltod resultiert (Abbildung 1-5).<sup>85-91</sup>



**Abbildung 1-5:** Mögliche Wirkmechanismen oberflächengebundener QAS. A: Phospholipid-Schwammeffekt. B: Polymerer Spacereffekt.

Hervorzuheben ist die Tatsache, dass oberflächengebundenes quartäres Polyethylenimin zu keiner Resistenzentwicklung bei *S. aureus* und *E. coli* geführt hat.<sup>92</sup> Ein anderer Erklärungsversuch basiert auf der Beobachtung, dass eine sehr hohe Dichte an kurzketigen QAS auf der Oberfläche zu vielversprechenden antibakteriellen Aktivitäten führt. Sobald eine entsprechend hohe Beladungsdichte an Ammoniumgruppen auf der Oberfläche immobilisiert wird, resultiert dies in einem Austausch der divalenten Calcium- und Magnesiumionen der Zellmembran, wodurch die bakterielle Zelle stirbt.<sup>93,94</sup>



## 1.3 Modifikation von Kunststoffoberflächen

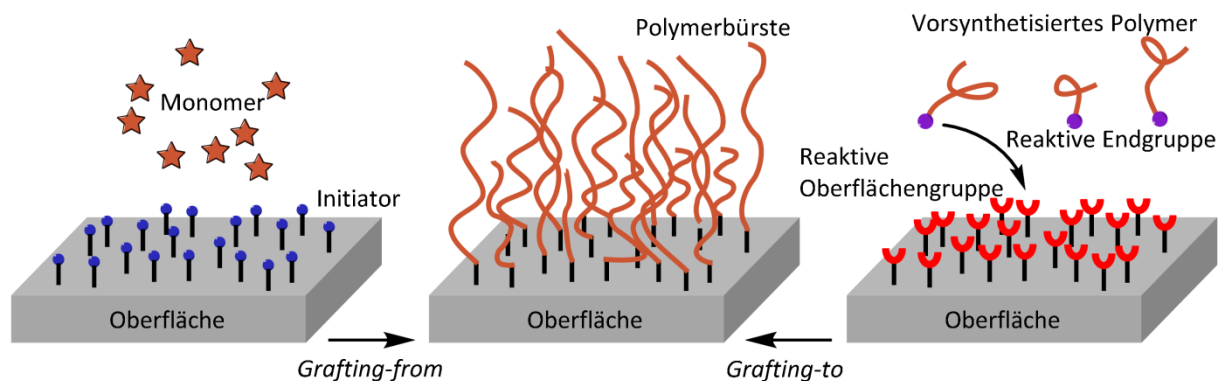
Die Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation von Metallen sowie Kunststoffen sind extrem vielfältig. Jedoch ist nicht jede Methode, die für anorganische Materialien in Frage kommt, im gleichen Maße kompatibel mit Kunststoffen. Mit Hilfe chemischer Methoden, lassen sich beispielsweise selbstassemblierende Monoschichten (engl.: *self-assembled monolayers*, SAMs)<sup>95</sup> im Prinzip auf jedem anorganischen Material, je nach Ankergruppe aufbringen. Dieses Konzept wird unter anderem dafür genutzt, um bifunktionale Catechole auf Metallen oder Metallsalzen zu immobilisieren, wodurch dem Material Antifoulingeneigenschaften verliehen werden können.<sup>96-98</sup> Diese Art der Modifikation ist allerdings bei reaktionsträgen Kunststoffen wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), deren Oberflächenzusammensetzung lediglich aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen besteht, mit den gleichen Methoden nicht zu realisieren, da das Prinzip der SAMs auf Chemisorption mit reaktiven Funktionalitäten auf der Oberfläche beruht. Jedoch reagieren Kunststoffe bzw. die chemischen Bindungen, die diese aufweisen, nach den Mechanismen der klassischen organischen Chemie mit starken Oxidations- oder Reduktionsmitteln. So führt die Behandlung von PE mit Chromsäure, Piranha-Lösung oder Kaliumpermanganat zur Bildung von Carboxy- und Hydroxyfunktionalitäten auf der Oberfläche.<sup>99,100</sup> Die Ketonfunktionalitäten von Polyetheretherketon (PEEK) lassen sich mit Hilfe von Reduktionsmitteln wie NaBH<sub>4</sub>, zu Hydroxyfunktionalitäten umsetzen, die wiederum für biokompatible Anwendungen modifiziert werden können.<sup>101,102</sup> Radikalchemisch ist die Polymethylmethacrylat (PMMA)- oder PE-Modifikation über die homolytische Spaltung bestimmter Aryl-Diazoniumsalze zu erreichen. Diese Radikale sind sterisch gehindert, sodass kein Proton von der Kunststoffoberfläche abstrahiert wird. Stattdessen reagiert das Arylradikal mit beispielsweise Bromhexansäure, die wiederum im nachfolgenden Schritt eine kovalente Bindung mit der Oberfläche ausbildet. Eine Postmodifikation der Carboxyfunktionalitäten ist anschließend mit PEG möglich.<sup>103</sup> Generell basiert ein extrem großer Teil der Kunststoffmodifikationen auf der Radikalchemie und der Pfropfpolymerisation.

### 1.3.1 Chemisch-induzierte Pfropfpolymerisationen

Bei der Pfropfpolymerisation (engl.: *graft polymerisation*) auf Oberflächen muss prinzipiell zwischen zwei Methoden unterschieden werden (Abbildung 1-6). Bei der *grafting-to*-Methode reagieren vorsynthetisierte, an den Polymerkettenenden funktionalisierte Polymere mit einem passenden Substrat und bilden auf diese Weise Polymerbürsten (engl.: *polymer brushes*) aus. Jedoch lassen sich mit dieser Methode relativ geringe Schichtdicken und Dichten der Polymerbürsten realisieren. Grund hierfür sind sterische Wechselwirkungen der vorsynthetisierten Polymere untereinander, wodurch



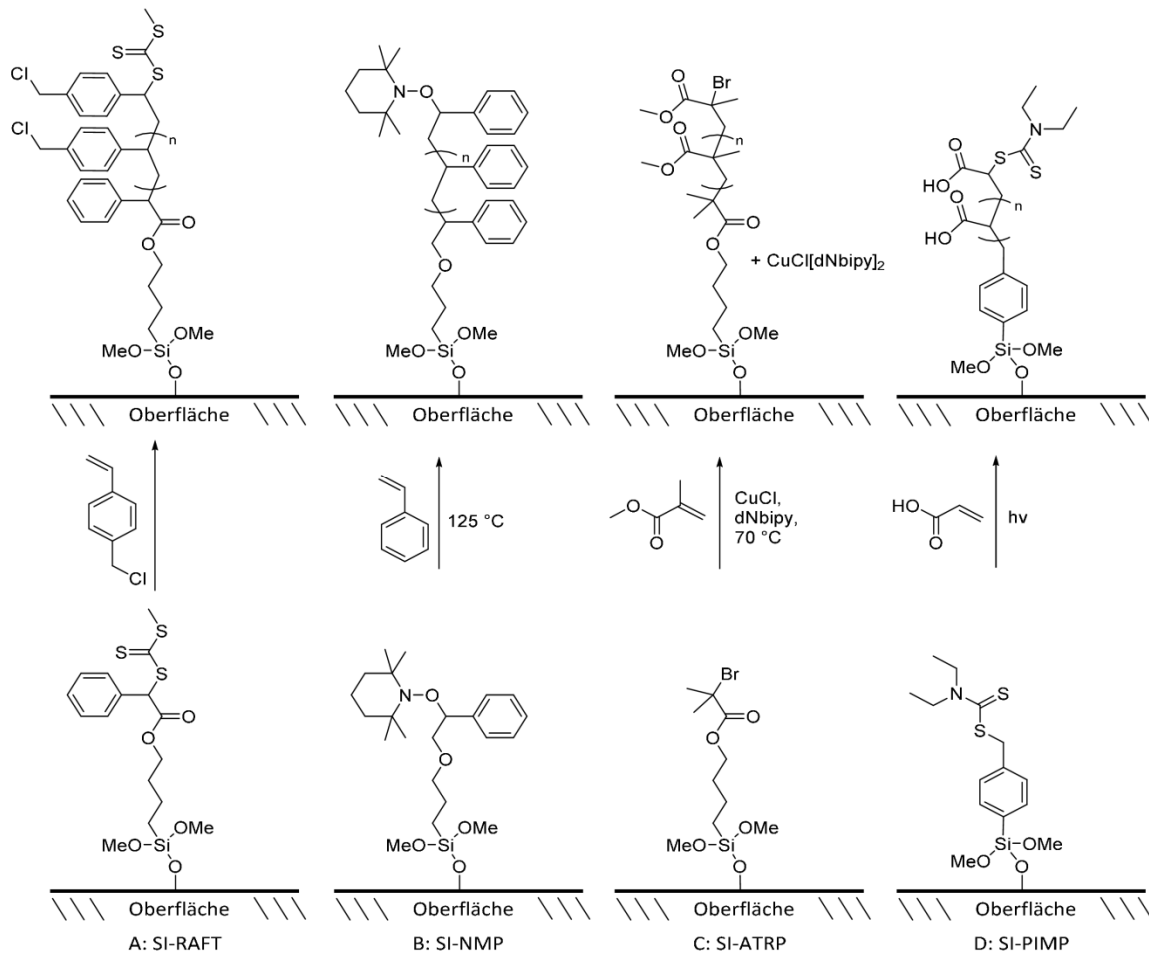
die Diffusion der reaktiven Spezies zur Oberfläche gehemmt wird. Anders verhält es sich bei der *grafting-from*-Methode, die auch oberflächeninitialisierte Polymerisation genannt wird, bei der ein auf der Oberfläche immobilisierter Initiator Startpunkt der darauffolgenden Polymerisation ist. So entstehen sehr gut kontrollierbare und maßgeschneiderte Polymerbürsten von der Oberfläche aus.<sup>104,105</sup>



**Abbildung 1-6:** Darstellung zweier grundlegender Arten der Pfropfpolymerisation.

Um möglichst maximale Kontrolle über die Architektur, Molekulargewichtverteilung, Dichte und Filmdicke der Polymerbürsten zu erhalten, sind oberflächeninitialisierte kontrollierte/lebende radikalische Polymerisationsmethoden (engl.: *surface-initiated controlled/living radical polymerisation*, SI-CRP) wünschenswert. Vier der am häufigsten genutzten SI-CRP-Methoden sind in Abbildung 1-7 zusammengefasst.<sup>106</sup> Die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (engl.: *reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation*, RAFT) basiert auf der Kettenübertragung mit Hilfe eines Kettentransferreagenzes wie z.B. Dithiocarbamaten, Dithioestern oder Dithiocarbonaten.<sup>107-109</sup> Brennan *et al.* haben dieses Verfahren benutzt um Polymerbürsten mit potentiellen Antifoulingeeigenschaften auf Silikon zu erzeugen. Dazu setzten sie unter anderem (3-Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid mit Trithiocarbonaten unter UV-Einwirkung in Wasser um, wodurch maßgeschneiderte Topographien und eine enge Molekulargewichtsverteilung möglich waren.<sup>110</sup> An *et al.* benutzten den RAFT-Prozess in Kombination mit einer wässrigen Dispersionspolymerisation und erzeugten Nanogele mit Oligo(ethylenglycol), die eine gute Biokompatibilität und chemische Stabilität aufweisen.<sup>111</sup> Bei der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (engl.: *nitroxide-mediated polymerisation*, NMP) verläuft das Polymerisationswachstum über ein reversibles Aktivierungs-Deaktivierungs-Gleichgewicht durch das Nitroxidradikal wie z.B. TEMPO ab.<sup>112</sup> Die Atomtransfer-Radikal-Polymerisation (engl.: *atom transfer radical polymerisation*, ATRP) ist, wie auch die NMP, von einem reversiblen Aktivierungs-Deaktivierungs-Gleichgewicht zwischen einem Metallkomplex und einem endständigen Halogenrest

abhängig, wobei die Kettenwachstumsreaktion über ein Alkylradikal verläuft.<sup>113</sup> Messersmith *et al.* erzeugten mit Hilfe der ATRP-Methode zwitterionische Polymerbürsten auf Edelmetallen, Metalloxiden und Kunststoffen durch den Einsatz eines neuartigen Bromtripeptids auf Basis von L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (L-DOPA) und Lysin.<sup>114</sup> Die Polymerisation von 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat per ATRP-Methode lieferte potentielle Antifoulingoberflächen auf Polystyrol, welche häufig im Bereich der Zellkultivierung verwendet werden.<sup>115</sup>



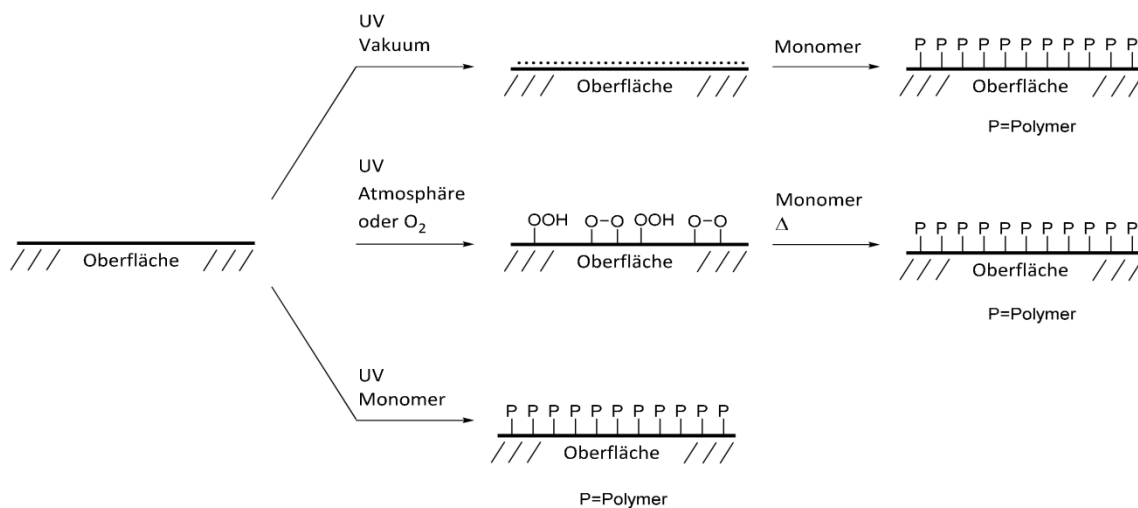
**Abbildung 1-7:** Überblick der vier am häufigsten genutzten SI-CRP-Methoden: a) SI-RAFT von Vinylbenzylchlorid<sup>109</sup> b) SI-NMP von Styrol<sup>116</sup> c) SI-ATRP von Methacrylsäuremethylester<sup>117</sup> (dNbipy = Dinoyl-2,2-bipyridin) d) SI-PIMP von Acrylsäure.<sup>118</sup>

Die vierte Methode verwendet UV-Licht und sogenannte *Iniferter* zur Steuerung des Polymerisationswachstums (engl.: *photoiniferter-mediated polymerisation*, PIMP).<sup>119,120</sup> Die Bezeichnung *Iniferter* setzt sich dabei aus den Wörtern *initiator-transfer agent-chain terminator* zusammen und beschreibt eine Klasse von Initiatoren, die gleichzeitig die Funktion des Initiators, Transferreagenzes und des Kettenabbruchs übernehmen können.<sup>106</sup> Das Konzept dieser vier genannten Polymerisationsmethoden erlaubt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer

wachsenden Polymerkette in geringer Konzentration mit einem großen Überschuss an „schlafenden“ Polymerketten, welche nicht fähig sind das Kettenwachstum selbst zu initiieren oder zu terminieren. Weitere Methoden, die zu dieser Gruppe von lebender Polymerisation gehören sind die *living ring-opening polymerisation*, *ring-opening metathesis polymerisation*, *living anionic polymerisation* und die *living cationic polymerisation*.<sup>105</sup> Andere eher konventionelle Verfahren sind die Behandlung von Kunststoffoberflächen mit klassischen Radikalstartern wie Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Dibenzoylperoxid (DBPO) über freie radikalische Polymerisation.<sup>121</sup>

### 1.3.2 Strahlungs-induzierte Pfropfpolymerisationen

Die Bestrahlung von Kunststoffen mit UV-Licht im Wellenlängenbereich von 200 - 400 nm kann zur homolytischen Spaltung der chemischen Bindung führen. Die dadurch generierten Radikale können mit Monomeren reagieren und Polymerbürsten ausbilden, wodurch im Gegensatz zur chemischen Pfropfpolymerisation keine Initiatoren nötig sind.<sup>122</sup> Im Allgemeinen gibt es drei verschiedene Ansätze, um mittels UV-Licht Polymerbürsten auf einer Oberfläche zu synthetisieren (Abbildung 1-8). Hierbei gibt es den Ansatz der Vorbestrahlung im Vakuum bzw. in Inertgas mit der anschließenden Versetzung mit Monomer. Die auf der Oberfläche gebildeten Radikale dienen als Initiatoren der anschließenden Polymerisation im *grafting-from*-Verfahren. Dabei können die Monomere in Gasform oder im entsprechenden Lösungsmittel gelöst zum Substrat gegeben werden.



**Abbildung 1-8:** Schematische Darstellung unterschiedlicher Vorgehensweisen bei der UV-induzierten Pfropfpolymerisation. Oben: Vorbestrahlung liefert oberflächengebundene Radikale. Mitte: „Peroxid“-Verfahren. Unten: Simultane Bestrahlung von Substrat und Monomer.

Wird die Bestrahlung hingegen in Atmosphäre bzw. in Sauerstoff als reaktives Gas durchgeführt, reagieren die Radikale mit Sauerstoff zu reaktiven sauerstoffhaltigen Peroxidspezies, wie

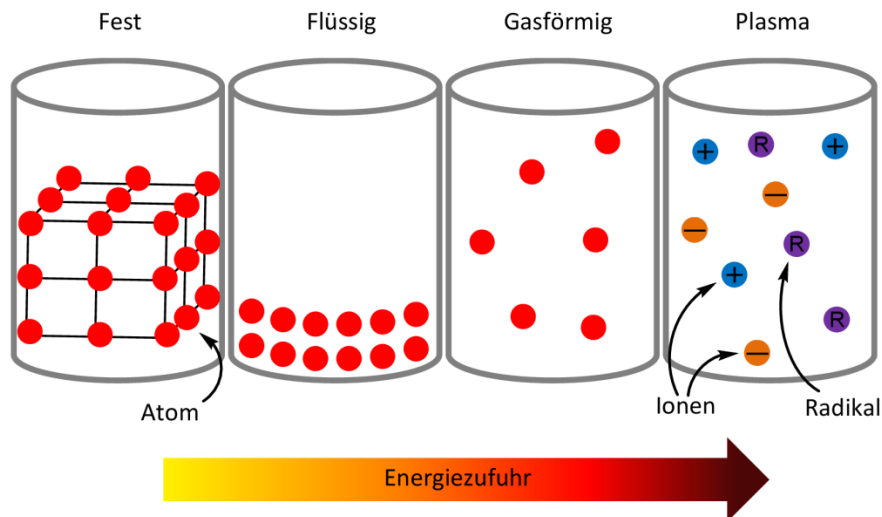
Hydroperoxiden oder Endoperoxiden. Die gebildeten Peroxide sind relativ gut lagerbar, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber dem Vorbestrahlungs-Verfahren darstellt. Anschließend werden die Substrate mit dem Monomer in gelöster oder gasförmiger Form versetzt und die Polymerisation durch thermische homolytische Spaltung der Peroxide initialisiert.<sup>123-126</sup> Des Weiteren lassen sich durch ein simultanes Verfahren auch das Substrat und das Monomer gleichzeitig mit UV-Licht bestrahlen.<sup>127,128</sup> Li *et al.* haben mit Hilfe der UV-Strahlung Polymilchsäuremembranen mit 4-Vinylpyridin modifiziert und in einem darauffolgenden Schritt mit Bromhexan quaternisiert um antibakterielle QAS Polymerbürsten zu synthetisieren. Die Membran mit Antifoulingeeigenschaften zeigt eine 5-log Reduktion für den gram-positiven *S. aureus* und gram-negativen *E. coli* Bakterienstamm.<sup>129</sup> Yin *et al.* haben ebenfalls durch den Einsatz der UV-Strahlung Antifoulingoberflächen hergestellt. PP-Membranen wurden mit einem Methacrylat-Derivat modifiziert, welches ein Kation und eine Esterfunktionalität trägt. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften durch pH-Wert-Änderungen zwischen einem kontaktaktiven Biozid und nach Hydrolyse einem passiven Carboxybetain schalten. Interessanterweise beobachten die Autoren eine von der Kation-Ladungsmenge abhängige antibakterielle Aktivität. Bei einer Polymerisationsdichte von  $279.5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  erzielen sie eine 2-log Reduktion und bei einer Erhöhung auf  $327.5 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  eine nahezu vollständige Keimtötung. Darüber hinaus zeigten die modifizierten PP-Membranen biopassive Eigenschaften gegenüber bovines Serumalbumin (BSA), Fibrinogen, Lysozym sowie Thrombozyten.<sup>130</sup>

Neben der UV-Strahlung lässt sich auch ionisierende Gammastrahlung nutzen, um Pfropfpolymerisationen durchzuführen. Diese hochenergetische Strahlung im Bereich von  $>100 \text{ keV}$  führt unter anderem zur homolytischen Spaltung der C-H-Bindung wodurch reaktive Radikale generiert werden, die analog zum UV-Verfahren zur Polymerisation genutzt werden können.<sup>122</sup> Sabharwal *et al.* haben Gammastrahlung verwendet um antibakterielle Polymerbürsten aus Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) auf PE zu synthetisieren.<sup>131</sup>

### 1.3.3 Plasma-induzierte Pfropfpolymerisationen

Neben den physikalischen Aktivierungsmethoden der UV- und Gammastrahlung dient auch die Plasmatechnologie dazu, eine reaktionsträge Kunststoffoberfläche mit reaktiven Funktionalitäten zu versehen. Ein Plasma lässt sich allgemein als ein ionisiertes Gas bzw. als den 4. Aggregatzustand der Materie beschreiben (Abbildung 1-9).<sup>132</sup> Tatsächlich sorgt die stetige Energiezufuhr dafür, dass ein festes Material den stufenweisen Übergang von fest, flüssig zu gasförmig durchläuft. Wird weitere Energie z.B. in Form von Wärme hinzugegeben, so resultiert daraus ein „quasi neutrales Gas mit geladenen und neutralen Teilchen“. <sup>132</sup> Die Nutzung des reaktiven Plasmagases wird bereits in zahlreichen technischen Anwendungen, im Bereich der Materialwissenschaften und der Biomedizin

verwendet.<sup>133-136</sup> Bei der plasma-induzierten Pfropfpolymerisation ist entscheidend, welches Prozessgas für die Plasmaentwicklung genutzt wird. Im Grunde wird dabei zwischen reaktiven Gasen, wie z.B. Sauerstoff, Ammoniak, Stickstoff oder Kohlenstoffdioxid und inerten Gasen, wie Helium und Argon unterschieden.<sup>137</sup>



**Abbildung 1-9:** Darstellung des Plasmas als 4. Aggregatzustand der Materie.

Bei der Benutzung der reaktiven Gase kommt es aufgrund der Energiezufuhr zur Fragmentierung und Anregung der Gasmoleküle zu reaktiven Teilchen, die wiederum mit der Kunststoffoberfläche wechselwirken, wodurch diese mit für das Gas spezifischen chemischen Funktionalitäten versehen wird. So führt die Verwendung von  $\text{CO}_2$ -Gas zu der Ausbildung von Carboxyunktionalitäten<sup>138,139</sup>, die Nutzung von  $\text{O}_2$ -Gas zur Ausbildung von Hydroxyunktionalitäten<sup>140,141</sup> und Ammoniak im Plasmagas zur Ausbildung von Aminen.<sup>142,143</sup> Generell ist es jedoch so, dass häufig eine Mischung an reaktiven Oberflächenunktionalitäten gebildet werden, da die Reaktionsmechanismen und damit auch die Reaktionsprodukte der reaktiven Teilchen, in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Kunststoffen, sehr vielfältig sind. Aus diesem Grund bilden  $\text{CO}_2$ -Plasmen nicht ausschließlich Carboxyunktionalitäten, sondern auch Aldehyd-, Peroxid- und Ketonunktionalitäten. Ähnlich verhält es sich bei den  $\text{O}_2$ - und  $\text{N}_2$ -Plasmen.<sup>144-146</sup> Bei der Benutzung von inerten Prozessgasen dominiert vor allen Dingen die Bildung von reaktiven Radikalen auf der Kunststoffoberfläche, die durch homolytische Spaltung der C-C/C-H/C-O-Bindungen entstehen. Diese werden hauptsächlich durch die Interaktion mit den hochreaktiven Plasmateilchen, Ionen oder Elektronen sowie durch die Absorption von UV-Strahlung gebildet.<sup>137</sup> Analog zu den bei der strahlungs-induzierten Pfropfpolymerisation generierten Radikale, reagieren die Radikale die bei der plasma-induzierten Pfropfpolymerisation entstehen, mit passenden Monomeren unter Vakuumbedingungen oder mit

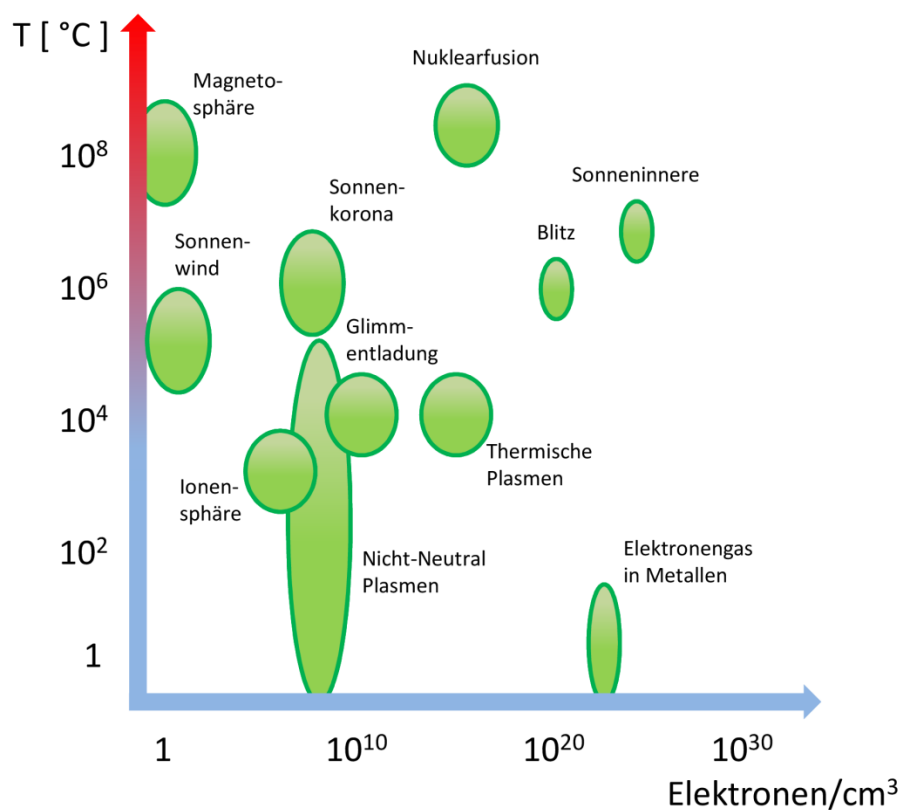
dem Sauerstoff der Atmosphäre und lagern auf diese Weise sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an die Oberfläche an.<sup>147-151</sup> In diesem Zusammenhang ist es ersichtlich, dass plasmaaktivierte Kunststoffoberflächen einen vielversprechenden Ausgangspunkt darstellen, um oberflächeninitialisierte Pfropfpolymerisationen durchzuführen. Zhang *et al.* haben sich die Plasmatechnik zu Nutze gemacht, um Hohlfasermembranen aus PE, die unter anderem zur Wasserreinigung eingesetzt werden, mit einer Polymerschicht aus Methacryloxyethylbenzyltrimethylammoniumchlorid (PDMAE-BC) zu versehen. Neben der antibakteriellen Aktivität gegen *E. coli* konnte durch die Oberflächenmodifikation gleichzeitig der Wasserfluss durch die Membran gesteigert werden. Durch den kovalenten Charakter der QAS zum PE konnte die Membran darüber hinaus große Wassermengen tolerieren und dabei gleichzeitig die antibakteriellen Eigenschaften beibehalten. Aktiviert wurden die PE-Hohlfasermembranen per Argonplasma, gefolgt von einer Lagerung in Atmosphäre, wodurch sich Peroxide auf der Oberfläche bilden konnten, die im letzten Reaktionsschritt mit dem gelösten Monomer bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C reagiert haben.<sup>152</sup> Bílek *et al.* nutzten ein Plasma welches Luft als Prozessgas verwendet, um PE mit geringer Dichte (engl.: *low-density polyethylene*, LDPE) zunächst zu aktivieren und anschließend eine oberflächeninitialisierte Polymerisation mit Acrylsäure durchzuführen. Auf diese Weise erhielten sie mit Carboxygruppen endfunktionalisierte Polymerbürsten die mit Peptidkupplungsreagenzien wie 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) Aktivester ausbilden, die anschließend mit Triclosan oder Chlorhexidin umgesetzt werden können. Diese LDPE-Folien konnten die Adhäsion, und damit den Initialschritt des Biofouling, von *S. aureus* und *E. coli* effektiv inhibieren.<sup>153</sup> Höcker *et al.* verwendeten ein Argonplasma, um die Oberfläche von Polyurethan (PU) zu aktivieren, gefolgt von einer Lagerung in atmosphärischer Luft. Anschließende Polymerisation mit Polyethylenglycolmethacrylat (PEGMA) bei 60 °C verursachte neben erhöhter Hydrophilie auch die Antifoulingeneigenschaft der Oberfläche. Mit einer PEG-Dichte von 420  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  konnte die relative Fibrinogenadsorption im Vergleich zur unbehandelten Referenz um 80% reduziert werden.<sup>154</sup> Oehr *et al.* haben ebenfalls PE-Folien mit unterschiedlichen QAS modifiziert. Sie nutzten Heliumplasma zur Erzeugung reaktiver Radikale, die anschließend mit den Monomeren DADMAC oder Vinylbenzyltriethylammoniumchlorid (VBAC) antibakterielle Polymerbürsten gebildet haben. Die keimtötende Wirkung konnte gegen *E. coli* sowie *M. luteus* nachgewiesen werden. Die vorgestellten Modifikationsmethoden zeigen die Vielfalt der plasma-induzierten Pfropfpolymerisation auf. Des Weiteren wird deutlich, dass dies mittlerweile etablierte Verfahren sind um Kunststoffoberflächen nachträglich mit passiven oder aktiven Antifoulingeneigenschaften zu versehen. Ein ebenfalls vielversprechender Ansatz ist es, eine Kunststoffoberfläche, entweder un- oder voraktiviert, mit einer

Monomerlösung zu benetzen und anschließend mit Hilfe der Plasmaenergie die Pflropfpolymerisation durchzuführen. Die Voraktivierung mit einem Plasma oder UV-Licht hat den Vorteil, eine sehr hydrophobe Kunststoffoberfläche durch die Einlagerung polarer sauerstoff- und stickstoffhaltiger Gruppen hydrophiler zu machen, wodurch eine bessere Benetzung mit der z.B. wässrigen Monomerlösung resultiert. So haben Wu *et al.* PTFE-Membranen mit einer alkoholischen PEGMA-Monomerlösung (10 Gew.-%) benetzt, die Membran für 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mittels Argonplasma die Pflropfpolymerisation durchgeführt. Bei einer maximalen PEG-Dichte von  $143 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  konnte nicht nur die Fibrinogenadsorption signifikant gesenkt werden, auch die Adsorption von *S. aureus* sowie *E. coli* in einem 24 Stunden Adsorptionsassay zeigte im Vergleich zur unbehandelten Referenz geringeres Biofouling.<sup>155</sup> Das Monomer kann bei dieser Art von Plasmapolymersation nicht nur in gelöster, sondern auch in gasförmiger Form zum Einsatz kommen. Riccardi *et al.* waren dazu im Stande Polyurethan (PU)-Katheter mit QAS zu modifizieren. In einem ersten Schritt wurde der zylindrische Katheter mit einem Argonplasma aktiviert und anschließend gasförmige Acrylsäure in die Plasmakammer eingelassen. Dann wurde die Pflropfpolymerisation mit der Gasmischung aus Argon und Acrylsäure durchgeführt. Auf diese mit Carboxygruppen modifizierte PU-Oberfläche wurden in einem darauffolgenden Reaktionsschritt QAS immobilisiert, die in Abhängigkeit von den Plasma- und Polymerisationsbedingungen vollständige Reduktionen für das gram-negative Bakterium *E. coli* zeigten.<sup>156</sup> Nicht nur Kunststoffe für Folien oder Membranen können plasmapolymersiert werden, sondern auch Gewebematerialien. Hauser *et al.* haben Vliesstoff auf PP-Basis mit einem Heliumplasma aktiviert, ihn anschließend mit DADMAC versetzt, getrocknet und schließlich die plasma-induzierte Pflropfpolymerisation durchgeführt. Der modifizierte Vliesstoff zeigte eine sehr gute 6-log Reduktion gegen *S. aureus* und eine 5-log Reduktion gegen *K. pneumoniae*.<sup>157</sup> In analoger Weise wurde auch ein Mischgewebe aus Nylon und Baumwolle mit DADMAC modifiziert, welches eine 3-log Reduktion gegen *S. aureus* und *K. pneumoniae* zeigte.<sup>158</sup>

## 1.4 Plasmasysteme

Ein entscheidender Grund für die große Methodenvielfalt bei den plasma-induzierten Pflropfpolymerisationen ist die Vielzahl an unterschiedlichen Plasmasystemen, die verwendet werden können. Hierbei gibt häufig die gewünschte Anwendung die Rahmenbedingungen für das Plasmasystem vor. Plasmasysteme können in Niederdruck- und Atmosphärenplasma mit jeweils unterschiedlichen Ionisationsgraden unterteilt werden. Der Ionisationsgrad beschreibt den Anteil der ionisierten Teilchen im Verhältnis zu der Gesamtzahl aller Teilchen im Plasma. In natürlich vorkommenden Plasmen wie z.B. in der Sonne nähert sich der Ionisationsgrad dem Wert 1 an,

welcher jedoch in künstlich erzeugten Plasmen, die in der Industrie verwendet werden deutlich geringer ist.<sup>137</sup> Wichtige Parameter eines Plasmas sind neben dem Ionisationsgrad auch die Translationsenergien der Teilchen, die durch Kollision und Energietransfer der Elektronen, Ionen und neutralen Teilchen untereinander resultieren. Diese Translationsenergie wird häufig in der spezifischen Temperatur der Plasmateilchen in Elektronenvolt (eV) angegeben und ist in heißen Plasmen wie z.B. der thermonuklearen Fusion für alle Teilchen identisch, was einem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. In Abbildung 1-10 ist die spezifische Elektronentemperatur gegen die Elektronendichte für natürlich vorkommende und künstlich erzeugte Plasmen aufgetragen.<sup>137</sup>

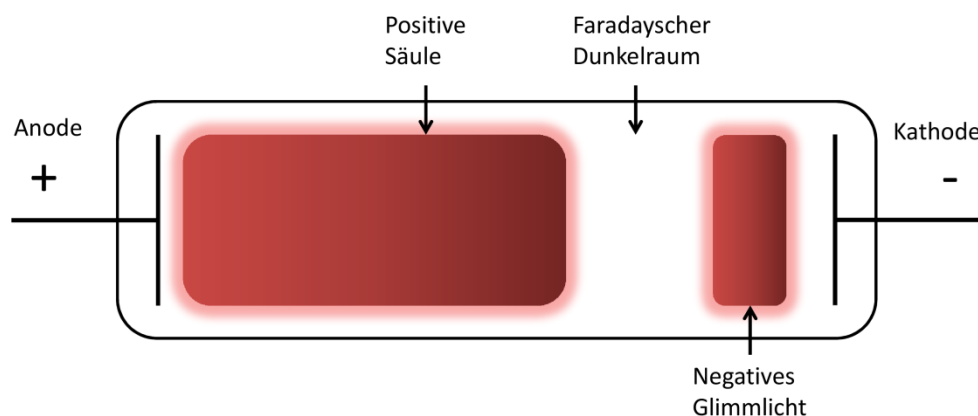


**Abbildung 1-10:** Graphische Auftragung der Elektronentemperatur und -dichte für verschiedene Plasmen.

In kalten Niederdruck- oder Atmosphärenplasmen herrscht ein Nichtgleichgewicht zwischen den leichten Elektronen und den schweren Neutralteilchen. Die Elektronentemperatur liegt häufig in einem Bereich von 1 - 10 eV und die der Ionen und Neutralteilchen ungefähr um die 0.025 eV. Daraus resultieren auch Ionisationsgrade von nur einigen Prozentpunkten bei den Niederdruck- oder Atmosphärenplasmen.<sup>137</sup> Eine Konsequenz der relativ geringen Dichte und Wärmekapazität der Elektronen ist die, dass die Plasmaumgebung trotz der hohen Elektronentemperatur relativ niedrig ist. Das macht die kalten Nichtgleichgewichtplasmen, mit den Elektronen als dominierende Spezies,



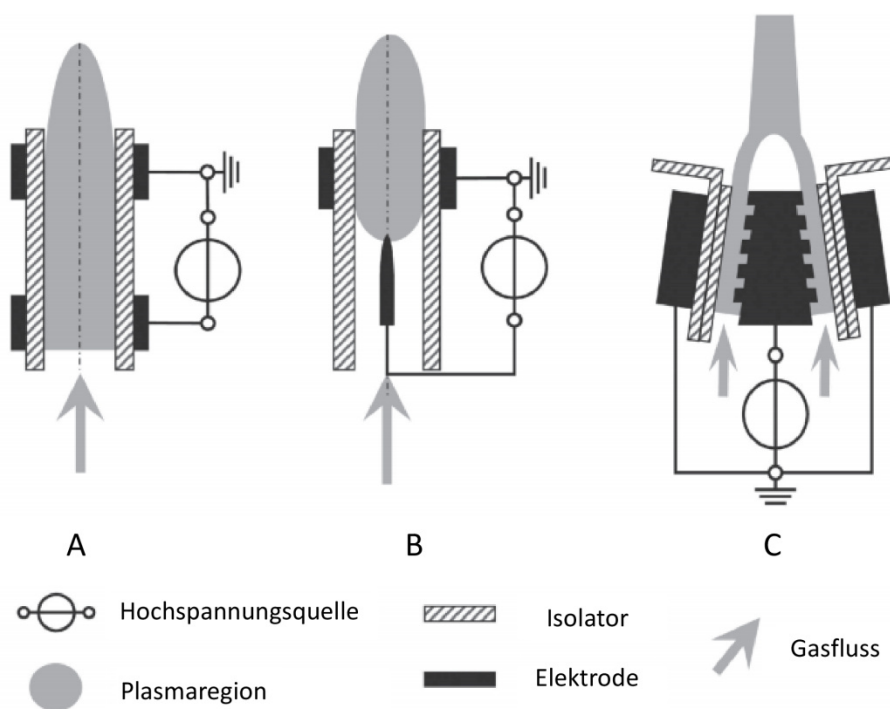
attraktiv für Kunststoffmodifikationen.<sup>159-161</sup> Als Energiezufuhr und Initialisierung des Plasmas können unterschiedliche Quellen herangezogen werden. Mögliche Wege führen über thermische Energie z.B. in Flammen, adiabatische Kompression von Gasen oder energiereiche Strahlen zur Plasmaerzeugung. Bei dem jedoch am meisten genutzten Ansatz erfolgt die Anregung zum Plasma über das Anlegen eines elektrischen Feldes an ein neutrales Gas.<sup>162</sup> In Abbildung 1-11 ist der schematische Aufbau eines Niederdruckplasmas gezeigt, das nach dem Prinzip der Glimmentladung (engl.: *low-pressure glow discharge*) in einem Druckbereich von  $10^{-3}$  - 1 mbar funktioniert.<sup>137</sup>



**Abbildung 1-11:** Einfachste Form eines Niederdruckplasmas. Die angelegte Spannung zwischen zwei Elektroden im Vakuum bzw. Neutralgas führt zur Glimmentladung.

Bei dem Niederdruckplasma handelt es sich in seiner einfachsten Form um zwei leitende Elektroden innerhalb einer Vakuumkammer, die mit Neutralgas gefüllt wird. Durch Anlegen einer Wechselspannung im Bereich von  $10^2$  -  $10^3$  V mit einer Frequenz von 13.56 MHz erfolgt die Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Feld. Die Elektronen gewinnen und verlieren Energie durch Kollision mit den Gasmolekülen. Nachdem das Elektron genug Energie aufgenommen hat, kann es zur Stoßionisation kommen, wodurch neue Elektronen durch elastische Stöße entstehen (Sekundärelektronenemission). Dieser Prozess multipliziert sich vielfach, bis es zur Ionisation des Gases und Glimmentladung kommt, wodurch das charakteristische Leuchten beobachtet werden kann.<sup>137</sup> Kunststoffmaterialien können zwischen den Elektroden positioniert werden, um plasmabehandelt zu werden. Das gewünschte Prozessgas ( $O_2$ , Argon, Helium, Stickstoff) kann über entsprechende Gasventile in die Kammer eingeleitet werden. Die für Plasmamodifikationen relevante Elektronendichte ist neben elektrischen Parametern wie der Spannung oder Frequenz unter anderem abhängig vom Druck und variiert im Bereich von  $10^9$  -  $10^{12}$  Elektronen/cm<sup>3</sup>.<sup>163</sup> Vakuumbasierte Plasmasysteme sind gut erforscht und bereits im optischen und biomedizinischen Sektor in Anwendung, jedoch gewährleisten derartige Konfigurationen lediglich batchweise

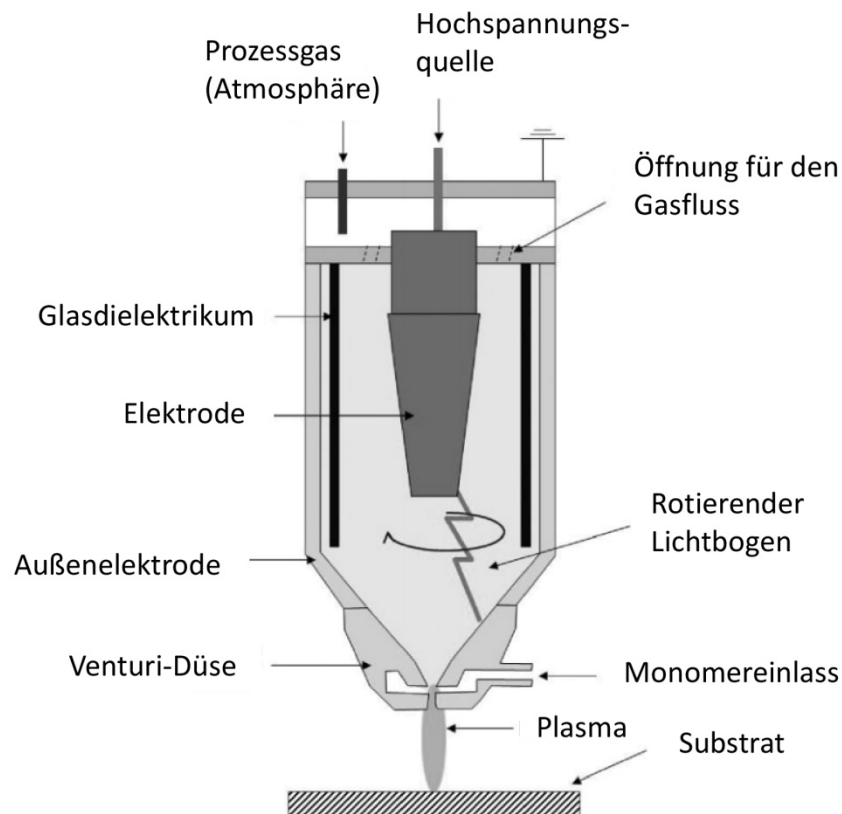
Verfahren zur Kunststoffoberflächenmodifikation.<sup>164</sup> Die Ummantelung der Elektroden mit einem Dielektrikum wie z.B. Glas, Quarz oder Keramik und das Anlegen einer ausreichend hohen Spannung hingegen erlaubt es, durch eine dielektrische Barriereentladung (engl.: *dielectric barrier discharge*, DBD), ein Plasma unter Atmosphärendruck herzustellen. Damit ein Dielektrikum (gasförmig, flüssig oder fest) elektrischen Strom leiten kann, muss die Durchschlagsspannung, die spezifisch für den Stoff ist (Durchschlagfestigkeit), überwunden werden. Bei Gasen unter Normaldruck ist diese im Vergleich zum verminderten Druck in Niederdruckplasmen wesentlich größer. Muss eine Durchschlagsspannung von 200 V in Argon bei einem Druck von 1 mbar und 5 mm Elektrodenabstand aufgebracht werden, so steigt die Spannung auf 2500 V bei gleicher Elektrodenanordnung unter Atmosphärendruck.<sup>165,166</sup> Bei der Anwendung hoher Feldstärken kann die Entladung in Form von vielen Mikroentladungen (Filamente) oder in einer Art diffusen homogenen Plasmas (engl.: *atmospheric pressure glow discharge*, APGD) stattfinden.<sup>167,168</sup> Eine Möglichkeit das DBD-Prinzip mit Atmosphärendruck technisch zu nutzen sind sogenannte Plasmajets. In Abbildung 1-12 ist der schematische Aufbau unterschiedlicher Plasmajets zu sehen.



**Abbildung 1-12:** DBD-Plasmajet Konfigurationen. A: Plasmaerzeugung innerhalb einer dielektrischen Röhre mit ringförmigen Elektroden außerhalb der Röhre. B: Plasmaerzeugung durch eine innenliegende konzentrische Elektrode und eine außenliegende Ringelektrode. C: Zweischlitz-DBD-Plasmajet.<sup>168-170</sup>

Die Plasmajets werden mit Edelgasen sowie Luft betrieben und die Frequenz der elektrischen Anregung liegt im kHz- oder MHz-Bereich.<sup>168</sup> Mit Hilfe der Plasmajets können in einem nachhaltigen kontinuierlichen Prozess temperatur- und vakuumempfindliche Materialien kostengünstig

plasmaaktiviert werden.<sup>136,170,171</sup> Des Weiteren können neben plasma-induzierten Pfropfpolymerisationen auch plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidungen (engl.: *plasma-enhanced chemical vapour deposition, PECVD*) mit Kunststoffen durchgeführt werden. So kann beispielsweise in einem Plasmajet von *Plasmatreat* ein gasförmiges oder flüssiges Monomer in die Plasmadüse eingeleitet werden, welches durch die ionisierende Wirkung des Plasmas angeregt wird (Abbildung 1-13).<sup>172</sup>



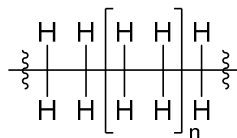
**Abbildung 1-13:** Plasmadüse von *Plasmatreat* für die PECVD. Die Düse besteht aus einer Außenelektrode (Metallgehäuse) und einer innenliegenden Elektrode, die durch ein Glasdielektrikum von der Außenelektrode isoliert ist. Nach der dielektrischen Barrierenentladung kommt es zur Rotation der innenliegenden Elektrode, wobei gleichzeitig komprimierte Luft das entstandene Plasma auf das Substrat drückt und somit aktiviert. Zugabe geeigneter Monomere durch eine Venturi-Düse ist ebenfalls möglich.<sup>172</sup>

Die innenliegende Elektrode rotiert dabei, um eine ungleichmäßige Abtragung des außenliegenden Elektrodenmaterials zu verhindern. Simultan bewegt die komprimierte Luft mit einem Druck von 5.9 bar das im Inneren der Düse entstehende Plasma auf das Substrat zu, auf dem es zur Plasmaaktivierung kommt.<sup>173</sup>

## 1.5 Anwendungsmöglichkeiten von Polyethylen und Polyurethan

### *Polyethylen*

Das thermoplastische Polymer PE kann aus Ethen *via* radikalischer Polymerisation mit Hilfe von Sauerstoff oder Peroxiden als Initiatoren unter hohen Drücken und Temperaturen hergestellt werden. Die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ erlaubt es jedoch, die Polymerisation bei Normaldrücken und mäßigen Temperaturen durchzuführen.<sup>174,175</sup> Die chemische Summenformel von PE ist  $(C_2H_4)_n$  und dessen Molekülstruktur ist in Abbildung 1-14 dargestellt. PE wird nach der Dichte und dem Verzweigungsgrad klassifiziert, sodass durch Kontrolle der Reaktionsbedingungen PE mit geringer Dichte (engl.: *low-density polyethylene*, LDPE), hoher Dichte (engl.: *high-density polyethylene*, HDPE) oder ultrahoher Dichte (engl.: *ultra-high molecular weight polyethylene*, UHMWPE) synthetisiert werden kann.<sup>176-178</sup>



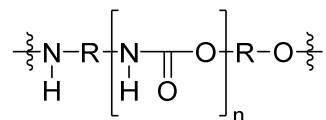
**Abbildung 1-14:** Molekülstruktur von PE.

Der Vernetzungsgrad, der Polymerisationsgrad, die Molmasseverteilung und die mittlere molare Masse bestimmen unmittelbar die Kunststoffeigenschaften des PEs und diese wiederum bestimmen die Anwendungen, in denen das PE zum Einsatz kommt. LDPE weist aufgrund der geringen Kristallinität und der vermehrten Häufigkeit amorpher Bereiche der Polymerstruktur flexible Eigenschaften auf weshalb es sehr häufig als Verpackungsmaterial für Lebensmittel aber auch andere Konsumgüter eingesetzt wird. Die Lichtdurchlässigkeit bei dünnen Filmen ist besonders im Nahrungsmittelsektor von Vorteil, da als Konsument die Qualität und der Zustand der Ware erkennbar sind. Darüber hinaus werden sehr dünne LDPE-Filme zur Beschichtung von Pappe in der Verpackungs- und Lebensmittelindustrie verwendet, um eine Barriere gegenüber Wasserdampf, Sauerstoff und anderen äußeren Einflüssen zu schaffen. Das HDPE hingegen besitzt aufgrund der hohen Kristallinität eine hohe Härte und Haltbarkeit. Diese Eigenschaften sind besonders in Form von Behältern für Nahrungsmittel, diversen anderen Konsumgütern, wie Nägel etc. sowie Pharmazeutika interessant. Poröses HDPE wird unter anderem im Bereich der plastischen Chirurgie als Knochenersatzmaterial verwendet.<sup>179,180</sup> Im medizinischen Sektor werden cardiovaskuläre Katheter

häufig aus HDPE gefertigt, dabei kommen im speziellen Ballonkatheter zum Einsatz, um verstopfte Blutgefäße zu weiten.<sup>181</sup> Durch die exzellenten mechanischen Eigenschaften wird UHMWPE in der Implantologie im Bereich der Hüftprothesen eingesetzt.<sup>182</sup>

### *Polyurethan*

PU gehört heutzutage zu den häufigsten und am vielseitigsten eingesetzten Polymeren.<sup>183</sup> Diese Materialien vereinen die Haltbarkeit und Härte von Metallen mit der Elastizität von Gummi, wodurch Anwendungen in Industriefeldern wie der Biomedizin, bei Textilien, im Automobilbereich sowie in der Baubranche in Frage kommen.<sup>184</sup> Die wichtigste Wiederholungseinheit im PU ist die Urethangruppe, die durch die Reaktion eines Alkohols mit einer Isocyanatfunktionalität entsteht (Abbildung 1-15).



