



1. MOTIVATION

Biokatalysatoren gehören zu den wichtigsten Werkzeugen der Natur. Ohne sie wäre kein Leben möglich, da Enzyme die Geschwindigkeit von Reaktionen um mindestens das Millionenfache steigern (1).

Dabei gehen sie keinesfalls wahllos vor, sondern weisen sowohl eine hohe Substratspezifität (diese kann sich auf eine ganze Stoffgruppe ausweiten) als auch Regioselektivität auf, d.h. sie setzen nur bestimmte Moleküle und hier in der Regel nur bestimmte reaktive Gruppen um. Darüber hinaus arbeiten Enzyme reaktionsspezifisch, so dass keine Nebenprodukte entstehen. Durch die Stereoselektivität können zudem enantiomerenreine Produkte hergestellt werden. (2, 1, 3)

Diese Eigenschaften sind nicht nur in vivo bedeutsam, auch bei industriellen Prozessen ist das Potential von Biokatalysatoren bekannt und sie werden auch bereits für viele Anwendungen eingesetzt. So nennt die Deutsche Industrievereinigung Biotechnologie die Reinigungs- und Waschmittelherstellung, Textilindustrie und Käseherstellung als Beispiele für den erfolgreichen Einsatz von Enzymen (4). Da sie bei geringen Temperaturen und Normaldruck arbeiten, bedeutet ihre Anwendung eine Ersparnis von Energie, ihre biologische Abbaubarkeit spart häufig zusätzlich Abwasser. Unter anderem der ökologische Vorteil und die um mehrere Größenordnungen stärkere Beschleunigung von Reaktionen gegenüber chemischen Katalysatoren haben bereits dafür gesorgt, dass chemische Verfahren durch Biokatalyse abgelöst worden sind. Dazu gehören z.B. die Synthese von Aspartam und Acrylamid in einem Maßstab von mehr als 1000 t/a (3). Ebenfalls für die Produktion von Biodiesel, die in den letzten Jahren gesellschaftlich in den Fokus gerückt ist, werden derzeit biokatalytische Verfahren wissenschaftlich erforscht (5).

Auch wenn die Akzeptanz von biokatalytischen Alternativverfahren also mittlerweile zugenommen hat, ist deren Potential bisher nicht ausgeschöpft. Die Ursachen liegen häufig in der oft schwierigen Rückgewinnung oder daran, dass industriell interessante Substrate nicht umgesetzt werden. Hier kommt hinzu, dass sich der Einsatz von Enzymen bisher meistens auf wässrige Systeme beschränkt, in denen viele industriell relevante Substrate nicht löslich sind. (3).



2. EINLEITUNG

2.1. (Bio)katalysatoren

Die Entdeckung von (chemischen) Katalysatoren geschah zu Beginn des 19. Jahrhunderts, als u.a. Berzelius, Mitscherlich und Liebig bemerkten, dass bestimmte, an sich reaktionsträge Substanzen bei Kontakt mit anderen Substanzen in der Lage sind, sehr schnell Reaktionen einzugehen. Der Begriff „Katalyse“ bzw. „Katalysator“ wurde 1836 von Jöns Jakob Berzelius geprägt (6). Ob diese Entdeckung zufällig zur Blütezeit der industriellen Revolution stattfand ist ungewiss, sicher ist jedoch die große Bedeutung ihrer Entdeckung für den industriellen Fortschritt. Heute wird geschätzt, dass 85 bis 90 % aller Chemieanlagen unter Nutzung eines Katalysators betrieben werden (7).

Einen großen Beitrag für das Verständnis von katalysierten Reaktionen lieferte Wilhelm Ostwald, der für seine Forschung im Jahr 1909 mit einem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Seitdem wurden weit mehr als 10 Nobelpreise im Zusammenhang mit der Erforschung von Katalysatoren verliehen, der letzte 2010 an R. F. Heck, E. Negishi und A. Suzuki für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in der organischen Synthese (8). Dies zeigt die enorme Bedeutung von Katalysatoren.