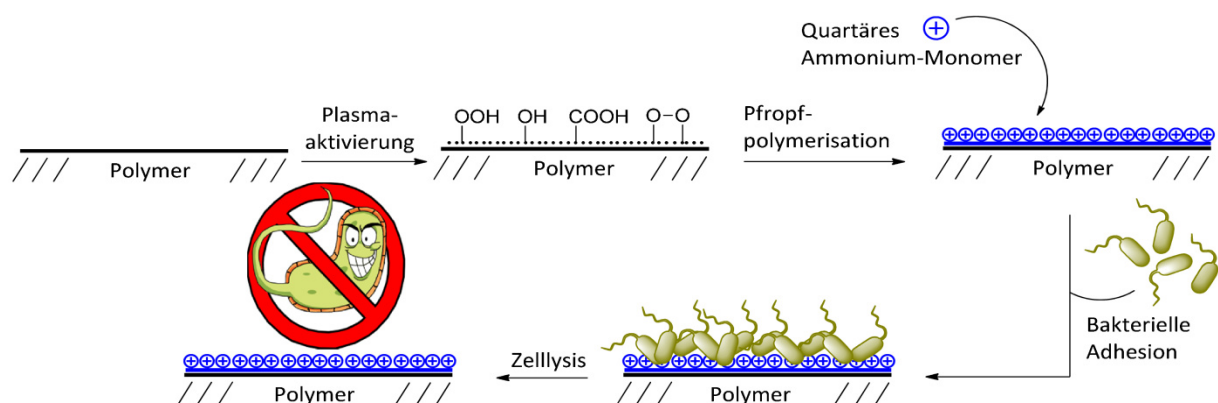
R= Alkyl, Aryl

**Abbildung 1-15:** Molekülstruktur von PU. Häufig werden Alkohole und Isocyanate mit mindestens zwei funktionellen Einheiten zur Polymerisation eingesetzt.

Durch die enorme Vielfalt an auswählbaren Alkohol- und Isocyanatderivaten empfiehlt sich die Einteilung der Polyurethane basierend auf den gewünschten Kunststoffeigenschaften wie: rigide, flexibel, thermoplastisch, wasserbasiert, adhäsiv sowie elastisch.<sup>184</sup> Diese Eigenschaften können wiederum durch die Auswahl der entsprechenden Alkohol- und Isocyanatderivate und die Kontrolle des Vernetzungsgrades gesteuert werden. Auch bei den Polyurethanen bestimmen die Kunststoffeigenschaften über die möglichen Anwendungsfelder. Ein großer Bereich in dem Polyurethane genutzt werden, ist unter anderem der medizinische Sektor. Durch die hervorragende Biokompatibilität, Haltbarkeit und Robustheit werden unter anderem Katheter, Wundkompressen, Vorhänge in Operationsräumen sowie Bettlaken auf PU-Basis verwendet.<sup>184,185</sup> Rigides PU ist auch das Material der Wahl in lebensmittelproduzierenden Betrieben als Bodenbelag, für Transportbänder und innerer Verkleidung von Kühlschränken.<sup>186</sup>

## 2 Zielsetzung

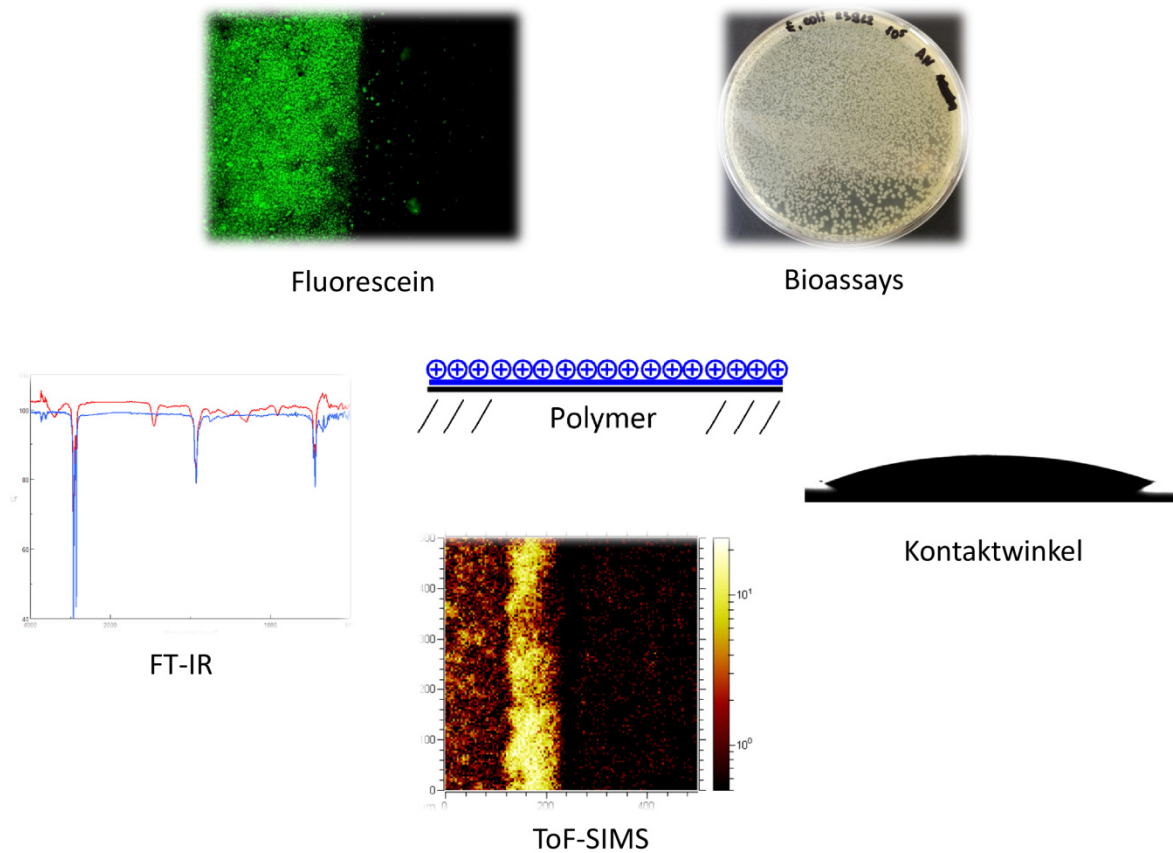
Aufgrund der anhaltenden Problematik der Biofilmbildung auf Kunststoffen im medizinischen sowie lebensmittelindustriellen Sektor lag der Fokus dieser Arbeit auf der Modifikation von Kunststoffmaterialien wie PU und PE mit antibakteriell wirksamen quartären Ammoniumsalzen um die potentielle Adhäsion von pathogenen Bakterienstämmen und damit die Bildung von Biofouling zu unterbinden. In vorigen Forschungsergebnissen der Arbeitsgruppe Maison konnte erfolgreich die Funktionalisierung von medizinisch relevanten Metallen mit Zwitterionen oder Poly(ethylenglycol) auf Basis des Adamanan-Kernfragments als passive Methode zur Bekämpfung der Biofilmbildung präsentiert werden.<sup>96-98</sup> Der logische nächste Schritt sollte aus diesem Grund die Etablierung eines Verfahrens zur Funktionalisierung von Kunststoffen sein. Aufgrund des inerten Charakters der meisten Kunststoffoberflächen sollte ein Plasmaverfahren genutzt werden, um oberflächengebundene reaktive Gruppen zu generieren die es ermöglichen sollten die biozid wirkenden Ammoniumverbindungen zu immobilisieren. In Abbildung 2-1 ist das zu entwickelnde Modifikationsverfahren von Kunststoffen dargestellt.



**Abbildung 2-1:** Generelles Funktionalisierungskonzept der Kunststoffe. Das Verfahren besteht aus der Plasmaaktivierung und der anschließenden Pfropfpolymerisation antibakteriell wirksamer Ammonium-Monomere.

Im Hinblick auf eine mögliche industrielle Nutzung dieses Verfahrens, sollte ein Atmosphärenplasma verwendet werden, da dieses nachträglich in einen bestehenden Produktionsprozess eingebaut werden kann und hier im Vergleich zu einem Niederdruckplasma aufwändige Vakuumkammern und Pumpensysteme entfallen. Als mögliche quartäre Ammonium-Monomere sollten unter anderem das DADMAC, styrolbasierte VBTAC, METAC sowie styrolbasierte Phosphonium-Monomere untersucht werden. Die eigentliche Funktionalisierung der Kunststoffe sollte durch eine thermisch induzierte Pfropfpolymerisation erzielt werden. Nach Evaluierung der optimalen Prozessparameter zur Immobilisierung der Ammoniumverbindungen, sollten im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe geeigneter

analytischer Verfahren die erzeugten Oberflächenmodifikationen charakterisiert werden (Abbildung 2-2).



**Abbildung 2-2:** Möglichkeiten bei der analytischen Charakterisierung von Kunststoffmaterialien deren Oberfläche mit Ammoniumverbindungen modifiziert wurden.

Wichtigstes Ziel des Verfahrens war es antibakterielle Kunststoffe zu erzeugen, weshalb die bioziden Eigenschaften gegen pathogene gram-negative und gram-positive Bakterienstämme evaluiert werden sollten.

## 3 Resultate und Diskussion

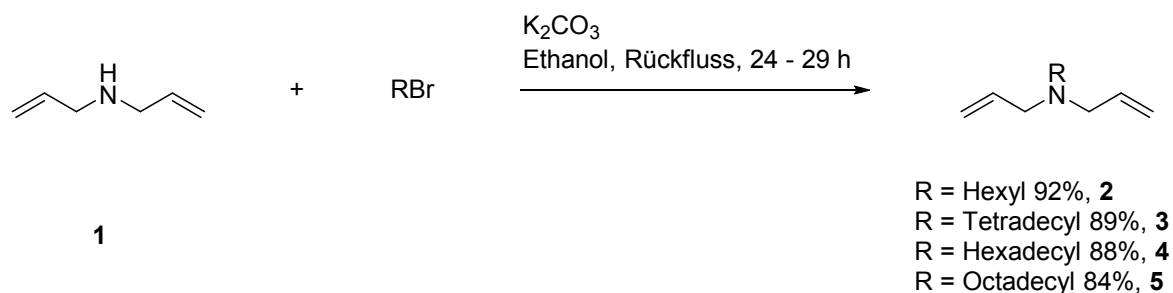
Dieses Kapitel beschreibt die plasma-induzierte Pfropfpolymerisation von QAS auf PU und PE. Die Synthese unterschiedlicher Derivate des Monomers DADMAC sowie VBTAC, die Evaluierung der optimalen Plasma- und Polymerisationsbedingungen, die Charakterisierung und Analytik der modifizierten Kunststoffoberflächen und die Bestimmung der antibakteriellen Aktivität gegenüber pathogenen Bakterienstämmen. Zusätzlich erfolgte die Untersuchung der modifizierten PE-Träger auf eine Verbesserung der Barriereigenschaften gegenüber Mineralölsimulanzien. Im letzten Kapitel wird diskutiert, inwieweit die bei der PE-Modifikation gewonnenen Erkenntnisse auf ein erweitertes Substratspektrum hinsichtlich Monomerklasse transferiert werden können. In diesem Zusammenhang sind die QPS interessant. Aus diesem Grund ist das Kapitel dreigeteilt: Kapitel 3.1 beschreibt die relevanten PU-Experimente. Kapitel 3.2 zeigt die Ergebnisse der PE-Oberflächenmodifikationen sowie der Barrierewirkung zum PE-Material und Kapitel 3.3 beschäftigt sich mit den mit den Modifikationsergebnissen zu alternativen QAS- und QPS-Monomere.

### 3.1 PU-Modifikationen

#### 3.1.1 Monomersynthese der DADMAC-Derivate

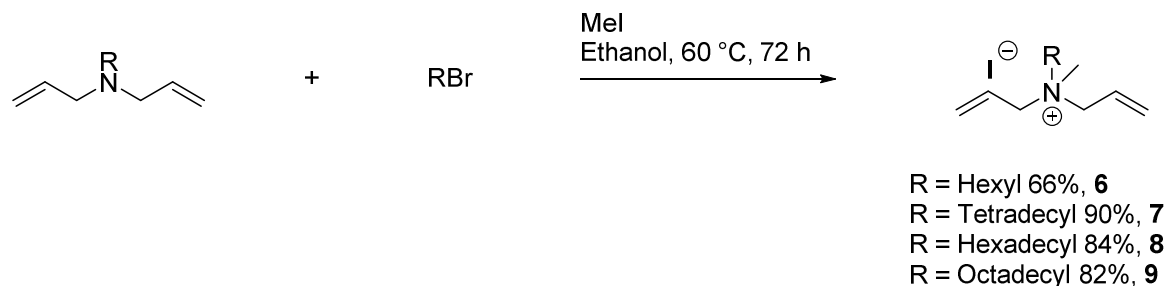
Das quartäre Ammoniumsalz DADMAC ist ein kommerziell erhältliches Monomer und wurde bereits in der Vergangenheit von der Gruppe Hauser *et al.* mittels plasma-induzierter Pfropfpolymerisation zur Erzeugung antibakterieller Eigenschaften auf Gewebematerial immobilisiert. Die antibakterielle Aktivität des Dimethyl-Derivates gegen *S. aureus*, *K. pneumoniae*, *E. coli* und *M. luteus* ist bekannt.<sup>157,158,187-189</sup> In diesem Zusammenhang sollte in der vorliegenden Arbeit die Modifikation von PU mit DADMAC-Derivaten mit variierender Kettenlänge untersucht werden, da nach der Hypothese des polymeren Spacereffekts die antibakterielle Aktivität von der Länge der aliphatischen Seitenkette an der Ammoniumgruppe der QAS abhängt.<sup>85,86,190-192</sup> Aus diesem Grund wurden zunächst unterschiedliche DADMAC-Derivate ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Diallylamin **1** synthetisiert. In einem ersten Reaktionsschritt wurde **1** mit Bromalkanen unterschiedlicher Kettenlänge in einer S<sub>N</sub>2-Reaktion zu den entsprechenden tertiären Aminen **2**, **3**, **4** und **5** umgesetzt. Auf diese Weise konnten das Hexyl-Derivat **2**, Tetradecyl-Derivat **3**, Hexadecyl-Derivat **4** und Octadecyl-Derivat **5** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 3-1).





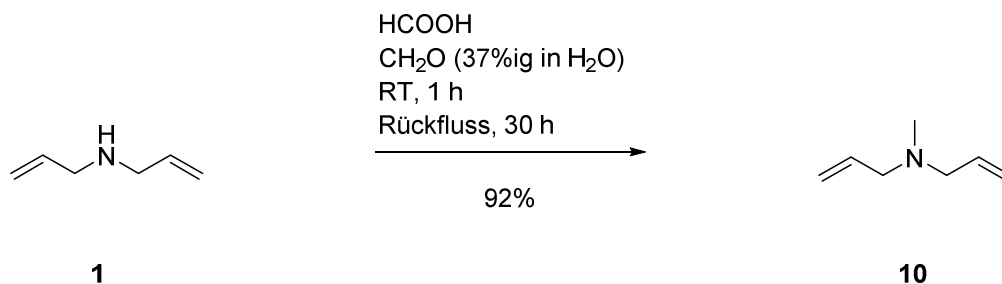
**Schema 3-1:** Darstellung der tertiären Amine **2**, **3**, **4** und **5** ausgehend von Diallylamin **1** und den entsprechenden Bromalkanen.

Anschließend wurden die tertiären Amine in einer darauffolgenden Reaktion mit Iodmethan *via* Menshutkin-Reaktion im Multigramm-Maßstab mit mäßigen bis sehr guten Ausbeuten quarternisiert (Schema 3-2).<sup>193</sup>



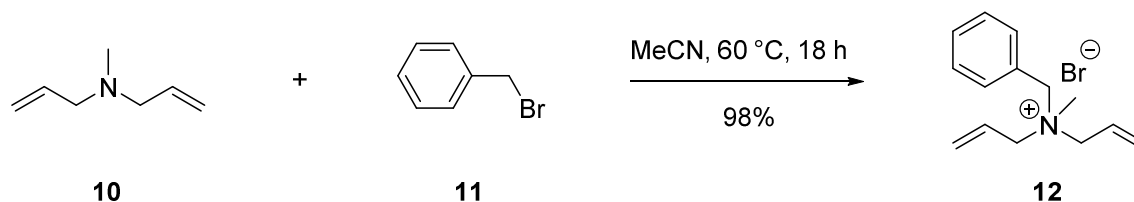
**Schema 3-2:** Darstellung der Ammoniumsalze **6**, **7**, **8** und **9** ausgehend von den entsprechenden tertiären Aminen und Iodmethan.<sup>193</sup>

In diesem Fall war es wichtig eine gute Zugänglichkeit zu großen Mengen der Produkte zu etablieren, um die Plasma- und Polymerisationsbedingungen evaluieren zu können. Insbesondere im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung war es essentiell im großen Maßstab Produkte der  $\text{S}_{\text{N}}2$ - und Menshutkin-Reaktion über Destillation bzw. Filtrationsmethoden reinigen zu können. Des Weiteren wurde **10** synthetisiert, um ausgehend von diesem Baustein über die etablierte Menshutkin-Reaktion QAS mit unterschiedlichen Substituenten zu erhalten. Die reduktive Aminierung von **1** mit Ameisensäure und Formaldehyd in einer modifizierten Eschweiler-Clarke-Reaktion lieferte **10** in sehr guten Ausbeuten (Schema 3-3).<sup>194</sup>



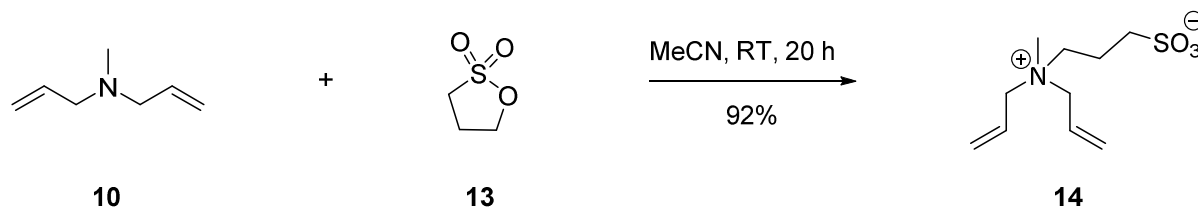
**Schema 3-3:** Darstellung von **10** über die reduktive Aminierung von **1** mit Ameisensäure in wässriger Formaldehyd-Lösung.<sup>194</sup>

Die Überführung von **10** in das entsprechende Hydrochlorid und anschließende Versetzung mit wässriger Natronlauge resultierte in einer Phasentrennung, wodurch eine säulenchromatographische Reinigung oder Destillation entfiel. Das Amin **10** konnte daraufhin mit diversen Halogenalkanen quarternisiert werden. So lieferte die Umsetzung von **10** mit Benzylbromid **11** das QAS **12** in nahezu quantitativen Ausbeuten im Multigramm-Maßstab (Schema 3-4).<sup>195</sup>



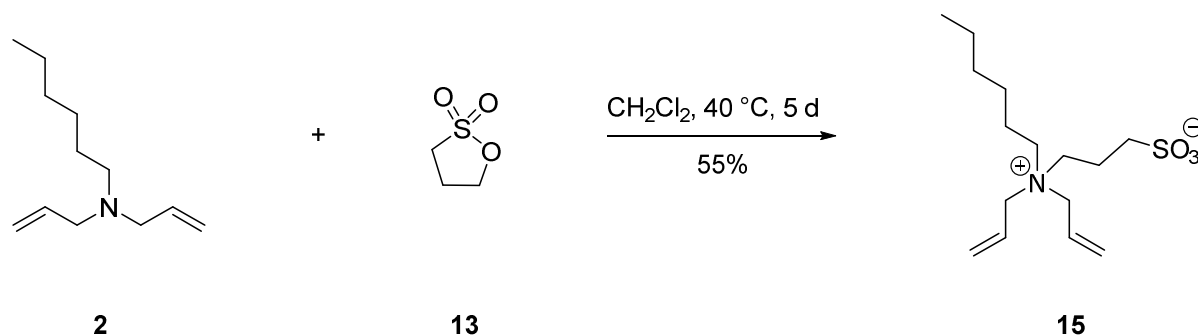
**Schema 3-4:** Darstellung von **12** über die Umsetzung von **10** mit Benzylbromid **11**.<sup>195</sup>

Neben der Synthese möglicher kontaktaktiver Biozide auf der Basis des Monomers DADMAC war die Umsetzung von Amin **10** mit Propansulton **13** ein guter Syntheseweg um zwitterionische Monomere zu generieren. Durch dieses Verfahren können Monomerlösungen synthetisiert werden die zu bestimmten Anteilen aus bioziden QAS wie z.B. **12**, **6 - 9** und zwitterionischem Derivat **14** oder **15** bestehen. Dies würde es erlauben, durch Variation der Monomeranteile, Hybridbeschichtungen für die Kunststoffoberflächen zu erzeugen. Mit Hilfe der zwitterionischen Komponente sollte eine biopassive Eigenschaft und durch die QAS die keimtötende Wirkung erzeugt werden. Das tertiäre Amin **10** lieferte nach Umsetzung mit **13** in Acetonitril das Zwitterion **14** in sehr guten Ausbeuten (Schema 3-5).<sup>196</sup>



**Schema 3-5:** Darstellung des Zwitterions **14** durch die Umsetzung von **10** mit Propansulton **13**.<sup>196</sup>

Die Reaktion mit **13** und **2** unter veränderten Reaktionsbedingungen liefert das gewünschte Zwitterion **15** in mäßigen Ausbeuten von 55%. Der Grund hierfür könnte die verringerte Nucleophilie des Amines sowie der zusätzliche sterische Anspruch des Hexylsubstituenten sein. Aufgrund des schlechten Lösungsverhaltens in Acetonitril, wurde die Reaktion in Dichlormethan bei erhöhter Temperatur und Reaktionsdauer durchgeführt (Schema 3-6).



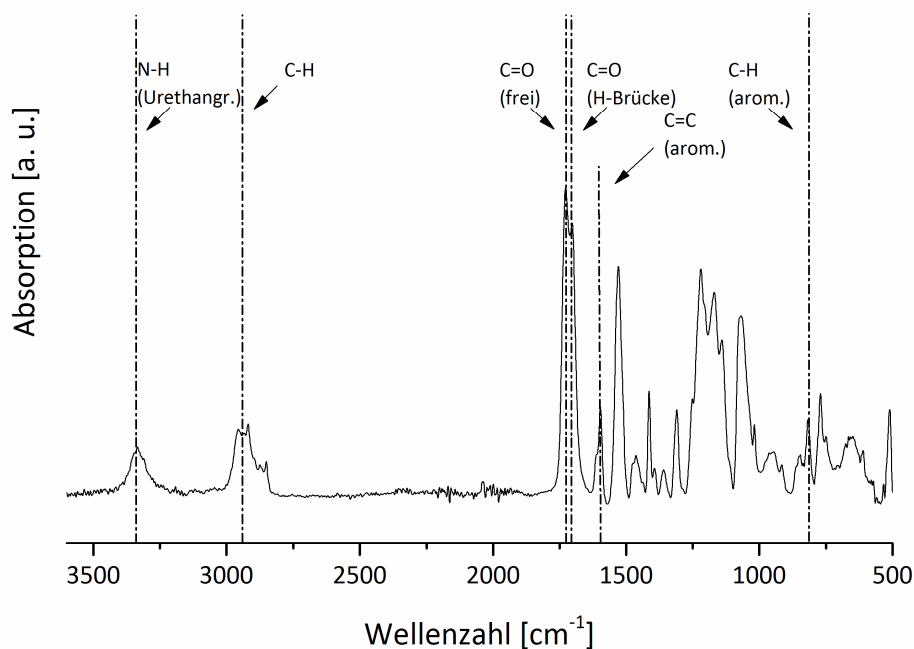
**Schema 3-6:** Darstellung des Zwitterions **15** durch Umsetzung von **10** mit Propansulton **13**.

Das Ziel dieser anfänglichen Studien war es eine Bibliothek an DADMAC-Derivaten zu synthetisieren. Dabei wurden hauptsächlich zwei Arbeitsvorschriften verwendet. Ausgehend von **1** wurden tertiäre Amine mit unterschiedlichen Kettenlängen synthetisiert und anschließend mit Iodmethan ins Ammoniumsalz überführt. Auf diese Weise können Mengen im Multigramm-Maßstab der QAS-Monomere erhalten werden, wodurch auch eine technische Anwendung realisiert werden könnte. Die alternative Syntheseroute, die ebenfalls sehr gute Ausbeuten lieferte, war die Methode über das **10** und anschließender Umsetzung mit diversen Elektrophilen wie **11** und **13** um die gewünschten Monomere zu erhalten. Die Gegenionen in den synthetisierten QAS sind zwar Bromid und Iodid, jedoch ist der Effekt des Gegenions auf die antibakterielle Aktivität der QAS gering,<sup>197-200</sup> weshalb in der initialen Phase der Synthese die Evaluierung der synthetischen Zugänglichkeit der DADMAC-Derivate Priorität hatte. Im darauffolgenden Kapitel 3.1.2 wurden anschließend die optimalen Plasma- und Polymerisationsbedingungen mit der kommerziell erhältlichen DADMAC-

Monomerlösung evaluiert, etabliert und sollten im nächsten Schritt auf die in diesem Kapitel dargestellten DADMAC-Derivate übertragen werden.

### 3.1.2 Plasmaaktivierung von PU *via* Niederdruckplasma

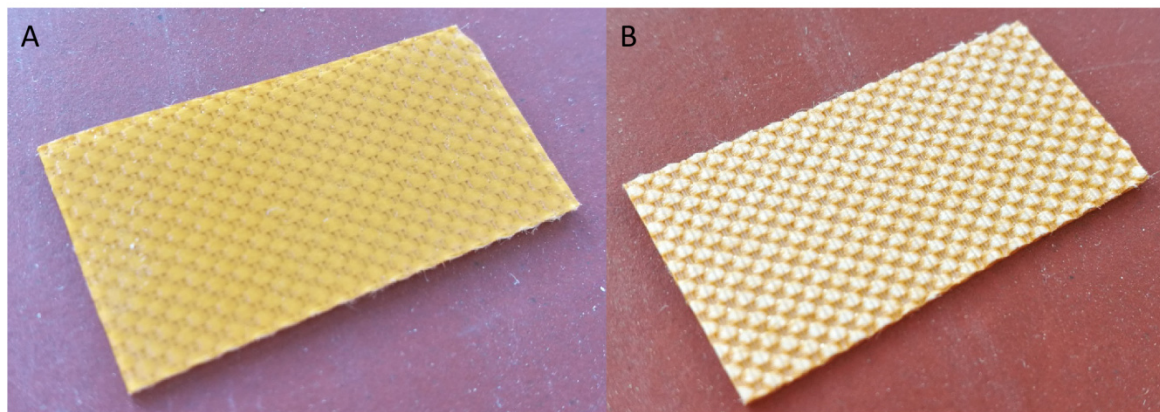
Im Rahmen der Plasmauntersuchungen wurde auf das bereitgestellte thermoplastische PU von der Firma *Märtens Transportbänder GmbH* (Abkürzung: PU-M) sowie ein Niederdruckplasma von *Diener Electronic GmbH* und das Atmosphärenplasma von *Plasmatrete GmbH* zurückgegriffen. Das PU-M ist besonders aufgrund der Abriebfestigkeit sowie der Chemikalienbeständigkeit für den Einsatz als Transportband prädestiniert.<sup>201</sup> Es lagen jedoch keinerlei Informationen über die Zusammensetzung des PUs von *Märtens* vor. Das IR-Spektrum wies lediglich auf eine aromatische Komponente hin (Abbildung 3-1).



**Abbildung 3-1:** IR-Spektrum und charakteristische Banden des thermoplastischen PUs von *Märtens*.

In Abbildung 3-1 sind die charakteristischen Banden für Polyurethane markiert. Bei den Banden mit der Wellenzahl 3334, 1726 und 1702  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich um die N-H-Valenzschwingung der Stickstoff-Wasserstoffbindung der Urethangruppe sowie die C=O-Carbonylschwingung jeweils in freier- und Wasserstoffbrücken-Form. Interessant in diesem Zusammenhang sind die markierten Banden im Bereich 1596  $\text{cm}^{-1}$  und 817  $\text{cm}^{-1}$  die für die aromatische C=C-Valenzschwingung sowie C-H-Deformationsschwingung in 1,4-disubstituierten Aromatensystemen typisch sind.<sup>202</sup> Des Weiteren könnte der Bereich von 1300 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  auf die charakteristischen C-O-Valenzschwingungen von Polyesterkomponenten im PU-M hinweisen.<sup>202</sup>

Zunächst sollte jedoch die Aktivierbarkeit von PU-M mittels Niederdruckplasma untersucht werden und auf diese Weise wertvolle Erkenntnisse für den weiteren Verlauf der Plasmauntersuchungen gewonnen werden. Abschließende Plasmauntersuchungen wurden anschließend mit dem Atmosphärenplasma von *Plasmatreat* durchgeführt. Die Vorteile dieses Plasmas sind, dass es in bestehende kontinuierliche Prozesse eingebaut werden kann, nachhaltig mit Luft als Prozessgas arbeitet und der experimentelle Aufbau gering ist, um ein stabiles Plasma zu erzeugen. Das Transportband welches von *Märtens* in der Lebensmittelindustrie für Nahrungsmittelhersteller verwendet wird besteht aus zwei Komponenten: Zum einen aus dem Polyestergewebe, welches dem Transportband die Festigkeit verleiht und die Unterseite darstellt. Zum anderen wird auf diesem Polyestergewebe ein thermoplastisches PU aufgetragen, dies ist die dem Nahrungsmittel zugewandte Seite (Abbildung 3-2).



**Abbildung 3-2:** *Märtens* PU-Transportband. A: PU-Oberfläche. B: Polyestergewebe auf der Unterseite.

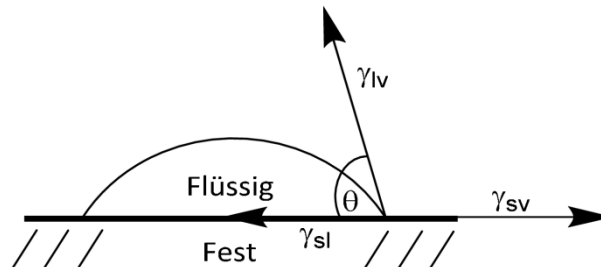
Wie in dem einleitenden ersten Kapitel 1.3.3 erläutert, führt die Plasmabehandlung von Kunststoffen zur Oxidation des Materials. Das Plasma aus angeregten Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen, Ozon sowie reaktiven Radikalen reagiert mit den C-H-Bindungen wodurch unter anderem sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der Kunststoffoberfläche erzeugt werden. In diesem Fall sind die Peroxidspezies besonders interessant, da diese im Prinzip gut lagerbare oberflächengebundene Polymerisationsinitiatoren darstellen. Die thermische Erwärmung solcher Oberflächenperoxide führt zur homolytischen Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung, wobei Radikale entstehen, die zur Pfropfpolymerisation genutzt werden können. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die Oberflächenanalytik von Bulk-Material und damit die Optimierung der Plasmaparameter mit dem Ziel der Erzeugung einer möglichst hohen Dichte an Oberflächenperoxiden mit analytischen Schwierigkeiten verbunden ist. Eine sehr häufig genutzte Technik in der Oberflächenanalytik ist die Röntgenphotonenelektronenspektroskopie (engl.: *x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Diese

Methode dient der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Materialoberfläche und beruht auf dem Photoeffekt, bei dem Photoelektronen aufgrund elektromagnetischer Strahlung aus dem Material abgegeben werden. Die Charakterisierung der Elektronen aus dem Material basiert auf den Bindungsenergien, die jeweils spezifisch sind für das chemische Element sowie dem Bindungstyp. Mit dieser Analysenmethode lassen sich Oberflächen bis zu einer Schichtdicke von 5 nm mit einer lateralen Auflösung von bis zu 50 µm charakterisieren.<sup>203</sup> Dieses sensitive Verfahren stößt jedoch an die analytischen Grenzen in der Detektion sehr geringer Unterschiede der Bindungsenergien von 1.5 eV zwischen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen gleicher Oxidationszahl, wie sie bei C-OH, COOC und COC der Fall sind.<sup>204,205</sup> Dennoch wird eine Bestimmung des Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnisses vor und nach Plasmabehandlung standardmäßig durchgeführt, unter der Annahme, dass nach der Plasmabehandlung der Anteil sauerstoffhaltiger Funktionalitäten erhöht ist. Da für die Optimierung der Plasmaparameter kein XPS-Gerät zur Verfügung stand, wurden unter der Hypothese, dass eine optimale Plasmabehandlung eine hohe Dichte an polaren chemischen Gruppen generiert, Kontaktwinkelmessungen mit den Plasmaparametern in Korrelation gesetzt. In einem Großteil dieses Kapitels wurden aus diesem Grund Plasmabehandlungen an Kunststoffen durch die Messung des Kontaktwinkels charakterisiert. Diese Methode stellt natürlich keinen direkten Zusammenhang spezieller chemischer Gruppen, die mittels Plasma erzeugt wurden, mit dem gemessenen Kontaktwinkel her, vielmehr spiegelt der erfasste Kontaktwinkel die Gesamtheit der gebildeten reaktiven chemischen Gruppen auf der Kunststoffoberfläche wieder und ist auf diese Weise ein Maß für die Güte der Plasmaaktivierung. Je geringer der Kontaktwinkel ausfällt, desto höher ist die Dichte an polaren funktionellen Gruppen und desto höher ist auch der Anteil der Peroxidspezies auf der Oberfläche.

### *Kontaktwinkelmessungen*

Mit Hilfe der Kontaktwinkelmessungen lassen sich anhand der Benetzbarkeit der gewählten flüssigen Phase zum Material, Aussagen über die topographische oder chemische Oberflächenbeschaffenheit treffen. Das Wasser als flüssige Phase beispielsweise, wechselwirkt mit einer polaren Oberfläche (hydrophil) stärker als mit einer unpolaren Oberfläche (hydrophob), sodass die Benetzung von Wasser auf einer mit polaren funktionellen Gruppen versetzten Oberfläche höher ist als auf einem Material, welches hauptsächlich aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen besteht. Dennoch ist es auch möglich andere flüssige Phasen, wie z.B. Diiodmethan oder Formamid zu verwenden. Die Kombination der Messungen ein und derselben Oberfläche mit Flüssigkeiten unterschiedlicher Polaritäten und Oberflächenspannungen kommt unter anderem in der Berechnung der Oberflächenenergien zum Einsatz. Bei der Kontaktwinkelmessung mit aufliegenden Flüssigkeitstropfen (*sessile-Drop-Methode*) wird über eine Kanüle ein definiertes Flüssigkeitsvolumen

auf die Oberfläche aufgebracht. Durch spezifische Wechselwirkungen der flüssigen Phase mit dem Material entsteht ein Benetzungswinkel, der anhand der Tropfenkontur bestimmt wird. Der Kontaktwinkel  $\theta$  ergibt sich dabei durch Anlegen einer Tangente an den Dreiphasenpunkt von flüssig, fest und gasförmig (Abbildung 3-3).<sup>206</sup>



**Abbildung 3-3:** Kontaktwinkelmessung  $\theta$  am Dreiphasenpunkt. Das Symbol  $\gamma$  steht für die Grenzflächenspannung der jeweils beteiligten Phasen (fest = s, flüssig = l und gasförmig = v).

Bei dem verwendeten Niederdruckplasma handelt es sich um das Modell Zepto von *Diener Electronic GmbH*, das per DBD in einer Sauerstoffatmosphäre ein Plasma erzeugt. Entscheidende Parameter die einen Effekt auf die Plasmaaktivierung haben, sind unter anderem die eingestellte Plasmaleistung, die in Prozent angegeben wird und die zwischen 0 - 50 W liegt, der Gasdruck, der über ein Ventil gesteuert wird und die Behandlungszeit. Um zunächst eine Übersicht über die jeweiligen Plasmamaparameter und den Effekt auf den Kontaktwinkel zu untersuchen, wurden Zeitintervalle von 1 - 5 Minuten, ein Gasdruck von 0.6 mbar und die Plasmaleistung von 20% bis 100% variiert (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Gemessene statische Kontaktwinkel mit Wasser von PU-M in Abhängigkeit der Plasmamaparameter Behandlungszeit, Plasmaleistung und Sauerstoffdruck. Der Kontaktwinkel wurde von 5 Positionen auf der Oberfläche nach einer Kontaktzeit von 15 s, mit einem Flüssigkeitsvolumen von 5  $\mu$ L, vermessen. Die Kontaktwinkelmessung erfolgte in einer Dreifachbestimmung.

Eintrag	Zeit [s]	Leistung [W]	Sauerstoffdruck [mbar]	Kontaktwinkel $\theta$ [°]
1	-	-	-	$\approx 95$
2	60	50	0.6	$\approx 57$
3	120	50	0.6	$\approx 55$
4	180	50	0.6	$\approx 56$
5	240	50	0.6	$\approx 54$
6	300	50	0.6	$\approx 55$
7	60	10	0.6	$\approx 50$
8	60	20	0.6	$\approx 52$
9	60	30	0.6	$\approx 55$
10	60	40	0.6	$\approx 50$
11	60	50	0.3	$\approx 40$
12	60	50	0.4	$\approx 48$
13	60	50	0.5	$\approx 40$
14	60	50	0.7	$\approx 50$

15	60	50	0.8	≈ 50
----	----	----	-----	------

Der Eintrag 1 in der Tabelle 1 zeigt den Kontaktwinkel der unbehandelten PU-M-Referenz, welcher im Bereich 95 ° liegt. Generell kann gesagt werden, dass Oberflächen mit einem Kontaktwinkel um 90 ° als hydrophob und unter 90 ° als hydrophil definiert werden können. Unbehandeltes PU weist einen eindeutig hydrophoben Charakter auf. Die Einträge 2 - 5 zeigen die Kontaktwinkel nach 1 - 5 min Behandlungszeit bei zunächst maximaler Leistung von 50 W und einem Sauerstoffdruck von 0.6 mbar. Eine Behandlungszeit von 1 min resultierte bereits in einem deutlich niedrigeren Kontaktwinkel um 57 ° und damit einer besseren Benetzbarkeit. Eine Erhöhung der Behandlungszeit auf 5 min reduzierte den Kontaktwinkel um nahezu 50% im Vergleich zum Referenzwert. Erwähnenswert ist hierbei, dass zu lange Behandlungszeiten eine makroskopisch sichtbare Beschädigung an dem PU-M hervorgerufen haben. Dies bestätigt auch die Literatur.<sup>207</sup> Des Weiteren verursachen lange Behandlungszeiten von 5 min lediglich die Abnahme des Sauerstoffverhältnisses, welcher in die Kunststoffoberfläche eingelagert wird, da bei der Plasmaaktivierung gleichzeitig eine Funktionalisierung sowie C-H/C-O-Bindungsbrüche durch Ätzen und Ionen-Bombardierung stattfinden. Dadurch finden immer sowohl ein Materialabtrag als auch eine Modifikation mit polaren Gruppen simultan statt.<sup>208</sup> Anschließend wurde die Plasmaleistung von 10 - 40 W bei konstanter Behandlungszeit von 1 min und einem Sauerstoffdruck von 0.6 mbar, variiert (Einträge 7 - 10). Überraschenderweise zeigte die Variation dieses Parameters einen geringen Einfluss auf den Kontaktwinkel, welcher zwischen 55 - 50 ° je nach Plasmaleistung, schwankt. Wie in den Einträgen 11 - 15 zu sehen ist wurde der Sauerstoffdruck von 0.3 - 0.8 mbar bei einer konstanten Behandlungszeit von 1 min und einer Plasmaleistung von 50 W variiert. Hier ist der deutliche Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Plasma innerhalb der Vakuumkammer beobachtbar. Das Plasma zeigt nicht nur bei verschiedenen Sauerstoffdrücken unterschiedliche Farben (weiß bei geringen und rot bei hohen Druckwerten), sondern auch einen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Bei einem geringen Sauerstoffdruck von 0.3 mbar wurde ein geringer Kontaktwinkel von 40 ° und damit hydrophile Eigenschaften erzeugt. Der polare Anteil der PU-M-Oberfläche konnte bei geringen Sauerstoffdrücken merklich gesteigert werden. Nach den Untersuchungen mit dem Niederdruckplasma kann zusammengefasst werden, dass eine Vielzahl der ausgewählten Plasmaparameter wie z.B. Sauerstoffdrücke um die 0.6 mbar und Plasmaleistungen von 10 - 40 W bereits eine Verringerung des Kontaktwinkels erzeugten. Der geringste Kontaktwinkel von 40 ° wurde bei Sauerstoffdrücken von 0.3 oder 0.5 mbar bei einer maximalen Plasmaleistung von 50 W erzielt. Diese Daten entsprechen auch den Literaturwerten.<sup>209,210</sup> Der direkte Vergleich der Kontaktwinkeldaten ist allerdings schwer möglich, da diese von verschiedenen Faktoren abhängig sind, wie der verwendete Kunststoff, der in der Zusammensetzung unterschiedlich ist sowie die



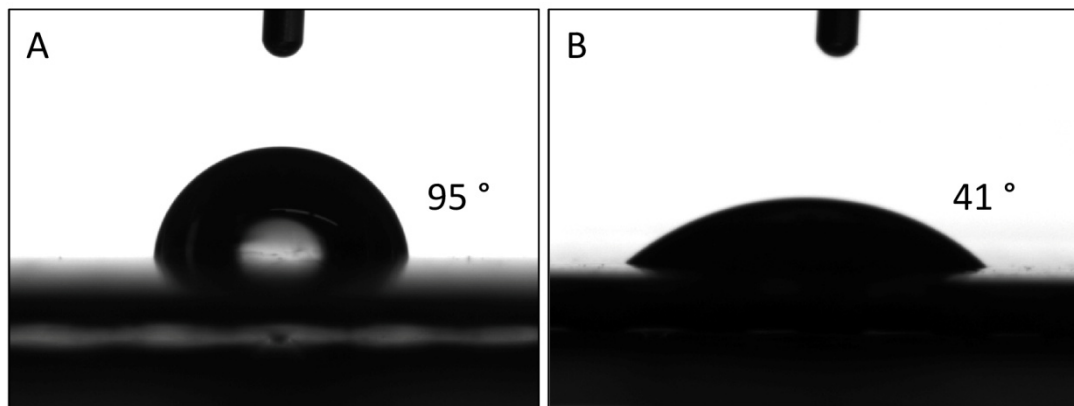
technische Konfiguration und Spezifikation der Plasmaanlage (Elektrodenmaterial, Elektrodenabstand, Leistung, Plasmaquelle, Prozessgas) oft nicht identisch sind.

Anschließend wurden die optimalen Plasmaparameter kombiniert, die in der Tabelle 1 den kleinsten Kontaktwinkel aufwiesen. Wichtig bei der Optimierung der Plasmaparameter ist weiterhin das Ziel eine möglichst hohe Dichte an Peroxiden auf der Oberfläche zu bilden. Einige Studien belegen den Zusammenhang möglichst kurzer Behandlungszeiten mit einer hohen Peroxiddichte auf der Oberfläche von Kunststoffen.<sup>207,211-213</sup> Aus diesem Grund wurden zusätzlich kürzere Behandlungszeiten in Kombination mit einer geringeren Plasmaleistung untersucht (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Gemessene statische Kontaktwinkel mit Wasser von PU-M in Abhängigkeit der kombinierten Plasmaparameter Behandlungszeit, Plasmaleistung und Sauerstoffdruck, die in den vorherigen Untersuchungen die geringsten Kontaktwinkel erzeugten. Der Kontaktwinkel wurde von 5 Positionen auf der Oberfläche nach einer Kontaktzeit von 15 s, mit einem Flüssigkeitsvolumen von 5  $\mu\text{L}$ , vermessen. Die Kontaktwinkelmessung erfolgte in einer Dreifachbestimmung.

Eintrag	Zeit [s]	Leistung [W]	Sauerstoffdruck [mbar]	Kontaktwinkel $\theta$ [°]
1	60	10	0.3	$\approx 52$
2	60	20	0.3	$\approx 52$
3	60	10	0.5	$\approx 48$
4	60	20	0.5	$\approx 55$
5	60	30	0.5	$\approx 40$
6	60	40	0.5	$\approx 40$
7	20	20	0.5	$\approx 60$
8	40	20	0.5	$\approx 52$

In den Einträgen 1 - 6 ist generell zu beobachten, dass die Kombination einer milderen Plasmaleistung von 10 - 40 W mit einem geringeren Sauerstoffdruck von 0.3 oder 0.5 mbar ähnliche Kontaktwinkel erzeugte, wie in den anfänglichen Untersuchungen in Tabelle 1. In Abbildung 3-4 ist das Benetzungsverhalten von Wasser auf der plasma- und unbehandelten PU-M-Oberfläche im direkten Vergleich dargestellt.



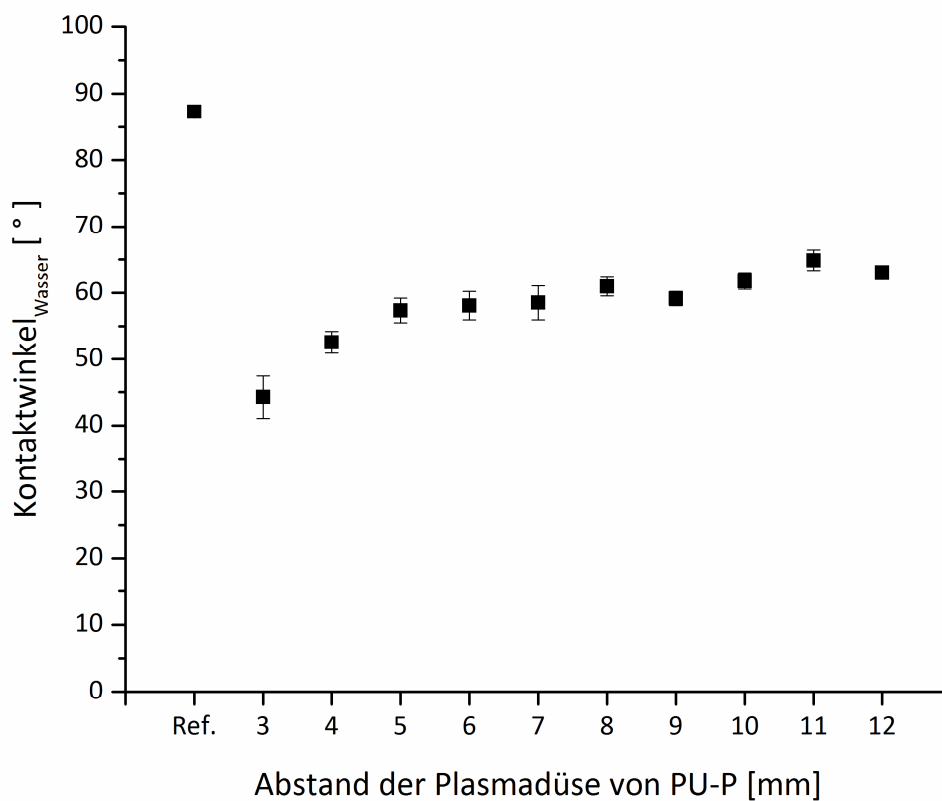
**Abbildung 3-4:** Statische Kontaktwinkelmessung auf der PU-M-Oberfläche mit einem 5 µL Wassertropfen. A: Die unbehandelte Oberfläche zeigt einen hydrophoben Kontaktwinkel von 95°. B: Nach Plasmabehandlung mit dem Niederdruckplasma mit folgenden Parametern: Behandlungszeit 60 s, 30 W Plasmaleistung und 0.5 mbar Sauerstoffdruck resultierte ein Kontaktwinkel von 41°.

Die sehr geringen Behandlungszeiten von 20 und 40 s führten bereits zu signifikanten Unterschieden des Kontaktwinkels auf der PU-M-Oberfläche im Vergleich zur nicht behandelten PU-Referenz.

### 3.1.3 Plasmaaktivierung von PU *via* Atmosphärenplasma

Das Atmosphärenplasma von *Plasmatreat* wurde auf einem XYZ-Roboter von *Janome* montiert, wodurch reproduzierbare Plasmaaktivierungen möglich waren. Der Transistor der Plasmaanlage arbeitet mit einer uni-polaren Pulsweitenmodulation (engl.: *uni-polar square-wave pulsemodulation-width*, PWM), welche ein zwischen zwei Spannungspegeln oszillierendes Rechtecksignal mit konstanter Periodendauer darstellt. Das System schaltet in einem bestimmten Verhältnis zwischen einem An- und Aus-Zustand, welches als *Duty-Cycle* definiert ist. *Plasmatreat* verwendet in diesem Fall den Begriff *Plasma Cycle Time (PCT)*.<sup>214</sup> Diese ist bei dem verwendeten Generator FG 5001 auf 100% geschaltet und wurde für alle durchgeführten Plasmaexperimente unverändert beibehalten. Des Weiteren arbeitet das System mit einer Plasmaanregungsfrequenz zwischen 17 - 25 kHz und einer Gleichstromspannung von 2 - 5 kV. Die Plasmaanregungsfrequenz ist in dem angegebenen Bereich variierbar, wurde jedoch bei den Werkseinstellungen von 21 kHz belassen. Die Plasmaaktivierung kann mit Luft oder purem Stickstoff ablaufen, wurde jedoch für alle durchgeführten Plasmaexperimente mit Luft betrieben. Zur Evaluierung der optimalen Plasmparameter wurden demnach die Behandlungsgeschwindigkeit des XYZ-Roboters und der Abstand der Plasmadüse zu PU-P der Firma *Pleiger* untersucht. Dabei sei die Wichtigkeit der beiden Parameter erwähnenswert, da es sich bei dem genutzten Atmosphärenplasma zwar um ein „kaltes“ Plasma per Definition handelt, die Temperatur des reaktiven Gases beim Austritt dennoch im Bereich von 80 - 90 °C liegt.<sup>215</sup> Eine zu geringe Distanz der Plasmadüse zum Substrat oder eine zu geringe

Behandlungsgeschwindigkeit führen demnach zum Schmelzen des Kunststoffes bzw. zur Beschädigung der Kunststoffoberfläche und nicht zur gewünschten Plasmaaktivierung. In Abbildung 3-5 ist der Kontaktwinkel von Wasser gegen den Abstand der Plasmadüse zum Substrat bei einer Geschwindigkeit von  $6.60 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgetragen. Der Kontaktwinkel variiert dabei zwischen  $40 - 65^\circ$  bei einem Plasmadüsenabstand zum PU-P von 3 - 12 mm. Ein Abstand von 3 oder 4 mm zum Substrat resultierte in einer deutlichen Beschädigung des PUs, jedoch gleichzeitig auch in sehr geringen Kontaktwinkeln um die  $40 - 50^\circ$ . Ein größerer Abstand als 12 mm hingegen führte zu einer schwachen Plasmaaktivierung. Unter der Annahme, dass der geringste Benetzungswinkel von Wasser auf der plasmabehandelten Kunststoffoberfläche mit der maximal erzeugbaren Dichte an sauerstoffhaltigen Gruppen korreliert, führte die Aktivierung per Atmosphärenplasma zusammenfassend zu vergleichbaren Kontaktwinkeln wie die Aktivierung durch das Niederdruckplasma.



**Abbildung 3-5:** Statische Kontaktwinkel nach der Atmosphärenplasmaaktivierung von PU-P bei einer Geschwindigkeit von  $6.60 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Referenz (Ref.) zeigt den Kontaktwinkel des unbehandelten PU-P-Trägers. Die gemessenen Werte entsprechen dem jeweiligen Mittelwert mit Fehlerbalken nach einer Fünffachbestimmung.

Erwähnenswert ist des Weiteren, dass die Variation der Plasmadüsen Geschwindigkeit einen ähnlichen Trend der Kontaktwinkel aufzeigte (Tabelle 3).

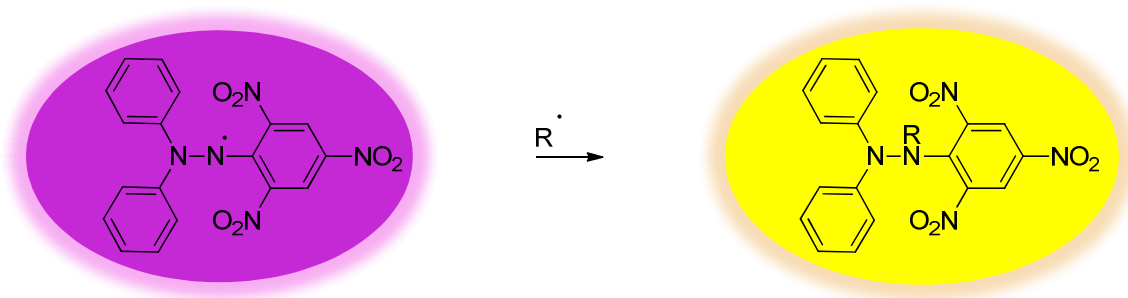
**Tabelle 3:** Statische Kontaktwinkel von Wasser auf PU-P nach Plasmaaktivierung bei untersuchten Düsenabständen von 3 - 12 mm. Die gemessenen Werte entsprechen den Mittelwerten einer Fünffachbestimmung.

Eintrag	Geschwindigkeit der Plasmadüse [m · min <sup>-1</sup> ]	Kontaktwinkelbereich min - max [°]
1	3.60	≈ 45 - 64
2	4.20	≈ 47 - 56
3	4.80	≈ 46 - 64
4	5.40	≈ 45 - 63
5	6.00	≈ 46 - 66
6	7.20	≈ 44 - 60
7	7.80	≈ 48 - 64

Demnach bleibt festzuhalten, dass die Geschwindigkeit mit der die Plasmadüse über das Substrat geführt wurde durchaus wichtig für die Plasmaaktivierung ist, jedoch der Abstand der Plasmadüse einen größeren Einfluss auf den Plasmaeffekt zeigte. Die untersuchten Geschwindigkeiten von 3.6 - 7.8 m · min<sup>-1</sup> führten alle zu vergleichbaren Kontaktwinkel von ungefähr 44 - 66 °. Aus diesem Grund wurden bei den Experimenten zur Pfropfpolymerisation mit DADMAC zunächst die Geschwindigkeiten zwischen 3.6 m · min<sup>-1</sup> und 7.8 m · min<sup>-1</sup> und den Plasmadüsenabständen 6, 10 und 12 mm untersucht.

### 3.1.4 PU-Untersuchungen mit DPPH

Das Molekül 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) ist ein stabilisiertes Radikal und dient normalerweise als Indikator bei radikalisch-chemischen Reaktionen. DPPH verändert das Absorptionsmaximum von 520 nm, sobald es mit einem Radikal in einer Lösung reagiert (Schema 3-7). Auf diese Weise kann die Radikalkonzentration photometrisch verfolgt und Aussagen bezüglich des radikalischen Charakters einer Reaktion getroffen werden. Ikada *et al.* haben sich diese Eigenschaft in der DPPH-Methode zur Peroxidbestimmung auf der Oberfläche zunutze gemacht. Dazu werden plasmabehandelte Kunststoffe in einer benzolischen DPPH-Lösung auf 70 °C erhitzt, wodurch es zur homolytischen Spaltung der Peroxide und aufgrund dessen zur Radikalbildung kommt, welche wiederum durch das DPPH-Molekül abgefangen werden. Durch den Vergleich der Absorption der Stammlösung mit plasma- und unbehandeltem Kunststoff und durch eine vorherige Kalibrierfunktion lässt sich die Peroxidkonzentration berechnen.<sup>213</sup>



**Schema 3-7:** DPPH als stabiles Radikal (links) absorbiert im Wellenlängenbereich von 520 nm und erscheint als violette Lösung. Durch die Reaktion mit einem Alkylradikal beispielsweise, verschiebt sich das Absorptionsmaximum des Moleküls, erkennbar im Farbumschlag der Lösung nach gelb (rechts).

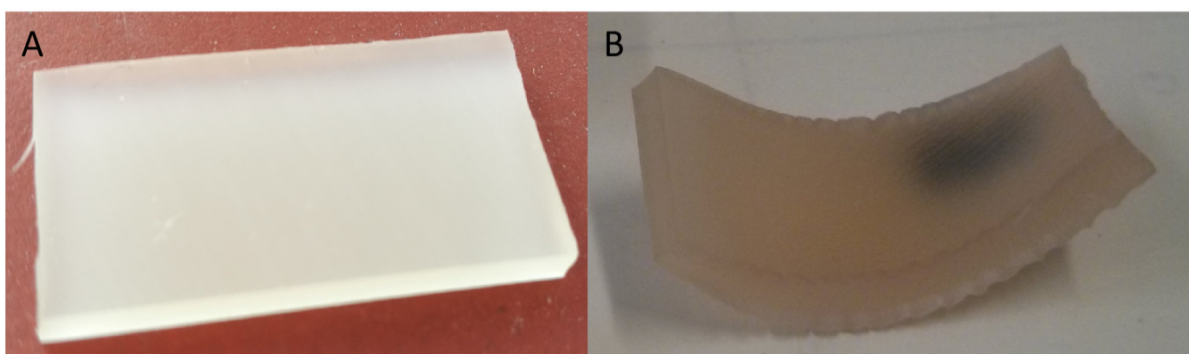
Die PU-M-Träger wurden nach der Evaluierung der Kontaktwinkel mit der DPPH-Methode untersucht. Dazu wurde eine absolutierte benzolische DPPH-Stammlösung der Konzentration  $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  angefertigt. Nach der Plasmabehandlung wurden die PU-M-Träger für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert, dies sollte gewährleisten, dass die Peroxidbildung abgeschlossen ist. Anschließend wurden die Proben für 1 h bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  in der mit Stickstoff gesättigten Stammlösung erhitzt. Nach der Reaktion wurde die Absorption der Proben bei 520 nm per UV/VIS-Spektroskopie gemessen. In Tabelle 4 sind die gemessenen Absorptionen der Proben sowie die Vergleichsexperimente dargestellt.

**Tabelle 4:** Absorption der DPPH-Lösung nach Inkubation mit plasma- und unbehandelten PU-M-Träger sowie Vergleichsexperimente. Die Absorptionen entsprechen dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung.

Eintrag	Probe	Plasmaparameter (Behandlungszeit, Plasmaleistung, Sauerstoffdruck)	Absorption bei 520 nm [a.u.]	DPPH- Konzentration [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]
1	Stammlösung (frisch)	-	0.634	$5.0 \cdot 10^{-4}$
2	Stammlösung ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h)	-	0.460	$2.0 \cdot 10^{-4}$
3	Stammlösung ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 20 min)	-	0.560	$4.0 \cdot 10^{-4}$
4	Referenz	-	0.060	$1.3 \cdot 10^{-5}$
5	1	20 s, 20 W, 0.5 mbar	0.060	$1.3 \cdot 10^{-5}$
6	2	40 s, 20 W, 0.5 mbar	0.061	$1.3 \cdot 10^{-5}$
7	3	60 s, 20 W, 0.5 mbar	0.071	$1.5 \cdot 10^{-5}$

Nach bereits einer Stunde bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  weist die DPPH-Lösung der Referenz, der unbehandelte PU-M-Träger, eine Absorption von 0.060 auf (Eintrag 4). Die plasmabehandelten PU-M-Träger liegen mit einer Absorption von 0.060 - 0.071 in der gleichen Größenordnung (Einträge 5 - 7). Der Eintrag 1

zeigt die Absorption einer frisch hergestellten DPPH-Lösung. Wird diese Lösung für 24 Stunden erhitzt, kommt es zum Zerfall des Radikals und damit zur verringerten Absorption durch die Abnahme der DPPH-Konzentration (Eintrag 2). Kürzere Inkubationszeiten von 20 min resultierten ebenfalls in einer geringeren Absorption im Bereich von 520 nm. In Anwesenheit des PU-M-Trägers, unabhängig davon, ob dieser plasmabehandelt ist oder nicht, ist eine signifikant geringere Absorption im Vergleich zur Stammlösung (70 °C, 24 h) beobachtbar. Es ist zwar auch bei der Stammlösung eine Reduktion der Absorption messbar (Vergleich Eintrag 1 und 2), jedoch ist die Abnahme insbesondere bei kurzen Behandlungen von unter 75 min linear. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Spencer *et al.* gemacht.<sup>216</sup> Des Weiteren ist eine Inkubation von lediglich 20 min ausreichend, um alle Peroxide thermisch zu zersetzen und damit eine Pffropfpolymerisation zu induzieren.<sup>217,218</sup> Ein Erklärungsansatz könnte sein, dass gewisse Substanzen, die in dem PU-M eingearbeitet wurden, in die benzolische DPPH-Lösung diffundieren und somit mit dem DPPH reagieren. Die genaue Zusammensetzung der verwendeten PU-M-Träger ist nicht bekannt, jedoch könnte es sich höchstwahrscheinlich um Antioxidantien handeln, die die degradierende Wirkung von UV-Strahlung und Sauerstoff auf das Polymergerüst mindern sollen. Aus diesem Grund wurde auch das Ersatzmaterial von *Pleiger* auf störende Substanzen hin untersucht. In Anlehnung daran wurden die potentiell enthaltenen Additive der PU-P-Träger in einem weiteren Versuch für 24 Stunden in einer Soxhlet-Extraktion mit Benzol extrahiert. Auf diese Weise sollte eine ausreichende Menge der Additive entfernt werden. Leider zeigten aber auch die mit Benzol extrahierten Proben eine rasche Reaktion des DPPHs und zusätzlich ein starkes Quellen und Biegen, wodurch sie unbrauchbar für nachfolgende Plasmabehandlungen und Kontaktwinkelmessungen waren (Abbildung 3-6).



**Abbildung 3-6:** A: un behandelter PU-P-Träger. B: PU-P-Träger nach 24 h Soxhlet-Extraktion mit Benzol. Die starke Verfärbung, das Quellen und die Verformung sind deutlich sichtbar.

Ein weiterer Grund für die schnelle Senkung der DPPH-Konzentration in benzolischer Lösung in Anwesenheit der PU-Träger könnte eine Reaktion des Radikals mit der PU-Oberfläche sein. Eventuell vorhandene reaktive benzyliche Protonen,  $\alpha$ -Methylenprotonen von Polyester- oder

Polyetherkomponenten könnten mit dem DPPH-Radikal reagieren. Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wurde bei der oxidativen Degradation von Polycarbonaturethanen von Christenson *et al.* beschrieben.<sup>219</sup>

Besonders kritisch ist der Umstand, dass die Antioxidantien oder das PU-Material selber in der Lage sind, die auf der Oberfläche gebildeten Peroxide bei der Initialisierung der Pfropfpolymerisation zu inhibieren, wodurch die Ausbeute der QAS-Polymerbürsten auf dem PU stark beeinträchtigt werden würde. Da die Additive jedoch insbesondere in Lösungsmittel diffundieren und erhöhte Temperaturen zusätzlich das Quellen des Polymers begünstigen,<sup>220</sup> wurde der Modifikationsansatz der PU-P-Träger so gewählt, dass zunächst ein Aktivierungsschritt per Plasma erfolgte und anschließend eine wässrige DADMAC-Lösung aufgetragen wurde. Diese aufgebraute Monomerschicht sollte daraufhin im Niederdruckplasma polymerisiert werden.

### **3.1.5 Plasmapolymerisation *via* Niederdruckplasma mit DADMAC auf PU**

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zu den Plasmapolymerisationen dargestellt. Alle PU-P-Träger wurden vor der Plasmaaktivierung im Ultraschallbad mit Isopropanol für 10 s gereinigt und anschließend im Trockenschrank bei 50 °C für 30 min getrocknet. Nach der Aktivierung mittels Niederdruckplasma erfolgte die Auftragung der DADMAC-Monomerlösung in unterschiedlichen Konzentrationen. Dabei war zu beobachten, dass die niedrig konzentrierten Lösungen (1 - 4 Gew.-%) eine wesentlich bessere Benetzung zu dem PU-P hatten, als die höher konzentrierten Lösungen (40 - 50 Gew.-%). Dies war an einer deutlichen Inselbildung feststellbar. Trocknung der PU-P-Träger bei 70 °C für eine Stunde, sollte gewährleisten, dass ein homogener Monomerfilm entsteht. Anschließend erfolgte die Plasmapolymerisation bei einer geringeren Plasmaleistung und längerer Behandlungszeit.

**Tabelle 5:** Modifikationsprozess für PU-P-Träger mit folgenden Plasmaaktivierungsparametern: 30 s Behandlungszeit, 100 W Leistung und 0.3 mbar Sauerstoffdruck sowie Plasmapolymersationsparameter: 3 min Behandlungszeit, 40 W Plasmaleistung und 0.5 mbar Sauerstoffdruck. Die Kontaktwinkel nach der Plasmaaktivierung sowie Plasmapolymersation mit unterschiedlichen DADMAC-Konzentrationen sind dargestellt. Die Kontaktwinkel entsprechen dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung.

Probe	Kontaktwinkel $\theta$ [°] (n. Aktivierung)	DADMAC Konzentration [Gew.-%]	Kontaktwinkel $\theta$ [°] (n. Polymerisierung)
Referenz 1	$\approx 79$	-	-
Referenz 2	-	30	$\approx 76$
1	$\approx 57$	1	$\approx 76$
2	$\approx 57$	2	$\approx 78$
3	$\approx 63$	3	$\approx 78$
4	$\approx 63$	4	$\approx 77$
5	$\approx 63$	20	$\approx 102$
6	$\approx 63$	30	$\approx 106$
7	$\approx 60$	40	$\approx 100$
8	$\approx 60$	50	$\approx 100$

Nach der Plasmapolymersation erfolgte das Waschen der PU-P-Träger bei 90 °C für 15 Stunden mit Wasser, um unreaktiertes Monomer sowie adsorbiertes Homopolymer von der Oberfläche zu entfernen. Es wurden Vergleichsexperimente durchgeführt, um die gemessenen Kontaktwinkel interpretieren zu können, da die Möglichkeit der XPS-Messung zur Bestätigung einer erfolgreichen QAS-Beschichtung entfiel. Bei dem ersten Vergleichsexperiment (Referenz 1, Tabelle 5) wurde unter den angegebenen Plasmabedingungen plasmaaktiviert, anschließend jedoch ohne DADMAC-Monomerlösung bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei 90 °C für 15 h gewaschen. Bei dem zweiten Vergleichsexperiment (Referenz 2, Tabelle 5) wurde exemplarisch eine DADMAC-Lösung (30 Gew.-%) auf den unaktivierten PU-P-Träger gegeben und anschließend analog zu den Proben 1 - 8 verfahren. Nach dem Waschprozess zeigten die PU-P-Oberflächen die mit einer geringen DADMAC-Konzentration behandelt wurden, Kontaktwinkel im Bereich der Referenzwerte. Bei einer hohen Beladung von DADMAC auf dem PU sollten jedoch geringe, hydrophile Kontaktwinkel zu beobachten sein. Dies war bei den untersuchten Parametern aber nicht der Fall. Die Proben die mit Konzentrationen ab 20 Gew.-% DADMAC behandelt wurden, wiesen im Vergleich zu den Einträgen 1 - 4 signifikant höhere Messwerte auf. Diese liegen mit Werten um 100° im Bereich der unbehandelten PU-Oberflächen. Des Weiteren ist nach dem Waschprozess bereits die immobilisierte DADMAC-Schicht makroskopisch sichtbar. Die Hydratisierung der DADMAC-Schicht und damit einhergehend der Farbunterschied von gelb nach farblos sind insbesondere nach dem Wasserkontakt sichtbar (Abbildung 3-7). In diesem Zusammenhang ist besonders die Tatsache interessant, dass eine halbseitige Beschichtung des PU-M-Trägers mit DADMAC zu einer besseren Benetzung auf der beschichteten Fläche mit Wasser führte (Abbildung 3-7).





**Abbildung 3-7:** Plasmamodifikation von PU-M- und PU-P-Trägern mit DADMAC-Lösung (30 Gew.-%). A: Halbseitige Beschichtung mit DADMAC und Benetzung mit Wasser. B: Tropfenweiser Auftrag der DADMAC-Lösung. Die Wassertropfen benetzen ausschließlich die DADMAC-Beschichtung. C: Vollständige DADMAC-Beschichtung auf PU-P. In den Ecken des Trägers ist der deutliche Farbunterschied zwischen unbehandelter PU-P-Oberfläche und hydratisierter DADMAC-Beschichtung sichtbar.

Dennoch zeigten die mit DADMAC modifizierten PU-Oberflächen, insbesondere bei denen mit makroskopisch sichtbarer QAS-Beschichtung relativ hohe Kontaktwinkel, dessen Ursache bisher nicht erklärt werden kann.

### 3.1.6 Plasmapolymerisation *via* Atmosphärenplasma mit DADMAC, VBTAC und METAC auf PU

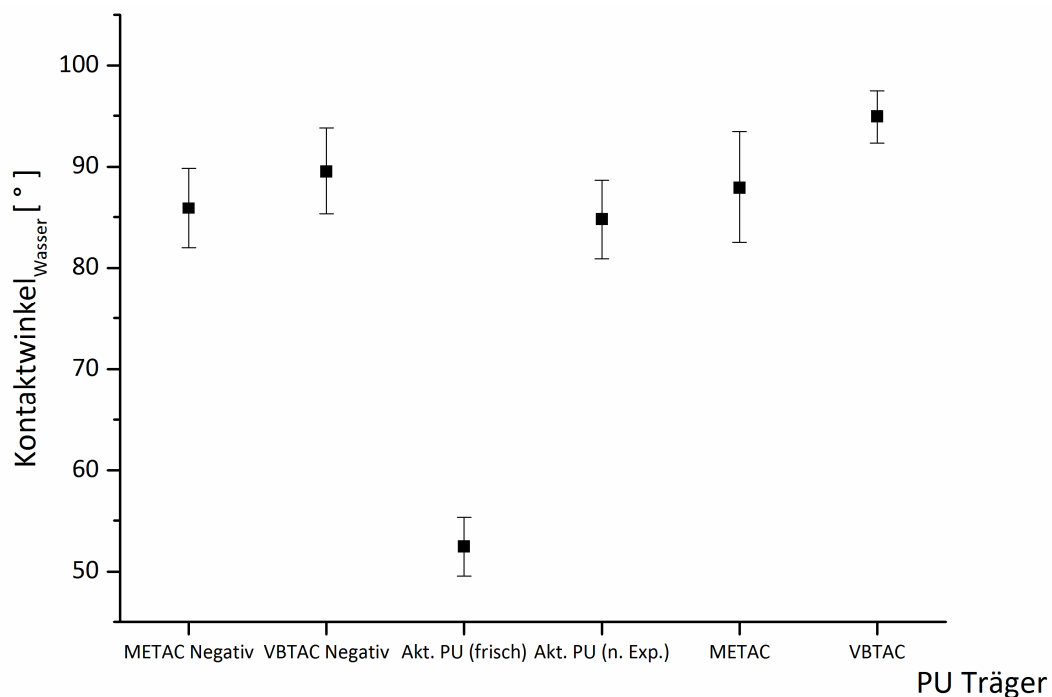
Alle PU-P-Träger wurden vor der Plasmaaktivierung im Ultraschallbad mit Isopropanol für 10 s gereinigt und anschließend im Trockenschrank bei 50 °C für 30 min getrocknet. Anschließend wurde analog zum Kapitel 3.1.5 zunächst ein Plasmaaktivierungsschritt durchgeführt, die DADMAC-Monomerlösung aufgetragen und dann ein zweiter Plasmaschritt durchgeführt, um die Polymerbürsten auf der PU-P- und PU-M-Oberfläche auszubilden. In den ersten Experimenten wurde jedoch schnell deutlich, dass dieser Ansatz nicht zielführend war, da die Monomerlösung durch den starken Druck der Plasmadüse von der Oberfläche entfernt wurde. Weitere Versuche mit geringeren Volumina der Monomerlösung sowie geringerer Monomerkonzentration führten zu keinem signifikant geringeren Kontaktwinkel und damit einer besseren Benetzbarkeit nach der Plasmapolymerisation. Da auf diese Weise keine hohe Dichte an DADMAC-Polymerbürsten resultierte, wurde auf die Lösungsmittelpolymerisation in Wasser umgestiegen. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Plasmapolymerisationen mit DADMAC dargestellt.

**Tabelle 6:** Modifikationsprozess für PU-P mit dem Atmosphärenplasma bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Abständen der Plasmadüse. Die Polymerisation wurde in einer wässrigen DADMAC-Lösung nach Plasmaaktivierung durchgeführt. Die Monomerlösung wurde für 20 min mit Stickstoff geflutet und anschließend mit dem aktivierten PU-P-Träger unter Sauerstoffausschluss bei 70 °C für 1.5 h durchgeführt. Nach der Polymerisationsreaktion wurden die Träger für 30 min im Wasser-Ultraschallbad gewaschen unter einem Stickstoffstrom getrocknet und anschließend die Kontaktwinkel vermessen. Die gemessenen Kontaktwinkel entsprechen dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung.

Eintrag	Geschwindigkeit Plasmadüse [m · min <sup>-1</sup> ]	Abstand Plasmadüse [mm]	DADMAC Konzentration [Gew.-%]	Kontaktwinkel $\theta$ [°]
1	7.80	12	30	≈ 70 Ref.: ≈ 75
2	7.80	12	4	≈ 62 Ref.: ≈ 75
3	3.60	12	30	≈ 70 Ref.: ≈ 74
4	3.60	12	4	≈ 64 Ref.: ≈ 74
5	7.80	10	30	≈ 70 Ref.: ≈ 74
6	7.80	10	4	≈ 64 Ref.: ≈ 74
7	3.60	10	30	≈ 74 Ref.: ≈ 62
8	3.60	10	4	≈ 63 Ref.: ≈ 62
9	7.80	6	30	≈ 63 Ref.: ≈ 55
10	7.80	6	4	≈ 56 Ref.: ≈ 55
11	3.60	6	30	≈ 67 Ref.: ≈ 65
12	3.60	6	4	≈ 49 Ref.: ≈ 65

Es wurden Plasmadüsengeschwindigkeiten von 3.6 m · min<sup>-1</sup> bis 7.8 m · min<sup>-1</sup> in Kombination mit Plasmadüsenabständen von 6, 10 und 12 mm untersucht. Die auf diese Weise aktivierten PU-P-Träger wurden in 4 und 30 Gew.-% DADMAC-Lösungen polymerisiert. Nach der Polymerisation erfolgte der Waschprozess für 30 min in einem Wasser-Ultraschallbad. Nach der Trocknung der PU-P-Träger mit Hilfe eines Stickstoffstroms wurden die Kontaktwinkel vermessen. In diesem Fall ist es wichtig, die Referenzwerte (Träger nur mit Plasmabehandlung) mit den polymerisierten PU-P-Trägern zu vergleichen, um Aussagen bezüglich der erfolgreichen Polymerisation treffen zu können. Der Vergleich der Kontaktwinkel der Einträge 1 - 12 mit den Referenzwerten zeigte schließlich, dass es zu keiner signifikanten Immobilisierung von QAS auf der PU-P-Oberfläche gekommen ist. In Abhängigkeit des Plasmadüsenabstandes wurden hier Kontaktwinkel im Bereich der Referenzwerte gemessen. Des Weiteren war die DADMAC-Beschichtung nicht, wie in Abbildung 3-7, makroskopisch

sichtbar. Vermutlich war der Grund die sehr geringe QAS-Ausbeute auf der PU-P-Oberfläche. Darüber hinaus wurden auch Pfropfpolymerisationen von VBTAC und METAC untersucht. In Abbildung 3-8 sind die Kontaktwinkel nach dem Waschprozess dargestellt. Für die Einträge „METAC“ und „VBTAC“ die den Positivexperimenten entsprachen wurden nach dem Waschprozess sehr hydrophobe Kontaktwinkel gemessen. Bei „Akt. PU (frisch)“ und „Akt. PU (n. Exp.)“ handelt es sich um die PU-Träger die unter analogen Aktivierungsbedingungen wie die Positivproben behandelt, jedoch anschließend lediglich in Wasser erhitzt wurden. Nach dem Experiment war ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels von 53 ° auf 85 ° zu beobachten.

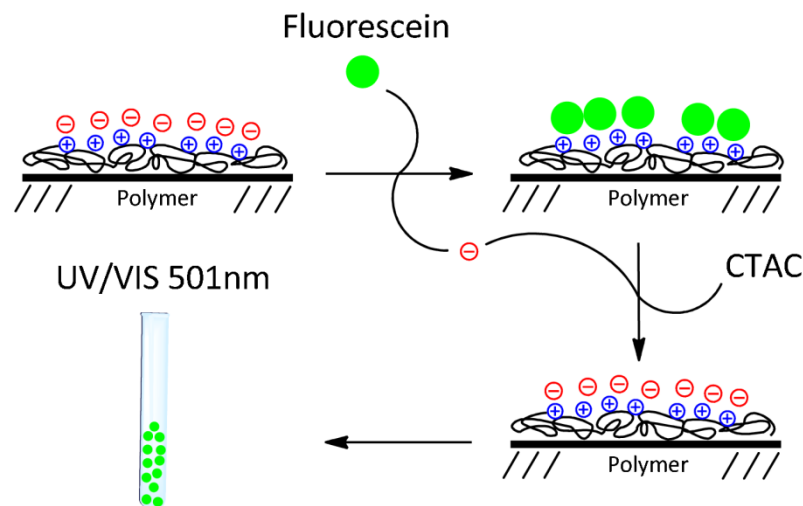


**Abbildung 3-8:** Kontaktwinkel der PU-Träger nach der Pfropfpolymerisation mit METAC und VBTAC sowie die Vergleichsexperimente. Die Einträge „METAC“ und „VBTAC“ entsprechen den PU-Trägern die mit einem Abstand von 7 mm und einer Geschwindigkeit von  $6.6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  plasmaaktiviert und anschließend in der entsprechenden Monomerlösung von METAC oder VBTAC (40 Gew.-%) getaucht und bei einer Temperatur von 70 °C für 1.0 h (METAC) oder 1.5 h (VBTAC) erhitzt wurden. „Akt. PU (frisch)“ ist der plasmaaktivierte PU-Träger. „Akt. PU (n. Exp.)“ ist der Kontaktwinkel nach Erhitzung des PU-Trägers in Wasser bei 70 °C für 1.5 h. Bei den Negativkontrollen handelt es sich um nicht plasmabehandelte PU-Träger die jedoch den analogen Polymerisationsbedingungen von METAC und VBTAC ausgesetzt worden sind. Die Kontaktwinkel basieren auf dem Mittelwert von jeweils zwei PU-Trägern.

Die Negativproben die den Polymerisationsbedingungen von METAC und VBTAC ausgesetzt waren, jedoch vorher keiner Plasmaaktivierung unterzogen worden sind, zeigten ebenfalls sehr hydrophobe Kontaktwinkel um die 85 - 90 °. Unspezifisch gebundenes Homopolymer konnte somit vorher entfernt werden. Die sehr hydrophoben Kontaktwinkel bei den Positivproben deuten auf eine fehlgeschlagene Pfropfpolymerisation hin.

### 3.1.7 Fluorescein-Untersuchungen von modifiziertem PU

Da QAS-Polymerbürsten in Abhängigkeit des Substitutionsmusters an der Ammoniumgruppe eher hydrophile Eigenschaften aufweisen, sollte eine hohe Dichte an immobilisierten Ammoniumgruppen einen kleinen Kontaktwinkel mit Wasser im Bereich von 10 - 30 ° hervorrufen. Dies wurde in zahlreichen Studien zu QAS-Polymerbürsten bestätigt.<sup>216,221-226</sup> Um die Beladungsdichte auf den per Niederdruckplasma modifizierten PU-Oberflächen zu bestimmen, wurde eine photometrische Methode verwendet. Tiller *et al.* inkubierten eine mit QAS immobilisierte Kunststoffoberfläche mit dem Fluoreszenzfarbstoff Fluorescein, dabei kommt es zum Austausch des Ammonium-Gegenions mit dem negativ geladenen Fluorescein. Anschließend wird unspezifisch gebundenes Fluorescein von der Probe abgewaschen und diese danach in einer Lösung mit Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) inkubiert. Es kommt zu einem erneuten Ionenaustausch, wodurch das an den Ammoniumgruppen gebundene Fluorescein in die Lösung diffundiert. Durch UV/VIS-Messungen der Lösung im Wellenlängenbereich von 501 nm und dem Extinktionskoeffizienten von  $77 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  kann durch Verwendung des Lambert-Beer'schen-Gesetzes auf die Ammoniumdichte der Kunststoffoberfläche zurückgeschlossen werden.<sup>85</sup> In Abbildung 3-9 ist der experimentelle Ablauf der Methode schematisch dargestellt.



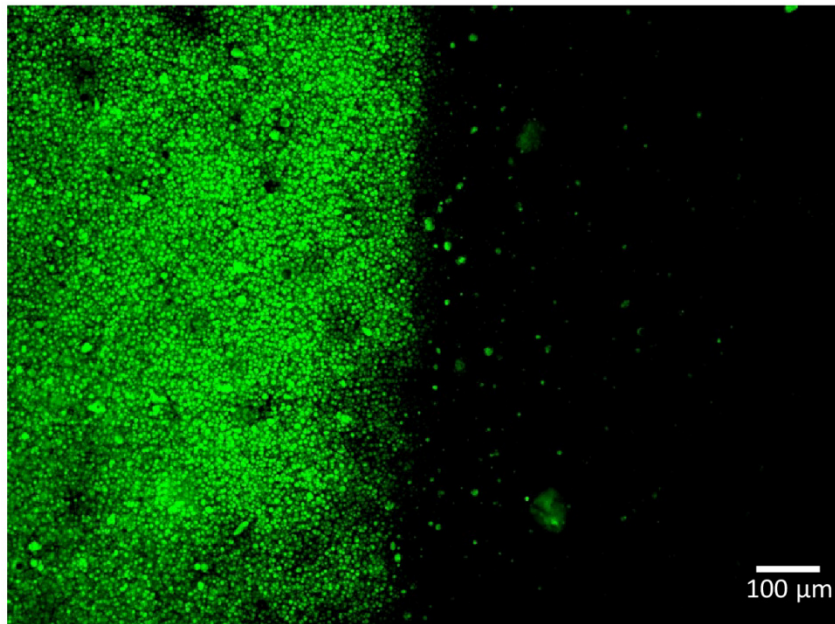
**Abbildung 3-9:** Schematischer Ablauf der Fluorescein-Methode. Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC).

Die Ammoniumbeladungsdichte sowie die Ausbeute von DADMAC auf der PU-P-Oberfläche sind in der Tabelle 7 dargestellt.

**Tabelle 7:** Die nach der Fluorescein-Methode berechneten Ausbeuten und Beladungsdichten pro Quadratzentimeter. Als Blindlösung diente die CTAC-Lösung nach Inkubation mit dem unbehandelten PU-P-Träger. Als molare Masse für die Wiederholungseinheit von DADMAC wurden  $161.67 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  angenommen. Die berechneten Beladungsdichten beruhen auf der Annahme eines 1:1 Ionenkomplexes zwischen der Ammoniumgruppe und dem Fluoresceinmolekül. Die Absorptionen entsprechen dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung.

Probe	DADMAC Konzentration [Gew.-%]	Absorption bei 501 nm [a.u.]	Ausbeute [ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	Beladungsdichte [ $\text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
Blindlösung	-	0.010	-	-
1	3	0.008	0.067	$2.5 \cdot 10^{14}$
2	4	0.022	0.185	$6.9 \cdot 10^{14}$
3	20	0.035	0.294	$1.1 \cdot 10^{15}$
4	30	0.054	0.454	$1.7 \cdot 10^{15}$
5	40	0.045	0.378	$1.4 \cdot 10^{15}$
6	50	0.048	0.403	$1.5 \cdot 10^{15}$

Die Ausbeute von DADMAC auf den PU-P-Oberflächen lag im niedrigen Mikrogramm-Bereich für alle untersuchten DADMAC-Konzentrationen, wobei die Probe 4 bei der eine Lösung mit 30 Gew.-% verwendet wurde, die höchste Ausbeute mit  $0.454 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  und Beladungsdichte mit  $1.7 \cdot 10^{15} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  aufwies. Höhere Konzentrationen im Bereich von 40 - 50 Gew.-% resultierten in einer Abnahme der Ausbeute und Beladungsdichte. Die optimale DADMAC-Konzentration für die Plasmapolymerisation von PU-P und PU-M lag demnach im Bereich von 30 Gew.-%. Trotz geringer Ausbeute von DADMAC auf allen Proben, konnten Beladungsdichten im Bereich von  $10^{15} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  gemessen werden und sollten der Literatur nach antibakteriell wirken, wenn anzunehmen ist, dass die Höhe der Beladungsdichte maßgeblich für den antibakteriellen Effekt von kontaktaktiven QAS-Schichten verantwortlich ist.<sup>93,94</sup> Zusätzlich zu der Fluorescein-Methode wurden die PU-P-Träger nach Inkubation mit Fluorescein und anschließendem Abwaschen mit Wasser nicht mit CTAC gewaschen, sondern unter dem Fluoreszenzmikroskop untersucht. Dazu wurde eine halbseitige Plasmapolymerisation mit einer DADMAC-Lösung (30 Gew.-%) unter den in Tabelle 5 dargestellten Parametern durchgeführt. In Abbildung 3-10 ist die Grenzschicht der DADMAC-Polymerbürsten und der unbehandelten PU-Oberfläche zu sehen.



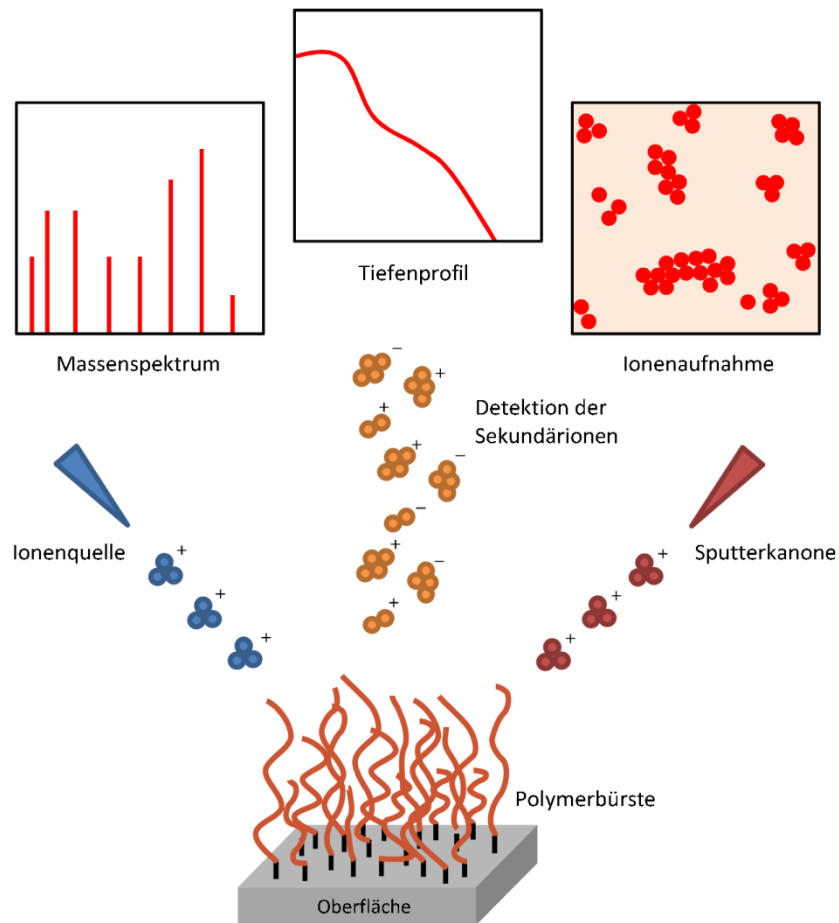
**Abbildung 3-10:** Fluoreszenzaufnahme nach Inkubation einer mit DADMAC halbseitig polymerisierten PU-P-Oberfläche. Die linke Seite zeigt die DADMAC-Beschichtung mit Fluorescein als Gegenion für die Ammoniumgruppen. Unspezifische Bindung zum unbehandelten PU-P-Träger auf der rechten Seite ist nicht zu beobachten.

Die mit METAC und VBTAC modifizierten PU-Träger, deren Kontaktwinkel in Abbildung 3-8 dargestellt wurden, zeigten nach analoger Durchführung der Fluorescein-Methode keinerlei erhöhte Absorption der CTAC-Waschlösung. Die Absorptionen lagen dabei in der gleichen Größenordnung wie die der Negativproben.

### 3.1.8 ToF-SIMS-Untersuchungen von modifiziertem PU

Die Flugzeit Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl.: *time of flight secondary ion mass spectrometry*, ToF-SIMS) ist ein analytisches Verfahren zur chemischen Charakterisierung von Oberflächen über Sekundärionen, die durch Stoßionisation ausgehend von hoch energetischen Primärionen erzeugt werden. Eine räumliche Information des Materials kann über das Abrastern mit der Primärionenquelle über das Material und gleichzeitiger Aufnahme der Massenspektren gewonnen werden. Durch die Aufnahme der Massenspektren können detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe erlangt werden. Zusätzlich kann mit einer zweiten Ionenquelle Material abgetragen werden, welches simultan mit einem Massendetektor analysiert wird, wodurch Tiefenprofile erstellt werden können. Mit einer lateralen Auflösung von 200 nm ist die ToF-SIMS-Untersuchung ein sehr sensitives Verfahren und sehr gut geeignet um Polymerbürsten auf Kunststoffmaterialien zu analysieren. Als Ionenquellen können Bismut- oder Cäsiumcluster und zum

Abtragen per Sputterkanone Argoncluster verwendet werden.<sup>227,228</sup> In der Abbildung 3-11 ist das generelle Funktionsprinzip der ToF-SIMS mit den verwendbaren Informationen dargestellt.

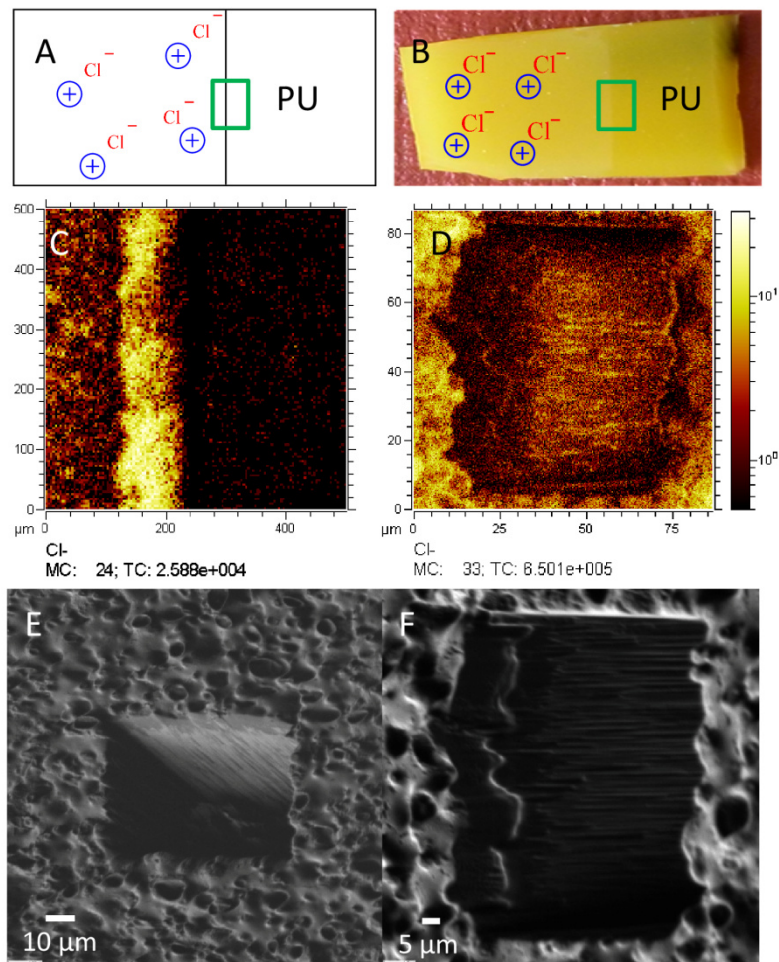


**Abbildung 3-11:** ToF-SIMS-Prinzip am Beispiel einer Oberfläche mit Polymerbürsten. Primärionen kollidieren mit hoher kinetischer Energie auf die Atome im Material, wobei es durch Stoßionisation zur Generierung von Sekundärionen kommt. Diese werden im elektrischen Feld im Hochvakuum extrahiert und detektiert, dabei können unter anderem Informationen zum Massenspektrum, Tiefenprofil sowie Bilder über die Ionenverteilung der Oberfläche aufgezeichnet werden.

Neben der quantitativen und qualitativen Analytik der DADMAC-Beschichtung auf PU-P-Trägern mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung und der Fluorescein-Methode wurden die Kunststoffträger mittels ToF-SIMS untersucht. In Abbildung 3-12 ist ein Zusammenschnitt mehrerer Aufnahmen des mit DADMAC halbseitig polymerisierten PU-P-Trägers dargestellt. Dabei wurde der in Bild A/B grün markierte Bereich per Primärionenstrahl abgerastert und simultan massenspektrometrische Informationen gesammelt. In Bild C wurde im negativen Modus nach den Chloridionen gefiltert, welche deutlich in der DADMAC-Beschichtung sichtbar sind. Dabei ist lokal in der Nähe der Grenzlinie eine besonders hohe Chlorid-Konzentration detektierbar, welche der Auftragung und ungleichmäßigen Trocknung der Monomerlösung geschuldet ist. In den Bildern E und F ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme nach Abtragung per Sputterkanone mit Argonclustern durch



die DADMAC-Beschichtung sichtbar. Das Bild D zeigt die massenspektrometrisch analysierte Fläche des Kraters, hier ist deutlich die Intensität der Chloridionen auf der PU-P-Oberfläche zu sehen, welche im Materialinneren signifikant geringer ist. Die sehr raue Struktur des PU-P-Materials, welche in der Aufnahme d) und e) zu sehen ist, erschwerte die Aufnahme eines Tiefenprofils für die erzeugten Polymerbürsten aus DADMAC, aus diesem Grund kann keine Angabe bezüglich der Schichtdicke getroffen werden.



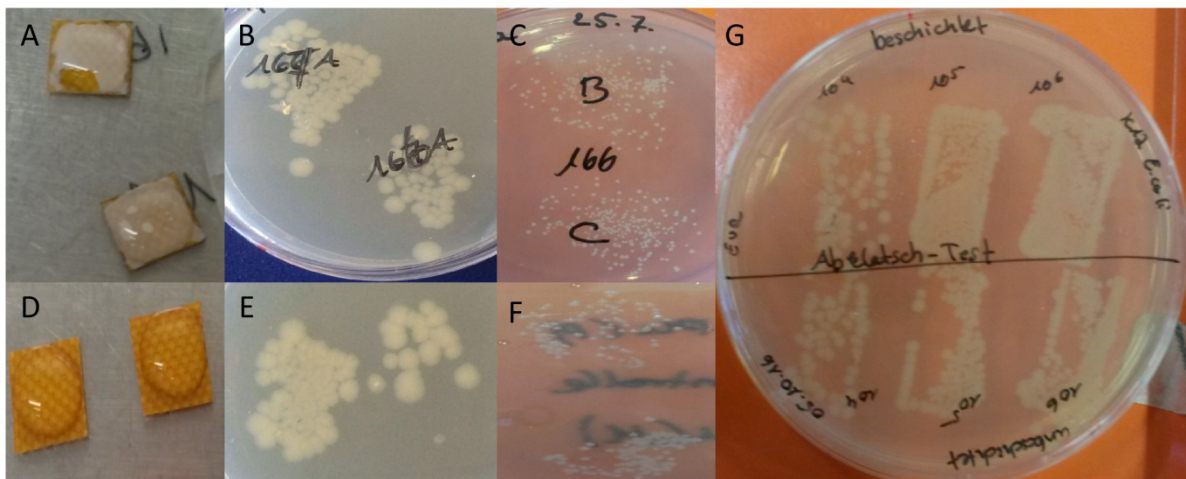
**Abbildung 3-12:** ToF-SIMS-Untersuchungen eines PU-P-Trägers. A: Schematische Übersicht über den mit DADMAC halbseitig polymerisierten PU-P-Träger. B: Bild des mit DADMAC halbseitig polymerisierten PU-P-Träger (der gelbe und farblose Träger sind bis auf die enthaltenen Farbpigmente chemisch identisch). Das grüne Kästchen zeigt den per Ionenstrahl abgerasterten Bereich. C: Aufnahme der detektierten Chloridionen in dem grün markierten Bereich. E: Elektronenmikroskopisches Bild des Kraters. Der Krater liegt im Bereich der DADMAC-Beschichtung. F: Elektronenmikroskopische Nahaufnahme des Kraters D: Aufnahme der Chloridionen des erzeugten Kraters in der DADMAC-Beschichtung. Die ToF-SIMS-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Marcus Rohnke der Universität Gießen durchgeführt.

### 3.1.9 Biologische Untersuchungen von modifiziertem PU

Nach der erfolgreichen Propfpolymerisation *via* Niederdruckplasma der PU-P- und PU-M-Träger mit DADMAC und deren Analytik über Kontaktwinkelmessungen, der Fluorescein-Methode und den ToF-SIMS-Untersuchungen erfolgte die Evaluierung der antibakteriellen Eigenschaften. Die



naheliegendste Methode um die antibakteriellen Eigenschaften kontaktaktiver Biozide zu untersuchen ist der Abklatschtest, dabei wird eine bakterielle Pufferlösung auf den Träger aufgebracht und nach einer Inkubationszeit der Träger auf ein Agarmedium abgeklatscht, wobei es zum Übertrag noch lebender Bakterien kommt. Durch den Vergleich der Bakterienkonzentration vor und nach Kontakt zu den antibakteriellen Trägern lassen sich Rückschlüsse auf die antibakterielle Effektivität ziehen. In Abbildung 3-13 sind die antibakteriellen Abklatschtests der PU-P- und PU-M-Träger mit DADMAC zu sehen. Die Proben wurden vor der Benetzung mit bakterieller Pufferlösung mit Ethanol (70 Vol.-%) sterilisiert und bei Raumtemperatur für 24 h getrocknet. Zunächst wurden die Bakterien *E. coli* und *S. aureus* in einer Konzentration von  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$  in Kochsalzlösung (0.9 Gew.-%) auf die Kunststoffträger aufgetragen, für 30 min bei Raumtemperatur inkubiert und nach oberflächlichem Waschen mit 5.00 mL Wasser anschließend auf ein Agarmedium übertragen. Zusätzlich wurden die PU-P-Träger mit *E. coli* Konzentrationen von  $10^4$  -  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$  versetzt.



**Abbildung 3-13:** Abklatschtest mit *E. coli* und *S. aureus* in einer Konzentration von  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$  bei einer Inkubationszeit von 30 min bei Raumtemperatur. A: PU-M-Träger 1 mit 100  $\mu$ L bakterieller Lösung. B: *E. coli* Bakterien vom PU-M-Träger 1 nach Abklatschen und Übernachtinkubation. C: *S. aureus* Bakterien vom PU-M-Träger 1 nach Abklatschen und Übernachtinkubation. D: PU-M-Referenz. E: *E. coli* Bakterien von der PU-M-Referenz nach Übernachtinkubation. F: *S. aureus* Bakterien von der PU-M-Referenz nach Abklatschen und Übernachtinkubation. G: Abklatschtests des PU-P-Trägers 1 mit *E. coli* in steigenden Konzentration von  $10^4$  -  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . A - C, G: Die mit DADMAC modifizierten PU-P-Träger 2. D - F: Die PU-P-Referenz. Der Abklatschtest wurde in einer Zweifachbestimmung mit zwei modifizierten PU-Trägern in Kooperation mit Eva K. Oellingrath des Arbeitskreises Streit in Klein Flottbek, Hamburg durchgeführt.

In Bild A sind die PU-M-Träger 1 nach der Benetzung mit Bakterien-Lösung zu sehen. Die polymerisierte DADMAC-Schicht ist nach Hydratisierung mit der Bakterien-Lösung deutlich zu sehen. Die PU-M-Referenz (unbehandelter PU-Träger) in Bild D hingegen zeigt den typischen hydrophoben Kontaktwinkel mit Wasser und die Farbe des thermoplastischen PUs. In den Bildern B und C sind jeweils die Agarplatten nach erneuter Inkubation nach Abklatsch der PU-M-Träger 1 von *E. coli* und *S. aureus* zu sehen. Die Abklatschtests der PU-M-Referenz für *E. coli* und *S. aureus* sind in den Bildern E

und F dargestellt. Ein antibakterieller Effekt war gegen keine der Bakterien bei geprüfter Konzentration von  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> zu sehen. Die Koloniezahl der mit DADMAC modifizierten PU-M-Träger **1** war in der gleichen Größenordnung wie die der PU-M-Referenz. In Bild G sind die Abklatschtests der PU-P-Träger **2** dargestellt. Hierbei wurde lediglich *E. coli* in Bakterienkonzentrationen von  $10^4$  -  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> untersucht. Auch die PU-P-Träger **2**, die mit DADMAC modifiziert wurden, zeigten keinerlei antibakterielle Aktivität. Die Koloniezahl entsprach auch hier der Referenz. Des Weiteren wurden die mit METAC und VBTAC modifizierten PU-Träger nach der standardisierten ASTM-Testmethode E2149-01 (Kapitel 6.1.5 Bioassays) gegen *S. aureus* in einer Konzentration von  $2.65 \cdot 10^5$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> untersucht. Dabei lagen die log Reduktionen bei METAC und VBTAC modifizierten PU-Träger im Bereich von 0.07. Eine antibakterielle Wirkung konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Nach den Studien zu dem PU-M und PU-P kann zusammengefasst werden, dass keine ausreichend hohe antibakterielle Aktivität mit den Monomeren DADMAC, METAC oder VBTAC realisiert werden konnte. Der Anteil an störenden Substanzen innerhalb des PUs bzw. die intrinsische Eigenschaft des PU-Materials mit Radikalen in der Lösung zu reagieren, machte die Bestimmung der Peroxide per DPPH-Methode unmöglich. Aus diesem Grund wurde auch auf eine weitere Untersuchung der Lösungspolymerisation mit den alternativen DADMAC-Derivaten die in Kapitel 3.1.1 vorgestellt wurden verzichtet, da die Additive auch die radikalische Homopolymerisation von DADMAC unterbunden haben, wie ein Vergleichsexperiment sowie die Lösungsmittelpolymerisationen nach Atmosphärenplasmaaktivierung zeigten. Die Viskosität nach der Homopolymerisation mit DADMAC-Lösung (30 Gew.-%) bei 70 °C in Anwesenheit und Abwesenheit der PU-M-Träger war deutlich unterschiedlich. Die klassische Homopolymerisation mit AIBN als Initiator lieferte ohne den PU-M-Träger eine honigartige Konsistenz mit hoher Viskosität. Die Homopolymerisation mit dem PU-M-Träger hingegen lieferte eine Polymerlösung mit sehr geringer Viskosität. Zwar zeigten die Fluorescein-Untersuchungen und die Mikroskopieaufnahmen, dass DADMAC auf PU-M und PU-P mittels Niederdruckplasma in einem zweistufigen Prozess aus Plasmaaktivierung und Plasmapolymerisation immobilisiert werden konnte, jedoch lag die Ausbeute an QAS auf der Oberfläche im unteren Mikrogramm-Bereich. Dennoch konnte mit der Plasmapolymerisation eine Beladungsdichte im Bereich von  $10^{15}$  N<sup>+</sup>  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> erzeugt werden, die allerdings nicht ausreichend war um eine antibakterielle Aktivität hervorzurufen. Diese Ergebnisse würden die Hypothese des polymeren Spacereffekts von Tiller *et al.*<sup>192</sup> und Klibanov *et al.*<sup>229</sup> stützen, dass die Beladungsdichte als alleiniger Faktor für antibakterielle Eigenschaften von kontaktaktiven Bioziden nicht entscheidend ist. Trotzdem muss erwähnt werden, dass eine höhere Dichte an QAS auf der PU-M-Oberfläche nicht erzeugt werden konnte, sodass die Hypothese eines QAS-Dichte abhängigen antibakteriellen Effekts

von Murata *et al.*<sup>94</sup> und Kügler *et al.*<sup>93</sup> mit den PU-P- und PU-M-Trägern nicht evaluiert werden konnte.