Das Prinzip einer katalytischen Umsetzung besteht unabhängig von der Art des Katalysators (chemisch oder biologisch) immer darin, die Aktivierungsenergie einer Reaktion herabzusetzen (Abb. 2.1). Chemische Umsetzungen laufen nur ab, wenn das Produkt einer Reaktion ein niedrigeres Energieniveau besitzt als die Edukte, d.h. wenn die freie Reaktionsenthalpie negativ ist. Um dieses Energieniveau zu erreichen, muss oft zuerst Energie aufgebracht werden, etwa um bestehende Bindungen zwischen Atomen aufzuspalten. Diese sogenannte Aktivierungsenergie ist oft sehr hoch, so dass es mehrere Millionen Jahre dauern kann, bis diese Reaktionen in nennenswertem Umfang von selbst ablaufen. Mit dem Einsatz von Katalysatoren verringert sich diese Zeit auf wenige Millisekunden (9). Dabei geht der Katalysator unverändert aus der Reaktion hervor, kann also potentiell unendlich viele Umsetzungen katalysieren. Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie beruht dabei auf zwei unterschiedlichen Strategien. Der Katalysator stabilisiert einerseits den Übergangszustand des Substrates und bietet andererseits durch vermehrte Bildung von Zwischenprodukten bzw. Übergangszuständen einen insgesamt weniger energieaufwändigen Reaktionsweg dar. Der Unterschied zwischen einem Zwischenprodukt und einem Übergangszustand liegt in dem

Energiegehalt des jeweiligen Zustandes. Während Zwischenprodukte lokale Minima der inneren Energie darstellen, zeichnen sich Übergangszustände durch lokale Maxima im Energieniveau aus (10).

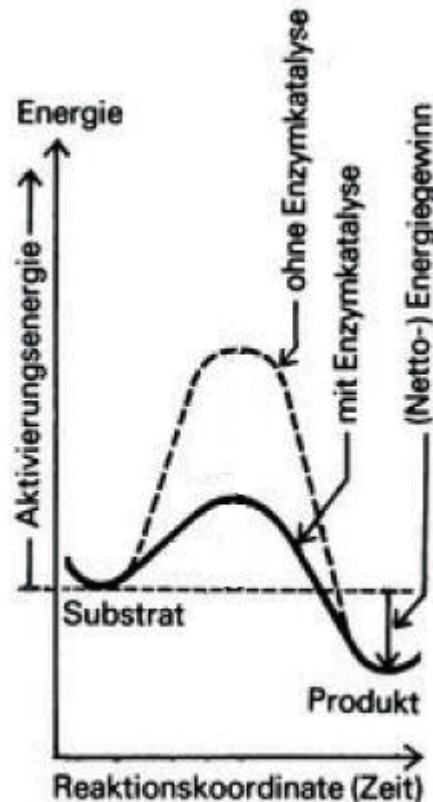


Abbildung 2.1: Energiediagramm einer chemischen Reaktion; durch Verwendung eines Katalysators wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt; (Mit Abwandlungen übernommen aus (11)).

Ein gutes Beispiel, um das Ausmaß und damit die Bedeutung der Beschleunigung durch Katalysatoren zu veranschaulichen, findet sich bei T.D.H Bugg (10) und soll hier kurz dargestellt werden. Ausgangspunkt ist die Gleichung von Arrhenius, die einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion und der Temperatur aufzeigt.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{act}}{R \cdot T}}$$

Gleichung 2.1: Gleichung von Arrhenius.

Aus dem Quotient der Reaktionsgeschwindigkeiten von katalysierter und unkatalysierter Reaktion, ergibt sich folgende Gleichung.



$$\frac{k_{kat}}{k_{unkat}} = e^{\frac{E_{unkat} - E_{kat}}{R \cdot T}}$$

Gleichung 2.2 Formel zur Berechnung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten von katalysierten zu unkatalysierten Reaktionen nach Arrhenius.