## 3.2 PE-Modifikationen

### 3.2.1 Plasmaaktivierung von PE *via* Atmosphärenplasma

Das PE besteht, wie in Kapitel 1.5 dargestellt aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen an denen besonders leicht Bindungsbrüche und anschließende Oxidationen mittels Plasma durchgeführt werden können. In Tabelle 8 sind die Kontaktwinkelmessungen mit Wasser, Diiodmethan und Formamid mit den korrespondierenden Oberflächenenergien nach dem Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe-Modell (OWRK) dargestellt. Die Messwerte wurden nach der Plasmaaktivierung bei einer Geschwindigkeit von  $6.6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  bei unterschiedlichen Plasmadüsenabständen aufgenommen. Der Kontaktwinkel von unbehandeltem PE ist sehr hydrophob und lag im Bereich von  $96^\circ$ . Nach Plasmaaktivierung wurden Kontaktwinkel von ungefähr  $40 - 50^\circ$ , je nach Plasmadüsenabstand, erzielt. Bei einem Plasmadüsenabstand von 7 mm wurde der polare Anteil der PE-Oberfläche um das 93-fache erhöht, woraus eine Oberflächenenergie von  $59 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  resultierte. Die auf diese Weise generierte Oberflächenenergie entsprach dabei dem Maximalwert unter den untersuchten Plasmaparametern und stimmte mit der Literatur ein.<sup>230</sup>

**Tabelle 8:** Kontaktwinkel von Wasser, Diiodmethan und Formamid nach der Plasmaaktivierung von PE bei einer Geschwindigkeit von  $6.6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ .  $\gamma^D$  und  $\gamma^P$  sind definiert als der dispersive und polare Anteil der Oberflächenenergie, der nach der OWRK-Methode bestimmt wurde. Die Messwerte entsprechen dem Mittelwert nach einer Dreifachbestimmung.

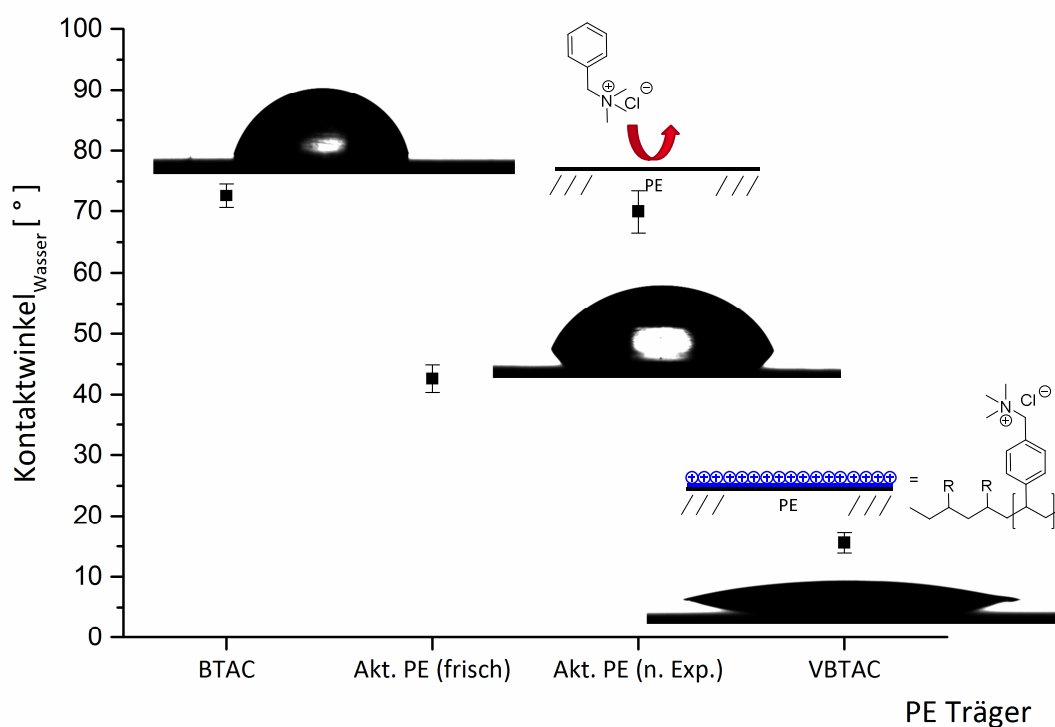
Düsenabstand z[mm]	Kontaktwinkel $\Theta[^\circ]$			Oberflächenenergie $\gamma [\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}]$		
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NO	$\gamma^D$	$\gamma^P$	$\gamma$
-	$96 \pm 2$	$54 \pm 2$	$78 \pm 4$	30	0.4	30
7.0	$43 \pm 2$	$42 \pm 2$	$27 \pm 6$	22	37	59
8.0	$48 \pm 3$	$44 \pm 5$	$27 \pm 2$	24	30	54
9.0	$47 \pm 2$	$43 \pm 3$	$27 \pm 4$	28	24	52
10.0	$48 \pm 2$	$40 \pm 6$	$29 \pm 7$	28	24	52
11.0	$49 \pm 4$	$46 \pm 3$	$34 \pm 3$	25	25	50
12.0	$51 \pm 1$	$42 \pm 2$	$33 \pm 7$	27	23	50

Lommatzsch *et al.* haben neben der Oberflächenenergie zusätzlich die chemische Zusammensetzung der PE-Oberfläche bestimmt und kamen zu dem Ergebnis, dass bei einer Oberflächenenergie von  $60 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  der prozentuale Anteil von Sauerstoff von 2.0 auf 24.4% ansteigt und der Stickstoffanteil von 0 auf 3.4%. Dies verdeutlicht noch einmal, dass der Großteil der Hydrophilie den sauerstoffhaltigen und nicht den stickstoffhaltigen Funktionalitäten zuzuordnen ist, obwohl das Atmosphärenplasma mit Luft als Prozessgas betrieben wurde. XPS-Untersuchungen haben auf PE ebenfalls eine Bildung von diversen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen mit unterschiedlichen Oxidationszuständen gezeigt.<sup>230</sup>

### 3.2.2 Plasmapolymerisation *via* Atmosphärenplasma mit VBTAC auf PE

Die optimalen Plasmaparameter wurden zwar im Hinblick auf einen möglichst geringen Kontaktwinkel mit Wasser und der Oberflächenenergie optimiert, jedoch gab diese Information keinen Aufschluss über die tatsächliche Peroxidkonzentration auf der Oberfläche. Noeske *et al.* untersuchten die PE-Oberfläche nach Atmosphärenplasmaaktivierung mittels XPS, jedoch war wie in Kapitel 3.1.2 erläutert die Auflösung zu gering um die geringen Unterschiede in den Bindungsenergien abzubilden und damit die Beladung der Peroxide zu quantifizieren.<sup>230</sup> Neben der DPPH-Methode ist auch eine iodometrische Methode geeignet, um die Peroxidkonzentration auf der Oberfläche zu bestimmen.<sup>231</sup> Diese Methode ist für PE besser geeignet, da hierbei keine unpolare Lösungsmittel und hohen Temperaturen verwendet werden. Die Methode basiert dabei auf der Redoxreaktion zwischen dem Iodidion und den Peroxiden zu elementarem Iod und Alkohol. Das generierte Iod kann anschließend mit Stärke den blauen Iod-Stärke-Komplex ausbilden, dessen Konzentration photometrisch bestimmt werden kann. Die Bedingungen für die iodometrische Methode wurden von Neuhaus *et al.* übernommen, jedoch konnten bei keinem der in Tabelle 8 untersuchten Plasmaparameter auf PE eine ausreichende Absorption bei 560 nm beobachtet werden. Interessanterweise haben Neuhaus *et al.* ähnliche Beobachtungen mit PE gemacht, konnten jedoch nach Substratwechsel auf ETFE die Methode erfolgreich anwenden.<sup>216</sup> Aus diesem Grund wurden als optimale Plasmaparameter ein Düsenabstand von 7.0 mm und einer Geschwindigkeit von  $6.6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  für PE beibehalten, jedoch ein anderes QAS-Monomer gewählt. Nach den ersten Plasmauntersuchungen zu PU mit dem Atmosphärenplasma sowie Niederdruckplasma konnte mit DADMAC keine ausreichend hohe Dichte an Polymerbürsten generiert werden. Deshalb wurde das VBTAC als QAS-Monomer für die nachfolgenden Untersuchungen genutzt. Die antibakterielle Wirkung von VBTAC-Derivaten wurde für unterschiedliche Substitutionsmuster am Ammoniumion bestätigt.<sup>232</sup> Darüber hinaus wurde das VBTAC-Monomer über strahlungs-induzierter

Pfropfpolymerisation auf Baumwollgewebe immobilisiert und zeigte ebenfalls eine antibakterielle Wirkung gegen *E. coli* und *S. aureus*.<sup>233</sup> Der Polymerisationsprozess von VBTAC auf PE wurde in Anlehnung an die Bedingungen von Neuhaus *et al.* vorgenommen.<sup>216</sup> Dabei wurde das PE plasmaaktiviert und anschließend mit einer wässrigen VBTAC-Monomerlösung versetzt und nach der Polymerisation mit Wasser gewaschen. Da das kommerziell erhältliche PE von *Goodfellow* ohne Additive spezifiziert wurde, konnte davon ausgegangen werden, dass keine Radikalfänger oder andere störende Substanzen in die Lösung diffundieren. In Abbildung 3-14 sind die Kontaktwinkel der PE-Oberfläche nach der Trocknung im Stickstoffstrom dargestellt. Bei dem Eintrag „VBTAC“ handelt es sich um das Positivexperiment mit einem plasmaaktivierten PE-Träger, der anschließend mit einer VBTAC-Monomerlösung (40 Gew.-%) versetzt wurde. Nach der Polymerisationsreaktion wurden unreaktiertes Monomer sowie das Homopolymer des PE-Trägers in einem Wasser-Ultraschallbad für 30 min entfernt. Der Waschprozess ist dabei an Neuhaus *et al.* angelehnt, die ein ähnliches Waschverfahren für die auf ETFE und PE aufgepfropften QAS-Polymerbürsten verwendet haben.<sup>216</sup> Es wurde ein sehr geringer Kontaktwinkel um die 15° und eine sehr gute Benetzung mit Wasser beobachtet. Bei „Akt. PE (frisch)“ und „Akt. PE (n. Exp.)“ handelt es sich um die PE-Träger die unter analogen Aktivierungsbedingungen wie die Positivproben behandelt, jedoch anschließend lediglich in Wasser erhitzt wurden. Nach dem Experiment war ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels von 40° auf 70° zu beobachten. Ein Grund für den Kontaktwinkelanstieg ist unter anderem das Abwaschen polarer Moleküle, die durch die Plasmaoxidation entstanden sind. Zum anderen beschleunigen erhöhte Temperaturen das sogenannte *hydrophobic recovery* der plasmaaktivierten Kunststoffträger.<sup>234-236</sup> Unter diesem Phänomen wird die Diffusion von Molekülen mit geringem Molekulargewicht oder der durch die Plasmaaktivierung eingeführten polaren Gruppen in das Innere des Polymernetzwerks verstanden.



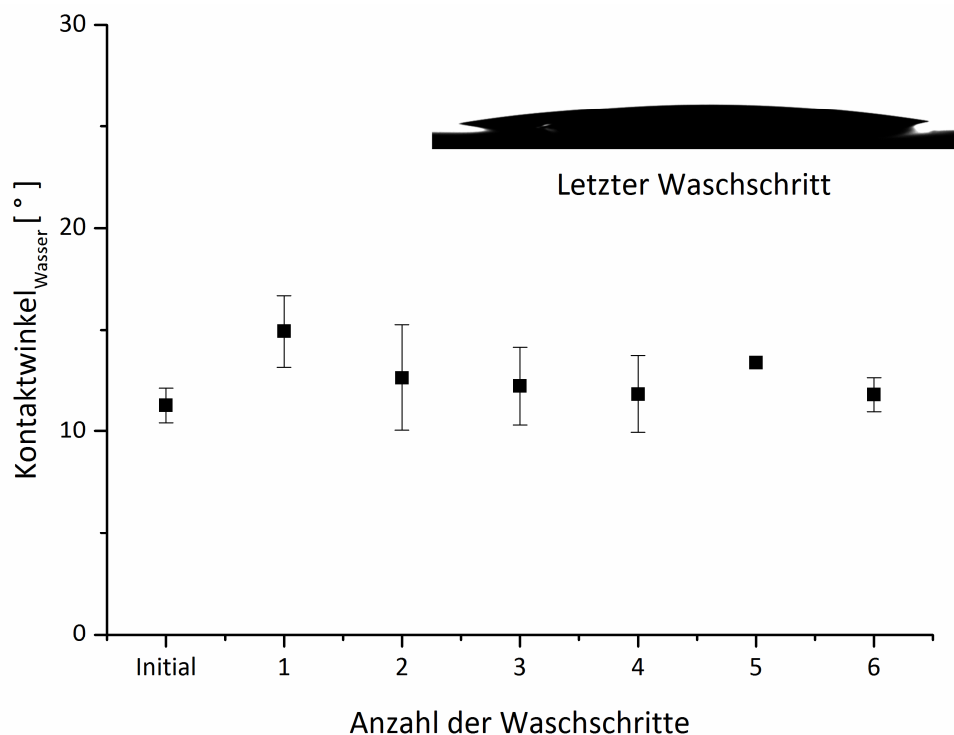
**Abbildung 3-14:** Kontaktwinkel der PE-Träger nach der Pfropfpolymerisation mit VB-TAC sowie die Vergleichsexperimente. Der Eintrag „VB-TAC“ entspricht dem PE-Träger der mit einem Abstand von 7 mm und einer Geschwindigkeit von  $6.6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  plasmaaktiviert und anschließend in eine Monomerlösung von VB-TAC (40 Gew.-%) getaucht und bei einer Temperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1.5 h erhitzt wurde. „Akt. PE (frisch)“ ist der plasmaaktivierte PE-Träger. „Akt. PE (n. Exp.)“ ist der Kontaktwinkel nach Erhitzung des PE-Trägers in Wasser bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1.5 h und bei „BTAC“ wurde das Benzyltrimethylammoniumchlorid in einer Konzentration von 40 Gew.-% verwendet und die PE-Träger den analogen Polymerisationsbedingungen wie bei „VB-TAC“ ausgesetzt. Die Kontaktwinkel basieren auf dem Mittelwert von jeweils zwei PE-Trägern.

Dieser Vorgang macht die Plasmaaktivierung zeitlich abhängig, was in dem sukzessiven Anstieg des Kontaktwinkels nach initialer Plasmaaktivierung zu sehen ist.<sup>144,154,209,237-239</sup> Um zu überprüfen, ob es sich bei dem gemessenen geringen Kontaktwinkel von  $15^\circ$  um keinen Adsorptionseffekt<sup>240</sup> durch den Arylrest oder Ion-Ion-Interaktionen der Ammoniumgruppe und sauerstoffhaltigen Funktionalitäten der PE-Oberfläche handelt, sondern um eine kovalente Verknüpfung, wurde das Kontrollexperiment mit Benzyltrimethylammoniumchlorid (BTAC) durchgeführt. Unter analogen Plasma- und Reaktionsbedingungen wurden hier deutlich hydrophobere Kontaktwinkel um  $70^\circ$  gemessen, die in der gleichen Größenordnung des Experimentes „Akt. PE (n. Exp.)“ liegen und damit das Adsorptionsphänomen vernachlässigbar ist. Dennoch wurden zwei Kontrollexperimente mit 10 und 20 Gew.-%-iger poly-DADMAC-Lösung durchgeführt. Dabei handelte es sich um ein Homopolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 200 - 300 kDa. Die PE-Träger wurden analog zum Eintrag „VB-TAC“ in der Abbildung 3-14 plasmabehandelt und anschließend in der entsprechenden poly-DADMAC-Lösung auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1.5 h erhitzt. Nach dem Waschen und dem Trocknen der PE-Träger wurden bei beiden verwendeten Konzentrationen, Kontaktwinkel um die  $70 - 80^\circ$  gemessen. Auch

hier adsorbierte das Homopolymer nicht auf die PE-Oberfläche und die gemessenen Werte entsprachen den zuvor dargestellten Referenzwerten der plasmabehandelten PE-Träger.

### 3.2.3 Stabilitätsuntersuchungen

Für die biologischen Untersuchungen der PE-Träger wurde ein standardisiertes Testverfahren genutzt. Da die ASTM-Testmethode E2149-01 (Kapitel 6.1.5, Bioassays) für kontaktaktive Bulkmaterialien konzipiert wurde und die zu untersuchenden Kunststoffträger für eine Stunde in der Bakterienlösung inkubiert werden sollten, wurde die Stabilität der QAS-Polymerbürsten die auf dem PE erzeugt wurden mit mehrfach durchgeführten Waschzyklen überprüft. Dabei wurde nach jedem Waschintervall von 10 min in einem Wasser-Ultraschallbad der Kontaktwinkel der modifizierten PE-Träger kontrolliert. Bei einer Diffusion des QAS-Polymers von der Oberfläche in die Lösung sollte das Ansteigen des Kontaktwinkels ein Indikator für eine mögliche Instabilität sein. In Abbildung 3-15 sind die gemessenen Kontaktwinkel nach jedem Waschzyklus aufgezeigt.

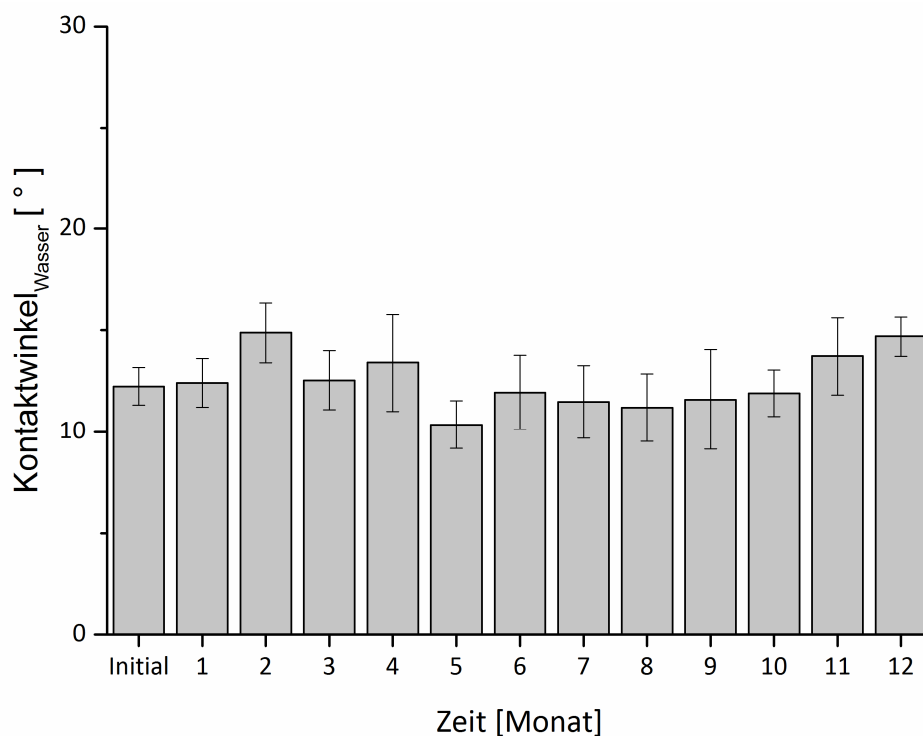


**Abbildung 3-15:** Statische Kontaktwinkel der modifizierten PE-Träger nach jedem Waschschritt. Die Kontaktwinkel basieren auf dem Mittelwert von zwei modifizierten PE-Trägern. Es wurden pro Träger 5 Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht und nach 15 s die Kontur des Tropfens fotografiert und anschließend der Kontaktwinkel bestimmt.

In der ASTM-Testmethode E2149-01 wird die Kontaktaktivität von bioziden Bulkmaterialien in einem Zeitintervall von einer Stunde untersucht. Aus diesem Grund ist die Stabilität der QAS-Polymerbürsten in diesem Zeitintervall von besonderem Interesse. Der Abbildung 3-15 ist zu

entnehmen, dass es zwar eine geringe Schwankung des Kontaktwinkels gibt, jedoch alle Messwerte im Bereich um  $14^\circ$  einzuordnen sind. Diese Schwankungen können auf das Messverfahren zurückgeführt werden und sind vernachlässigbar. Die letzte Messung verdeutlicht die Übereinstimmung des initial gemessenen Kontaktwinkels und damit die Stabilität der erzeugten QAS-Schicht.

Zusätzlich wurde innerhalb eines Zeitraumes von einem Jahr untersucht, ob die modifizierte QAS-Schicht bei Raumtemperatur lagerstabil ist oder die aufgepfropften QAS-Polymerbürsten in die PE-Polymermatrix hineindiffundieren und damit an potentiell biozider Wirkung einbüßen. Dazu wurden die modifizierten PE-Träger aus dem oben beschriebenen Waschexperiment bei Raumtemperatur gelagert und die Kontaktwinkel in monatlichen Abständen innerhalb eines Jahres gemessen. Die PE-Träger wurden zur Entfernung von Staubpartikeln vor jeder Messung mit 10 mL Wasser gereinigt und anschließend unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die gemessenen Kontaktwinkel sind in Abbildung 3-16 dargestellt.



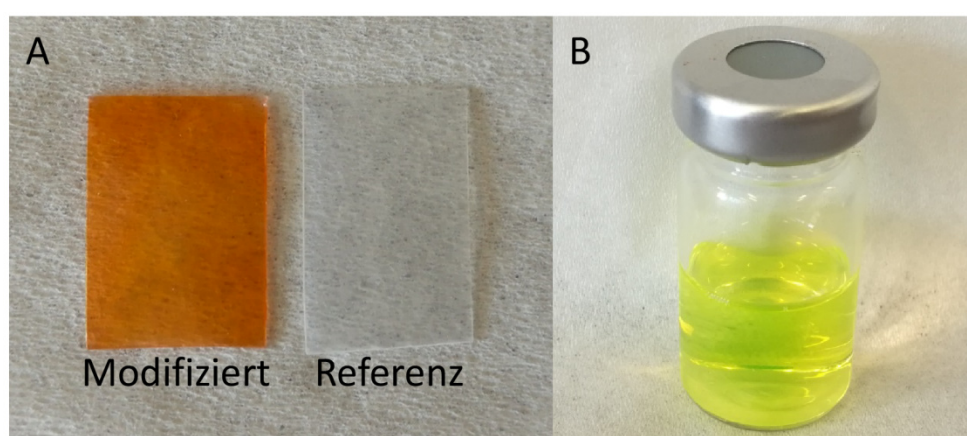
**Abbildung 3-16:** Untersuchung der Langzeitstabilität innerhalb eines Jahres. Die Kontaktwinkel basieren auf dem Mittelwert von zwei modifizierten PE Trägern. Es wurden pro Träger drei Tropfen auf der Oberfläche aufgebracht und nach 15 s die Kontur des Tropfens fotografiert.

Die Kontaktwinkel der modifizierten PE-Träger variieren im Bereich der initial gemessenen Werte. Es bleibt festzuhalten, dass es sich bei der erzeugten QAS-Polymerschicht auf den PE-Trägern um eine bei Raumtemperatur lagerstabile Modifikation handelt.



### 3.2.4 Analytik der modifizierten PE-Träger

Die modifizierten PE-Träger wurden nach den Stabilitätsuntersuchungen mit der Fluorescein-Methode mit leichten Änderungen zum Kapitel 3.17 überprüft. In der Durchführung, bezüglich der Probengröße, wurde in Anlehnung an Murata *et al.* gearbeitet.<sup>94</sup> Die genaue Durchführung ist in Kapitel 6.1.7 angegeben. Generell waren bei den PE-Trägern längere Waschzeiten nötig, um gebundenes Fluorescein von den modifizierten PE-Trägern zu entfernen. In Abbildung 3-17 sind ein modifizierter PE-Träger sowie eine unbehandelte PE-Referenz nach Inkubation in Fluorescein-Lösung und die von dem PE-Träger erhaltene CTAC-Lösung dargestellt.



**Abbildung 3-17:** A: Vergleich eines modifizierten und unbehandelten PE-Trägers nach Inkubation in 1 Gew.-%-iger Fluorescein-Lösung. B: CTAC-Lösung nach dem Waschen des modifizierten PE-Trägers.

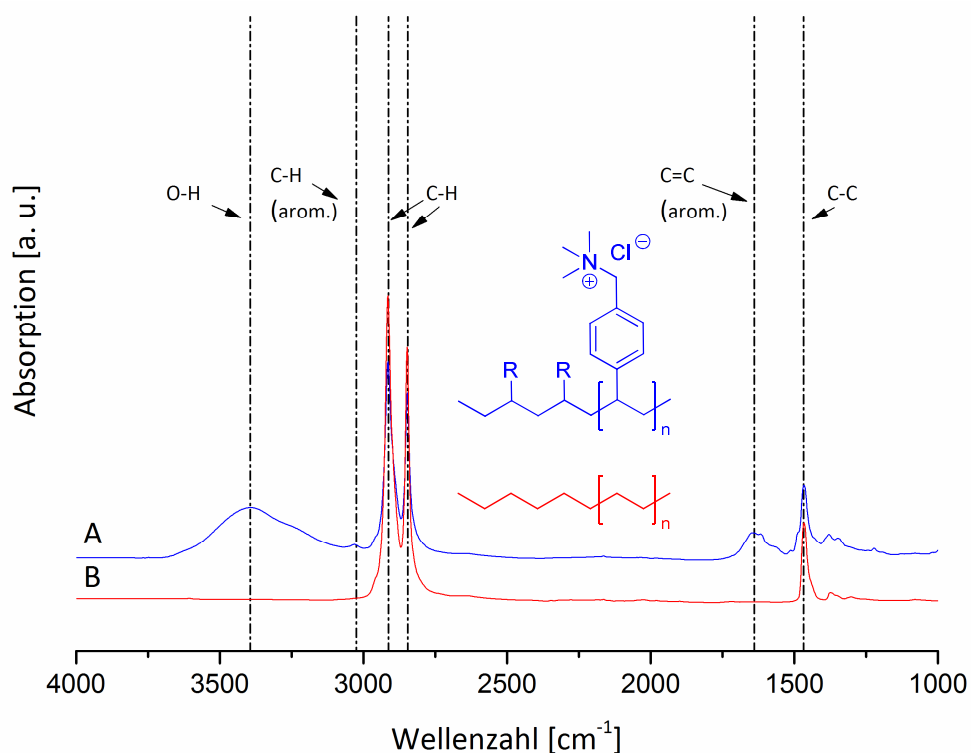
In Bild A der Abbildung 3-17 ist der Vergleich der modifizierten PE-Träger mit der unbehandelten PE-Referenz deutlich zu sehen. Durch die hohe Konzentration an oberflächengebundenem Fluorescein verfärbte sich der Träger intensiv orange. Während des Waschschrilles in CTAC-Lösung ging das zuvor gebundene Fluorescein in Lösung und verfärbte die wässrige Lösung charakteristisch grün (Bild B). Diese Lösung zeigte im Vergleich zu den in Kapitel 3.1.7 dargestellten Messwerten deutliche Absorptionen. Die gemessenen Absorptionen und die berechnete Ausbeute vom VBTAC-Polymer und die Beladungsdichte der Ammoniumeinheiten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Fluorescein-Messungen der modifizierten PE-Träger. Es wurde eine Mehrfachbestimmung von sechs analog modifizierten PE-Trägern durchgeführt. Die Waschlösung der Referenzen diente als Blindprobe für die UV/VIS-Messungen.

Absorption bei 501 nm [a.u.]	Ausbeute [ $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	Beladungsdichte [ $\text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0.342	9.40	$2.7 \cdot 10^{16}$
0.588	16.2	$4.6 \cdot 10^{16}$
0.336	9.24	$2.6 \cdot 10^{16}$
0.642	17.7	$2.6 \cdot 10^{16}$
0.385	10.6	$5.0 \cdot 10^{16}$
0.302	10.4	$3.0 \cdot 10^{16}$

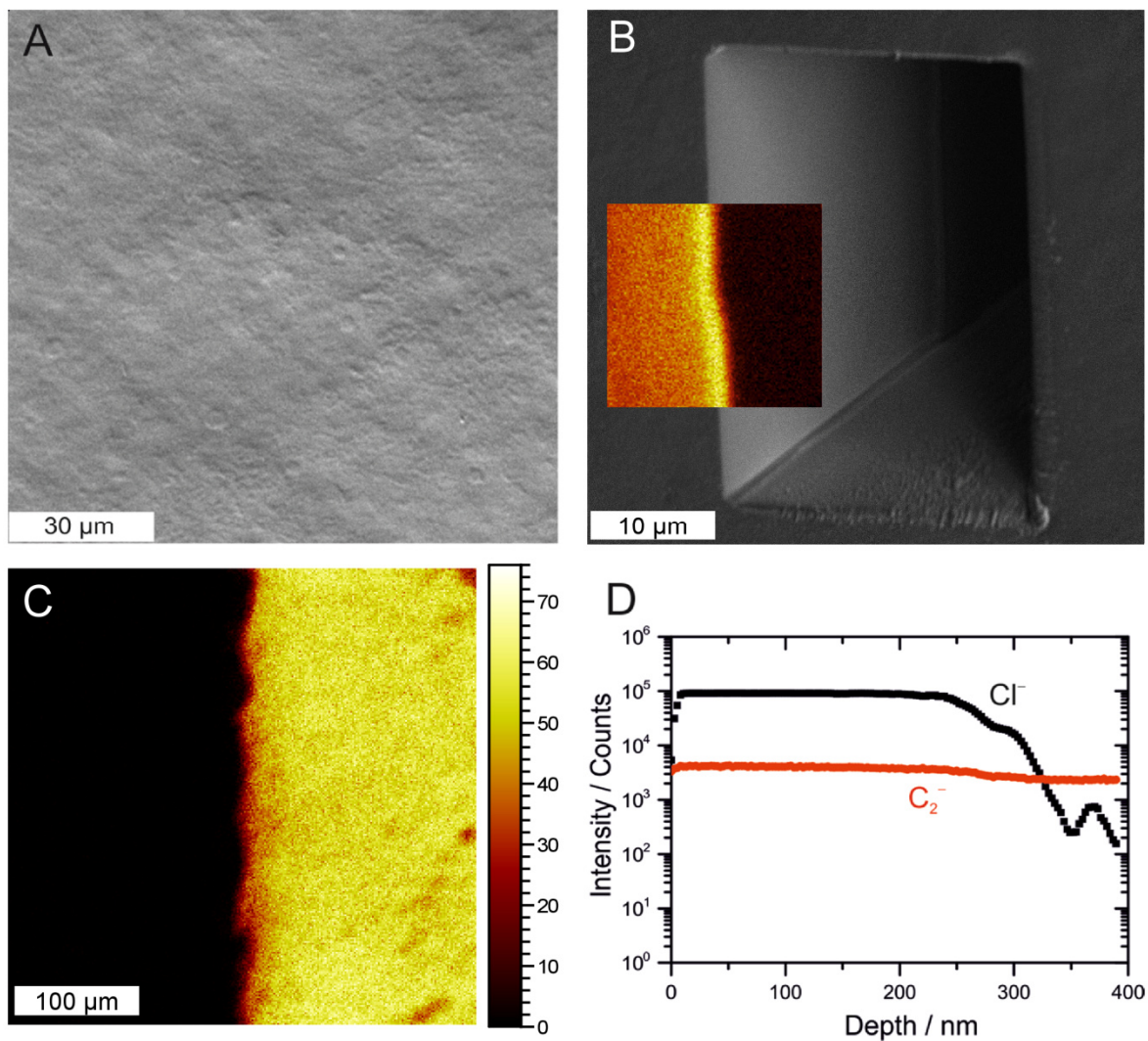
Unter der Annahme, dass ein Fluoresceinmolekül pro Ammoniumeinheit bindet und dass es zu einer vernachlässigbaren unspezifischen Einlagerung des Fluoresceinmoleküls in die QAS-Polymermatrix kommt, ergaben die Messungen eine Ausbeute von  $12.6 \pm 3.57 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  des Polymers auf der Oberfläche. Dies entsprach einer Beladungsdichte von  $3.60 \cdot 10^{16} \text{N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Eine weitere Methode um die QAS-Polymerschicht auf dem PE qualitativ nachzuweisen ist die ATR-IR-Spektroskopie. In Abbildung 3-18 sind die Spektren der modifizierten und unbehandelten PE-Träger dargestellt.



**Abbildung 3-18:** IR-Spektren und charakteristische Banden der PE-Träger. A (blau): VBTAC-Modifikation. B (rot): Unbehandelter PE-Träger.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie sind die charakteristischen Banden für das immobilisierte VBTAC nachweisbar. So sind neben den Banden für die C-H- und C-C-Valenzschwingungen im Bereich  $2900\text{ cm}^{-1}$ , die aromatischen C=C-Schwingungen bei ungefähr  $1600\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die modifizierten und unbehandelten PE-Träger wurden nach dem Waschprozess nicht im Trockenschrank, sondern in einem Stickstoffstrom getrocknet, wodurch die OH-Bande im Spektrum A erklärt werden kann. Diese Valenzschwingung im Bereich von  $3400\text{ cm}^{-1}$  kann dem oberflächengebundenen Wasser zugeordnet werden, welche im Referenzspektrum fehlt. Diese Hydratisierung der modifizierten PE-Träger ist nicht spezifisch für das VBTAC, kann jedoch als indirekter Indikator für eine hohe Dichte an immobilisierten hydrophilen Funktionalitäten wie Ammoniumgruppen gedeutet werden. Die Chloridionen der Ammoniumgruppen hingegen können durch die in Kapitel 3.1.8 dargestellte sensitive ToF-SIMS-Analytik charakterisiert werden. In Abbildung 3-19 ist ein Zusammenschnitt mehrerer Aufnahmen des mit VBTAC halbseitig polymerisierten PE-Trägers dargestellt.



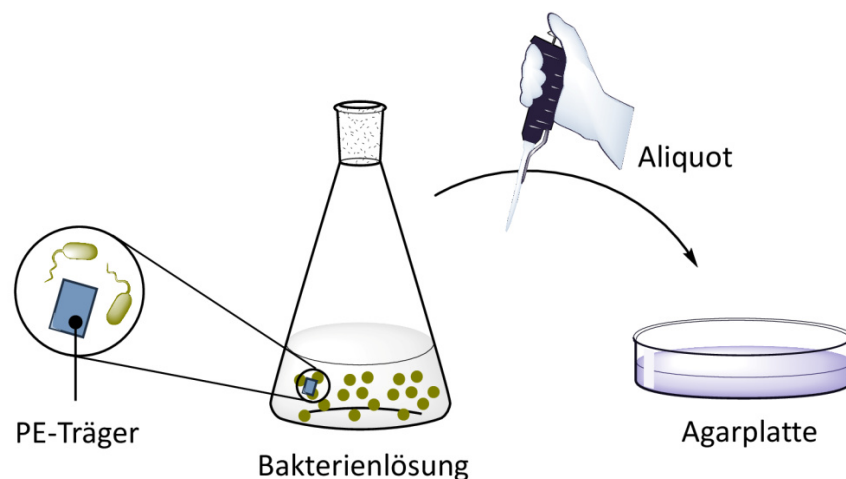
**Abbildung 3-19:** ToF-SIMS-Analytik der modifizierten PE-Träger. A: Sekundärelektronenbild der QAS-Polymerschicht. B: Sekundärelektronenbild vom erzeugten Krater mit einer Überlagerung des Chloridionen-Massenbildes der Grenzschicht. C: Chloridionen-Massenbild des halbseitig modifizierten PE-Trägers. Die linke Seite entspricht der unbehandelten PE-Oberfläche und die rechte Seite der mit VBTAC modifizierten Fläche. D: ToF-SIMS-Tiefenprofil. Die ToF-SIMS-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Marcus Rohnke der Universität Gießen durchgeführt.

In Bild A der Abbildung 3-19 ist ein Sekundärelektronenbild dargestellt, welches eine glatte und homogene Beschichtung mit VBTAC aufzeigt. Die Oberflächenrauheit wurde mit einem Profiler vermessen und zeigte einen Wert von  $R_a = 40.9$  nm. Im Kraterbild B welches mit einer Sputterkanone erzeugt wurde, ist eine farbliche Überlagerung des Chloridionen-Massenbildes zu sehen, welche im Bereich des Querschnitts eine erhöhte Intensität (gelbe Färbung) aufzeigt. Diese Intensität nahm mit dem Fortschreiten der Kratertiefe stark ab. In Bild C ist die Chloridionen-Intensität der halbseitigen Polymerbeschichtung dargestellt. Bei der Herstellung der modifizierten PE-Träger wurde das Material halbseitig mit einem Polyimidklebeband abgeklebt, plasmaaktiviert und anschließend in der VBTAC-Lösung polymerisiert. Das Klebeband diente dazu, den PE-Träger elektrisch zu isolieren, sodass das

Plasma die PE-Oberfläche nicht aktivieren konnte, wodurch es auf dieser Fläche zu keiner Immobilisierung der QAS-Monomere kam. Auf diese Weise konnte mit der ToF-SIMS die Grenzfläche dargestellt und Bestandteile der VBTAC-Polymerschicht chemisch nachgewiesen werden. In Bild D ist ein Tiefenprofil der erzeugten Polymerschicht dargestellt. Dabei wurde mit Hilfe einer Sputterkanone ein Loch durch die Polymerschicht geschossen, wobei parallel das Ionensignal der Chloridspezies aufgenommen wurde. Die VBTAC-Polymerschicht auf der PE-Oberfläche wies dabei eine Dicke von 300 nm auf, was anhand des Abfallens der Chloridionen-Intensität deutlich wird. Als Referenz diente das  $C_2^-$ -Signal, welches sowohl in der VBTAC-Polymerschicht als auch dem PE konstant detektiert wurde.

### 3.2.5 Biologische Untersuchungen der PE-Modifikation

Nach der erfolgreichen Pfropfpolymerisation der PE-Träger mit VBTAC *via* Atmosphärenplasma der PE-Materialien mit VBTAC und der Charakterisierung über Kontaktwinkelmessungen, der Fluorescein-Methode und ToF-SIMS-Messungen, erfolgte die Evaluierung der antibakteriellen Eigenschaften durch die standardisierte ASTM-Testmethode E2149-01. Dabei handelt es sich um ein Verfahren zur Überprüfung der antibakteriellen Aktivität von Gewebe sowie Bulk-Materialien. In dieser Testmethode wurden die modifizierten und unbehandelten PE-Träger unter dynamischen Bedingungen in einer nährstoffarmen Bakterienlösung für eine Stunde inkubiert und anschließend wurde ein Aliquot der Lösung entnommen und auf ein Agarmedium ausplattiert (Abbildung 3-20).

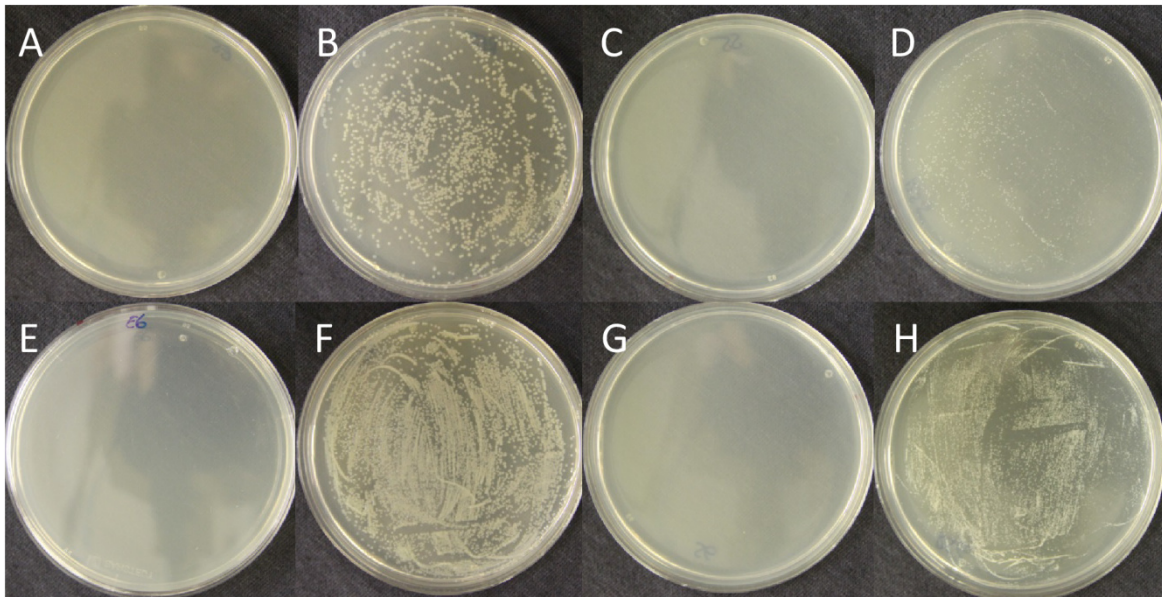


**Abbildung 3-20:** Schematischer Ablauf der ASTM-Testmethode E2149-01.

Eine Übernachtkultur dieser Platte führt zu erneutem Bakterienwachstum der überlebenden Bakterien, wobei durch Kenntnis der initialen Bakterienkonzentration Rückschlüsse auf die antibakterielle Aktivität getroffen werden konnten (Kapitel 6.1.5, Bioassays). Zunächst wurden die Bakterienstämme *E. coli* und *S. aureus* als pathogene gram-negative und gram-positive Keime bei



einer Konzentration von  $10^5$  und  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$  untersucht. Die dazugehörigen Agarplatten nach Inkubation sind exemplarisch in Abbildung 3-21 dargestellt.

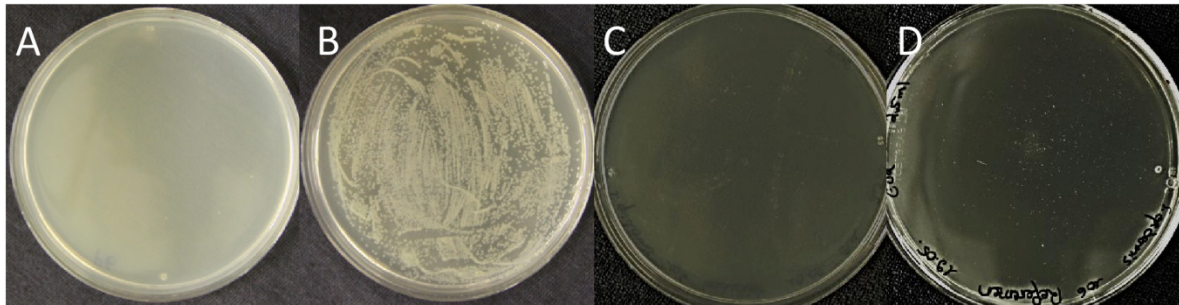


**Abbildung 3-21:** Agarplatten nach ASTM-Testmethode E2149-01 für modifizierte und unbehandelte PE-Träger, *E. coli*,  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . B: Referenz, *E. coli*,  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . C: Modifizierter PE-Träger, *S. aureus*,  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . D: Referenz, *S. aureus*,  $10^5$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . E: Modifizierter PE-Träger, *E. coli*, KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . F: Referenz, *E. coli*, KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . G: Modifizierter PE-Träger, *S. aureus*, KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . H: Referenz, *S. aureus*,  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . Die biologischen Untersuchungen wurden in einer Sechsfachbestimmung mit VBTAC modifizierten PE-Trägern in Kooperation mit Eva K. Oellingrath des Arbeitskreises Streit in Klein Flottbek, Hamburg durchgeführt.

Die mit VBTAC modifizierten PE-Träger zeigten bei *E. coli* oder *S. aureus* Konzentration von  $10^5$  und  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$  in der zweiten Versuchsreihe eine nahezu vollständige Keimtötung wodurch eine 6-log Reduktion erzielt werden konnte. Die Agarplatten der Referenzen (ASTM-Test mit unbeschichteten PE-Trägern) in den Bildern B, D, F und H zeigten, wie erwartet, keinerlei keimtötenden Effekt. Die Experimente mit den Referenzen dienten unter anderem auch zur Kontrolle der Viabilität der Bakterien, um ein Absterben der Bakterien aufgrund von Nährstoffmangel oder anderen keimtötenden Einflüssen auszuschließen.

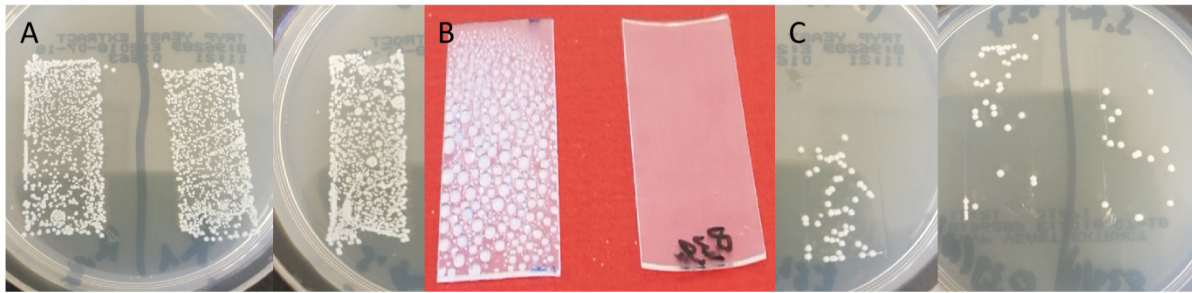
Generell konnte jedoch während der biologischen Untersuchungen beobachtet werden, dass die antibakterielle Aktivität der PE-Träger häufig inkonsistent war. So zeigten die Träger in der ersten Versuchsreihe mit *E. coli* bei einer Konzentration von  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$  schwankende log Reduktionen von 6 - 3. Ein möglicher Grund für diese Schwankung könnte zum einen der kurze Zeitraum von einer Stunde sein, in welchem das kontaktaktive Biozid mit jeder koloniebildenden Einheit in Berührung kommen musste, um es abzutöten. Demzufolge könnte z.B. die Durchmischung der Bakterienlösung einen erheblichen Einfluss auf die biozide Wirkung haben.

Die modifizierten PE-Träger wurden darüber hinaus gegen die Bakterienstämme *P. aeruginosa* und *S. epidermidis* in einer Konzentration von  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> untersucht. Bei den genannten Bakterienstämmen handelt es sich um pathogene Keime deren Relevanz im Bereich der klinischen Hygiene und Lebensmittelindustrie hervorzuheben gilt. Das Bakterium *S. epidermidis* ist darüber hinaus ubiquitär auf der menschlichen Haut sowie Schleimhäuten vorzufinden. Die dazugehörigen Agarplatten nach Inkubation sind exemplarisch in Abbildung 3-22 dargestellt.



**Abbildung 3-22:** Agarplatten nach ASTM-Testmethode E2149-01 für modifizierte und unbehandelte PE-Träger. A: Modifizierter PE-Träger, *P. aeruginosa*,  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>. B: Referenz, *P. aeruginosa*,  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>. C: Modifizierter PE-Träger, *S. epidermidis*,  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>. D: Referenz, *S. epidermidis*,  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup>. Bei den Bildern C und D wurden die Schärfe und der Kontrast erhöht sowie die Helligkeit reduziert um die kleinen Bakterienkolonien auf dem Agar deutlicher hervorzuheben. Die biologischen Untersuchungen wurden in einer Sechsfachbestimmung mit VBTAC polymerisierten PE-Trägern in Kooperation mit Eva K. Oellingrath des Arbeitskreises Streit in Klein Flottbek, Hamburg durchgeführt.

Auch gegen die Bakterienstämme *P. aeruginosa* und *S. epidermidis* zeigten die modifizierten PE-Träger sehr gute Reduktionsraten im 6-log Bereich. Eine andere Methode, die die Realität näher als die ASTM-Methode E2149-01 widerspiegelt, ist der in Abbildung 3-23 dargestellte Sprühtest. Dieser Test sollte das Niesen einer Person imitieren, bei dem hohe Bakterienkonzentrationen erzeugt werden können. Die genaue Durchführung ist in Kapitel 6.1.5 angegeben. Die zu untersuchenden PE-Träger wurden mit einem definierten Sprühstoß einer Bakterienlösung von *S. aureus* in einer Konzentration von  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> benetzt und anschließend bei Raumtemperatur für eine Stunde inkubiert. Ein Abklatsch der PE-Träger auf Agarplatten sorgte für einen Transfer der noch lebenden Bakterien. Die erneute Inkubation der Agarplatten bei 37 °C lieferte je nach Grad der antibakteriellen Eigenschaften der PE-Träger auszählbare Kolonien. In Abbildung 3-23 sind die Ergebnisse des Sprühtests dargestellt.

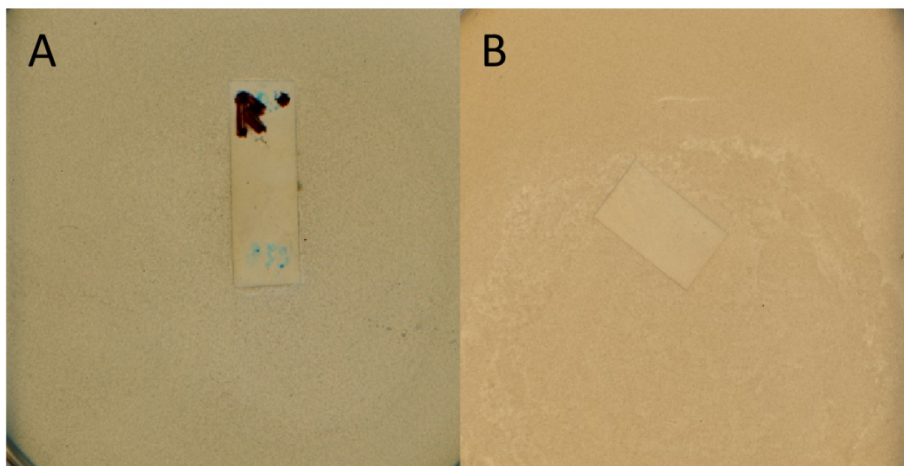


**Abbildung 3-23:** Agarplatten nach Transfer der überlebenden Bakterienzellen. A: Abklatsch der unbehandelten PE-Träger. B: PE-Träger nach Besprühen mit Bakterienlösung von *S. aureus* in einer Konzentration von  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . Der linke PE-Träger ist die PE-Referenz. Der rechte PE-Träger ist die mit VBTAC modifizierte Variante. C: Abklatsch der modifizierten PE-Träger. Die biologischen Untersuchungen wurden in einer Dreifachbestimmung mit den entsprechenden PE-Trägern durchgeführt.

In Bild A sind die Agarplatten der unbehandelten PE-Träger dargestellt. Es ist ein deutlicher flächiger Bakterienfilm in den Abmessungen der PE-Träger zu sehen. Es konnte bei allen drei untersuchten Referenzen keine signifikante Reduktion der Bakterienanzahl beobachtet werden. Vielmehr ist ersichtlich, dass die aufgesprühten Bakterien in einem Zeitraum von einer Stunde bei einem geringen Nährstoffangebot überlebt haben. Die lokalen kreisförmigen Bakterienkolonien sind den hydrophoben Eigenschaften der PE Träger zuzuschreiben. Im linken Bereich des Bildes B sind die zahlreichen Tröpfchen zu sehen, die nach dem Besprühen entstanden sind. Im Gegensatz zu den modifizierten PE-Trägern im rechten Bereich des Bildes B in dem eine homogene Verteilung der Bakterienlösung und eine vollständige Benetzung zu sehen ist. Im Bild C sind die Agarplatten der modifizierten PE-Träger dargestellt. Hier wurden sehr hohe Reduktionsraten beobachtet. Wird von einer homogenen Verteilung der Bakterien auf der PE-Fläche ausgegangen, wie es im Bild A zu sehen ist, so kann geschlossen werden, dass die modifizierten PE-Träger nahezu eine Monolage von *S. aureus* abgetötet haben. Lediglich 7 - 20 KBE  $\cdot$  cm $^{-2}$  konnten auf den Agarplatten der modifizierten PE-Träger beobachtet werden. Im Fall der unmodifizierten PE-Träger sind die koloniebildenden Einheiten nicht auszählbar, wie das Bild A verdeutlicht.

Eine Methode um die Kontaktaktivität und eine mögliche Diffusion von QAS zu evaluieren, ist der Agarplattendiffusionstest nach DIN-Norm 20645 (Kapitel 6.1.5, Bioassays). Dabei wird ein Agarmedium mit einem Bakterienstamm der Wahl beimpft und die zu prüfenden Kunststoffträger auf das noch wässrige Medium gedrückt. Anhand der Ausprägung der Hemmung des Bakterienwachstums in der Kontaktzone zwischen Agar und Kunststoffträger können Aussagen bezüglich der antibakteriellen Aktivität bzw. der Stabilität der QAS-Beschichtung getroffen werden. In Abbildung 3-24 sind die Agarplatten nach der Inkubation mit einer inaktiven Referenz und dem modifizierten PE-Träger dargestellt.





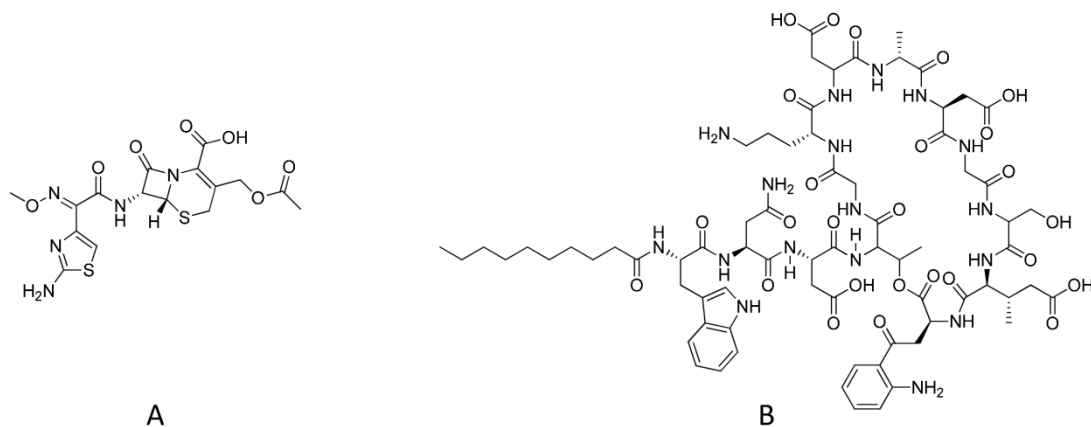
**Abbildung 3-24:** Agarplattendiffusionstest nach DIN-Norm 20645 mit *S. aureus*. A: Die Agarplatte nach Inkubation mit modifizierten QAS PE-Träger. B: Unbehandelte PE-Referenz. Die Agarplattendiffusionstests wurden in Kooperation mit Eva K. Oellingrath, AK Streit, Klein Flottbek in Hamburg durchgeführt.

In der Abbildung 3-24 ist optisch kein Unterschied beider Agarplatten festzustellen. Da auf der inaktiven Referenz keine QAS auf der Oberfläche immobilisiert wurden, konnte hier wie erwartet kein Hemmhof zwischen PE und Agar beobachtet werden. Auch bei dem modifizierten PE-Träger wurde kein Hemmhof beobachtet. Dadurch kann geschlossen werden, dass keine biozid wirkenden QAS-Mengen in den Agar diffundieren. Eine optimale „Positivprobe“ lag nicht vor, da keinerlei Information über die Kinetik der Pflanzpolymerisation von VBTAC auf dem PE-Träger vorlag. Dadurch konnte keine Probe erzeugt werden, deren QAS lediglich physisorbiert sind, wodurch sie in den Agar diffundieren und auf diese Weise ein Hemmhof erzeugen könnten. Durch diesen Test kann lediglich überprüft werden, ob die aufgepfropften QAS-Polymerbürsten ins Agarmedium eindringen und die darin enthaltenen Bakterien abtöten. Da in diesem Fall ein solcher Hemmhof ausgeblieben ist, wurde die Stabilität verifiziert.

### 3.2.6 Kombinationsuntersuchungen mit Antibiotika

Die antibakterielle Aktivität wurde in den vorigen Untersuchungen gegen eine Reihe von pathogenen gram-negativen und gram-positiven Bakterien evaluiert und quantifiziert. Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwieweit ein synergistischer Effekt zu beobachten ist, wenn die modifizierten PE-Träger in Kombination mit Antibiotika gegen bestimmte Bakterienstämme untersucht werden. Aufgrund der in dem Kapitel 1.2 erläuterten Resistenzproblematik von Bakterien gegen Antibiotika ist es erstrebenswert die Nutzung und Dosierung solcher antibakteriell wirksamen Substanzen zu senken. Durch die Verwendung von QAS-PE-Katheter beispielsweise könnte die prophylaktische Gabe von Antibiotika im medizinischen Sektor reduziert werden, wenn ein synergistischer Effekt

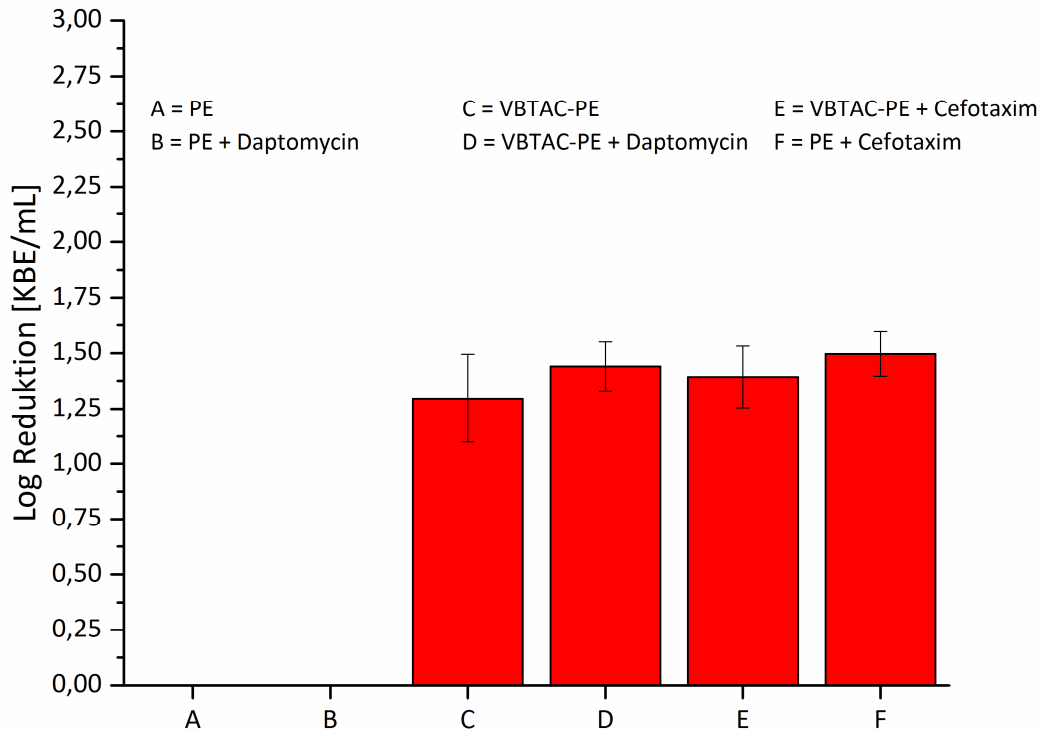
nachweisbar wäre. Aus diesem Grund wurden die VB-TAC PE-Träger in Kombination mit dem  $\beta$ -Lactam-Antibiotikum Cefotaxim gegen *E. coli* untersucht. Diese Kombination ist auch deshalb interessant, da insbesondere  $\beta$ -Lactam-Antibiotika den Inokulum-Effekt aufweisen können. Bei diesem häufig beobachteten Phänomen nimmt die antibakterielle Effizienz mit steigender Bakteriendichte ab.<sup>241,242</sup> Aus diesem Grund wurde in dieser Fallstudie das Antibiotikum Cefotaxim gegen eine besonders hohe Bakterienkonzentration von ungefähr  $10^8$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> in Kombination mit den VB-TAC modifizierten PE-Trägern untersucht. Da es sich bei Cefotaxim lediglich um ein bakteriostatisch wirksames Antibiotikum handelt, ist der kombinierte Einsatz mit kontaktativen Bioziden besonders vielversprechend, da im Optimalfall ein synergistischer Effekt die Keimlast stärker reduzieren könnte als das individuell eingesetzte Antibiotikum bzw. Kontaktbiozid. Des Weiteren wurde das zyklische-Lipopeptid Antibiotikum Daptomycin in Kombination mit den VB-TAC modifizierten PE-Trägern untersucht. Bei Daptomycin handelt es sich im Vergleich zu Cefotaxim um ein bakterizides Antibiotikum. In Abbildung 3-25 sind die chemischen Strukturformeln von Cefotaxim sowie Daptomycin dargestellt.



**Abbildung 3-25:** Chemische Strukturformeln der in den Kombinationsuntersuchungen verwendeten Antibiotika. A: Cefotaxim B: Daptomycin.

Da Daptomycin die äußere Membran gram-negativer Bakterien wie *E. coli* nicht durchdringen kann und aus diesem Grund inaktiv gegen gram-negative Bakterienstämme ist, lag die Hypothese darin, die äußere Membran mit Hilfe der modifizierten PE-Träger zu lysieren um auf diese Weise antibakterielle Aktivität gegen gram-negative Bakterien hervorzurufen.<sup>243</sup> Generell gibt es einige Antibiotika deren Wirkmechanismus über die Interaktion mit der Bakterienmembran erklärt werden kann. Neben Daptomycin ist Collistin, ein Polymyxin, ebenfalls ein solches membranaktives Antibiotikum, welches jedoch gegen gram-negative Bakterien wie *P. aeruginosa* wirkt.<sup>244,245</sup> Generell gibt es Literaturevidenz für synergistische Effekte in Kombination mit unterschiedlichen Antibiotika,

weshalb die hier untersuchte Fallstudie durchaus interessant ist.<sup>246,247</sup> Für alle mit Daptomycin durchgeführten Untersuchungen wurde eine Konzentration von  $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  gewählt. In Abbildung 3-26 sind die Ergebnisse der Kombinationsuntersuchungen dargestellt.



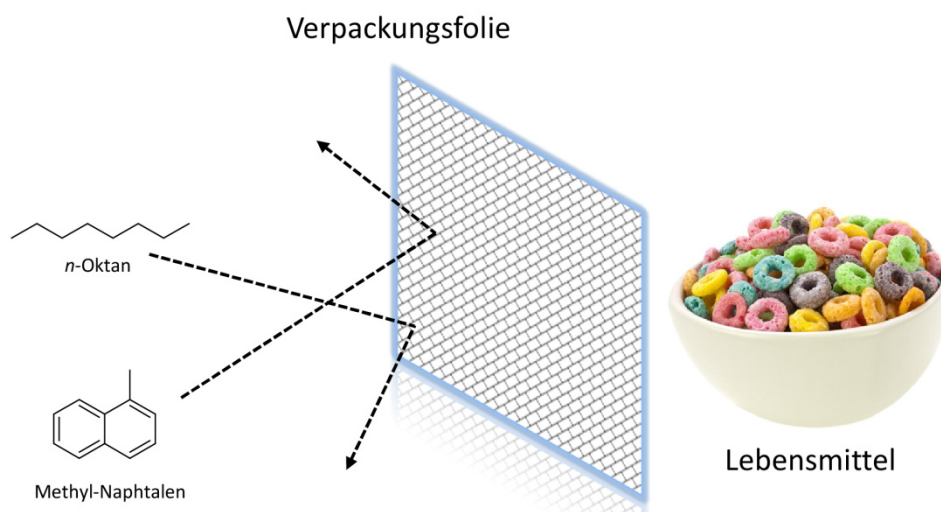
**Abbildung 3-26:** Untersuchung der antibakteriellen Aktivität der mit VBTAC modifizierten PE-Träger in Kombination mit dem Antibiotikum Cefotaxim, welches in der 8-fachen minimalen Hemmkonzentration (MHK) gegen *E. coli* eingesetzt wurde. Daptomycin wurde in einer Konzentration von  $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  eingesetzt. Die untersuchte Bakterienkonzentration lag im Bereich von  $6,1 \cdot 10^8 \text{ KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Die biologischen Untersuchungen wurden in einer Dreifachbestimmung durchgeführt.

Die genaue Durchführung der Testmethode ist in Kapitel 6.1.5 angegeben. Bei dem Eintrag C handelt es sich um die mit VBTAC modifizierten PE-Träger. Bei dem Eintrag E um die Kombinationsuntersuchung mit Cefotaxim und bei A und F wurden jeweils nur die Antibiotika Daptomycin und Cefotaxim untersucht. Den log Reduktionen kann entnommen werden, dass es bei der Kombinationsuntersuchung zu keinem synergistischen Effekt zwischen den modifizierten PE-Trägern und dem Antibiotikum Cefotaxim bzw. Daptomycin gekommen ist (Einträge D und E). Eine log Reduktion im Bereich von 1,4 konnte sowohl bei den kombinierten Proben (Einträge D und E) als auch bei der lediglich mit Cefotaxim inkubierten Probe (Eintrag F) beobachtet werden. Beide Ergebnisse lagen in der gleichen Größenordnung wie die Reduktionswerte des isoliert eingesetzten modifizierten PE-Trägers (Eintrag C). In diesem Fall konnte die in Kapitel 3.2.5 beobachtete Schwankung der antibakteriellen Aktivität bestätigt werden, da bei dieser durchgeführten Untersuchung log Reduktionen im Bereich 1,3 resultierten. Die Referenzexperimente mit lediglich Daptomycin unter analogen Bedingungen erbrachte die gleiche Bakterienanzahl wie die Blindprobe,

in der ausschließlich der unmodifizierte PE-Träger und die Bakterien inkubiert wurden. Dieses Ergebnis entsprach den Erwartungen, da Daptomycin keinerlei nachgewiesenen antibakteriellen Effekt gegen gram-negative Keime aufweist. Dennoch sollte zusammenfassend erwähnt werden, dass es sich bei diesem experimentellen Aufbau um erschwerte Rahmenbedingungen für die mit VBAC modifizierten PE-Träger gehandelt hat. Trotz der enorm hohen bakteriellen Belastung von  $10^8 \text{ KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  in der Lösung konnten die modifizierten PE-Träger eine bemerkenswerte Reduktion um ungefähr 1.5 Logstufen erzielen.

### 3.2.7 Permeationsuntersuchungen

Ein positiver Nebeneffekt der modifizierten PE-Träger, wäre die Tatsache, dass mit QAS modifizierte Polymere die Permeation von Mineralölsimulanzien wie aliphatischen Alkanen, reduzieren. Dies wäre bei der Anwendung als Verpackungsfolie für Lebensmittel von Vorteil, da insbesondere, Recyclingmaterialien wie Kartonagen und Papier, erhöhte Mengen an Mineralölbestandteilen aus Tintenrückständen besitzen, die im ungünstigen Fall in das Lebensmittel migrieren könnten (Abbildung 3-27).<sup>248</sup>



**Abbildung 3-27:** Schematische Darstellung der Barrierewirkung einer Verpackungsfolie gegenüber Mineralölbestandteilen wie *n*-Oktan oder Methyl-Naphtalen.<sup>249</sup>

Daher galt es, das Permeationsverhalten von *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan gegenüber den mit QAS modifizierten PE-Trägern zu untersuchen. Die Permeation kann dabei anhand der vereinfachten Gleichung 3-1 beschrieben werden.

$$\frac{Q}{t} = \frac{P}{X} A(\Delta p) \quad (3-1)$$

In Gleichung (3-1) sind:

- $Q$  Die Gesamtmenge an Substanz die durch eine Fläche  $A$  in einer bestimmten Zeit  $t$  diffundiert ist.
- $P$  Der Permeationskoeffizient der sich aus dem Produkt des Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Löslichkeitskoeffizienten  $S$  bildet.
- $X$  Die Dicke des Polymers welches als Barrierematerial untersucht wird.
- $\Delta p$  Der Druckgradient, der vor und hinter dem Barrierematerial vorherrscht. Wenn die diffundierte Substanz ein Gas ist, ist die Angabe des Dampfdrucks  $p$  sinnvoll.

Der Permeationskoeffizient gibt an, wie schnell die migrierende Substanz durch das Polymer diffundiert und wie viele Moleküle der Substanz im Polymer gelöst sind. Die Gleichung 3-1 lässt sich mathematisch aus dem 1. Fick'schen Gesetz Gleichung 3-2 und Gleichung 3-3 herleiten.

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (3-2)$$

In Gleichung (3-2) sind:

- $J$  Die Diffusionsstromdichte in  $x$ -Richtung bzw. Materiefluss gibt an wieviele Teilchen eine Fläche in einer bestimmten Zeit durchfließen.
- $D$  Der Diffusionskoeffizient gibt die Geschwindigkeit der diffundierenden Substanz an.
- $c$  Die Konzentration der Substanz.
- $\frac{\delta c}{\delta x}$  Der Konzentrationsgradient der diffundierenden Substanz entlang der Dicke  $x$  der Polymers welches als Barrierematerial untersucht wird.

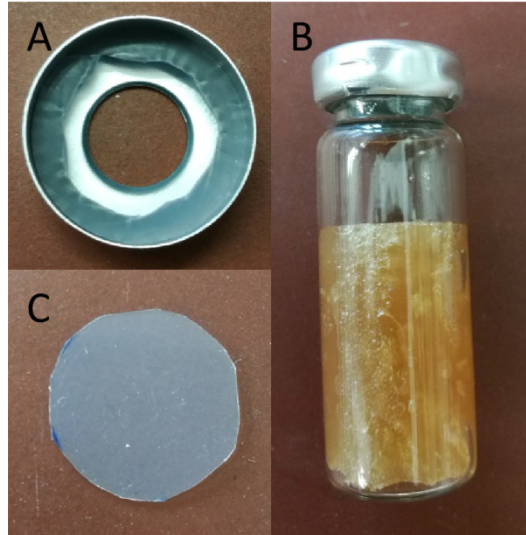
Wenn ein stationärer Zustand der Diffusion erreicht ist, also  $J = \text{konstant}$  ist und die Gleichung 3-2 über die Gesamtdicke  $x$  zwischen den beiden Konzentrationen integriert werden kann und unter der Annahme, dass  $D$  konstant und unabhängig von der Konzentration  $c$  ist, dann folgt daraus Gleichung 3-3.

$$Q = \frac{D(c_2 - c_1)At}{X} \quad (3-3)$$

Mit  $J = \frac{Q}{At}$  und der Anwendung von Henrys Diffusionsgesetz  $c = Sp$  folgt die Gleichung 3-1.<sup>250</sup>

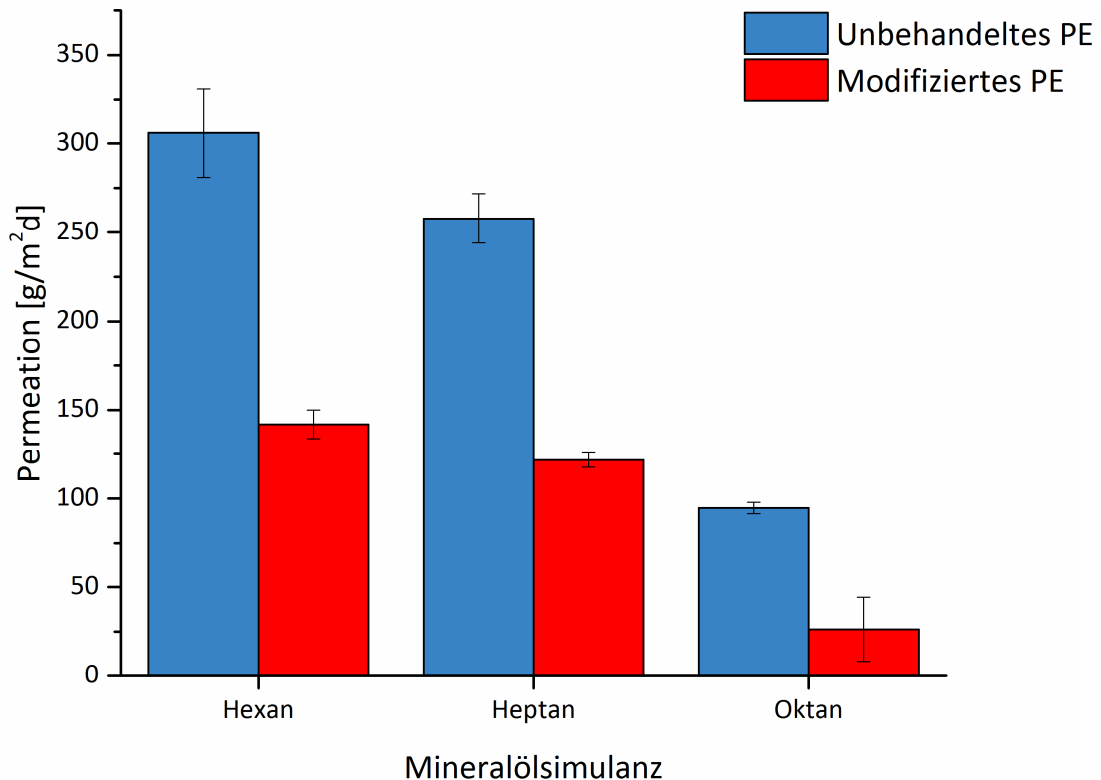
Für die Untersuchung der Kunststoffträger wurde eine Rollrandflasche mit einem Nutzvolumen von 10.0 mL mit einem handelsüblichen Küchenschwamm gefüllt, sodass  $\frac{3}{4}$  des Nutzvolumens durch den Schwamm in Anspruch genommen wurden. Aus einem PTFE-Septum wurde ein kreisrunder Dichtring geschnitten der mit dem passenden Bördelverschluss zum Abdichten der Rollrandflasche genutzt

wurde. Nach Befüllung mit ungefähr 5 g Mineralölsimulans wurde die Gewichtsänderung in einem Zeitintervall von 24 h untersucht. Die Abbildung 3-28 zeigt den experimentellen Aufbau der genutzt wurde.



**Abbildung 3-28:** Versuchsaufbau zur Bestimmung der Gaspermeation durch den Kunststoffträger. A: Bördelverschluss mit Dichtring aus PTFE. B: vollständiger experimenteller Aufbau: Rollrandflasche mit Dichtung und Schwamm zum Aufnehmen des Mineralölsimulans. C: Der zu untersuchende Kunststoffträger.

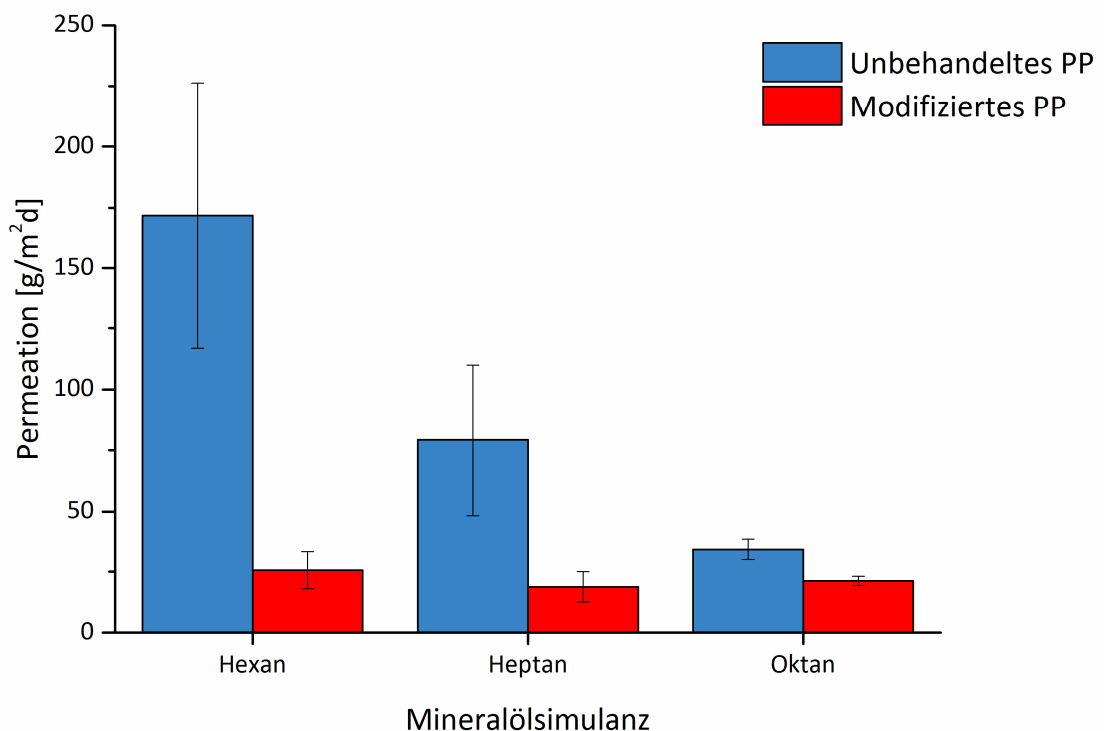
In der Abbildung 3-29 sind die Ergebnisse der Permeationsuntersuchung zum modifizierten PE dargestellt.



**Abbildung 3-29:** Messung der Permeation der modifizierten und unbehandelten PE-Träger gegen *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Okтан. Die Messwerte basieren auf dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung.

In der Abbildung 3-29 ist die Permeation gegen die aliphatischen Alkane *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Okтан für die modifizierten und unbehandelten PE-Träger dargestellt. Hierbei wurde beobachtet, dass mit zunehmender Molekülgröße des Alkans die Permeation durch das PE abnahm. Bei unbehandeltem PE konnten  $300 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  *n*-Hexan pro Tag entweichen und im Fall von *n*-Okтан nahm die Permeationsmenge um ein Drittel ab. Nach dem Lösungs-Diffusions-Modell von Graham<sup>251</sup> in dem der Mechanismus der Diffusion von Gasen durch ein Polymer erstmals postuliert wurde, läuft die Permeation in drei Teilschritten ab. Der Permeationprozess wird durch die Adsorption des Gases auf dem Polymer eingeleitet und anschließend kommt es zur Diffusion des Gases durch das Polymer. Auf der gegenüberliegenden Seite des Polymers kommt es zur Desorption und damit zum Entweichen des Gases. Aus diesem Grund sollte überprüft werden, ob eine hydrophile Beschichtung mit QAS die Adsorption und Diffusion der aliphatischen Gasmoleküle verzögert und es auf diese Weise zu einer Verringerung der Permeation kommt. Dabei wurde für alle drei untersuchten Kohlenwasserstoffe eine Halbierung der diffundierten Alkanmenge in einem Zeitraum von 24 h beobachtet. Dieser Umstand ist besonders beachtlich, da lediglich eine VB-TAC-Schichtdicke von ungefähr 300 nm einen derartigen Effekt auf die Permeation ausübte. Zwar lässt sich argumentieren, dass laut Gleichung 3-3 die Diffusionszeit mit der Schichtdicke zunimmt, jedoch machte durch die

Pfropfpolymerisation zugewonnene Schichtdicke einen vernachlässigbaren Anteil von 0.1% aus. Dennoch sollte es aus Gründen der Nachhaltigkeit erstrebenswert sein weitaus dünnere Polymerfolien einzusetzen, wobei stets die für die Anwendung notwendigen Barriereigenschaften im Fokus bleiben sollten. In diesem Zusammenhang wurde, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, in veränderter Arbeitsvorschrift ein wesentlich dünnerer PP-Träger (15  $\mu\text{m}$ ) mit VBTAC modifiziert. Die genauen Polymerisationsbedingungen sind in Kapitel 6.1.4 erläutert. Die analytische Untersuchung mit der Kontaktwinkelmessung zeigte auch in diesem Fall eine erfolgreiche QAS-Beschichtung. Die Ergebnisse der Permeationsuntersuchungen sind in Abbildung 3-30 dargestellt.



**Abbildung 3-30:** Messung der Permeation der modifizierten und unbehandelten PP-Träger gegen *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan. Die Messwerte basieren auf dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung.

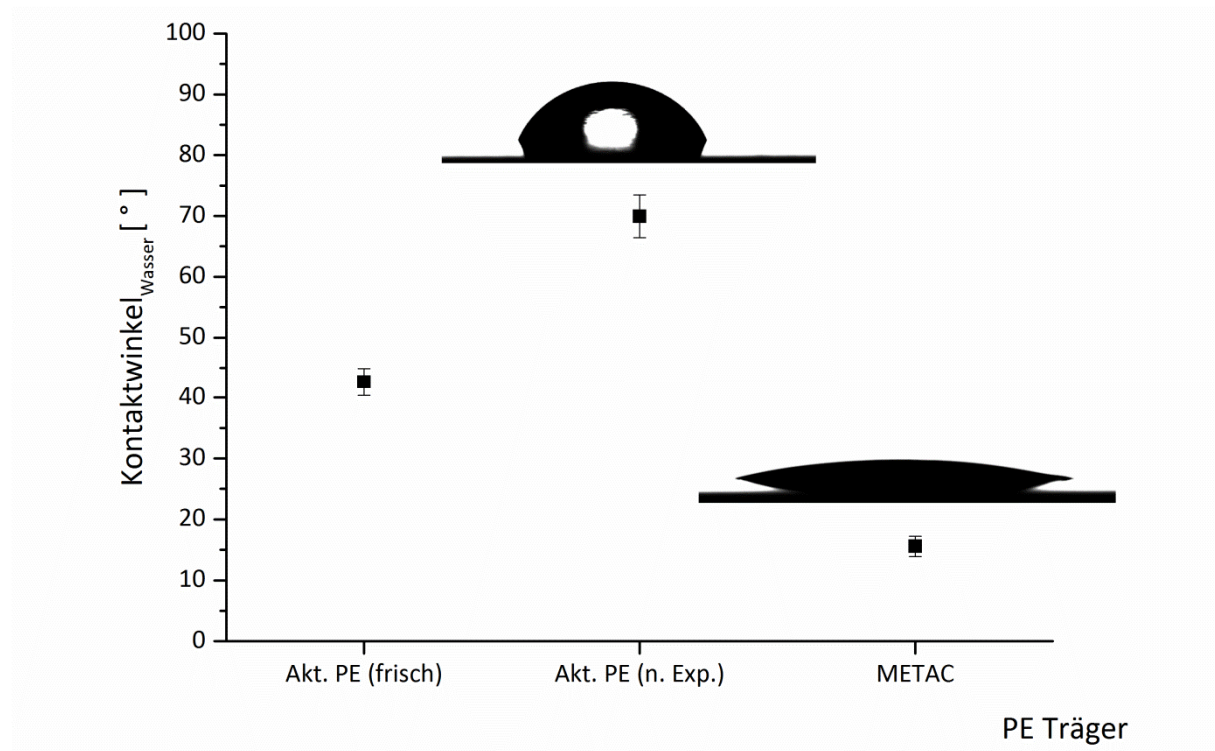
Bei Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 3-30 fällt zunächst auf, dass der unbehandelte PP-Träger im Vergleich zum PE-Träger eine geringere Permeation der Alkane *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan aufweist. Bei *n*-Hexan und *n*-Oktan ist die Permeation ungefähr halbiert und bei *n*-Heptan um den Faktor drei kleiner. Jedoch sollte vor einem direkten Vergleich der Referenzwerte der Permeation für die PE- und PP-Träger erwähnt werden, dass die Schichtdicke nicht der allein entscheidende Faktor zur Bestimmung der Permeation ist. Andere wichtige Faktoren, die die Diffusion von Gasen und leicht flüchtigen organischen Molekülen ebenfalls beeinflussen, sind unter anderem das Molekulargewicht, die Kristallinität und die chemische Zusammensetzung des Polymers. Des Weiteren können verschiedene Additive sowie Materialfehler, wie Poren, die Gasdurchlässigkeit negativ



beeinflussen.<sup>250,252,253</sup> Darüber hinaus ist die hier verwendete Testmethode lediglich angelehnt an die *Hexane-Vapor-Transmission-rate-Methode* (HVTR) der *BASF SE* und kann nur als grobe Orientierung für Aussagen bezüglich der Güte der Barriereigenschaften gegen Mineralölbestandteile genutzt werden. Dennoch wurden auch für den mit VBTAC beschichteten PP-Träger bei allen drei Alkanen sehr geringe Permeationen beobachtet, wobei der Trend, dass geringere Molekülgröße des Permeates zur besseren Diffusion führt, in diesen Experimenten nicht bestätigt werden konnte. Vielmehr führte die VBTAC-Schicht auf dem PP zu nahezu identischen Barriereigenschaften gegen die untersuchten Alkane. Mit einer Permeationsmenge von ungefähr  $25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  (Referenz: Hexan:  $175 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ) war die Verbesserung der Barrierewirkung durch die Modifikation mit VBTAC signifikant.

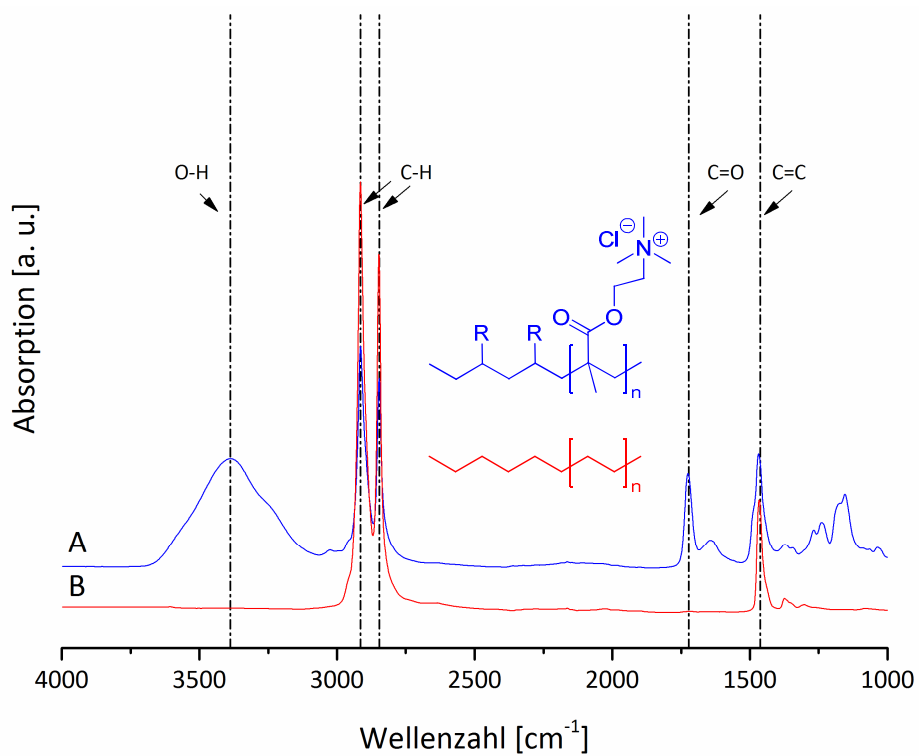
### 3.3 Substratspektrum der PE-Modifikationen

Nach der Methodenentwicklung zur Pfpolymerisation der VBTAC-Monomere auf die PE-Träger und des erfolgreichen Nachweises der antibakteriellen Aktivität dieser gegenüber *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* und *S. epidermidis* wurde evaluiert inwieweit sich die entwickelte Methode auf andere QAS- und QPS-Monomere anwenden ließ. Neben dem VBTAC wurde demnach auch das METAC als alternatives QAS-Monomer auf dem PE-Träger immobilisiert. Dazu wurde nach Evaluation der optimalen Plasma- und Polymerisationsbedingungen METAC nahezu analog zur VBTAC-Modifikation auf PE aufgebracht. In der Abbildung 3-31 sind die Kontaktwinkel zu den einzelnen Proben dargestellt. Wie auch bei VBTAC wurden bei der Pfpolymerisation von METAC sehr hydrophile Kontaktwinkel um  $15^\circ$  beobachtet. Zur Kontrolle wurden die PE-Träger plasmaaktiviert und anschließend in Wasser den analogen Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Der gemessene Kontaktwinkel lag im Bereich von  $70^\circ$  und war signifikant höher als bei den mit METAC modifizierten PE-Trägern.



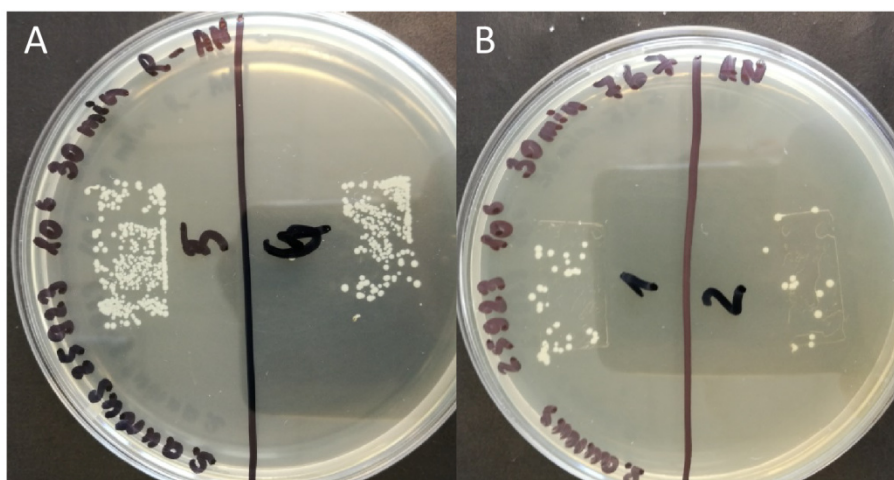
**Abbildung 3-31:** Kontaktwinkel der PE-Träger nach der Pfropfpolymerisation mit METAC sowie die Vergleichsexperimente. Der Eintrag „METAC“ entspricht dem PE-Träger der mit einem Abstand von 7 mm und einer Geschwindigkeit von  $6.6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  plasmaaktiviert und anschließend in eine Monomerlösung von METAC (40 Gew.-%) getaucht und bei einer Temperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1.0 h erhitzt wurde. „Akt. PE (frisch)“ ist der plasmaaktivierte PE-Träger. „Akt. PE (n. Exp.)“ ist der Kontaktwinkel nach Erhitzung in Wasser bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1.0 h. Die Kontaktwinkel basieren auf dem Mittelwert von jeweils zwei PE-Trägern.

Die erfolgreiche Pfropfpolymerisation von METAC wurde neben der Kontaktwinkelmessung auch mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen. In der Abbildung 3-32 ist das IR-Spektrum der unbehandelten PE-Referenz gegen den modifizierten PE-Träger aufgetragen. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie waren die charakteristischen Banden für das immobilisierte METAC nachweisbar. So waren neben den Banden für die C-H- und C-C-Valenzschwingungen, die Carbonylschwingung im Bereich  $1700 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Des Weiteren wies der modifizierte PE-Träger die intensive OH-Bande auf, die bereits bei der VBAC-Modifikation charakteristisch für das oberflächengebundene Wasser war.



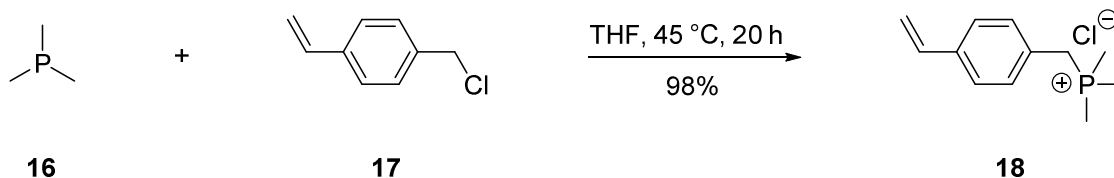
**Abbildung 3-32:** IR-Spektren und charakteristische Banden der PE-Träger. A (blau): METAC-Modifikation. B (rot): Unbehandelter PE-Träger.

Die mit METAC modifizierten PE-Träger wurden im semiquantitativen Sprühtest mit *S. aureus* als Bakterienstamm in einer Konzentration von  $10^6 \text{ KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  untersucht. In Abbildung 3-33 sind die Agarplatten nach Übernachtinkubation dargestellt. Auch hierbei war es nicht möglich die koloniebildenden Einheiten der PE-Referenz zu quantifizieren, da teilweise homogene Bakterienfilme entstanden sind. Rein qualitativ konnte jedoch festgestellt werden, dass die mit METAC modifizierten PE-Träger die bakterielle Keimlast innerhalb eines Zeitrahmens von 30 min deutlich reduziert haben.



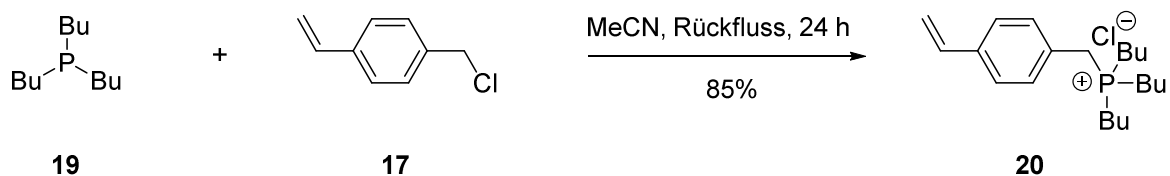
**Abbildung 3-33:** Agarplatten nach Transfer der überlebenden Bakterienzellen. A: un behandelter PE-Träger. B: METAC modifizierter PE-Träger nach Besprühen mit einer Bakterienlösung von *S. aureus* in einer Konzentration von  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$  nach einer Inkubationszeit von 30 min. Die biologischen Untersuchungen wurden in einer Zweifachbestimmung durchgeführt.

Des Weiteren wurden das direkte Phosphoniumanalogon zum VBTAC sowie das Butyl-Derivat evaluiert. Diese wurden zunächst aus Vinylbenzylchlorid **17** und dem entsprechenden Phosphin **16** dargestellt (Schema 3-8).



**Schema 3-8:** Darstellung von **18** aus Trimethylphosphin **16** und Vinylbenzylchlorid **17**.

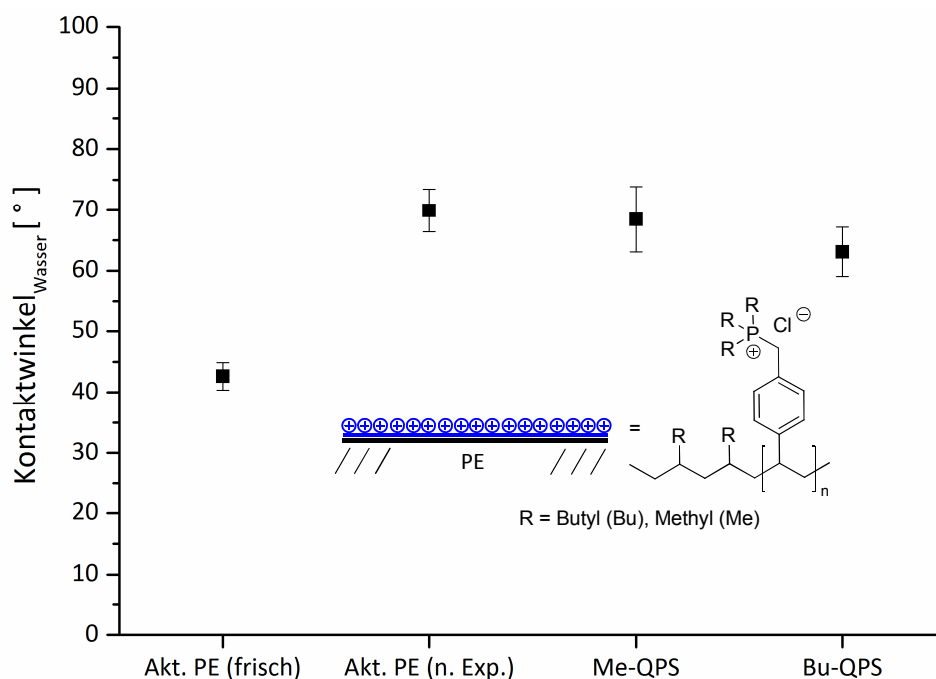
Dabei konnte das zu VBTAC analoge Phosphonium-Derivat **18** in einer sehr guten Ausbeute im Multigramm-Maßstab dargestellt werden.



**Schema 3-9:** Darstellung von **20** aus Tributylphosphin **19** und Vinylbenzylchlorid **17**.

Das Butyl-Derivat **20** konnte nach Umsatz mit dem Phosphin **19** in einer guten Ausbeute erhalten werden (Schema 3-9). Anschließend wurde die Pfropfpolymerisation analog zu der VBTAC-

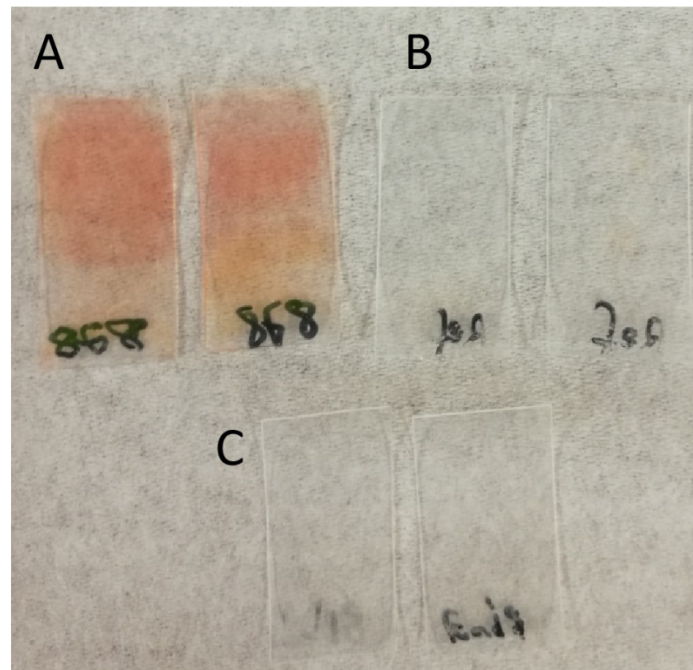
Modifikation mit den entsprechenden QPS-Monomeren durchgeführt. In Abbildung 3-34 sind die Kontaktwinkel der jeweiligen PE-Träger dargestellt.



**Abbildung 3-34:** Kontaktwinkel der PE-Träger nach der Pfropfpolymerisation mit Bu-QPS und Me-QPS sowie die Vergleichsexperimente. Die Einträge Me-QPS und Bu-QPS entsprechen den PE-Trägern die mit einem Abstand von 7 mm und einer Geschwindigkeit von  $6 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  plasmaaktiviert und anschließend in eine Monomerlösung von Me-QPS und Bu-QPS (beide 40 Gew.-%) getaucht und bei einer Temperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1.5 h erhitzt wurden. „Akt. PE (frisch)“ ist der plasmaaktivierte PE-Träger. „Akt. PE (n. Exp.)“ ist der Kontaktwinkel nach Erhitzung in Wasser bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1.5 h. Die Kontaktwinkel basieren auf dem Mittelwert von jeweils zwei PE-Trägern.

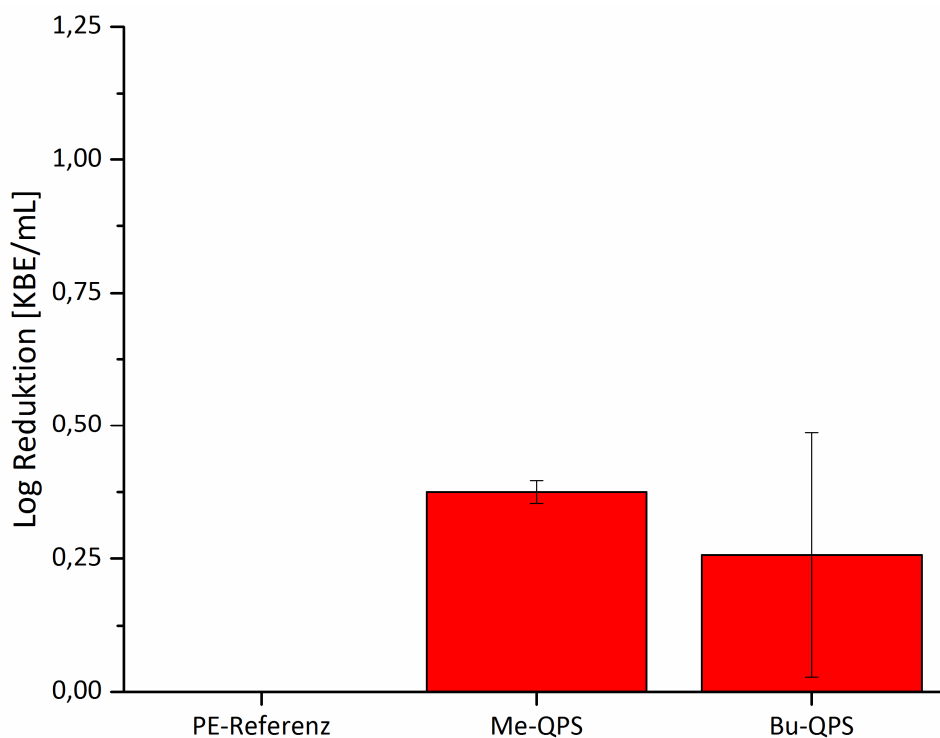
Bei der Pfropfpolymerisation mit den Phosphonium-Derivaten Me-QPS und Bu-QPS konnte beobachtet werden, dass nach dem Waschprozess die Kontaktwinkel in der Größenordnung der plasmaaktivierten Referenz lagen. Der Eintrag „Akt. PE (n. Exp.)“ sollte analog zu der VBTA-Modifikation aufzeigen, inwieweit der Kontaktwinkel nach der Plasmaaktivierung durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst wurde. Die Übereinstimmung der Kontaktwinkel der Referenz mit den QPS modifizierten PE-Trägern könnte für eine erfolglose Pfropfpolymerisation sprechen oder aber für eine geringe Beladungsdichte der Phosphonium-Derivate auf den PE-Trägern, wodurch ein ähnlicher Kontaktwinkel zu der Referenz resultiert. Aufgrund der guten Lösbarkeit beider QPS-Monomere in Wasser kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei einer hohen Beladungsdichte auf dem PE-Träger sehr hydrophile Kontaktwinkel messbar sein sollten. Des Weiteren wurde mit den QPS modifizierten PE-Trägern die Fluorescein-Methode durchgeführt. Jedoch konnte das auf den PE-Trägern adsorbierte Fluorescein mit CTAC-Lösung nicht entfernt werden. Auch nach 48 h in der CTAC-Lösung waren die PE-Träger noch charakteristisch eingefärbt.

Dieser Umstand erschwerte die quantitative Bestimmung der Beladungsdichte zeigte aber gleichzeitig, dass eine gewisse Beladung von QPS-Einheiten vorhanden war (Abbildung 3-35).



**Abbildung 3-35:** Die mit QPS modifizierten und PE-Referenzen nach Inkubation in Fluorescein-Lösung. A: Mit QPS modifizierte PE-Träger. B: Negativkontrolle. Plasmaunbehandelte PE-Träger die den analogen Pfropfpolymerisationbedingungen wie A ausgesetzt waren. C: Lediglich plasmabehandelte PE-Träger.

In Abbildung 3-35 ist zu sehen, dass im Bild A deutlich rotgefärbte PE-Träger dargestellt sind. Bei Bild B handelt es sich um die Negativkontrollen, die plasmaunbehandelte PE-Träger die den analogen Pfropfpolymerisationbedingungen wie die Positivproben A ausgesetzt waren. Unspezifische Bindung des QPS-Homopolymers konnte durch den vorigen Waschprozess in Wasser ausgeschlossen werden. Bei Bild C handelt es sich um die lediglich plasmabehandelten PE-Träger um unspezifische Adsorption des Fluoresceins auf der plasmabehandelten Oberfläche auszuschließen. Da alleinige Kontaktwinkelmessungen zu Aussagen bezüglich der antibakteriellen Aktivität jedoch wenig aussagekräftig sind, wurden biologische Untersuchungen analog zum Kapitel 3.2.5 durchgeführt. Dabei wurde eine bakterielle *E. coli* Konzentration von ungefähr  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> gewählt. Die Ergebnisse der Quantifizierung sind in Abbildung 3-36 dargestellt.



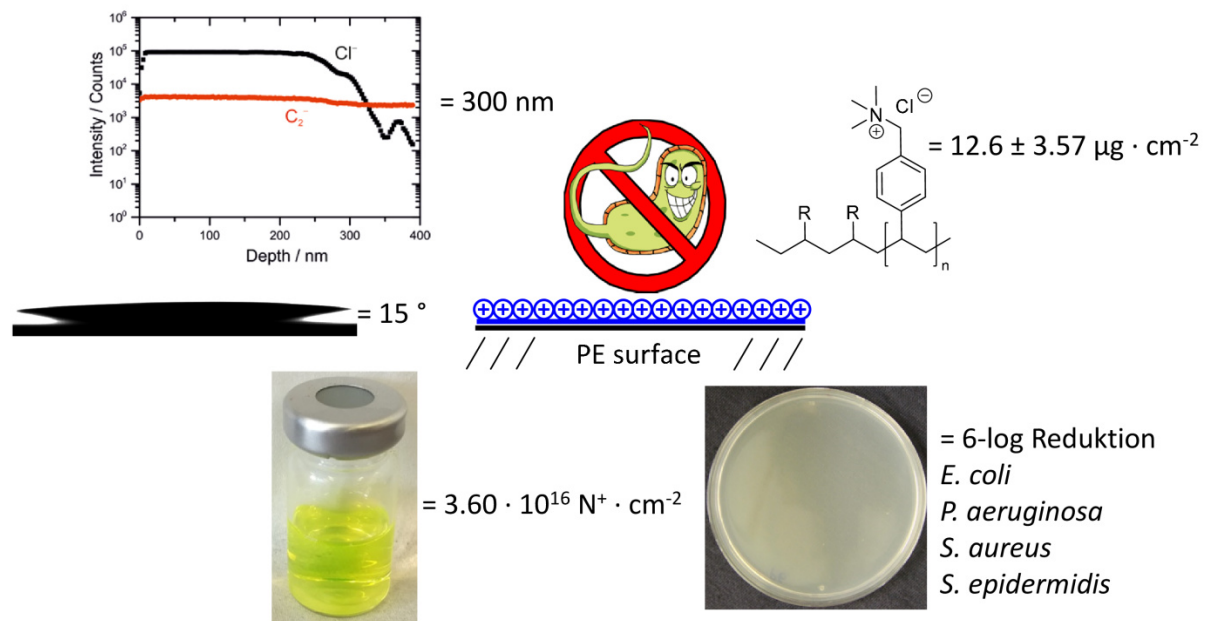
**Abbildung 3-36:** Untersuchung der antibakteriellen Aktivität der mit Me-QPS und Bu-QPS modifizierten PE-Träger gegen eine *E. coli* Konzentration von  $10^6$  KBE  $\cdot$  mL $^{-1}$ . Die biologischen Untersuchungen wurden in einer Zweifachbestimmung durchgeführt.

Trotz der gemessenen Kontaktwinkel im Bereich von 65 - 70 ° zeigten die mit QPS modifizierten PE-Träger beide schwache 0.3-log Reduktion. Die antibakterielle Aktivität der QPS modifizierten PE-Träger ist zwar wesentlich geringer im Vergleich zu den beobachteten 6-log Reduktionen der VBTAC modifizierten PE-Träger, jedoch ist es beachtlich, dass trotz geringer Beladungsdichte eine gewisse antibakterielle Aktivität beobachtet werden konnte. Im Gegensatz zu den PU-Trägern die mit Ammoniumeinheiten modifiziert wurden, zeigten die hier mit einer erheblich geringeren QPS-Ausbeute zur Referenz (unbehandelte PE-Träger) deutlich unterscheidbarere Reduktionen. Eine weitere Optimierung der Prozessbedingungen und Evaluation anderer Phosphoniumsalze eröffnet hier noch die Entwicklung sehr potenter Biozide.

## 4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Methode zur Modifikation von PU und PE mit quartären Ammoniumsalzen, um Kunststoffe zu erzeugen, die antibakterielle Eigenschaften aufweisen. Das Verfahren sollte auf der atmosphärenplasma-induzierten Pflropfpolymerisation basieren, da diese Art der Oberflächenmodifikation ökologisch und nachhaltig in bestehende Industrieprozesse beispielsweise der Lebensmittelbranche integriert werden könnte. Dazu wurde im ersten Teil der Arbeit die chemische Zugänglichkeit unterschiedlicher DADMAC-Derivate evaluiert. Dabei konnten diverse QAS-Monomere wie **6 - 9, 12** in guten bis sehr guten Ausbeuten im Multigramm-Maßstab synthetisiert werden. Anschließend wurden die optimalen Plasmaparameter zur Pflropfpolymerisation von DADMAC auf PU untersucht und die Oberflächenmodifikation mittels Fluorescein-Methode und ToF-SIMS charakterisiert. Abschließend wurde die antibakterielle Aktivität der modifizierten PU-Träger in einem biologischen Abklatschtest gegen *E. coli* und *S. aureus* untersucht. Obwohl die QAS-Polymerbürsten nachweislich auf dem PU erzeugt werden konnten und die Beladungsdichte mit  $1.7 \cdot 10^{15} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  in dem postulierten Aktivitätsbereich lagen, zeigten die modifizierten PU-Träger keinerlei antibakterielle Eigenschaften.<sup>94</sup> Auch die Modifizierung mit VBTAC und METAC auf PU führte zu keine antibakteriell wirksamen Kontaktbiozide. Die Analytik der mit VBTAC und METAC modifizierten PU-Träger zeigte sehr hydrophobe Kontaktwinkel im Bereich der PU-Referenzen sowie von den Negativkontrollen ununterscheidbare Absorptionen bei der Fluorescein-Methode. Anschließend wurde die VBTAC-Pflropfpolymerisation auf PE untersucht und die modifizierten PE-Träger analog mit Hilfe der Fluorescein-Methode, ToF-SIMS-Analytik sowie Kontaktwinkelmessung und IR-Analytik charakterisiert. Die auf PE erzeugten QAS-Polymerbürsten zeigten sehr hydrophile statische Kontaktwinkel um die  $15^\circ$ , bei einer Schichtdicke von 300 nm sowie einer Polymerausbeute von  $12.6 \pm 3.57 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  bzw.  $3.60 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ . Der qualitative Nachweis der VBTAC-Polymerbürsten konnte im IR-Spektrum erbracht werden. Zusätzlich zeigten die mit VBTAC modifizierten PE-Träger sehr gute antibakterielle Eigenschaften gegen ein breites Spektrum an pathogenen Keimen. In einer Konzentration von  $10^6 \text{ KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  konnte eine 6-log Reduktion gegen *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* und *S. epidermidis* nach der standardisierten ASTM-Testmethode E2149-01 nach bereits einer Stunde Inkubationszeit nachgewiesen werden (Abbildung 4-1). Auch in einer sehr stark konzentrierten *E. coli* Bakterienlösung von ungefähr  $6.1 \cdot 10^8 \text{ KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  zeigten die modifizierten PE-Träger eine 1.3-log Reduktion. Des Weiteren wurde die Stabilität der VBTAC QAS-Schicht anhand des Agarplattendiffusionstests nach DIN-Norm 20645, durch vermehrte Waschzyklen sowie einer Lagerzeit bei Raumtemperatur von einem Jahr bestätigt.





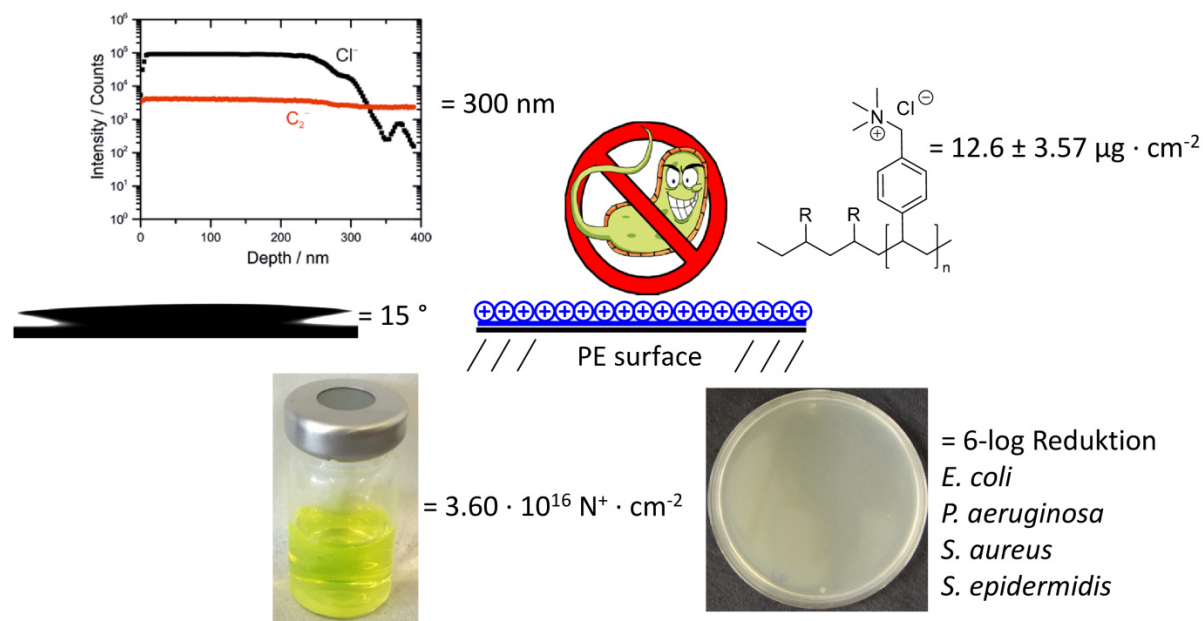
**Abbildung 4-1:** Überblick der durchgeführten Analytik zu den mit VTAC modifizierten PE-Trägern sowie die Zusammenfassung der antibakteriellen Eigenschaften.

Neben den sehr guten antibakteriellen Eigenschaften wiesen die PE-Träger eine stark reduzierte Permeation der aliphatischen Mineralölsimulansien wie *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan auf. Die Durchlässigkeit aller drei Alkane konnte um die Hälfte verringert werden. Dies ist besonders bemerkenswert, da die per ToF-SIMS bestimmte Schichtdicke nur etwas 300 nm betrug was lediglich einer Schichtdickenzunahme von 0.1% entsprach. Nach der erfolgreichen Etablierung der Modifikationsmethode auf PE, wurde untersucht, inwieweit sich die Plasma- und Polymerisationsbedingungen auf andere Substrate transferieren lassen. Im Rahmen der Permeationsuntersuchungen wurde aus diesem Grund VTAC erfolgreich auf 15  $\mu\text{m}$  dünne PP-Folien immobilisiert. Diese im Vergleich zum PE-Material ungefähr 15-mal dünneren PP-Folien konnten die Permeation im Vergleich zur unbehandelten PP-Referenz gegen *n*-Hexan um den Faktor 7 reduzieren. Bei *n*-Heptan war die Menge die durch das PP-Material diffundieren konnte um ein Drittel und bei *n*-Oktan um die Hälfte verringert. Zusätzlich zum VTAC konnte METAC auf PE immobilisiert werden. Die statischen Kontaktwinkelmessungen sowie IR-Analytik bestätigte die erfolgreiche Beschichtung mit METAC. Die modifizierten PE-Träger zeigten im entwickelten Sprühtest im qualitativen Vergleich zur unbehandelten PE-Referenz gegen eine hohe *S. aureus* Konzentration von  $10^6$  KBE · mL<sup>-1</sup> gute Reduktionen. Des Weiteren wurden die styrolbasierten Phosphonium-Monomere (Me-QPS) **18** und (Bu-QPS) **20** auf PE immobilisiert. Obwohl die gemessenen Kontaktwinkel bei beiden modifizierten PE-Oberflächen hydrophob waren konnte eine leichte antibakterielle Wirkung in Form einer log Reduktion von 0.3 beobachtet werden. Hier gilt es jedoch weitere Optimierungsarbeit zu leisten, um

höhere antibakterielle Aktivitäten zu erzielen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die atmosphärenplasma-induzierte Pfropfpolymerisation von QAS-Monomeren geeignet ist, um Kunststoffoberflächen nachträglich mit potenten antibakteriellen Eigenschaften zu versehen, die darüber hinaus noch sehr gute Barriereigenschaften gegen Mineralölsimulanzien aufweisen. Die erzielten Eigenschaften der modifizierten Kunststoffoberflächen heben die hervorragend geeignete Anwendung im Bereich der Lebensmittelfolien aber auch im medizinischen Sektor hervor.

## 5 Summary

The aim of this thesis was the development of a surface modification method for PU and PE with quaternary ammonium salts (QAS) to generate antibacterial properties. The experimental approach was based on plasma-induced graft polymerisation, because of the possibility to integrate such surface modification method in existing industry processes for instance food processing industries. The first part of this thesis was the synthesis of different DADMAC-derivatives to evaluate the chemical accessibility of those substances in larger scale. The synthesis of QAS-monomers **6 - 9, 12** in very good yields were achieved. Subsequently, the optimal plasma parameters for the graft polymerisation of DADMAC on PU were investigated and the surface modification was characterised by fluorescein-assay and ToF-SIMS. Finally the antibacterial activity of modified PU carrier materials were investigated in a direct contact test against *E. coli* und *S. aureus*. Although it was possible to generate QAS-polymerbrushes with a charge density of  $1.7 \cdot 10^{15} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  those modified PU samples showed no antibacterial properties. In addition the modification with VBTAC and METAC also showed no indication of biocidal contact activity. The analysis of VBTAC and METAC modified PU samples showed evidence of hydrophobic contact angles in the magnitude of PU-references aswell as undistinguishable absorbance from negative controls after the fluorescein-assays. After that the VBTAC graft polymerisation on PE was investigated and the modified PE samples were characterised *via* fluorescein-assay, ToF-SIMS-analysis, contact angles measurements and IR-analytics. The generated QAS-polymerbrushes showed really hydrophilic static contact angles of  $15^\circ$ , with a layer thickness of around 300 nm aswell as a grafting density of  $12.6 \pm 3.57 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  which correlates with  $3.60 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  charge density. The IR-spectra showed qualitative verification of immobilised VBTAC-polymerbrushes on PE. In addition those modified PE-samples showed really high antibacterial activity against a broad spectrum of pathogenic bacteria. In an evaluated bacterial concentration of  $10^6 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$  a complete 6-log reduction against *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* and *S. epidermidis* according to ASTM-testmethod E2149-01 after one hour was observed (Figure 5-1). Even in high-inoculum *E. coli* concentration of  $6.1 \cdot 10^8 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$  the modified PE-samples showed 1.3-log reduction values. The stability of generated VBTAC-layer was verified *via* agar plate diffusion test according to DIN 20645, several washing cycles and a long-term storage test in a timescale of one year.



**Figure 5-1:** Overview of executed analytics for VB-TAC modified PE-samples as well as summarised antibacterial properties.

Apart from the really good antibacterial properties, the PE-samples showed a significant reduction in permeation of aliphatic mineral oil simulants like *n*-hexane, *n*-heptane and *n*-octane. The permeability of all investigated alkanes could be reduced by half. This is particularly noteworthy since the layer thickness determined by ToF-SIMS was only about 300 nm, which corresponded only to a layer thickness increase of 0.1%. After the successful establishment of the modification method on PE, it was investigated to what extent the plasma- and polymerisation conditions can be transferred to other substrates. In this regard and as part of the permeation studies VB-TAC was successfully immobilised on 15  $\mu\text{m}$  thin PP-foils. These PP foils, which are about 15 times thinner than the PE-samples, were able to reduce the permeation of *n*-hexane by a factor of 7 compared to the untreated PP-reference. For *n*-heptane, the amount that could diffuse through the PP-sample was reduced by one third and by half in the case of *n*-octane. In addition to VB-TAC, METAC could be immobilised on PE. The static contact angle measurements and IR-analysis confirmed the successful coating with METAC. The modified PE-samples showed good reduction values in the developed spray test in a qualitative comparison to the untreated PE-reference against a high *S. aureus* concentration of  $10^6 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Furthermore, the styrene-based phosphonium monomers Me-QPS **18** and Bu-QPS **20** were immobilised on PE. Although the measured contact angles were hydrophobic on both modified PE surfaces, a slight antibacterial effect (0.3-log reduction) could be observed. Here, however, further optimisation work is required to generate higher antibacterial activities. Nevertheless, it has been shown that the atmospheric plasma-induced graft polymerisation of QAS monomers is suitable for providing plastic surfaces with potent antibacterial properties, which in addition possess very good barrier properties against mineral oil simulants. The achieved properties of the modified plastic

surfaces emphasize the outstandingly suitable application in the field of food packaging foils but also in the medical sector.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Materialien und Methoden

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *Fluka*, *Merck*, *Chempur* und *ABCR* bezogen und entsprachen der Qualität "zur Synthese" oder "per analysis". Sofern nicht anders angegeben wurden sie ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden unter Stickstoff, in ausgeheizten Glasgeräten, durchgeführt. Absolute Lösungsmittel wurden nach etablierten Labormethoden getrocknet. Die Nährmedien wie Luria-Bertani, Columbia Agar oder Mueller-Hinton-Bouillon wurden von Carl Roth bezogen und dem Gebrauchshinweis entsprechend verarbeitet. Die PU-Träger wurden unter anderem von der Firma *Märtens Transportbänder GmbH* und von der Firma *Pleiger Thermoplast GmbH & Co. KG* bezogen. Die Kunststofffolien PE und PP wurden von der Firma *Goodfellow* bezogen. Bei PE handelt es sich um die additivfreie Variante mit geringer Dichte und einer Foliendicke von 230 µm (Art. Nr.: ET311351). Bei PP um eine transparente biaxial orientierte Variante in einer Foliendicke von 15.0 µm (Art. Nr.: PP301350).

#### 6.1.1 Chromatographie

##### *Säulenchromatographie*

Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten mit Kieselgel 60 (60 - 200 µm) und RP-18-Kieselgel (40 - 63 µm) der Firma *Macherey-Nagel*.

##### *Dünnschichtchromatographie*

Die Dünnschichtchromatographie erfolgte auf kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator der Firma *Macherey-Nagel* (DC Kieselgel Alugram® Xtra SIL G/UV254, Schichtdicke 0.2 mm). Die  $R_f$ -Werte wurden bei Kammersättigung bestimmt. Die Detektion der UV-aktiven Verbindungen erfolgte unter Verwendung von UV-Licht mit der Wellenlänge von 254 nm. Das Reagenz zum Anfärben der Verbindungen war Molybdatophosphorsäure (5% in Ethanol) oder  $\text{KMnO}_4$  (0.5% in 1 M NaOH-Lösung).

## 6.1.2 Spektroskopie

### Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Fourier 300, Avancell 400 sowie Avancell HD 600 der Firma *Bruker* aufgenommen. Zusätzlich wurden an diesen Modellen H,H-COSY, HSQC, HMBC-Korrelationspektren aufgenommen, welche zur Signalauswertung notwendig waren.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta$ [ppm] wurde auf die deuterierten Lösungsmittelsignale kalibriert. Die Signalmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Duplett), dd (Duplett von Duplett), ddt (Duplett von Duplett von Triplet) t (Triplet) und m (Multiplet) abgekürzt. Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben.

### Infrarotspektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden zur Charakterisierung von synthetisierten Molekülen mit einem FT/IR-4100-Spektrometer mit einer ATR-Einheit der Firma *Jasco* aufgenommen. Zur Auswertung der Daten wurde die Software *Spectra Manager* (V.2.0) eingesetzt. Die Oberflächenanalytik der Kunststoffe erfolgte mit dem Tensor II Spektrometer der Firma *Bruker*. Dieses Gerät war ausgestattet mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Sensor welcher mit Flüssigstickstoff gekühlt wurde und einer ATR-Einheit mit einem monolithischen Diamanten. Der Wellenlängenbereich war auf  $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  eingestellt.

### UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden mit dem Gerät Genesys 10S Spektrophotometer der Firma *Thermo Scientific* aufgenommen. Zur Auswertung der Daten wurde die Software *Visionlite* eingesetzt.

## 6.1.3 Nomenklatur

Die Benennung und Nummerierung der Moleküle erfolgte nicht nach den Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur.

## 6.1.4 Trägermodifikation mit QAS

Die PE- oder PP-Träger in einer Größe von  $2.50 \text{ cm}^2$  wurde für 10 Sekunden in Isopropanol durch Eintauchen gereinigt und anschließend für 20 min bei  $40 \text{ °C}$  getrocknet. Die PE- oder PP-Träger wurden mittels doppelseitigem Klebeband auf einem Mikroskop-Objektträger befestigt, welcher wiederum auf dem mobilen Tisch des XYZ-Roboters JR2300N (Kapitel 6.2, Geräte) fixiert wurde. Die Geschwindigkeit des Plasmakopfes RD1004 (Kap. 6.2, Geräte) und der Abstand der Plasmadüse zum

Kunststoffträger betrug bei allen PE Plasmabehandlungen  $6.60 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $7.00 \text{ mm}$ . Für PP wurde die Geschwindigkeit des Plasmakopfes auf  $16.8 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  erhöht.

Zur Polymerisation wurden Rollrandflaschen (Nutzvolumen von  $5.00 \text{ mL}$  und  $10.0 \text{ mL}$ ) mit entsprechendem PTFE-Septum und Bördelverschluss von *Machery-Nagel* verwendet. Vor der Polymerisationsreaktion wurde die entsprechende wässrige Monomerlösung mit Stickstoff für  $20 \text{ min}$  geflutet, gefolgt von der Zugabe des plasmaaktivierten Kunststoffträgers, woraufhin ein erneutes Durchspülen mit Stickstoff für  $5 \text{ min}$  durchgeführt wurde. Nach den Spülvorgängen mit Stickstoff wurde die Polymerisation durch Eintauchen des Gefäßes in ein vorgeheiztes Ölbad initialisiert. Die Reaktionslösung wurde dabei nicht gerührt. In Tabelle 10 sind die exakten Polymerisationsbedingungen für die Monomere auf PE und PP dargestellt.

**Tabelle 10:** Polymerisationsbedingungen der verwendeten Monomere auf PE und PP.

Monomer	Konzentration [Gew.-%]	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]
VBTAC	40	70	1.5
METAC	30	70	1.0

Nach der Polymerisation erfolgte der Waschprozess, wobei zunächst mit  $100 \text{ mL}$  Wasser oberflächlich gespült wurde und anschließend in demineralisiertem Wasser für  $3 \times 10 \text{ min}$  in einem Ultraschallbad. Die Reaktionsbedingungen und der Waschprozess sind angelehnt an den Arbeiten von Neuhaus *et al.*<sup>216</sup>

## 6.1.5 Bioassays

Die biologischen Untersuchungen zur Bestimmung der antibakteriellen Aktivität wurden zum Teil in Kooperation mit Eva K. Oellingrath und Dr. Christel Vollstedt aus dem AK Streit in Klein Flottbek, Hamburg durchgeführt. Alle Lösungen wurden vor Gebrauch für  $20 \text{ min}$  bei  $120 \text{ °C}$  in einem Inkubator sterilisiert. Die Gerätschaften die nicht unter den Bedingungen sterilisiert werden konnten, wie z.B. die Kunststoffträger aus PE, wurden mit Ethanol (70 Vol.-%) behandelt und bei Raumtemperatur für  $24 \text{ h}$  getrocknet. Die Untersuchungen mit Bakterienstämmen wurden unter der mikrobiologischen Sicherheitswerkbank Maxissafe 2020 von *Thermo Scientific* unter sterilen Bedingungen durchgeführt.

### 6.1.5.1 Kultivierung der Bakterien

Zur Evaluierung der antibakteriellen Eigenschaften der Kunststoffträger wurden folgende Bakterienstämme verwendet: *E. coli* K12 und ATCC 25922, *P. aeruginosa* PAO1, *S. aureus* ATCC 25923



und *S. epidermidis* 1457. Kultiviert wurden die Bakterien unter anderem über zwei Methoden: 1) In LB-Nährmedium bis zur Log-Phase unter folgenden Bedingungen:

**Tabelle 11:** Inkubationsbedingungen der verwendeten Bakterienstämme

Bakterienstamm	Gram-Eigenschaft	Kultivierung
<i>Escherischia coli</i> K12 und ATCC 265922	Gram-negativ	LB, 24h, 37°C
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PAO1	Gram-negativ	LB, 24h, 28°C
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	Gram-positiv	LB, 24h, 28°C
<i>Staphylococcus epidermidis</i> 1457	Gram-positiv	LB, 48h, 28°C

2) Des Weiteren wurden mit den entsprechenden Bakterienstämmen beimpfte Roti-Store-Cryoröhrchen über Columbia-Agar Platten gestrichen, um frische Bakterienkulturen über Nacht zu kultivieren.

### 6.1.5.2 Pufferlösungen und Nährmedium

Der PBS-Puffer wurde zur Einhaltung physiologischer Bedingungen bei dem Sprüh-Assay, sowie bei der ASTM-Testmethode E2149-01 verwendet. Die Gesamtphosphatkonzentration betrug 10.0 mM. Dazu wurden 0.260 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2.17 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und 8.71 g NaCl in 1.00 L demineralisiertem Wasser gelöst und mittels 1 M NaOH ein pH-Wert von 7.40 eingestellt. Der Sörensen-Puffer bzw. 0.9 Gew.-% Salzlösung wurden bei der Inkubation der Kunststoffträger mit den Bakterien unter dynamischen Bedingungen verwendet. Bei dem Sörensen-Puffer betrug die Gesamtphosphatkonzentration 300  $\mu\text{M}$ . Dazu wurden 40.8 mg in 1.00 L demineralisiertem Wasser gelöst und mittels 1 M NaOH ein pH-Wert von 7.20 eingestellt. Für das LB-Nährmedium wurden 10.0 g NaCl, 10.0 g Trypton, 5.00 g Hefeextrakt in 1.00 L demineralisiertem Wasser gelöst.

### 6.1.5.3 Verdünnung der Bakteriensuspension

Je nach verwendeter Kultivierungsmethode wurden die Bakteriensuspensionen für die Bioassays unterschiedlich verdünnt.

Verdünnung nach Kultivierungsmethode 1)

Die Bakterienlösung nach Kultivierung im LB-Nährmedium wurde durch Vermessung der  $\text{OD}_{600}$  und durch Zugabe von PBS- bzw. Sörensen-Puffer oder Salzlösung auf die benötigte Bakterienkonzentration verdünnt.

Verdünnung nach Kultivierungsmethode 2)

Einzelne über Nacht kultivierte Bakterienkolonien wurden ausgewählt und diese im entsprechenden Puffer (PBS bzw. Sörensen) suspendiert und auf den benötigten McFarland 0.5 eingestellt, welcher bei *E.coli* einer Bakterienkonzentration von  $1 \cdot 10^8 \text{ KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  entspricht.<sup>254</sup> Die tatsächlichen Bakterienkonzentrationen für andere bakterielle Organismen bei einem McFarland von 0.5 wurden

mit Hilfe der *quarter-plate*-Methode evaluiert. Dazu wurde die McFarland 0.5 Bakterienlösung 1:1 mit PBS-Puffer verdünnt und anschließend eine 1:10 Verdünnungsreihe der daraus resultierenden Stammlösung angefertigt. Das durchgeführte Verdünnungsschema ist exemplarisch für *S. aureus* in Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12:** Überprüfung der Bakterienkonzentration von *S. aureus* bei einem McFarland von 0.5.

Verdünnung	Volumen (Bakterien-suspension)[ $\mu\text{L}$ ]	Volumen (PBS-Puffer)[ $\mu\text{L}$ ]	Bakterienkonzentration (erwartet)[ $\text{KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$ ]	Bakterienkonzentration (berechnet)[ $\text{KBE}/50\mu\text{L}$ ] (n=3)
Stammlösung	-	-	$5 \cdot 10^7$	-
1	100	900	$5 \cdot 10^6$	-
2	100	900	$5 \cdot 10^5$	-
3	100	900	$5 \cdot 10^4$	-
4	100	900	$5 \cdot 10^3$	204±20
5	100	900	$5 \cdot 10^2$	29±10

Des Weiteren ist in der Tabelle 12 die berechnete Bakterienkonzentration nach der *quarter-plate*-Methode zu sehen. Dabei wurden 5 x 10.0  $\mu\text{L}$  Tropfen der entsprechenden Verdünnung auf eine Columbia-Agarplatte aufgetropft und nach erneuter Inkubation über Nacht die koloniebildenden Einheiten berechnet.

#### 6.1.5.4 Durchführung der Bioassays zur Bestimmung der antibakteriellen Aktivität

Die verdünnte Bakterienlösung wurde anschließend für die Bioassays verwendet. Zur Bestimmung der antibakteriellen Aktivität der modifizierten Kunststoffträger wurde die ASTM-Testmethode E2149-01 „Standard test method for determining the antimicrobial activity of immobilized antimicrobial agents under dynamic contact conditions“ in veränderter Form angewandt.<sup>242</sup> Dabei wurden die Kunststoffträger in einer Größe von 2.50  $\text{cm}^2$  in 2.50 mL einer Bakterienlösung unter den jeweiligen Optimaltemperaturen der verwendeten Bakterienstämme (Tabelle 11) für eine Stunde in 15.0 mL Falcontubes unter dynamischen Bedingungen (RPM = 125) inkubiert. Anschließend wurde ein Aliquot von 50.0  $\mu\text{L}$  auf eine frische Agarplatte ausplattiert und für 24 h inkubiert. Die Berechnung der antibakteriellen Aktivität erfolgte anhand folgender Formel:

$$\text{Log Reduktion} \left( \frac{\text{KBE}}{\text{mL}} \right) = \log \left( \frac{B}{A} \right) \quad (6-1)$$

In Gleichung (6-1) sind:

- A Die Bakterienanzahl in  $\text{KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  nach Inkubation mit dem zu untersuchenden Kunststoffträger
- B Die Ausgangskonzentration an Bakterien in  $\text{KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  vor Zugabe des Kunststoffträgers

Der Sprühtest wurde mit dem Sprühermodell Ecospray von *Bluestar* durchgeführt. Dieser besteht aus 1,1,1,2-Tetrafluorethan als Treibmittel in einem Gasbehälter und einem Behälter für die zu versprühende Flüssigkeit. In Abbildung 6-1 ist der Sprüher dargestellt.

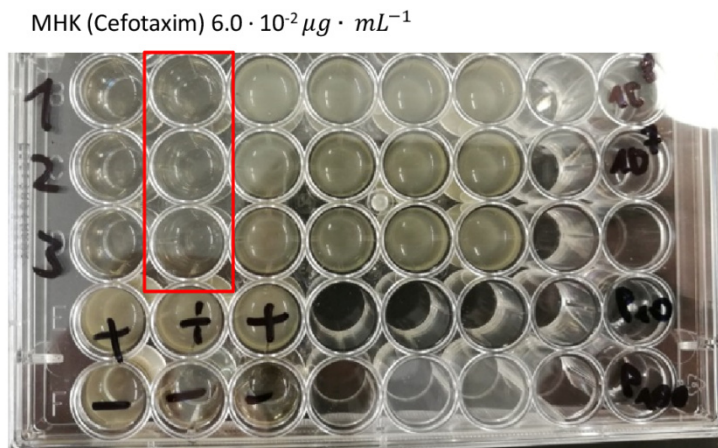


**Abbildung 6-1:** Der verwendete Sprüher von *Bluestar*.

Die Verdünnung der Bakterien wurde nach der Kultivierungsmethode 2) durchgeführt. Die Bakterienlösung wurde in den Flüssigkeitsbehälter überführt und anschließend die Kunststoffträger für 5 Sekunden besprüht. Nach einer Inkubation bei Raumtemperatur von 10 - 60 min erfolgte ein Abklatsch der Kunststoffträger auf Columbia-Agarplatten. Die Kontaktzeit der Kunststoffträger zum Agarmedium betrug dabei 20 Sekunden. Die Agarplatten nach Entfernung der Kunststoffträger wurden über Nacht unter den Optimalbedingungen für die verwendeten Bakterienstämme (Tabelle 11) inkubiert. Die Auszählung der Bakterienkolonien erfolgte mit Image J der Version 1.8.0.112.

#### **6.1.5.5 Durchführung der Kombinationsuntersuchung mit Cefotaxim**

Das Antibiotikum Cefotaxim wurde für alle Untersuchungen in der 8-fachen minimalen Hemmkonzentration (MHK) für *E. coli* ATCC 25922 eingesetzt. Zur Bestimmung der MHK wurden in einer 48-well Zellkulturplatte *E. coli* Bakterien in Mueller-Hinton-Bouillon (MHB) mit abfallender Cefotaxim-Konzentration inkubiert. Die Positivproben mit lediglich *E. coli* in MHB und Negativproben mit MHB ohne Bakterien dienten als Vergleichsexperimente. Die MHK ist die niedrigste Konzentration einer Substanz bei der visuell kein Bakterienwachstum mehr feststellbar ist. In Abbildung 6-2 ist die Zellkulturplatte nach Übernachtinkubation bei 37 °C dargestellt.



**Abbildung 6-2:** Zellkulturplatte mit Positiv- und Negativproben nach Übernachtinkubation. Im rot markierten Bereich wurde eine Cefotaxim-Konzentration von  $6 \cdot 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  verwendet. Die MHK wurde in einer Dreifachbestimmung gegen *E. coli* ermittelt.

Das Antibiotikum Cefotaxim wurde in der 8-fachen MHK und Daptomycin in einer Konzentration von  $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  bei einer Bakterienkonzentration von ungefähr  $10^8 \text{KBE} \cdot \text{mL}^{-1}$  eingesetzt. Eine Kochsalzlösung (0.9 Gew.-%) bzw. MHB diente als Flüssigmedium. Die antibakterielle Aktivität der modifizierten PE-Träger wurde in Kombination mit Cefotaxim sowie Daptomycin in der entsprechenden Bakterienlösung bei  $37^\circ\text{C}$  für 2 h auf einem Inkubationsschüttler untersucht. Das Flüssigmedium wurde nach Ablauf der Inkubationszeit entsprechend verdünnt und anschließend die koloniebildenden Einheiten nach der *quarter-plate*-Methode bestimmt.

#### 6.1.5.6 Stabilitätsprüfung der QAS-Beschichtung *via* Agarplattendiffusionstest

Dieser Assay basiert auf dem DIN-Norm 20645:2005-02 und wird zur Überprüfung der antibakteriellen Wirkung von Kunststoffträger, sowie Gewebematerialien verwendet.<sup>243</sup> Im Gegensatz zur ASTM-Testmethode E2149-01 jedoch, wurde das zu prüfende Material nicht in einer Bakterienlösung inkubiert, sondern auf Zweischicht-Agarplatten gelegt. Die untere erste Schicht war dabei ein bakterienfreies LB-Nährmedium, worauf ein oberes zweites LB-Nährmedium aufgebracht wurde, welches jedoch vorher mit dem *S. aureus* beimpft wurde. Auf diese noch nicht vollständig erstarrte Agarschicht wurde ein Kunststoffträger in einer Größe von  $2.50 \text{cm}^2$  aufgelegt. Dabei wurde darauf geachtet, dass ein vollständiger Kontakt der modifizierten Oberfläche des Kunststoffträgers zum Nährmedium bestand. Diese Zweischicht-Agarplatten wurden anschließend über Nacht unter den Optimalbedingungen für die verwendeten Bakterienstämme (Tabelle 11) inkubiert und anschließend die Abstände des Hemmhofes zwischen Kunststoffträger und Bakterienwachstum gemessen.

### 6.1.6 DPPH-Assay

Die Bestimmung der oberflächlichen Peroxidkonzentration der Kunststoffträger wurde anhand des DPPH-Assays durchgeführt.<sup>213</sup> Dabei wurde der Kunststoffträger in der Größe von 4.00 cm<sup>2</sup> in 4.00 mL einer DPPH-Stammlösung der Konzentration  $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in Benzol auf 70 °C für 24 Stunden erhitzt. Das Benzol wurde vor Gebrauch für 20 min mit Stickstoffgas geflutet. Nach Behandlung der DPPH-Lösung mit dem Kunststoffträger erfolgte Messung der Absorption bei einer Wellenlänge von 520 nm. Die verbleibende DPPH-Konzentration wurde durch Vermessung weiterer Standardproben und Erstellung einer Kalibrierfunktion errechnet.

### 6.1.7 Fluorescein-Assay

Die Konzentration der auf der Kunststoffoberfläche immobilisierten QAS wurde anhand eines Fluoreszenzfarbstoffassays durchgeführt.<sup>85</sup> Die verwendeten Abweichungen in der Messprobengröße und der Behandlungszeiten mit Reagenz- und Waschlösungen ähneln den Ausführungen von Murata *et al.*<sup>94</sup> Jeder Inkubationsschritt wurde in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur durchgeführt. Die zu untersuchenden Kunststoffträger mit einer Größe von 1.00 cm<sup>2</sup> wurden in 10.0 mL einer wässrigen Natriumfluorescein-Lösung (1.0 Gew.-%) für 10 min inkubiert. Nach Behandlung mit dem Fluoreszenzfarbstoff wurde unspezifisch gebundenes Fluorescein mit 100 mL destilliertem Wasser abgewaschen. Anschließend erfolgte ein weiterer Waschschrift von 3 x 10 min mit Wasser im Ultraschallbad. Im letzten Schritt erfolgte die Desorption des Fluoresceins vom Kunststoffträger mit 9.00 mL einer wässrigen Cetyltrimethylammoniumchlorid-Lösung (0.1 Gew.-%) für 30 min. Nach Zugabe von 1.00 mL PBS-Puffer (100 mM, pH=8.00) wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 501 nm gemessen. Unter der Annahme eines 1:1 ionischen Komplexes von Fluorescein und den Ammoniumgruppen der modifizierten Kunststoffträger wurde die Konzentration des desorbierten Fluoresceins mit einem Extinktionskoeffizienten von 77 mm cm<sup>-1</sup> berechnet.

### 6.1.8 Kontaktwinkel und Oberflächenenergien

Der getrocknete Kunststoffträger wurden auf den beweglichen Messtisch des Goniometers (Kapitel 6.2 Geräte) gelegt und mit der Dosierkanüle ein definiertes Volumen von 5.00 µL abgegeben. Dieser, an der Kanüle hängende Tropfen, wurde mit der Kunststoffoberfläche aufgenommen und nach 15 Sekunden ein Standbild mit der CCD-Kamera des Gerätes gemacht. Nach der *Sessile-Drop*-Methode wurde die Kontur des liegenden Tropfens mittels Software bestimmt. Der statische Kontaktwinkel wurde softwaregestützt durch Anwendung der Young-Laplace Gleichung (6-2)<sup>255</sup> bestimmt:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LG}} \quad (6-2)$$

In Gleichung (6-2) sind:

- $\theta$       Kontaktwinkel
- $\sigma_{SG}$     Die Oberflächenenergie der Kunststoffoberfläche zum umgebenden Gas
- $\sigma_{LS}$     Die Grenzflächenenergie der Flüssigkeit zur Kunststoffoberfläche
- $\sigma_{LG}$     Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zum umgebenden Gas

Die Berechnung der Oberflächenenergie wurde softwaregestützt durch Anwendung der OWRK-Gleichung (6-3)<sup>256,257</sup> bestimmt.

$$\sigma_{LS} = \sigma_S + \sigma_L - 2(\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}) \quad (6-3)$$

In Gleichung (6-3) sind:

- $\sigma_{LS}$     Die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Kunststoffoberfläche
- $\sigma_S$     Die Oberflächenspannung des Kunststoffträgers
- $\sigma_L$     Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit
- $\sigma^D$     Disperser Anteil der Oberflächenspannung zwischen  $\sigma_S$  und  $\sigma_L$
- $\sigma^P$     Polarer Anteil der Oberflächenspannung zwischen  $\sigma_S$  und  $\sigma_L$

Die Werte für die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannungen der jeweiligen Lösungsmittel stammen aus folgenden Referenzen: Für demineralisiertes Wasser von Ström *et al.*<sup>258</sup>, für Diiodmethan von Busscher *et al.*<sup>259</sup> und für Formamid von Rabel *et al.*<sup>257</sup>

### 6.1.9 Permeation der Kunststoffträger

Die Durchlässigkeit unterschiedlicher aliphatischer Alkane wie *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Oktan durch die Kunststoffträger wurde mittels eines gravimetrischen Verfahrens bestimmt. Diese Messmethode folgt dem Prinzip der *hexane vapor transmission rate*-Methode (HVTR) von der *BASF SE*. Bei der HVTR wird die Öffnung eines zylindrischen Metallbehälters mit der zu untersuchenden Barrierefolie verschlossen und anschließend der Massenverlust von *n*-Hexan mit Hilfe einer Waage dokumentiert. Für die Untersuchung der Kunststoffträger wurde eine Rollrandflasche mit einem Nutzvolumen von 10.0 mL mit einem handelsüblichen Küchenschwamm gefüllt, sodass  $\frac{3}{4}$  des Nutzvolumens durch den Schwamm in Anspruch genommen wurden. Aus einem PTFE-Septum wurde ein kreisrunder Dichtring geschnitten der mit dem passenden Bördelverschluss zum Abdichten der Rollrandflasche genutzt wurde. Nach Befüllung mit ungefähr 5 g Mineralölsimulans wurde die Gewichtsänderung in einem

Zeitintervall von 24 h untersucht. Die Berechnung der Permeation für die untersuchten Kunststoffträger erfolgte anhand folgender Formel:

$$\text{Permeation, } \left( \frac{g}{m^2 \cdot d} \right) = \frac{\Delta m \cdot 24}{A \cdot t} \quad (6-4)$$

In Gleichung (6-4) sind:

- $\Delta m$  Die Gewichts Differenz zum Startpunkt „0 Stunden“ zwischen dem Leergewicht (Rollrandflasche, Schwamm, Dichtring, Bördelverschluss und Kunststoffträger) und dem Gewicht nach Befüllung mit dem Mineralölsimulans.
- $A$  Die Kreisfläche des Kunststoffträgers durch die Permeation stattfinden konnte.
- $t$  Die untersuchte Zeitspanne. Standardmäßig 24 h.

## 6.2 Geräte

### *Massenspektrometrie*

Die Aufnahmen der ESI-Massenspektren erfolgten an einem MICROTOF-Q der Firma *Bruker*, sowie ESI-TOF der Firma *Agilent Technologies*.

### *Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS)*

Die Analytik der Kunststoffoberfläche erfolgte mit dem TOF-SIMS 5 der Firma *IONTOF*. Das Gerät ist ausgestattet mit einer 25 keV Bismut Primärionenkanone, 2 keV  $O_2^+$  und  $Cs^+$  Ionen-Sputterkanonen, eine 30 keV Ga-FIB Kanone und eine 20 keV Ar-Cluster Kanone, die im Analytik – oder Sputtermodus betrieben werden kann. Der Ladungsausgleich wurde mit niederenergetischen Elektronen bei allen Messungen durchgeführt. Die Hauptkammer wurde durchgehend mit Sauerstoff geflutet um Ladungseffekte des zu untersuchenden Kunststoffes zu reduzieren. Der Druck innerhalb der Hauptkammer betrug  $10^{-6}$  mbar. Zur Auswertung der Daten wurde die Software SurfaceLab 6.4 eingesetzt.

### *Niederdruckplasma*

Die Plasmabehandlung der Kunststoffe wurden unter anderem mit einem Niederdruckplasma des Modell Zepto von der Firma *Diener electronic GmbH* durchgeführt. Das System besteht aus einer Vakuumkammer der Größe 2.6 L. Die Zugabe des Sauerstoffs erfolgte über Nadelventile bis zum gewünschten Druck. Die Leistung des Plasmas betrug je nach Einstellung 0 - 100 W bei einer Anregungsfrequenz des Plasmas von 13.56 MHz.

### *Atmosphärenplasma*

Die Plasmabehandlung der Kunststoffe wurde mit einem Atmosphärenplasma der Firma *Plasmatreat* durchgeführt. Das System besteht aus dem Generator FG5001 und einem Transformator HTR12 der die Ausgangsspannung des Generators von 1 KV auf eine Zündspannung von 20 KV sowie auf eine Brennspannung von 2 KV umwandelt. Die Anregungsfrequenz innerhalb der Rotationsdüse RD1004 betrug bei allen Experimenten 21 kHz. Bei dem verwendeten Plasma handelt es sich um ein nichtthermisches Plasma, welches nach elektrischer Anregung im Inneren der Düse mit ölfreier getrockneter Luft, bei einem Luftdruck von 4 bar aus der Stahldüse des Modells 22826 herausgetrieben wird. Diese Konfiguration erlaubte eine Behandlungsbreite von 22 mm bei einem einmaligen Durchlauf über dem Kunststofffilm. Der Plasmakopf wurde an den XYZ-Roboter JR2300N der Firma *Janome* montiert, der es erlaubte definierte und reproduzierbare Behandlungsmuster auf den Kunststoffen durchzuführen.

### *Fluoreszenzmikroskop*

Die Fluoreszenzuntersuchungen wurden mit dem Gerät DMI 6000B der Firma *Leica* durchgeführt. Dieses System ist ausgestattet mit der CTR6000 Elektronik Box, sowie der EL6000 Lichtquelle. Folgende Objektive und Fluoreszenzfilter wurden verwendet: N Plan 10x, HCX PL Fluortar L 40x, L5 ET welcher zur Anregung im blauen elektromagnetischen Spektrum eingesetzt wurde. Zur Auswertung der Daten wurde die Software Leica Application Suite-Advanced Fluorescence verwendet.

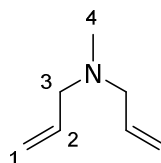
### *Kontaktwinkel-Goniometer*

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit dem Goniometer OCA 20 der Firma *dataphysics instruments* durchgeführt. Dieses System ist mit einer automatischen Dosiereinheit, Hochgeschwindigkeits CCD-Kamera und einem Messtisch für statische sowie dynamische Kontaktwinkelmessungen ausgestattet. Zur Auswertung der Daten wurde die Software OCA 20 eingesetzt.



## 6.3 Synthesen

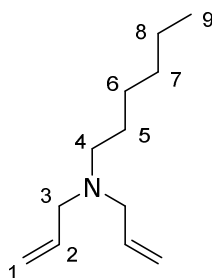
### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-methylamin 10



*N,N*-Diallylamin (15.0 mL, 0.121 mol, 1.00 Äq.) wurde innerhalb von 40 min per Tropftrichter zur Ameisensäure (24.2 mL, 0.641 mol, 5.30 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde innerhalb der Zugabe mittels Eisbad heruntergekühlt. Anschließend wurde Formaldehyd-Lösung (37%ig in Wasser, 14.8 g, 0.182 mol, 1.50 Äq.) in einem Zeitraum von 15 min hinzutropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die klare Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei es zu Gasentwicklung kam. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 100 °C für 30 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Amin ins entsprechende Hydrochlorid durch Zugabe von wässriger Salzsäure (4 N, 70 mL, 0.280 mol, 2.30 Äq.) umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde daraufhin unter verminderten Druck entfernt und der entstandene Rückstand in Natronlauge (4 N, 70.0 mL, 0.280 mol, 2.30 Äq.) aufgenommen. Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase mit Hilfe eines Scheidetrichters entfernt. Es wurden 12.4 g (112 mol, 92%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>194</sup>

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm]= 5.86 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 17.3, 10.2, 6.3 Hz, 2H, H-2), 5.15 – 5.01 (m, 4H, H-1), 2.88 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 6.41 Hz, 4H, H-3), 2.1 (s, 3H, H-4).

### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-hexanamin 2



*N,N*-Diallylamin (6.40 mL, 51.5 mmol, 1.10 Äq.) und Bromhexan (6.50 mL, 46.8 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 52.0 mL Ethanol gelöst. Dazu wurde Kaliumcarbonat (10.4 g, 74.9 mmol, 1.60 Äq.)

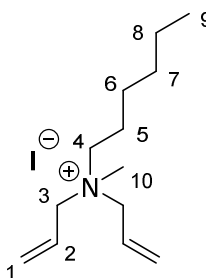
gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 29 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Umsatz der Edukte (GC-Kontrolle) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff filtriert, mit 100 mL Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan:EtOAc 95:5 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V). Es wurden 7.80 g (43.0 mmol, 92%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>193</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.3 (Hexan:EtOAc 95:5 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm]= 5.86 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=16.8, 10.1, 6.5 Hz 2H, H-2), 5.20 – 5.10 (m, 4H, H-1), 3.08 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=6.5, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>=1.3, 4H, H-3), 2.43 – 2.38 (m, 2H, H-4), 1.49 – 1.39 (m, 2H, H-5), 1.30 – 1.23 (m, 6H, H-6, H-7, H-8), 0.90 – 0.85 (m, 3H, H-9).

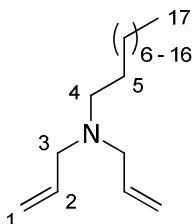
#### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-hexyl-*N*-methyllammoniumiodid 6



*N,N*-Diallyl-*N*-hexylamin (551 mg, 3.03 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 1.00 mL Ethanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dazu wurde Iodmethan (245  $\mu$ L, 3.94 mmol, 1.30 Äq.) innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde daraufhin für 3 Tage bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach vollständigem Umsatz des Amines (DC-Kontrolle, Pentan:EtOAc 99:1 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure) wurde die Reaktionslösung unter verminderten Druck entfernt. Der erhaltene braune viskose Rückstand wurde in 5.00 mL Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (3 x 20.0 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden gefriergetrocknet und die Zielverbindung 650 mg (2.01 mmol, 66%) als farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>193</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm]= 6.13 – 5.99 (m, 2H, H-2), 5.77 – 5.69 (m, 4H, H-1), 3.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.33 Hz, 4H, H-3), 3.29 – 3.23 (m, 2H, H-4), 3.01 (s, 3H, H-10), 1.87 – 1.75 (m, 2H, H-5), 1.43 – 0.93 (m, 6H, H-6, H-7, H-8), 0.93 – 0.89 (m, 3H, H-9).

### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-tetradecanamin **3**

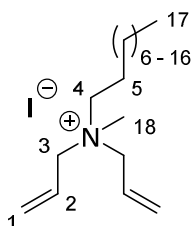


*N,N*-Diallylamin (254  $\mu\text{L}$ , 2.06 mmol, 1.00 Äq.) und Bromtetradecan (613  $\mu\text{L}$ , 2.06 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 2.00 mL Ethanol gelöst. Dazu wurde Kaliumcarbonat (427 mg, 3.09 mmol, 1.50 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Umsatz der Edukte (GC-Kontrolle) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, die Feststoffe filtriert, mit 15.0 mL Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan:EtOAc 99:1 V/V,  $\text{Et}_3\text{N}$  1.5% V/V). Es wurden 542 mg (3.92 mmol, 89%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>260</sup>

***R<sub>f</sub>*-Wert:** 0.19 (Hexan:EtOAc 99:1 V/V,  $\text{Et}_3\text{N}$  1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 5.89 (ddt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 2H, H-2), 5.22 – 5.14 (m, 4H, H-1), 3.14 – 3.12 (m, 4H, H-3), 2.48 – 2.43 (m, 2H, H-4), 1.50 – 1.46 (m, 2H, H-5), 1.25 (s, 22H, H-6 – H-16), 0.90 – 0.85 (m, 3H, H-17).

### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-tetradecyl-*N*-methyllummoniumiodid **7**

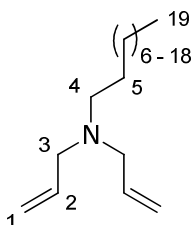


*N,N*-Diallyl-*N*-tetradecanamin (294 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 1.00 mL Ethanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dazu wurde Iodmethan (75.0  $\mu\text{L}$ , 1.20 mmol, 1.20 Äq.) innerhalb von 5 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde daraufhin für 3 Tage bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach vollständigem Umsatz des Amines (DC-Kontrolle, Pentan:EtOAc 99:1 V/V,  $\text{Et}_3\text{N}$  1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure) wurde die Reaktionslösung unter verminderten

Druck entfernt. Der farblose Rückstand wurde in 5.00 mL Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Es wurden 392 mg (0.901 mmol, 90%) eines farblosen Feststoffes erhalten. Auf eine Reinigung des Rohproduktes wurde aufgrund einer Übereinstimmung der spektroskopischen Daten mit der Literatur verzichtet.<sup>193</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm]= 6.12 – 6.02 (m, 2H, H-2), 5.77 – 5.66 (m, 4H, H-1), 4.09 – 3.97 (m, 4H, H-3), 3.35 – 3.24 (m, 2H, H-4), 3.06 (s, 3H, H-18), 1.86 – 1.75 (m, 2H, H-5) 1.34 – 1.17 (m, 22H, H-6 – H-16), 0.85 – 0.81 (m, 3H, H-17).

#### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-hexadecanamin 4

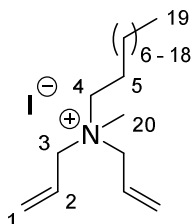


*N,N*-Diallylamin (257  $\mu$ L, 2.08 mmol, 1.00 Äq.) und Bromhexadecan (600  $\mu$ L, 1.89 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 2.00 mL Ethanol gelöst. Dazu wurde Kaliumcarbonat (393 mg, 2.84 mmol, 1.50 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 25 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Umsatz der Edukte (GC-Kontrolle) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, die Feststoffe filtriert, mit 15.0 mL Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan:EtOAc 99:1 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V). Es wurden 537 mg (1.67 mmol, 88%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>260</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.24 (Hexan:EtOAc 99:1 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm]= 5.88 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=16.9, 10.2, 6.60 Hz, 2H, H-2), 5.22 – 5.13 (m, 4H, H-1), 3.13 – 3.11 (m, 4H, H-3), 2.47 – 2.42 (m, 2H, H-4), 1.50 – 1.45 (m, 2H, H-5), 1.25 (s, 26H, H-6 – H-18), 0.90 – 0.85 (m, 3H, H-19).

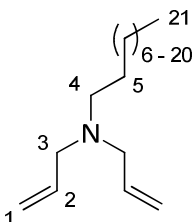
### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-hexadecyl-*N*-methyllummoniumiodid 8



*N,N*-Diallyl-*N*-hexadecanamin (2.89 g, 9.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 3.00 mL Ethanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dazu wurde Iodmethan (671  $\mu$ L, 10.8 mmol, 1.20 Äq.) innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde daraufhin für 3 Tage bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach vollständigem Umsatz des Amines (DC-Kontrolle, Pentan:EtOAc 99:1 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure) wurde die Reaktionslösung unter verminderten Druck entfernt. Der erhaltene braune viskose Rückstand wurde in 5.00 mL demineralisiertem Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Der feste Rückstand wurde in 100 mL Diethylether suspendiert und für 5 min gerührt. Der Feststoff wurde filtriert und mit weiteren 100 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung des Feststoffs unter verminderten Druck wurden 3.51 g (7.57 mmol, 84%) der Zielverbindung erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>193</sup>

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, MeOD):  $\delta$  [ppm]= 6.13 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=17.1, 9.92, 7.26 Hz, 2H, H-2), 5.81 – 5.74 (m, 4H, H-1), 4.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.28 Hz, 4H, H-3), 3.34 – 3.27 (m, 2H, H-4), 3.06 (s, 3H, H-20), 1.91 – 1.79 (m, 2H, H-5) 1.45 – 1.30 (m, 26H, H-6 – H-18), 0.97 – 0.92 (m, 3H, H-19).

### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-octadecanamin 5



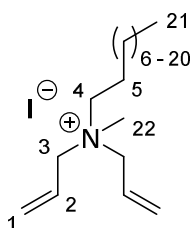
*N,N*-Diallylamin (240  $\mu$ L, 1.93 mmol, 1.00 Äq.) und Bromoctadecan (600 mg, 1.89 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 2.00 mL Ethanol gelöst. Dazu wurde Kaliumcarbonat (363 mg, 2.63 mmol, 1.50 Äq.) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 25 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Umsatz der Edukte (GC-Kontrolle) wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, die Feststoffe filtriert, mit

15.0 mL Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Hexan:EtOAc 99:1 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V). Es wurden 514 mg (1.47 mmol, 84%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>193</sup>

**R<sub>f</sub>:** 0.24 (Hexan:EtOAc 99:1 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure).

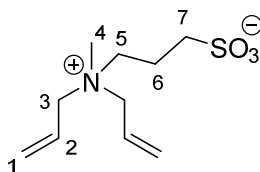
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm]= 5.88 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=16.9, 10.2, 6.60 Hz 2H, H-2), 5.22 – 5.15 (m, 4H, H-1), 3.15 – 3.12 (m, 4H, H-3), 2.48 – 2.43 (m, 2H, H-4), 1.52 – 1.44(m, 2H, H-5), 1.25 (s, 30H, H-6 – H-20), 0.90 – 0.85 (m, 3H, H-21).

### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-methyl-*N*-octadecylammoniumiodid **9**



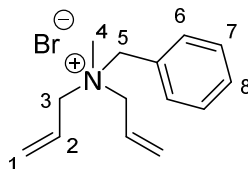
*N,N*-Diallyl-*N*-octadecanamin (3.14 g, 9.00 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 3.00 mL Ethanol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dazu wurde Iodmethan (671 µL, 10.8 mmol, 1.20 Äq.) innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde daraufhin für 3 Tage bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach vollständigem Umsatz des Amines (DC-Kontrolle, Pentan:EtOAc 99:1 V/V, Et<sub>3</sub>N 1.5% V/V, Molybdätophosphorsäure) wurde die Reaktionslösung unter verminderten Druck entfernt. Der erhaltene braune viskose Rückstand wurde in 5.00 mL demineralisiertem Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet. Der feste Rückstand wurde in 100 mL Diethylether suspendiert und für 5 min gerührt. Der Feststoff wurde filtriert und mit weiteren 100 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung des Feststoffs unter verminderten Druck wurden 4.42 g (8.99 mmol, 82%) der Zielverbindung erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>193</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, MeOD): δ [ppm]= 6.12 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=17.2, 9.88, 7.29 Hz, 2H, H-2), 5.77 – 5.73 (m, 4H, H-1), 3.99 (m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.31 Hz, 4H, H-3), 3.30 – 3.26 (m, 2H, H-4), 3.04 (s, 3H, H-22), 1.87 – 1.79 (m, 2H, H-5) 1.42 – 1.32 (m, 30H, H-6 – H-20), 0.95 – 0.91 (m, 3H, H-21).

**Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-methyllammonium-propan-1-sulfonat 14**

*N,N*-Diallylmethylamin (1.10 g, 8.99 mmol, 1.00 Äq.) wurde zur einer Lösung aus 1,3-Propansulton (1.21 g, 9.89 mmol, 1.10 Äq.) und 4.00 mL Acetonitril bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 20 Stunden Reaktionszeit wurde der farblose Niederschlag filtriert und mit 20.0 mL kaltem Diethylether gewaschen. Die Entfernung des restlichen Lösungsmittels unter verminderten Druck lieferte die Zielverbindung 1.93 g (8.27 mmol, 92%) als farblosen Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>196</sup>

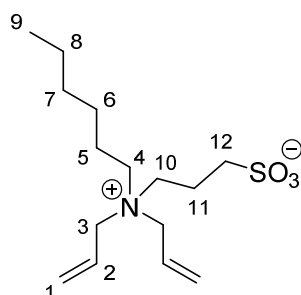
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm]= 6.04 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 17.4, 10.3, 7.31$  Hz, 2H, H-2), 5.76 – 5.69 (m, 4H, H-1), 3.94 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.33$  Hz, 4H, H-3), 3.45 – 3.39 (m, 2H, H-5), 3.03 (s, 3H, H-4), 2.97 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.18$  Hz, 2H, H-7), 2.30 – 2.20 (m, 2H, H-6).

***N,N*-Diallyl-*N*-benzyl-*N*-methyllammoniumbromid 12**

*N,N*-Diallyl-*N*-methylamin (1.30 mL, 8.99 mmol, 1.30 Äq.) wurde in 10 mL Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wurde Vinylbenzylbromid (820  $\mu\text{L}$ , 6.92 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung auf 60 °C erwärmt. Nach 18 Stunden Reaktionszeit (GC-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und der erhaltene Rückstand in 20.0 mL Wasser aufgenommen und mit Diethylether (5 x 25.0 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurde unter verminderten Druck entfernt und die Zielverbindung 1.91 g (6.76 mmol, 98%) als farbloses Wachs erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>195</sup>

**$^1\text{H-NMR}$ :** (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  [ppm]= 7.63 – 7.54 (m, 5H, H-6, H-7, H-8), 6.13 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 17.4, 10.2, 7.29$  Hz, 2H, H-2), 5.79 – 5.68 (m, 4H, H-1), 4.50 (s, 2H, H-5), 3.98 – 3.84 (m, 4H, H-3), 2.95 (s, 3H, H-4).

### Darstellung von *N,N*-Diallyl-*N*-hexylammonium-propan-1-sulfonat 15



*N,N*-Diallylhexylamin (1.00 g, 5.52 mmol, 1.00 Äq.) wurde mit 1,3-Propansulton (1.14 g, 9.38 mmol, 1.70 Äq.) in 10.0 mL abs. Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 5 Tage auf 40 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an RP18-Kieselgel gereinigt ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetonitril}$  93:7 V/V  $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetonitril}$  4:6 V/V). Es wurden 919 mg (3.03 mmol, 55%) eines farblosen Waxes erhalten.

**$R_f$ :** 0.3 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetonitril}$  7:3 V/V, Iodkammer).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2980, 1467, 1193, 1032, 946, 520 \text{ cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz, MeOD):  $\delta$  [ppm]= 6.13 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 17.2, 10.1, 7.20$  Hz, 2H, H-2), 5.79 – 5.73 (m, 4H, H-1), 3.98 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.22$  Hz, 4H, H-3), 3.53 – 3.47 (m, 2H, H-10), 3.29 – 3.23 (m, 2H, H-4), 2.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.69$  Hz, 2H, H-12), 2.29 – 2.19 (m, 2H, H-11), 1.86 – 1.80 (m, 2H, H-5), 1.44 – 1.37 (m, 6H, H-6, H-7, H-8), 0.99 – 0.94 (m, 3H, H-9).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (100 MHz, MeOD):  $\delta$  [ppm]= 129.52 (C1), 124.84 (C2), 61.61 (C3), 59.28 (C4), 57.26 (C10), 48.22 (C12), 31.45 (C7), 26.18 (C6), 22.79 (C8), 21.99 (C5), 18.48 (C11), 14.15 (C9).

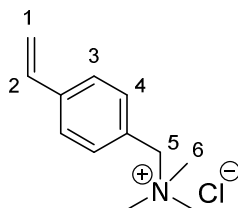
**HR-MS** (ESI) für  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{S}^+$

ber.: 304.1941.

gef.: 304.1948.



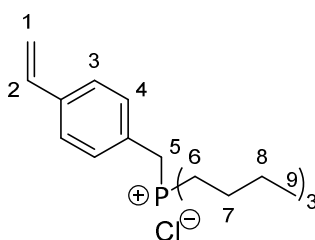
### Darstellung von Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid (VBTAC)



Trimethylamin (4.20 M in Ethanol, 4.70 mL, 19.7 mmol, 3.00 Äq.) wurde in 15.0 mL Ethanol gelöst und per Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurde Vinylbenzylchlorid (923 µL, 6.55 mmol, 1.00 Äq.) innerhalb von 10 min zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gerührt. Nach Umsatz des Vinylbenzylchlorids (DC-Kontrolle, Pentan:EtOAc 9:1, UV) wurden 100 mL Aceton zur Reaktionslösung gegeben und der erhaltene farblose Feststoff filtriert und mit weiteren 50.0 mL Aceton gewaschen. Entfernung des Lösungsmittels unter verminderten Druck lieferte die Zielverbindung 1.21 g (5.71 mmol, 97%) als farblosen Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>261</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm]= 7.65-7.62 (m, 2H, H-4), 7.55-7.51 (m, 2H, H-3), 6.86 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=17.7, 10.9$  Hz, 1H, H-2), 5.96 (d,  $^3J_{\text{HH}}=17.7$  Hz, 1H, H-1), 5.43 (d,  $^3J_{\text{HH}}=10.9$  Hz, 1H, H-1), 4.48 (s, 2H, H-5), 3.10 (s, 9H, H-6).

### Darstellung von Vinylbenzyltributylphosphoniumchlorid 20

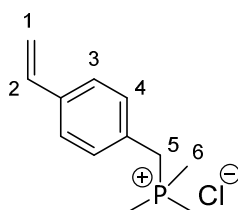


Tributylphosphin (15.0 mL, 60.8 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 50.0 mL abs. Acetonitril gelöst und unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Zu dieser Lösung wurde Vinylbenzylchlorid (8.00 mL, 57.4 mmol, 1.06 Äq.) innerhalb von 10 min hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde nach Zugabe aller Edukte für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Umsatz des Vinylbenzylchlorids (DC-Kontrolle, Pentan:EtOAc 9:1, UV) wurde die Reaktionslösung unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5.00 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 500 mL kaltem Diethylether versetzt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde filtriert und mit weiteren 200 mL kaltem Diethylether gewaschen. Die Entfernung des restlichen Lösungsmittels unter verminderten Druck lieferte die Zielverbindung

17.2 g (48.5 mmol, 85%) als farblosen Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen der Literatur überein.<sup>262</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm]= 7.55 (d,  $^3J_{\text{HH}}= 7.89$  Hz, 2H, H-4), 7.30 (dd,  $^3J_{\text{HH}}= 8.32$ , 2.42 Hz, 2H, H-3), 6.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}}= 17.7$ , 11.0 Hz, 1H, H-2), 5.88 (d,  $^3J_{\text{HH}}= 17.7$  Hz, 1H, H-1), 5.35 (d,  $^3J_{\text{HH}}= 10.9$  Hz, 1H, H-1), 3.67 (d,  $^3J_{\text{HH}}= 14.6$  Hz, 2H, H-5), 2.16 – 2.10 (m, 6H, H-6), 1.56 – 1.49 (m, 6H, H-7), 1.47 – 1.40 (m, 6H, H-8), 0.90 (t, 9H, H-9).

### Darstellung von Vinylbenzyltrimethylphosphonium chlorid 18



Trimethylphosphin (1 M in THF, 1.97 mL, 1.97 mmol, 2.40 Äq) wurde mit Vinylbenzylchlorid (115  $\mu\text{L}$ , 0.819 mmol, 1.00 Äq.) versetzt und die Reaktionslösung für 20 Stunden auf 45 °C erhitzt. Nach Umsatz des Vinylbenzylchlorids (DC-Kontrolle Pentan:EtOAc 9:1, UV) wurde der erhaltene farblose Feststoff filtriert und mit 100 mL kaltem Diethylether gewaschen. Die Entfernung des restlichen Lösungsmittels unter verminderten Druck lieferte die Zielverbindung 184 mg (806  $\mu\text{mol}$ , 98%) als farblosen Feststoff.<sup>263</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  [ppm]= 7.60 (d,  $^3J_{\text{HH}}= 7.85$  Hz, 2H, H-4), 7.34 (dd,  $^3J_{\text{HH}}= 8.31$ , 2.68 Hz, 2H, H-3), 6.85 (dd,  $^3J_{\text{HH}}= 17.7$ , 10.9 Hz, 1H, H-2), 5.92 (d,  $^3J_{\text{HH}}= 17.7$  Hz, 1H, H-1), 5.40 (d,  $^3J_{\text{HH}}= 10.9$  Hz, 1H, H-1), 3.72 (d,  $^2J_{\text{HP}}= 15.8$  Hz, 2H, H-5), 1.86 (d,  $^2J_{\text{HP}}= 14.1$  Hz, 9H, H-6).

## 7 Literaturverzeichnis

- (1) W. B. Whitman, D. C. Coleman, W. J. Wiebe *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 6578-6583.
- (2) P. B. Eckburg, E. M. Bik, C. N. Bernstein, E. Purdom, L. Dethlefsen, M. Sargent, S. R. Gill, K. E. Nelson, D. A. Relman *Science* **2005**, *308*, 1635-1638.
- (3) E. Caplice, G. F. Fitzgerald *Int. J. Food Microbiol.* **1999**, *50*, 131-149.
- (4) D. Cavalieri, P. E. McGovern, D. L. Hartl, R. Mortimer, M. Polsinelli *J. Mol. Evol.* **2003**, *57*, 226-232.
- (5) D. J. Payne, M. N. Gwynn, D. J. Holmes, D. L. Pompliano *Nat. Rev. Drug Discov.* **2007**, *6*, 29-40.
- (6) C. A. Michael, D. Dominey-Howes, M. Labbate *Front Public Health* **2014**, *2*, 1-8.
- (7) D. Pires, M. E. A. de Kraker, E. Tartari, M. Abbas, D. Pittet *Clin. Infect. Dis.* **2017**, *64*, 1780-1783.
- (8) K. Poole *J. Appl. Microbiol.* **2002**, *92*, 55-64.
- (9) C. L. Ventola *Pharm. Ther.* **2015**, *40*, 277-283.
- (10) M. Vert, Y. Doi, K.-H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 377-410.
- (11) K. Sauer, A. K. Camper, G. D. Ehrlich, J. W. Costerton, D. G. Davies *J. Bacteriol.* **2002**, *184*, 1140-1154.
- (12) P. S. Stewart, J. William Costerton *Lancet* **2001**, *358*, 135-138.
- (13) H.-C. Flemming, T. R. Neu, D. J. Wozniak *J. Bacteriol.* **2007**, *189*, 7945-7947.
- (14) C. Potera *Environ. Health Perspect.* **1998**, *106*, 604-606.
- (15) J. W. Costerton, Z. Lewandowski, D. E. Caldwell, A. D. R. Korber, H. M. Lappin-Scott *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, *49*, 711-745.
- (16) J. L. Martinez *Proc. R. Soc. Lond., B, Biol. Sci.* **2009**, *276*, 2521-2530.
- (17) G. D. Bixler, B. Bhushan *Philos. Trans. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, *370*, 2381-2417.
- (18) J. Mansouri, S. Harrisson, V. Chen *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4567-4586.
- (19) J. Wingender, H.-C. Flemming *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2011**, *214*, 417-423.
- (20) L. Hall-Stoodley, J. W. Costerton, P. Stoodley *Nat. Rev. Microbiol.* **2004**, *2*, 95-108.
- (21) Z. K. Zander, M. L. Becker *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 16-25.

- 
- (22) <https://safety4sea.com/cm-understanding-marine-biofouling-how-anti-fouling-systems-prevent-growth/>, **Stand: 13.02.2019.**
- (23) <https://www.maertens-transportband.de/transportbaender/kunststofftransportbaender/>, **Stand: 13.02.2019.**
- (24) <https://www.dentiste-richard-amouyal.com/wp-content/uploads/2017/01/Implant-dentaire-820x420.jpg>, **Stand: 13.02.2019.**
- (25) <http://www.mechscience.com/wp-content/uploads/2017/12/image-62.png>, **Stand: 13.02.2019.**
- (26) <https://medcitynews.com/wp-content/uploads/Catheter-connection.png>, **Stand: 13.02.2019.**
- (27) R. M. Donlan *Emerging Infect. Dis.* **2001**, 7, 277-281.
- (28) L. Boulané-Petermann *Biofouling* **1996**, 10, 275-300.
- (29) M. Mauermann, U. Eschenhagen, T. Bley, J. P. Majschak *Trends Food Sci. Technol.* **2009**, 20, 9-15.
- (30) G. O'Toole, H. B. Kaplan, R. Kolter *Annu. Rev. Microbiol.* **2000**, 54, 49-79.
- (31) R. E. Baier *J. Biomech. Eng.* **1982**, 104, 257-271.
- (32) Y. H. An, R. J. Friedman *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, 43, 338-348.
- (33) R. M. Donlan *Clin. Infect. Dis.* **2001**, 33, 1387-1392.
- (34) P. Stoodley, K. Sauer, D. G. Davies, J. W. Costerton *Annu. Rev. Microbiol.* **2002**, 56, 187-209.
- (35) B. E. Rittman *Biotechnol. Bioeng.* **1982**, 24, 501-506.
- (36) H.-C. Flemming, J. Wingender, U. Szewzyk *Biofilm Highlights*, Springer-Verlag, **2011.**
- (37) N. Goldenberg, C. J. Relf *J. Appl. Bacteriol.* **1967**, 30, 141-147.
- (38) J. W. Dornseiffen *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **1998**, 41, 309-312.
- (39) I. Banerjee, R. C. Pangule, R. S. Kane *Adv. Mater.* **2011**, 23, 690-718.
- (40) C. M. Kirschner, A. B. Brennan *Annu. Rev. Mater. Res.* **2012**, 42, 211-229.
- (41) M. Lejars, A. Margailan, C. Bressy *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4347-4390.
- (42) L. Mi, S. Jiang *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1746-1754.
- (43) J. Hasan, K. Chatterjee *Nanoscale* **2015**, 7, 15568-15575.
- (44) D. Campoccia, L. Montanaro, C. R. Arciola *Biomaterials* **2013**, 34, 8533-8554.

- 
- (45) C. Blaszykowski, S. Sheikh, M. Thompson *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5599-5612.
- (46) X. Zhang, L. Wang, E. Levänen *RSC Adv.* **2013**, *3*, 12003-12020.
- (47) C. R. Crick, S. Ismail, J. Pratten, I. P. Parkin *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 3722-3727.
- (48) D. Lee, R. E. Cohen, M. F. Rubner *Langmuir* **2005**, *21*, 9651-9659.
- (49) H.-J. Jeon, S.-C. Yi, S.-G. Oh *Biomaterials* **2003**, *24*, 4921-4928.
- (50) R. Kaur, S. Liu *Prog. Surf. Sci.* **2016**, *91*, 136-153.
- (51) P. Elena, K. Miri *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2018**, *169*, 195-205.
- (52) W. Feng, S. Zhu, K. Ishihara, J. L. Brash *Langmuir* **2005**, *21*, 5980-5987.
- (53) R. Iwata, P. Suk-In, V. P. Hoven, A. Takahara, K. Akiyoshi, Y. Iwasaki *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 2308-2314.
- (54) S. Jiang, Z. Cao *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 920-932.
- (55) Q. Shao, S. Jiang *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 15-26.
- (56) J. Ladd, Z. Zhang, S. Chen, J. C. Hower, S. Jiang *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1357-1361.
- (57) Y. Chang, Y. J. Shih, C. J. Lai, H. H. Kung, S. Jiang *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1100-1110.
- (58) H.-W. Chien, C.-C. Tsai, W.-B. Tsai, M.-J. Wang, W.-H. Kuo, T.-C. Wei, S.-T. Huang *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2013**, *107*, 152-159.
- (59) X. Jin, J. Yuan, J. Shen *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2016**, *145*, 275-284.
- (60) A. Venault, W.-Y. Huang, S.-W. Hsiao, A. Chinnathambi, S. A. Alharbi, H. Chen, J. Zheng, Y. Chang *Langmuir* **2016**, *32*, 4113-4124.
- (61) L. M. Feller, S. Cerritelli, M. Textor, J. A. Hubbell, S. G. P. Tosatti *Macromolecules* **2005**, *38*, 10503-10510.
- (62) Z. Zhang, M. Zhang, S. Chen, T. A. Horbett, B. D. Ratner, S. Jiang *Biomaterials* **2008**, *29*, 4285-4291.
- (63) J. Zheng, L. Li, H.-K. Tsao, Y.-J. Sheng, S. Chen, S. Jiang *Biophys. J.* **2005**, *89*, 158-166.
- (64) S. I. Jeon, J. H. Lee, J. D. Andrade, P. G. De Gennes *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 149-158.
- (65) S. I. Jeon, J. D. Andrade *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 159-166.
- (66) S. Chen, L. Li, C. Zhao, J. Zheng *Polymer* **2010**, *51*, 5283-5293.
- (67) S. Lowe, N. M. O'Brien-Simpson, L. A. Connal *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 198-212.

- (68) A. Camós Noguera, S. M. Olsen, S. Hvilsted, S. Kiil *J. Coat. Technol. Res.* **2016**, *13*, 567-575.
- (69) E. Ostuni, R. G. Chapman, R. E. Holmlin, S. Takayama, G. M. Whitesides *Langmuir* **2001**, *17*, 5605-5620.
- (70) Y. Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *169*, 80-105.
- (71) Y. Koc, A. J. de Mello, G. McHale, M. I. Newton, P. Roach, N. J. Shirtcliffe *Lab Chip* **2008**, *8*, 582-586.
- (72) P. Roach, N. J. Shirtcliffe, D. Farrar, C. C. Perry *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20572-20579.
- (73) C. P. Stallard, K. A. McDonnell, O. D. Onayemi, J. P. O'Gara, D. P. Dowling *Biointerphases* **2012**, *7*, 1-12.
- (74) C. Sousa, D. Rodrigues, R. Oliveira, W. Song, J. F. Mano, J. Azeredo *AMB Express* **2011**, *1*, 1-9.
- (75) E. Fadeeva, V. K. Truong, M. Stiesch, B. N. Chichkov, R. J. Crawford, J. Wang, E. P. Ivanova *Langmuir* **2011**, *27*, 3012-3019.
- (76) F. Siedenbiedel, J. C. Tiller *Polymers* **2012**, *4*, 46-71.
- (77) J. Hasan, R. J. Crawford, E. P. Ivanova *Trends Biotechnol.* **2013**, *31*, 295-304.
- (78) R. Greenhalgh, J. T. Walker *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2017**, *125*, 214-227.
- (79) K. Bazaka, M. V. Jacob, W. Chrzanowski, K. Ostrikov *RSC Adv.* **2015**, *5*, 48739-48759.
- (80) A. Davis, R. Barale, G. Brun, R. Forster, T. Günther, H. Hautefeuille, C. A. van der Heijden, A. G. A. C. Knaap, R. Krowke, T. Kuroki, N. Loprieno, C. Malaveille, H. J. Merker, M. Monaco, P. Mosesso, D. Neubert, H. Norppa, M. Sorsa, E. Vogel, C. E. Voogd, M. Umeda, H. Bartsch *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* **1987**, *188*, 65-95.
- (81) S. B. Levy, B. Marshall *Nat. Med.* **2004**, 122-129.
- (82) Z. Cao, L. Mi, J. Mendiola, J.-R. Ella-Menye, L. Zhang, H. Xue, S. Jiang *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2656-2659.
- (83) R. Nigmatullin, F. Gao *Makromol. Mater. Eng.* **2012**, *297*, 1038-1074.
- (84) Y. Xue, H. Xiao, Y. Zhang *Int. J. Mol. Sci.* **2015**, *16*, 3626-3655.
- (85) J. C. Tiller, C. J. Liao, K. Lewis, A. M. Klibanov *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5981-5985.
- (86) J. Lin, J. C. Tiller, S. B. Lee, K. Lewis, A. M. Klibanov *Biotechnol. Lett.* **2002**, *24*, 801-805.
- (87) J. Lin, S. Qiu, K. Lewis, A. M. Klibanov *Biotechnol. Prog.* **2002**, *18*, 1082-1086.

- (88) A. M. Bieser, Y. Thomann, J. C. Tiller *Macromol. Biosci.* **2011**, *11*, 111-121.
- (89) A. M. Bieser, J. C. Tiller *Macromol. Biosci.* **2011**, *11*, 526-534.
- (90) J. Gao, E. M. White, Q. Liu, J. Locklin *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7745-7751.
- (91) A. D. Fuchs, J. C. Tiller *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6759-6762.
- (92) N. M. Milović, J. Wang, K. Lewis, A. M. Klibanov *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *90*, 715-722.
- (93) R. Kügler, O. Bouloussa, F. Rondelez *Microbiology* **2005**, *151*, 1341-1348.
- (94) H. Murata, R. R. Koepsel, K. Matyjaszewski, A. J. Russell *Biomaterials* **2007**, *28*, 4870-4879.
- (95) F. Schreiber *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151-257.
- (96) F. Khalil, E. Franzmann, J. Ramcke, O. Dakischew, K. S. Lips, A. Reinhardt, P. Heisig, W. Maison *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2014**, *117*, 185-192.
- (97) F. Klitsche, J. Ramcke, J. Migenda, A. Hensel, T. Vossmeier, H. Weller, S. Gross, W. Maison *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 678-686.
- (98) E. Franzmann, F. Khalil, C. Weidmann, M. Schröder, M. Rohnke, J. Janek, B. M. Smarsly, W. Maison *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8596-8603.
- (99) J. A. Barish, J. M. Goddard *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2863-2871.
- (100) X. Han, Y. Zhou, J. Hu, H. Liu *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 2262-2273.
- (101) A. M. Díez-Pascual, G. Martínez, M. A. Gómez *Macromolecules* **2009**, *42*, 6885-6892.
- (102) C. Henneuse-Boxus, T. Boxus, E. Dulière, P. Catherine, L. Tesolin, Y. Adriaensen, J. Marchand-Brynaert *Polymer* **1998**, *39*, 5359-5369.
- (103) D. Hetemi, J. Médard, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Pinson, F. I. Podvorica *Langmuir* **2016**, *32*, 512-518.
- (104) B. Zhao, W. J. Brittain *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677-710.
- (105) S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14-22.
- (106) J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1105-1318.
- (107) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- (108) G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 985-1076.

- (109) J. Moraes, K. Ohno, G. Gody, T. Maschmeyer, S. Perrier *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1226-1234.
- (110) C. A. Kuliasha, R. L. Fedderwitz, P. R. Calvo, B. S. Sumerlin, A. B. Brennan *Macromolecules* **2018**, *51*, 306-317.
- (111) W. Shen, Y. Chang, G. Liu, H. Wang, A. Cao, Z. An *Macromolecules* **2011**, *44*, 2524-2530.
- (112) M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424-1431.
- (113) K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 276-288.
- (114) J. Kuang, P. B. Messersmith *Langmuir* **2012**, *28*, 7258-7266.
- (115) E. Patrucco, S. Ouasti, C. D. Vo, P. De Leonardis, A. Pollicino, S. P. Armes, M. Scandola, N. Tirelli *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 3130-3140.
- (116) V. Ladmiral, T. Morinaga, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2788-2796.
- (117) K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda *Macromolecules* **2005**, *38*, 2137-2142.
- (118) R. Heeb, R. M. Bielecki, S. Lee, N. D. Spencer *Macromolecules* **2009**, *42*, 9124-9132.
- (119) J. E. Krause, N. D. Brault, Y. Li, H. Xue, Y. Zhou, S. Jiang *Macromolecules* **2011**, *44*, 9213-9220.
- (120) T. Otsu *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2121-2136.
- (121) A. Bhattacharya *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 767-814.
- (122) D. Hetemi, J. Pinson *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5701-5713.
- (123) M. M. Nasef, H. Saidi, A. M. Dessouki, E. M. El-Nesr *Polym. Int.* **2000**, *49*, 399-406.
- (124) W. Gabara, S. Porejko *J. Polym. Sci. A1* **1967**, *5*, 1547-1562.
- (125) M. Y. Pun, K. G. Neoh, E. T. Kang, F. C. Loh, K. L. Tan *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 355-364.
- (126) E. T. Kang, K. L. Tan, K. Kato, Y. Uyama, Y. Ikada *Macromolecules* **1996**, *29*, 6872-6879.
- (127) I. Kaur, R. Barsola, A. Gupta, B. N. Misra *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 1131-1139.
- (128) S. N. Bhattacharyya, D. Maldas *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **1982**, *20*, 939-950.
- (129) C. Yao, X.-s. Li, K. G. Neoh, Z.-l. Shi, E. T. Kang *Chin. J. Polym. Sci.* **2010**, *28*, 581-588.
- (130) J. Zhao, L. Song, Q. Shi, S. Luan, J. Yin *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5260-5268.
- (131) S. Francis, B. R. Dhanawade, D. Mitra, L. Varshney, S. Sabharwal *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, *78*, 42-47.



- 
- (132) J. A. Bittencourt *Fundamentals of Plasma Physic*, Springer-Verlag, **2004**.
- (133) T. Desmet, R. Morent, N. D. Geyter, C. Leys, E. Schacht, P. Dubruel *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2351-2378.
- (134) K. N. Pandiyaraj, A. M. Ferraria, A. M. B. d. Rego, R. R. Deshmukh, P.-G. Su, J. M. Halleluyah, A. S. Halim *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *328*, 1-12.
- (135) M. G. Kong, M. Keidar, K. Ostrikov *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 1-15.
- (136) D. Mariotti, T. Belmonte, J. Benedikt, T. Velusamy, G. Jain, V. Švrček *Plasma Process. Polym.* **2016**, *13*, 70-90.
- (137) F. Khelifa, S. Ershov, Y. Habibi, R. Snyders, P. Dubois *Chem. Rev.* **2016**, 3975-4005.
- (138) N. Inagaki, S. Tasaka, K. Hibi *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1425-1431.
- (139) T.-M. Ko, J.-C. Lin, S. L. Cooper *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 207-217.
- (140) M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi *Langmuir* **1989**, *5*, 872-876.
- (141) M. A. Golub, T. Wydeven, R. D. Cormia *Langmuir* **1991**, *7*, 1026-1028.
- (142) J. R. Hollahan, B. B. Stafford, R. D. Falb, S. T. Payne *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 807-816.
- (143) R. C. Chatelier, X. Xie, T. R. Gengenbach, H. J. Griesser *Langmuir* **1995**, *11*, 2576-2584.
- (144) K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H. J. Griesser *Plasma Process. Polym.* **2006**, *3*, 392-418.
- (145) E. A. J. Bartis, A. J. Knoll, P. Luan, J. Seog, G. S. Oehrlein *Plasma Chem. Plasma Process.* **2016**, *36*, 121-149.
- (146) N. Inagaki, K. Narushim, N. Tsuchida, K. Miyazaki *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 3727-3740.
- (147) I. Retzko, J. F. Friedrich, A. Lippitz, W. E. S. Unger *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *121*, 111-129.
- (148) S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, J. F. Friedrich, W. E. S. Unger *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, 784-789.
- (149) S. Ershov, F. Khelifa, P. Dubois, R. Snyders *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4216-4223.
- (150) M. Kuzuya, T. Yamashiro, S.-i. Kondo, M. Sugito, M. Mouri *Macromolecules* **1998**, *31*, 3225-3229.
- (151) A. Meyer-Plath *Vak. Forsch. Prax.* **2005**, *17*, 40-46.

- (152) M.-S. Li, Z.-P. Zhao, M.-X. Wang, Y. Zhang *Chem. Eng. J.* **2015**, *265*, 16-26.
- (153) A. Popelka, I. Novák, M. Lehocký, I. Chodák, J. Sedliačik, M. Gajtanska, M. Sedliačiková, A. Vesel, I. Junkar, A. Kleinová, M. Špírková, F. Bílek *Molecules* **2012**, *17*, 762-785.
- (154) Y. X. Qiu, D. Klee, W. Plüster, B. Severich, H. Höcker *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 2373-2382.
- (155) A. Venault, Y. Chang, H.-H. Hsu, J.-F. Jhong, H.-S. Yang, T.-C. Wei, K.-L. Tung, A. Higuchi, J. Huang *J. Membr. Sci.* **2013**, *439*, 48-57.
- (156) S. Zanini, A. Polissi, E. A. Maccagni, E. C. Dell'Orto, C. Liberatore, C. Riccardi *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *451*, 78-84.
- (157) M. Mazloupour, P. Malshe, A. El-Shafei, P. Hauser *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *224*, 1-7.
- (158) P. Malshe, M. Mazloupour, A. El-Shafei, P. Hauser *Plasma Chem. Plasma Process.* **2012**, *32*, 833-843.
- (159) M. Moreno-Couranjou, F. Palumbo, E. Sardella, G. Frache, P. Favia, P. Choquet *Plasma Process. Polym.* **2014**, *11*, 816-821.
- (160) R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, C. Leys *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 3427-3449.
- (161) C. Hertwig, N. Meneses, A. Mathys *Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *77*, 131-142.
- (162) H. Conrads, M. Schmidt *Plasma Sources Sci. Technol.* **2000**, *9*, 441-454.
- (163) P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N. Huang *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2002**, *36*, 143-206.
- (164) M. C. Vasudev, K. D. Anderson, T. J. Bunning, V. V. Tsukruk, R. R. Naik *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3983-3994.
- (165) A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks *IEEE Plasma Sci.* **1998**, *26*, 1685-1694.
- (166) V. A. Lisovskiy, S. D. Yakovin, V. D. Yegorenkov *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 2722-2730.
- (167) U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli *J. Phys. IV France* **1997**, *7*, 47-66.
- (168) B. Ronny *Plasma Sources Sci. Technol.* **2017**, *26*, 1-29.
- (169) F. J. J. Peeters, R. Yang, M. C. M. v. d. Sanden *Plasma Sources Sci. Technol.* **2015**, *24*, 1-9.
- (170) J. Winter, R. Brandenburg, K. D. Weltmann *Plasma Sources Sci. Technol.* **2015**, *24*, 1-19.
- (171) S. K. Pankaj, C. Bueno-Ferrer, N. N. Misra, V. Milosavljević, C. P. O'Donnell, P. Bourke, K. M. Keener, P. J. Cullen *Trends Food Sci. Technol.* **2014**, *35*, 5-17.

- (172) O. Carton, D. Ben Salem, S. Bhatt, J. Pulpytel, F. Arefi-Khonsari *Plasma Process. Polym.* **2012**, *9*, 984-993.
- (173) U. Lommatzsch, D. Pasedag, A. Baalman, G. Ellinghorst, H.-E. Wagner *Plasma Process. Polym.* **2007**, *4*, 1041-1045.
- (174) S. K. Gupta *Curr. Sci.* **1987**, *56*, 979-984.
- (175) L. L. Böhm *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162-5183.
- (176) G. Luft, R. Kämpf, H. Seidl *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *108*, 203-217.
- (177) J. M. Kelly *J. Macromol. Sci. C* **2002**, *42*, 355-371.
- (178) R. A. Hines, W. M. D. Bryant, A. W. Larchar, D. C. Pease *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 1071-1074.
- (179) I. Niechajev *Aesthetic Plast. Surg.* **2012**, *36*, 917-927.
- (180) A. J. Peacock *Handbook of Polyethylene - Structures, Properties, and Applications*, CRC Press, **2000**.
- (181) L. Pruitt, J. Furmanski *JOM* **2009**, *61*, 14-20.
- (182) M. J. Kasser *J. Biomed. Mater. Res. B* **2013**, *101B*, 400-406.
- (183) K. M. Zia, S. Anjum, M. Zuber, M. Mujahid, T. Jamil *Int. J. Biol. Macromol.* **2014**, *66*, 26-32.
- (184) J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114453-114482.
- (185) W. Wang, C. Wang In *The Design and Manufacture of Medical Devices*, Woodhead Publishing, **2012**.
- (186) A. Fangareggi, L. Bertucelli *Thermosets* **2012**, 254-288.
- (187) M. Widodo, A. El-Shafei, P. J. Hauser *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1165-1172.
- (188) R. Davis, A. El-Shafei, P. Hauser *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *205*, 4791-4797.
- (189) L. M. Timofeeva, N. A. Kleshcheva, A. F. Moroz, L. V. Didenko *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2976-2986.
- (190) C. J. Waschinski, V. Herdes, F. Schueler, J. C. Tiller *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 149-156.
- (191) C. J. Waschinski, J. Zimmermann, U. Salz, R. Hutzler, G. Sadowski, J. C. Tiller *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 104-108.
- (192) J. C. Tiller, S. B. Lee, K. Lewis, A. M. Klibanov *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *79*, 465-471.

- 
- (193) M. Hossein, M. Mahdi *Chin. J. Polym. Sci.* **2011**, *29*, 165-172.
- (194) M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. Ruiz de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1583-1590.
- (195) P. Y. Vuillaume, K. Glinel, A. M. Jonas, A. Laschewsky *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3625-3631.
- (196) R. S. Armentrout, C. L. McCormick *Macromolecules* **2000**, *33*, 419-424.
- (197) I. Yudovin-Farber, J. Golenser, N. Beyth, E. I. Weiss, A. J. Domb *J. Nanomater.* **2010**, *2010*.
- (198) C. Z. Chen, N. C. Beck-Tan, P. Dhurjati, T. K. van Dyk, R. A. LaRossa, S. L. Cooper *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 473-480.
- (199) E. F. Panarin, M. V. Solovskii, N. A. Zaikina, G. E. Afinogenov *Makromol. Chem.* **1985**, *9*, 25-33.
- (200) A. Cavallaro, A. Mierczynska, M. Barton, P. Majewski, K. Vasilev *Biofouling* **2016**, *32*, 13-24.
- (201) X. Qin, X. Yang, X. Wang, M. Wang *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4469-4477.
- (202) D. Rosu, L. Rosu, C. N. Cascaval *Polym. Degradation Stab.* **2009**, *94*, 591-596.
- (203) S. Oswald In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, **2013**.
- (204) D. Briggs, C. R. Kendall, A. R. Blythe, A. B. Wootton *Polymer* **1983**, *24*, 47-52.
- (205) L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason, J. M. Pochan *Polymer* **1985**, *26*, 1162-1166.
- (206) D. Y. Kwok, A. W. Neumann *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *81*, 167-249.
- (207) I. L. J. Dogué, R. Förch, N. Mermilliod *J. Adhes. Sci. Technol.* **1995**, *9*, 1531-1545.
- (208) M. R. Sanchis, O. Calvo, O. Fenollar, D. Garcia, R. Balart *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 1077-1085.
- (209) P. Alves, S. Pinto, H. C. de Sousa, M. H. Gil *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 2302-2308.
- (210) S. Sartori, A. Rechichi, G. Vozzi, M. D'Acunto, E. Heine, P. Giusti, G. Ciardelli *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 809-821.
- (211) H.-S. Choi, Y.-S. Kim, Y. Zhang, S. Tang, S.-W. Myung, B.-C. Shin *Surf. Coat. Technol.* **2004**, *182*, 55-64.
- (212) A. Karkhaneh, H. Mirzadeh, A. R. Ghaffariyeh *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2208-2217.
- (213) M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, Y. Ikada *Macromolecules* **1986**, *19*, 1804-1808.
- (214) D. P. Dowling, F. T. O'Neill, S. J. Langlais, V. J. Law *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8*, 718-727.
- (215) P. D. Denis *IEEE Trans. Plasma Sci.* **2014**, *42*, 2426.

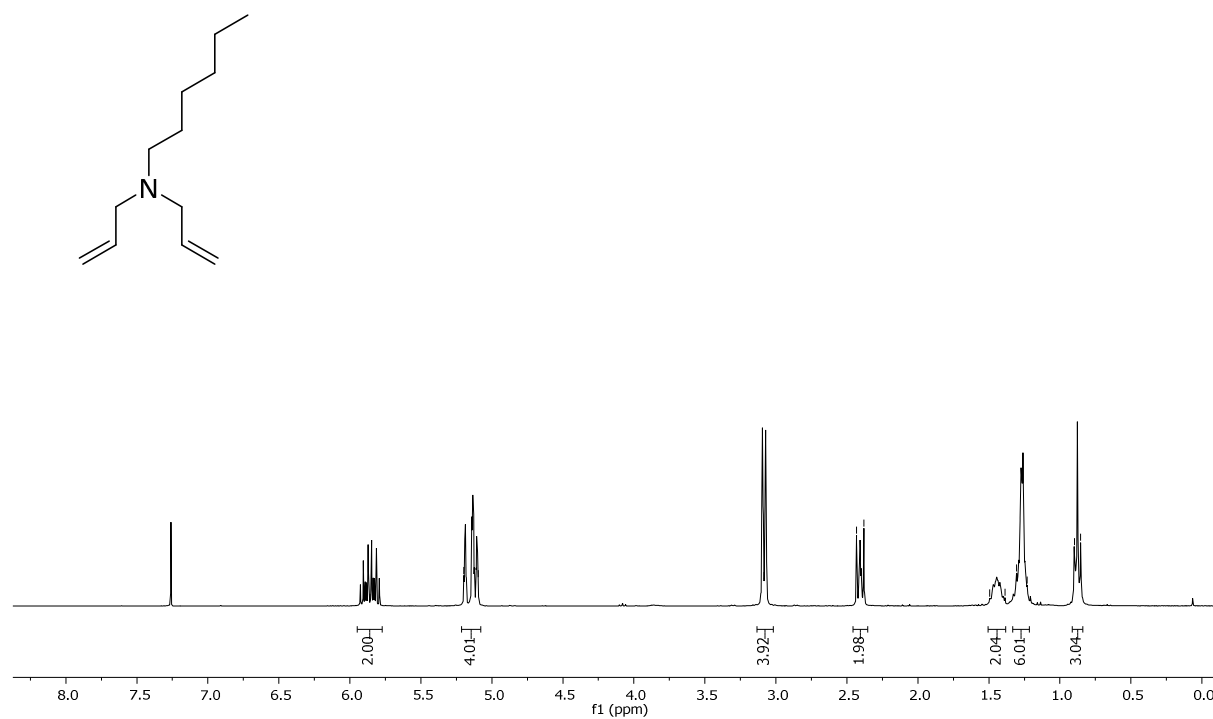
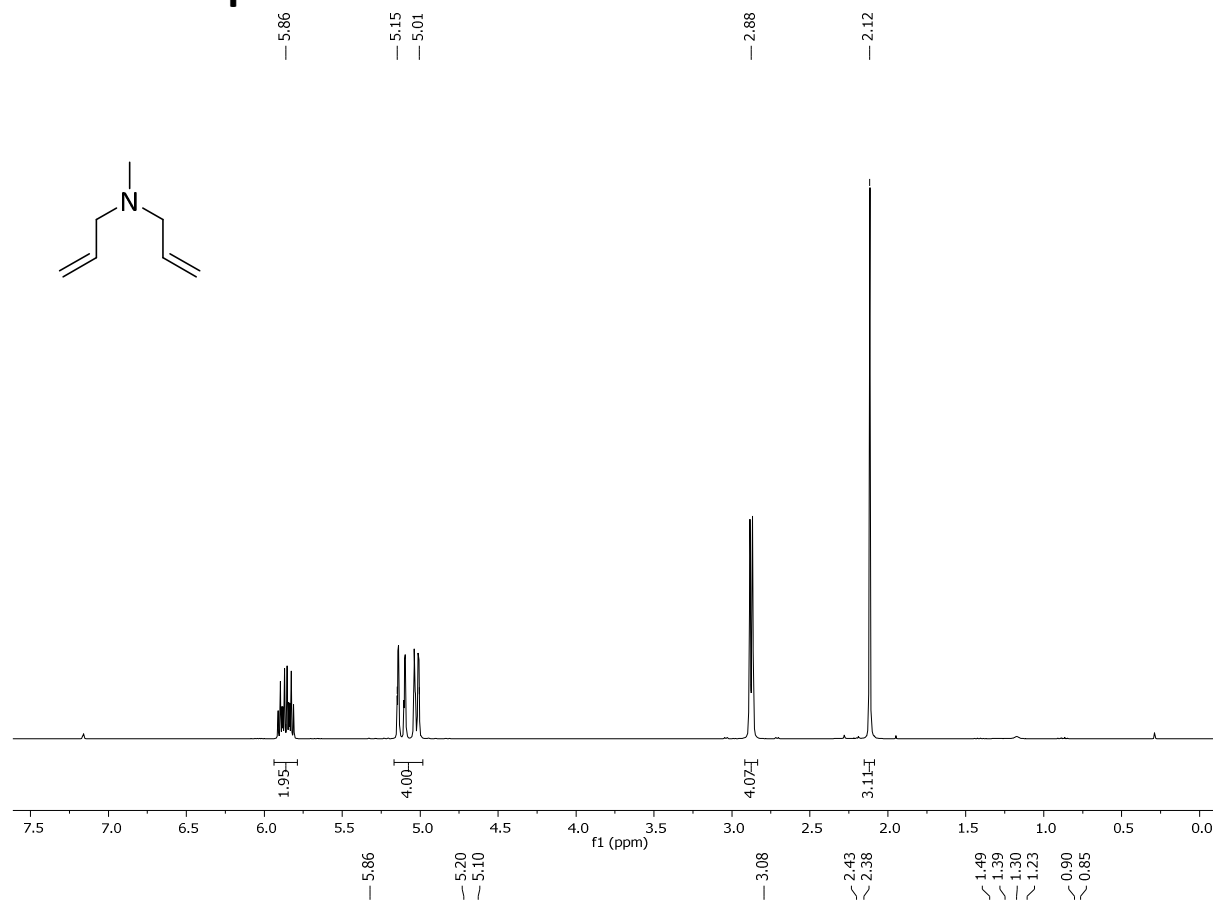
- (216) S. Neuhaus, C. Padeste, N. D. Spencer *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8*, 512-522.
- (217) E. A. Kulik, M. I. Ivanchenko, K. Kato, S. Sano, Y. Ikada *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 323-330.
- (218) P. Farquet, A. Kunze, C. Padeste, H. H. Solak, S. A. Gürsel, G. G. Scherer, A. Wokaun *Polymer* **2007**, *48*, 4936-4942.
- (219) E. M. Christenson, J. M. Anderson, A. Hiltner *J. Biomed. Mater. Res. A.* **2004**, *70*, 245-255.
- (220) S. Nandi, H. H. Winter *Macromolecules* **2005**, *38*, 4447-4455.
- (221) W. He, Y. Zhang, J. Li, Y. Gao, F. Luo, H. Tan, K. Wang, Q. Fu *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 32140.
- (222) W. He, Y. Zhang, F. Luo, J. Li, K. Wang, H. Tan, Q. Fu *RSC Adv.* **2015**, *5*, 89763-89770.
- (223) S. Roest, H. C. van der Mei, T. J. A. Loontjens, H. J. Busscher *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *356*, 325-332.
- (224) Q. Yu, J. Cho, P. Shivapooja, L. K. Ista, G. P. López *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 9295-9304.
- (225) C.-H. Tsou, W.-H. Yao, W.-S. Hung, M.-C. Suen, M. De Guzman, J. Chen, C.-Y. Tsou, R. Y. Wang, J.-C. Chen, C.-S. Wu *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 2537-2545.
- (226) W. H. Yao, C. H. Tsou, J. C. Chen *Fibres Text. East. Eur.* **2016**, *Nr 3 (117)*, 117-123.
- (227) V. Thiel, P. Sjövall *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **2011**, *39*, 125-156.
- (228) S. Fearn *Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31*, 148-161.
- (229) J. Lin, S. Qiu, K. Lewis, A. M. Klibanov *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, *83*, 168-172.
- (230) M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch *Int. J. Adhes. Adhes.* **2004**, *24*, 171-177.
- (231) T. Asakawa, S. Matsushita *Lipids* **1980**, *15*, 965-967.
- (232) T. Ikeda, S. Tazuke, Y. Suzuki *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 869-876.
- (233) V. Kumar, Y. K. Bhardwaj, K. P. Rawat, S. Sabharwal *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *73*, 175-182.
- (234) E. Occhiello, M. Morra, P. Cinquina, F. Garbassi *Polymer* **1992**, *33*, 3007-3015.
- (235) T. Berger, S. Sundhararajan, T. Nagaosa *IEEE 1997 Ann. Rep. Conf. Elect. Ins. Dielect. Phenom.* **1997**, *2*, 394-397
- (236) B. D. Tompkins, E. R. Fisher *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41978-41991.

- 
- (237) C. Donzel, M. Geissler, A. Bernard, H. Wolf, B. Michel, J. Hilborn, E. Delamarche *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1164-1167.
- (238) N. Inagaki, K. Narushim, S. Ejima, Y. Ikeda, S. K. Lim, Y. W. Park, K. Miyazaki *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, *17*, 1457-1475.
- (239) P. Alves, R. Cardoso, T. R. Correia, B. P. Antunes, I. J. Correia, P. Ferreira *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2014**, *113*, 25-32.
- (240) N. Hachache, Y. Bal, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard *Mater. Sci. Eng. C.* **2014**, *35*, 386-391.
- (241) I. Brook *Rev. Infect. Dis.* **1989**, *11*, 361-368.
- (242) C. Tan, R. Phillip Smith, J. K. Srimani, K. A. Riccione, S. Prasada, M. Kuehn, L. You *Mol. Syst. Biol.* **2012**, *8*, 1-11.
- (243) C. P. Randall, K. R. Mariner, I. Chopra, A. J. O'Neill *Antimicrob. Agents Chemother.* **2013**, *57*, 637-639.
- (244) N. P. Mortensen, J. D. Fowlkes, C. J. Sullivan, D. P. Allison, N. B. Larsen, S. Molin, M. J. Doktycz *Langmuir* **2009**, *25*, 3728-3733.
- (245) L. M. Lim, N. Ly, D. Anderson, J. C. Yang, L. Macander, A. Jarkowski, 3rd, A. Forrest, J. B. Bulitta, B. T. Tsuji *Pharmacotherapy* **2010**, *30*, 1279-1291.
- (246) M. W. Pletz, S. Hagel, C. Forstner *Lancet Infect. Dis.* **2017**, *17*, 677-678.
- (247) T. Tängdén *Ups. J. Med. Sci.* **2014**, *119*, 149-153.
- (248) F. Katell, G. Koni *Packag. Technol. Sci.* **2012**, *25*, 285-301.
- (249) [https://cdn.shopify.com/s/files/1/1343/4035/products/Fruit\\_Loops\\_Cereal\\_1024x1024.jpg?v=1466568216](https://cdn.shopify.com/s/files/1/1343/4035/products/Fruit_Loops_Cereal_1024x1024.jpg?v=1466568216), **Stand: 19.02.2019**
- (250) G. L. Robertson *Food Packaging: Principles and Practice*, 3. Auflage, CRC Press, **2016**.
- (251) V. Stannett *J. Membr. Sci.* **1978**, *3*, 97-115.
- (252) A. Guinault, C. Sollogoub, S. Domenek, A. Grandmontagne, V. Ducruet *Int. J. Mater. Form.* **2010**, *3*, 603-606.
- (253) M. Salame, S. Steingiser *Polym. Plast. Technol. Eng.* **1977**, *8*, 155-175.
- (254) F. J. Mc *J. Am. Med. Assoc.* **1907**, *XLIX*, 1176-1178.
- (255) T. Young *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, *95*, 65-87.

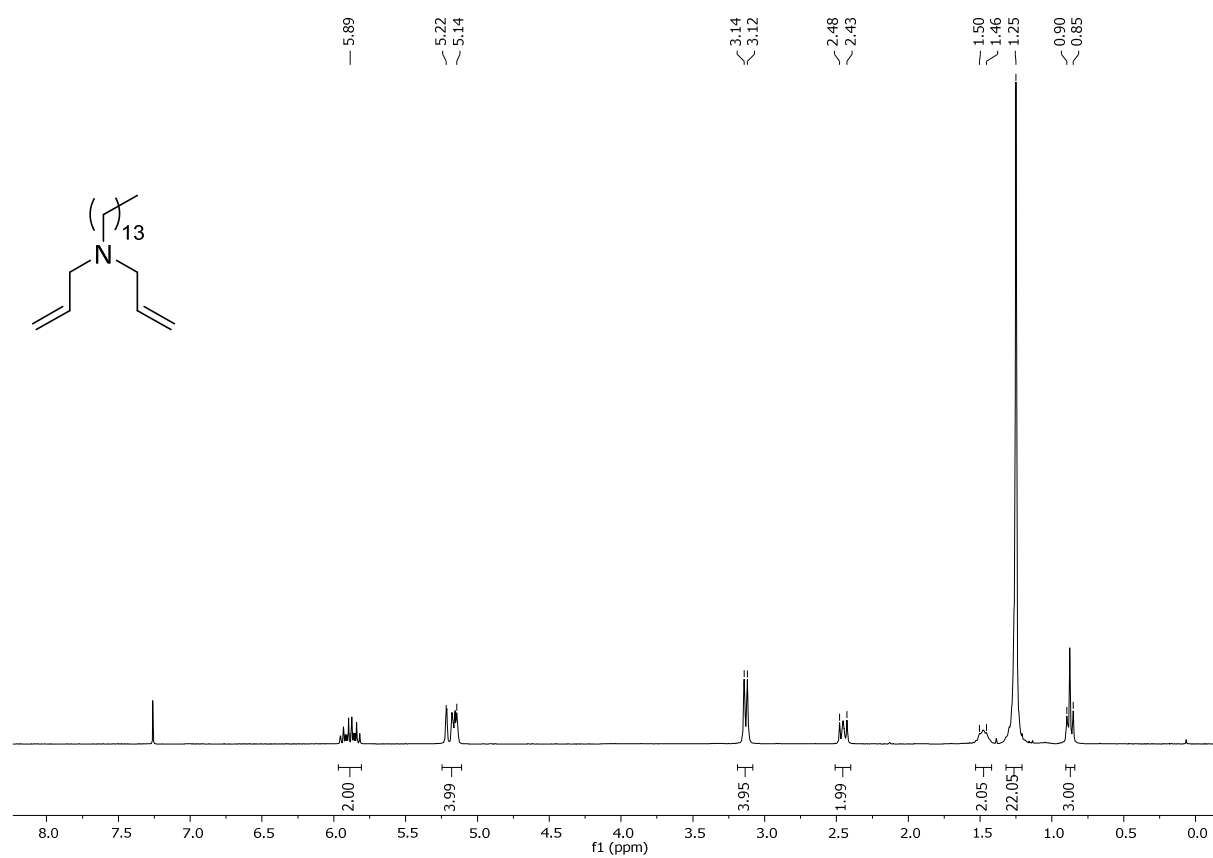
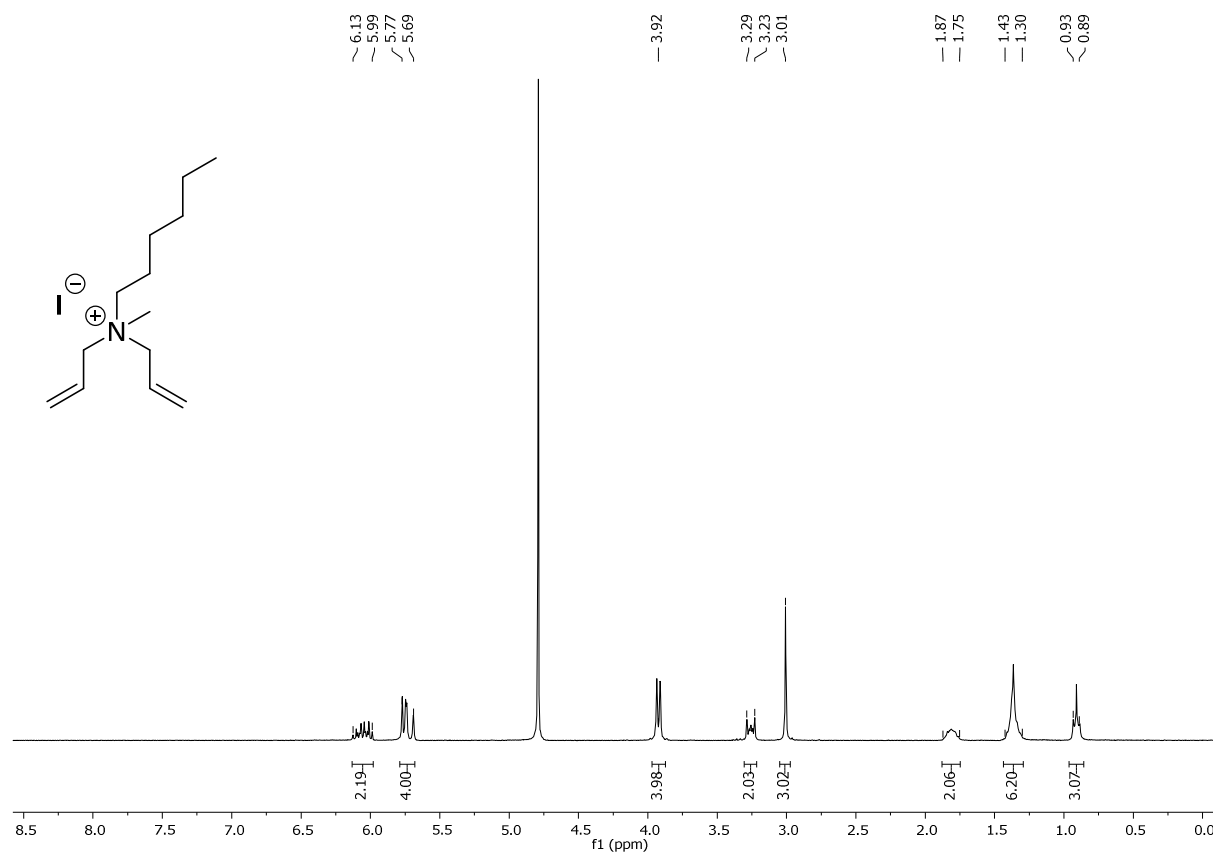
- 
- (256) D. K. Owens, R. C. Wendt *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- (257) W. Rabel *Farbe + Lack* **1971**, *77*, 997 - 1006.
- (258) G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *119*, 352-361.
- (259) H. J. Busscher, A. W. J. van Pelt, P. de Boer, H. P. de Jong, J. Arends *Colloids Surf.* **1984**, *9*, 319-331.
- (260) S. A. Ali, A. J. Hamdan, A. A. Al-Taq, S. M. J. Zaidi, M. T. Saeed *Corros. Eng. Sci. Techn* **2011**, *46*, 796-806.
- (261) B. Hu, L. Liu, Y. Zhao, C. Lü *RSC Adv.* **2016**, *6*, 51057-51067.
- (262) A. Kanazawa, T. Ikeda, T. Endo *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1993**, *31*, 335-343.
- (263) R. Wang, A. B. Lowe *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2007**, *45*, 2468-2483.

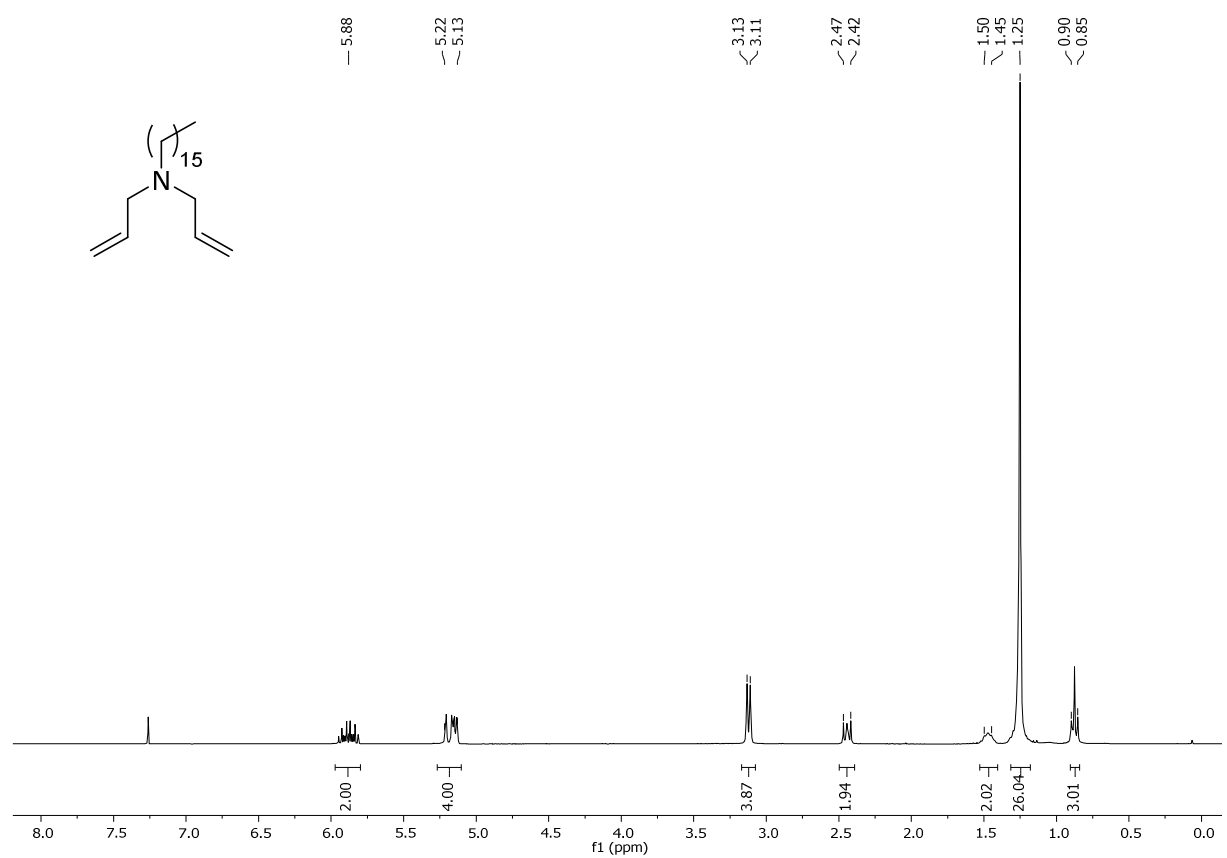
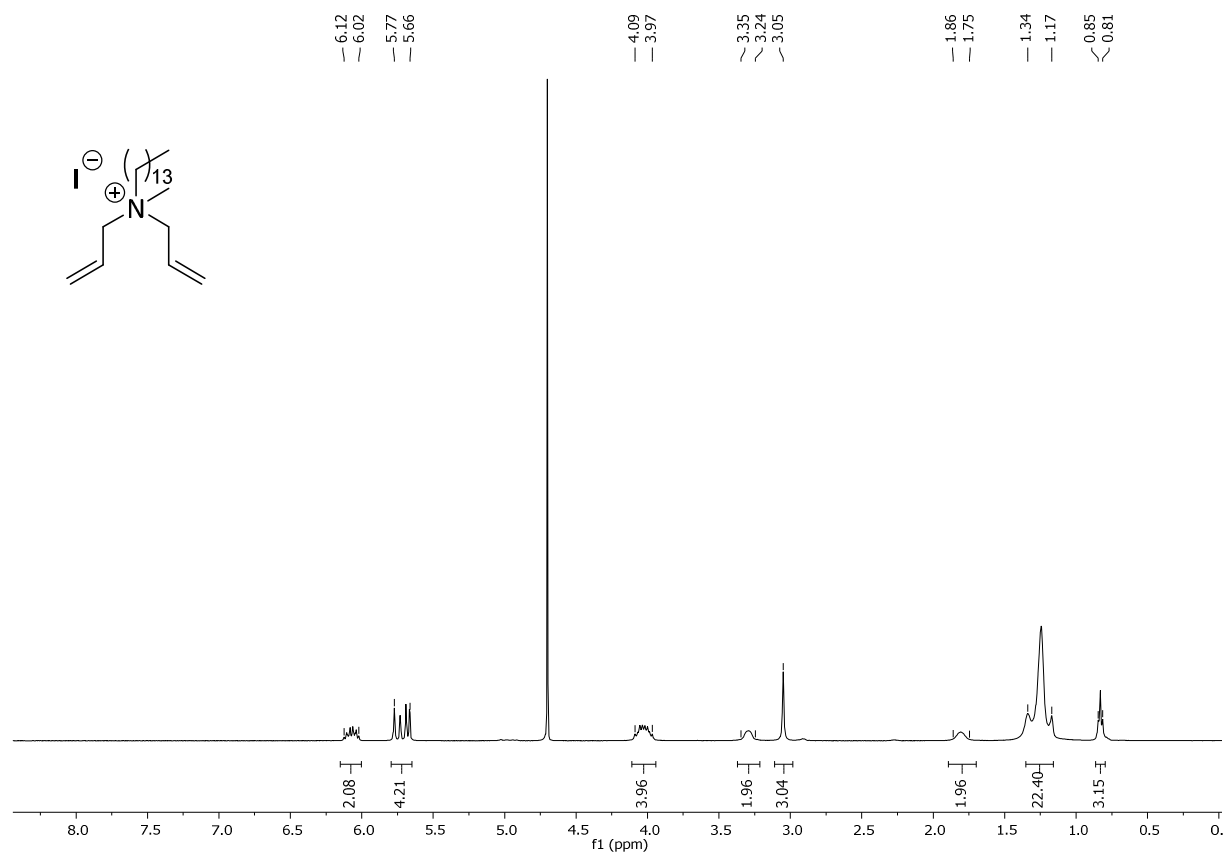
## 8 Anhang

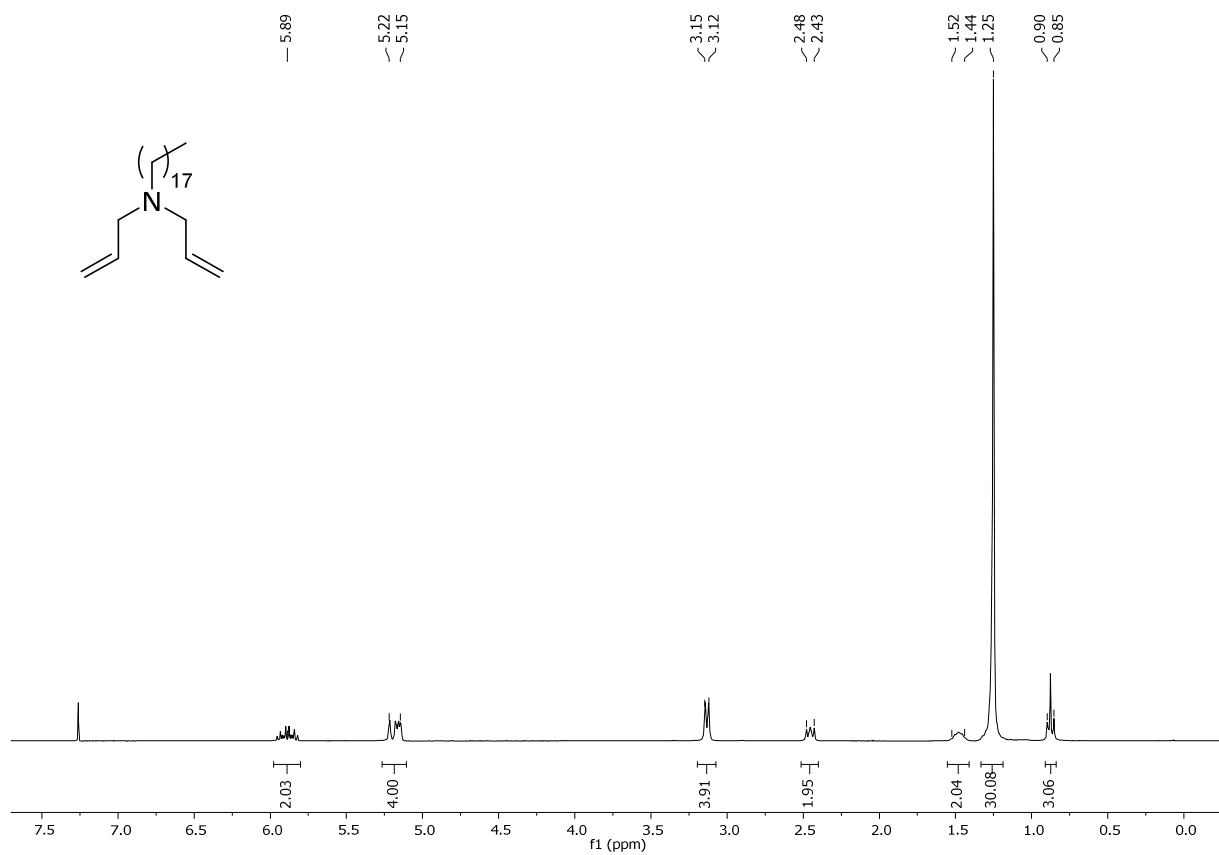
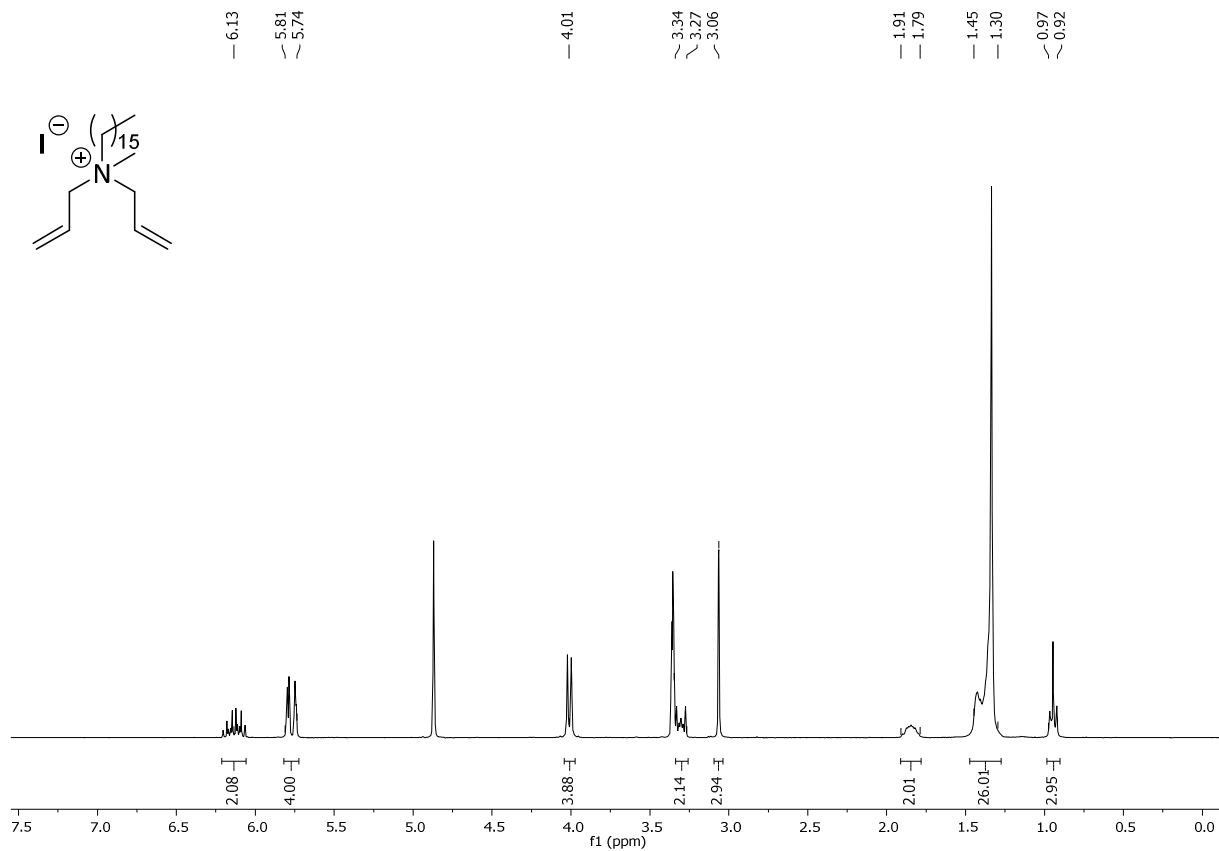
### 8.1 NMR-Spektren

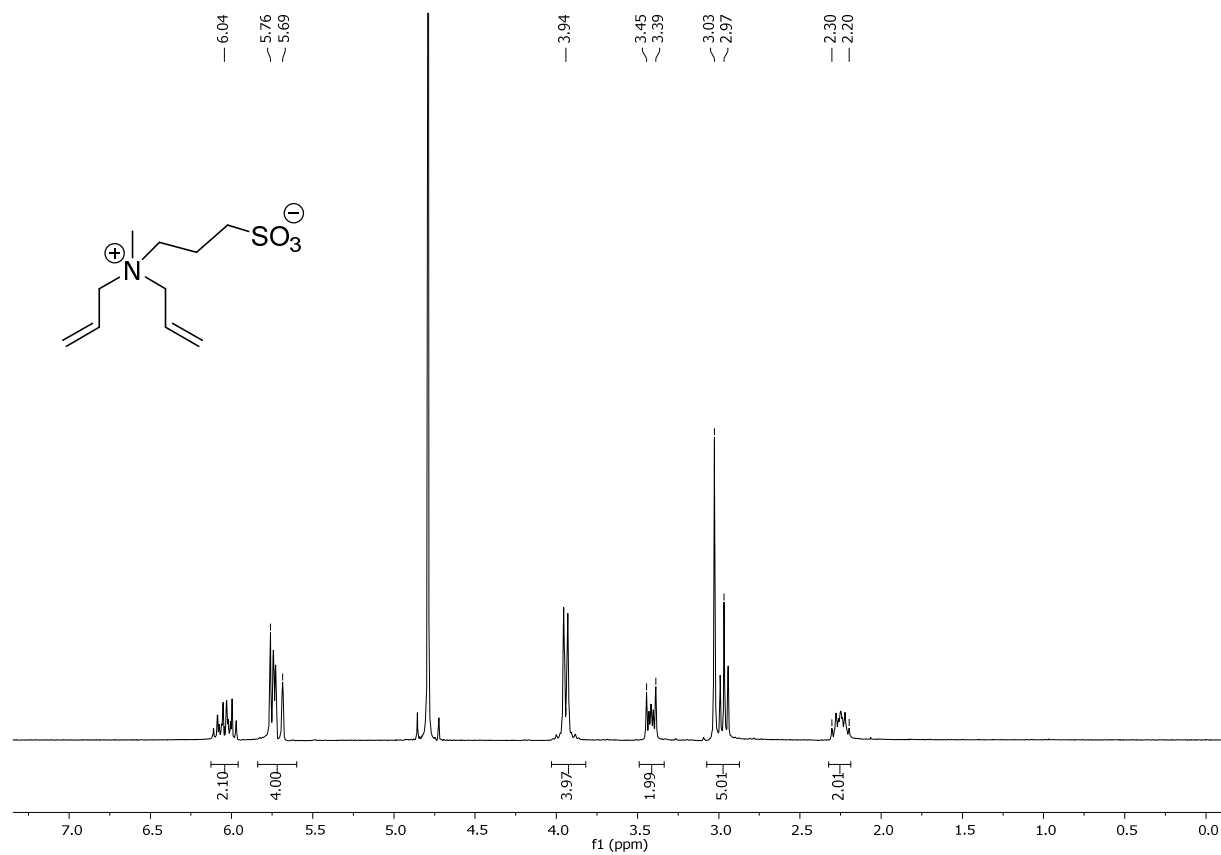
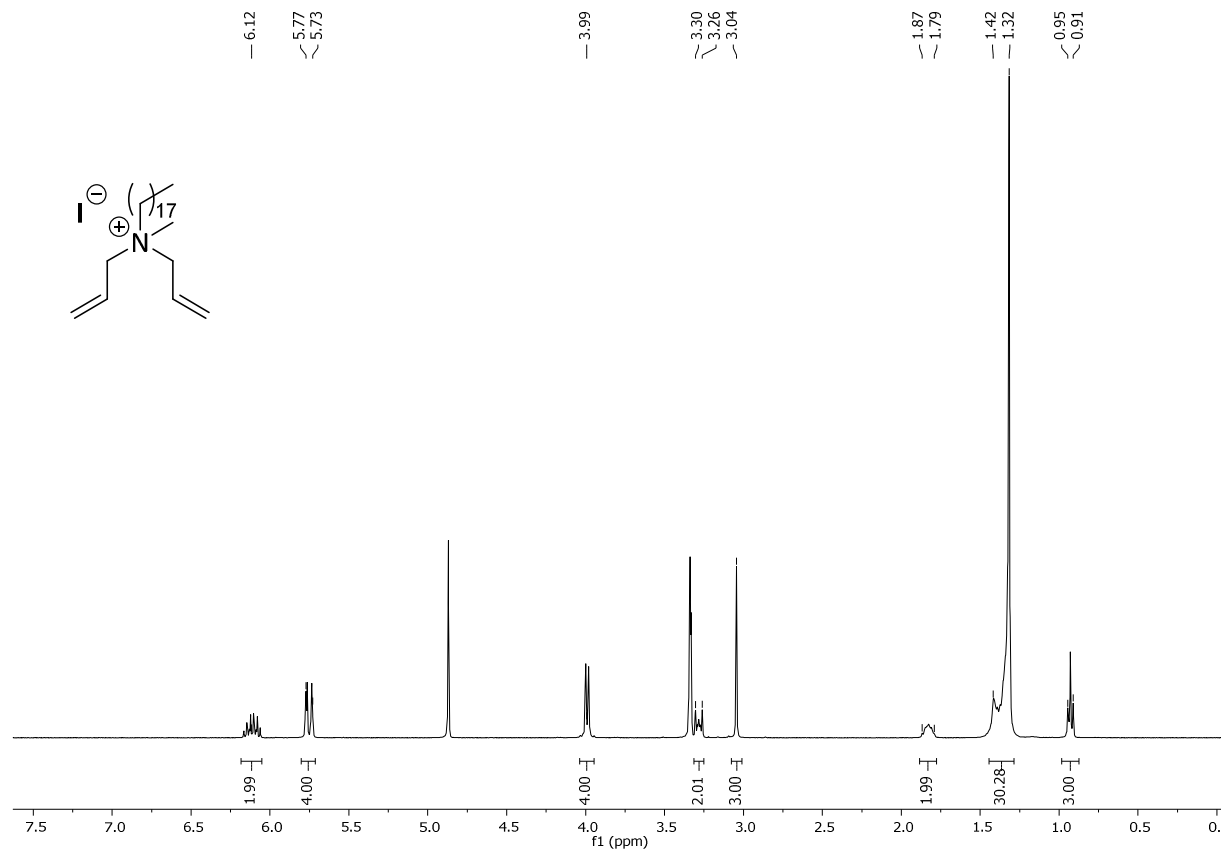


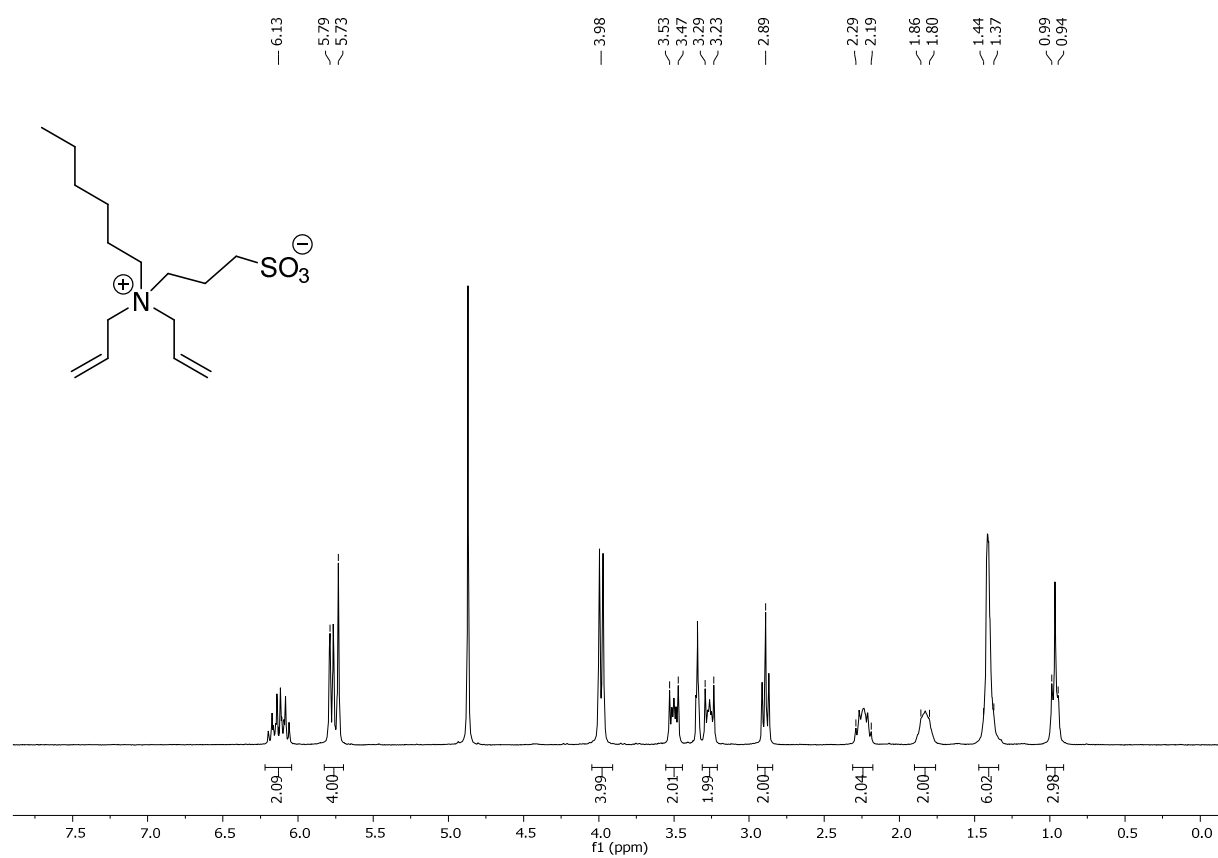
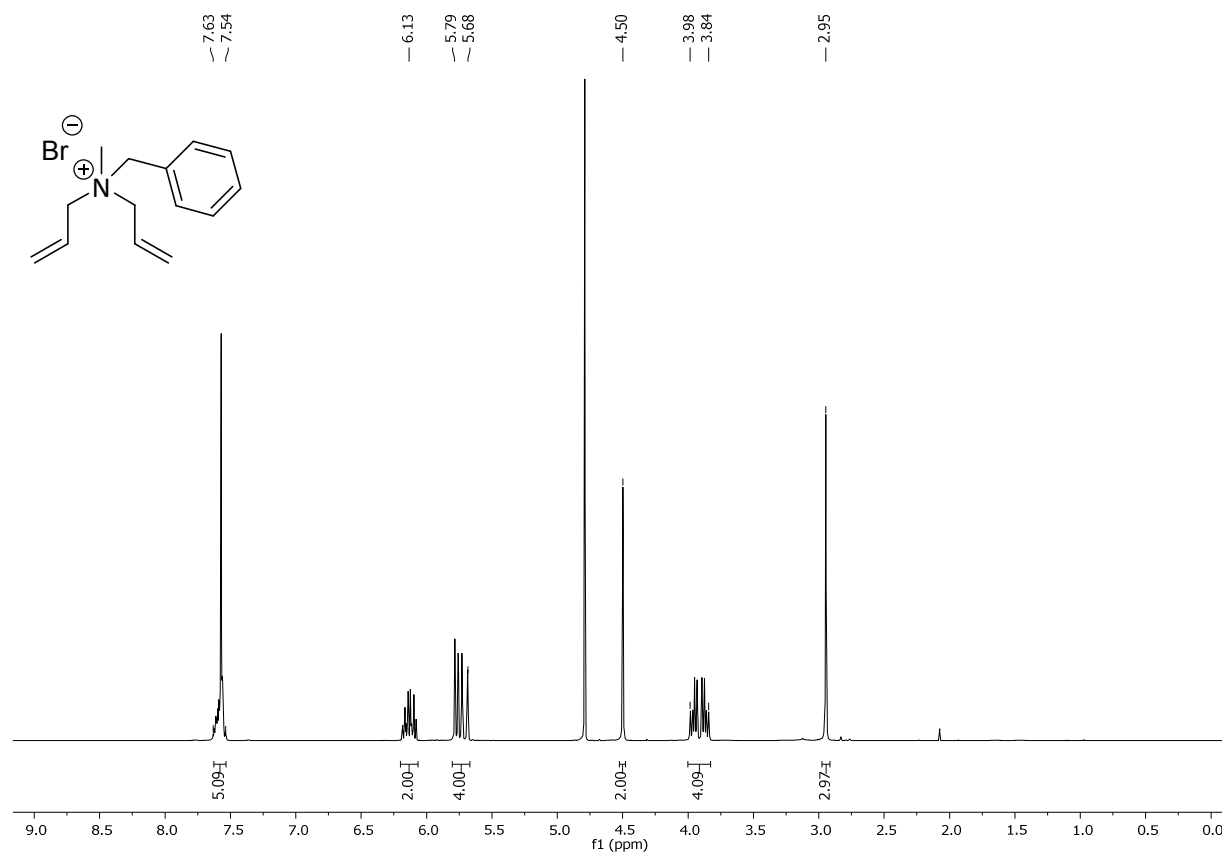


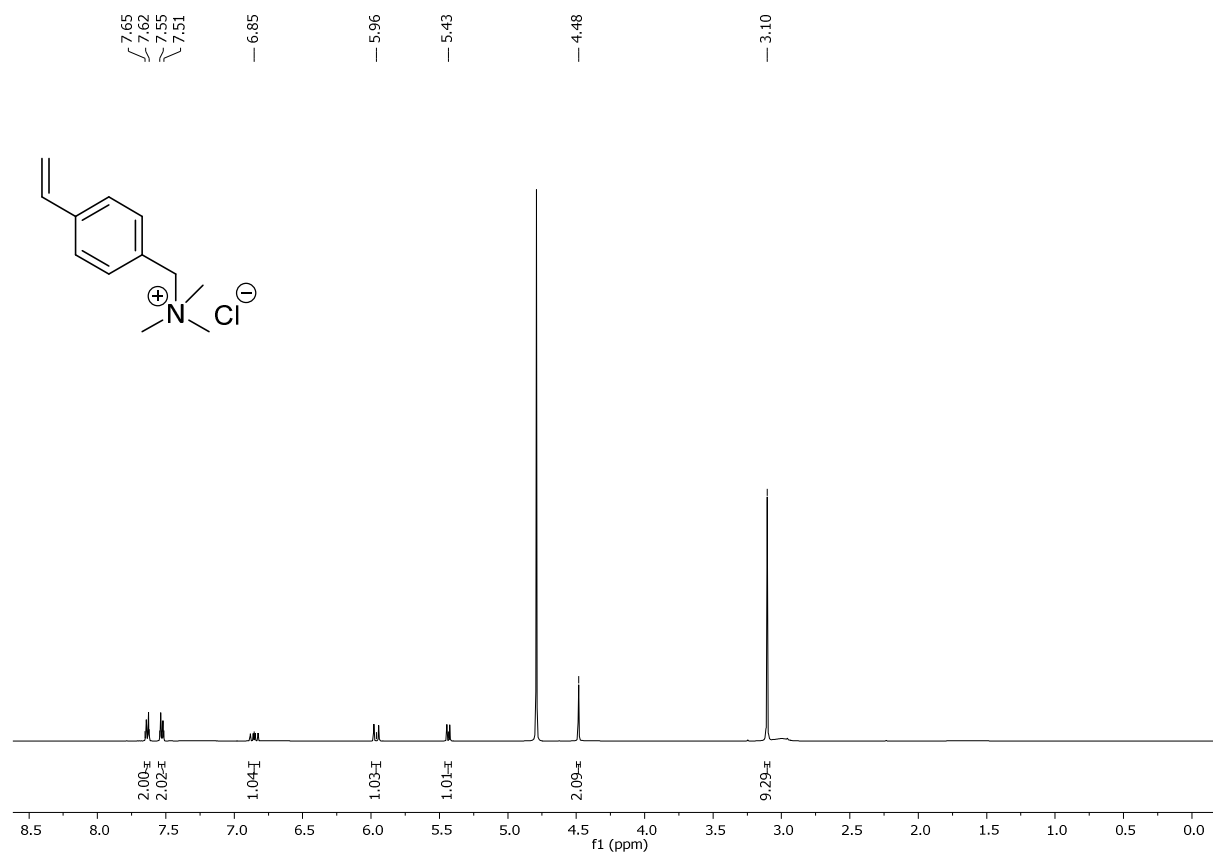
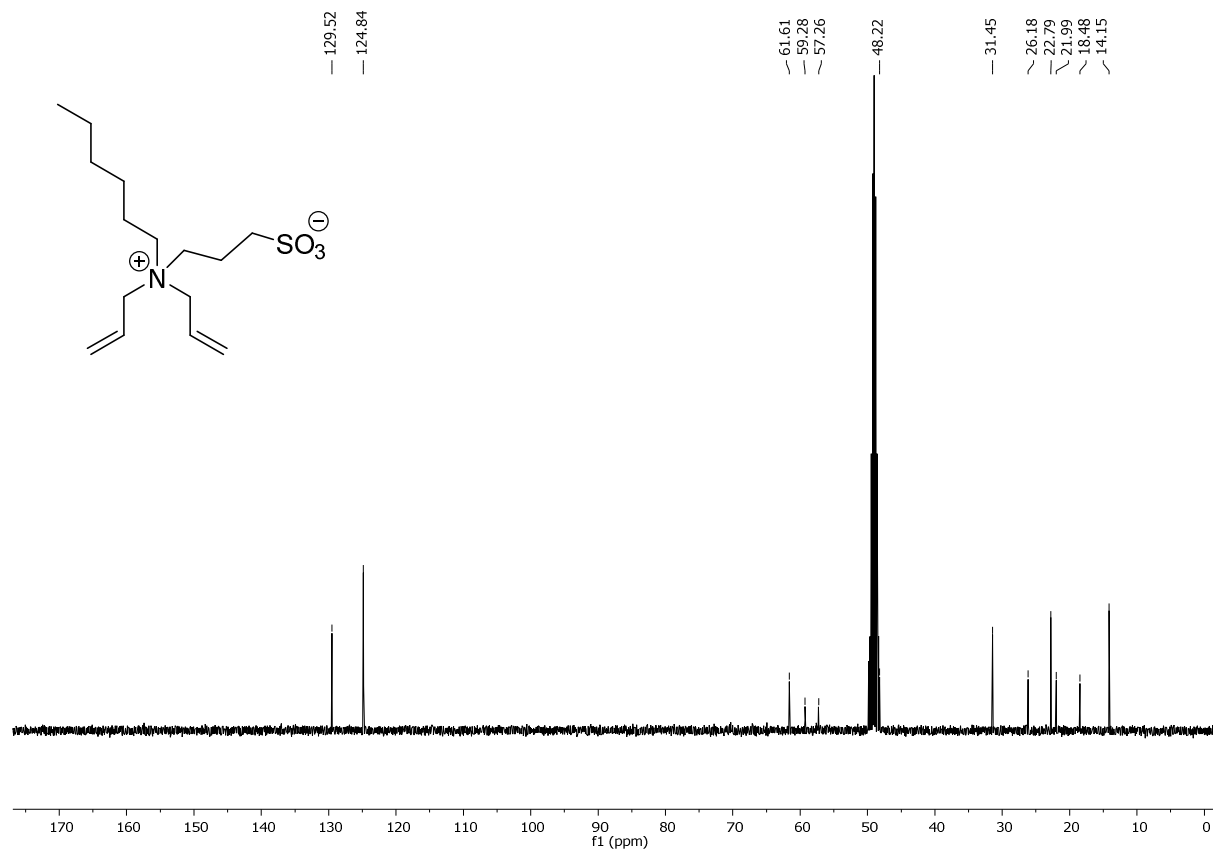


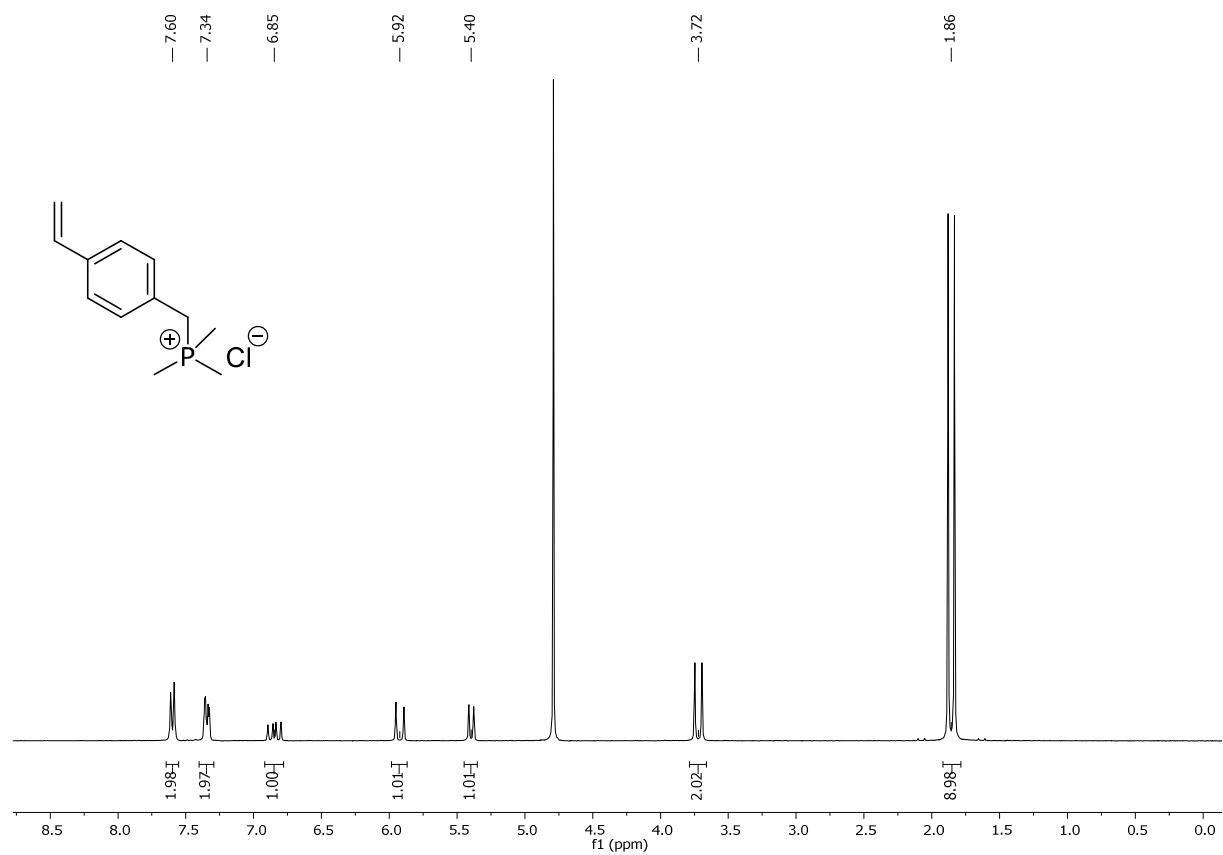
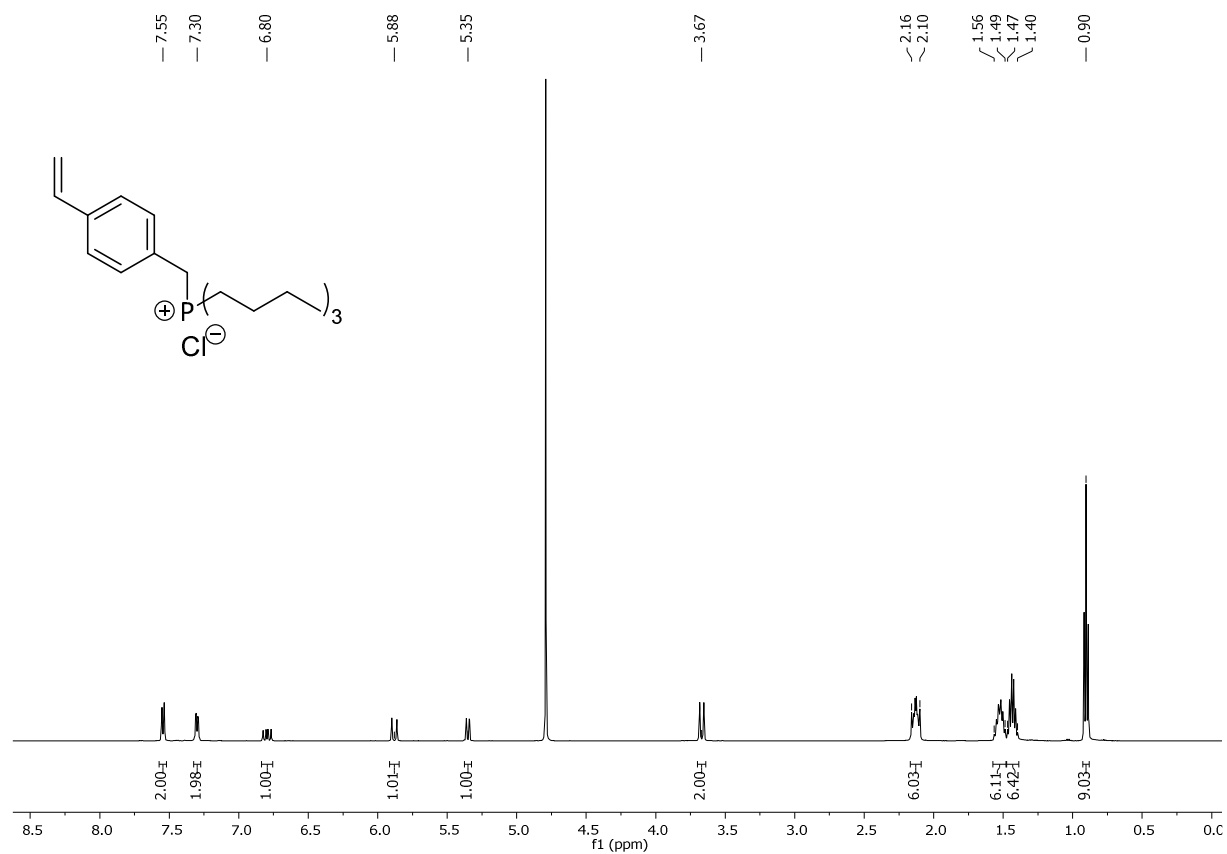












## 8.2 Gefahrstoffverzeichnis

Tabelle 13: Verwendete Chemikalien mit Gefahrenpiktogrammen sowie H- und P-Sätzen.

Chemikalie	GHS-Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	02, 07	225-319-336	210-233-305+351+338-403+233
Acetonitril	02, 07	225-332-302-312-319	210-240-302+352-305+351+338-403+233
AIBN	02, 07	225-332-302-412	210-280-273
Ameisensäure	02, 05, 06	226-302-314-331	210-280-303+361+353-304+340+310-305+351+338-403+233
Benzol	02, 07, 08	225-304-315-319-340-350-372-412	201-210-280-308+313-370+378-403+235
Brom	05, 06, 09	330-314-400	210-273-304+340-305+351+338-309+310-403+233
1-Bromhexadecan	07	319-315	264-280-302+352+332+313+362+364-305+351+338+337+313
1-Bromhexan	02, 07, 09	226-315-411	273-210-241-280-303+361+353-501
1-Bromoctadecan	07	315+319	264, 280, 302+352, 305+351+338, 321, 332+313, 337+313, 362
1-Bromtetradecan	07	315+319	264+280
Chloroform	06, 08	302-331-315-319-351-361d-336-372	261-281-305+351+338-311
Dichlormethan	07, 08	315-319-335-336-351-373	261-281-305+351+338
Diethylether	02, 07	224-302-336	210-240-403+235



Ethanol	02, 07	225-319	210-240-305+351+338-403+233
Ethylacetat	02, 07	225-319-336	210-233-240-305+351+338-403+235
Formaldehyd	05, 06, 08	301+311+331-314-317-335-341-350-370	201-260-280-301+310-330-303+361+353-304+340-310-305+351+338-308+310-403+233
<i>n</i> -Hexan	02, 07, 08, 09	225-304-361f-373-315-336-411	210-240-273-301+310-331-302+352-403+235
Iodmethan	06, 08, 09	301+331-312-315-319-335-351-410	273-302+352-304+340-305+351+338-308+310
Kaliumcarbonat	07	315-319-335	302+352-305+351+338
Kaliumpermanganat	03, 05, 07, 09	272-302-314-410	221-273-280-301+330+331-305+351+338-308+310
Methanol	02, 06, 08	225-331-311-301-370	210-233-280-302+352-304+340-308+310-403+235
Molybdätosphorsäure	03, 05	272-314	220-280-305+351+338-310
Natriumhydrogencarbonat	-	-	-
Natriumhydroxid	05	314-290	280-301+330+331-305+351+338-308+310
Natriumsulfat	-	-	-
<i>N,N</i> -Diallylamin	02, 06, 05	225-302+332-311-314	210-280-301+330+331-302+352-305+351+338-309+310
1,3-Propansulton	06, 08	301-312-350	201-263-264-280-308+313-321-322-405-501
<i>n</i> -Pentan	02, 07, 08, 09	225-304-336-411	273-301+310-331-403+235
Salzsäure	05, 07	290-314-335	260-280-303+361+353-304+340+310-305+351+338

Tetrahydrofuran	02, 07, 08	225-302-319-335-351	210-280-301+312+330-305+351+338-370+378-403+235
Tributylphosphin	02, 05, 07, 09	250-251-302-312-314-411	210-303+361+353-305+351+338-405-422-501
Triethylenglycolmono-methylether	-	-	-
Triethylamin	02, 05, 06	225-302-311+331-314-335	210-280-303+361+353-304+340-310-305+351+338-403+233
Trimethylphosphin	02, 07	225-315-319-335	210-261-305+351+338
Triphenylphosphin	07, 08	302-317-373	280-301+312+330-330+313
4-Vinylbenzylbromid	05, 06, 07	302+311-312+314+317	260, 261, 264, 270, 272, 280, 301+312, 301+330+331, 302+352, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 310, 312, 321, 322, 330, 333+313, 361, 363, 405, 501
4-Vinylbenzylchlorid	05, 06, 07	302+311-312+314+317	260, 261, 264, 270, 272, 280, 301+312, 301+330+331, 302+352, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 310, 312, 321, 322, 330, 333+313, 361, 363, 405, 501

#### Legende



GHS 01

Explosionsgefährlich



GHS 02

Entzündbar



GHS 03

Oxidierend



GHS 04 Gasflasche unter Druck



GHS 05 Ätzend



GHS 06 Giftig



GHS 07 Gesundheitsschädlich/Reizend



GHS 08 Gesundheitsgefahr (KMR)



GHS 09 Umweltgefährlich

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

**„Untersuchungen zur Oberflächenmodifikation von Kunststoffen mit quartären Ammoniumsalzen zur Herstellung kontaktaktiver Biozide“**

selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

---

Ort, Datum

Unterschrift