Ein Katalysator, der die Aktivierungsenergie um 10 kJ mol^{-1} senkt, beschleunigt eine bei 55°C ablaufende Reaktion um den Faktor 55. Herabsetzung um 20 kJ mol^{-1} resultiert bereits in einer 3000-fachen Beschleunigung. Aus diesen Beispielen wird deutlich, dass aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit schon eine kleine Änderung der Aktivierungsenergie eine große Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion hat. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten von katalysierten zu unkatalysierten Reaktionen k_{kat}/k_{unkat} liegt üblicherweise bei 10^6 - 10^{14} . (10)

Die industrielle Technik beschränkt sich bis heute hauptsächlich auf chemische Katalysatoren. Diese benötigen oft hohe Temperaturen und Drücke, sind also sehr energieintensiv und können zudem nicht biologisch abgebaut werden (7, 12). Zudem sind nur sehr wenige chemische Katalysatoren in der Lage, die zum Beispiel für pharmazeutische und medizinische Zwecke benötigten enantiomerenreinen Produkte herzustellen. Ein Beispiel hierfür ist die sogenannte Asymmetrische oder, nach ihrem Erfinder, Sharpless-Dihydroxylierung von Olefinen (13). Für die anderen chemischen Katalysatoren bedeutet das oft eine teure und aufwändige Aufarbeitung der Produkte. Davon abgesehen besitzen natürliche Substanzen, vor allem medizinisch wirksame Moleküle, oft eine derart hohe Komplexität, dass eine Synthese unter derartigen Bedingungen nahezu unbezahlbar wäre. Beispiele sind hier das Cyclosporin A, das die Immunabwehr bei Transplantationen unterdrückt oder Taxol, welches bei der Krebstherapie eingesetzt wird (10).

Im Gegensatz dazu stehen die sogenannten Biokatalysatoren. Sie lassen sich weiter in Enzyme und Ribozyme unterteilen, wobei Ribozyme als katalytisch wirksame RNA für die weitere Betrachtung keine Bedeutung haben. Enzyme kommen ubiquitär in allen Lebewesen vor und sind verantwortlich dafür, dass sämtliche in einem Organismus vorkommenden biochemischen Reaktionen in überschaubaren Zeiträumen ablaufen und damit Leben ermöglichen. Interessanterweise wurden Enzyme, genau wie chemische Katalysatoren, erst im 19. Jahrhundert „entdeckt“, obwohl ihre katalytischen Fähigkeiten bereits seit Hunderten von Jahren z.B. für die Herstellung von Wein und Bier genutzt wurden (10).



Enzyme sind Proteine, deren Aminosäuresequenz (AS-Sequenz, Primärstruktur) sich durch van-der-Waals Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen und Disulfidbrücken zu den sogenannten Sekundär- und Tertiärstrukturen (diese sind dreidimensional) zusammenlagert. Mehrere Proteine können sich zu einer Quartärstruktur zusammen finden. Dieses „Ökonomieprinzip“, d.h. die Zusammenlagerung mehrerer Aminosäureketten anstatt der Synthese gleichlanger einzelner AS-Stränge (14) macht die einfache Bildung auch großer Enzyme möglich, da ohne diese Möglichkeit sehr viel mehr Nucleotid-Basenpaare für die Proteinbiosynthese notwendig wären. Der Größenbereich von Enzymen liegt zwischen 5.000 und 5.000.000 Da, am häufigsten kommen Molmassen in einem Bereich zwischen 20.000 und 100.000 Da vor (10). Enzyme werden nach der Art der katalysierten Reaktion in sechs Hauptklassen eingeteilt. Daran anschließend werden weitere Unterteilungen vorgenommen. So hat heute jedes Enzym eine vierteilige Identifizierungsnummer, die sogenannte Enzyme commission (EC) number (2).

Das aktive Zentrum eines Enzyms, d.h. der Ort, wo die eigentliche katalytische Reaktion stattfindet, besteht üblicherweise aus einer Art hydrophober Tasche mit kurzen Aminosäuresequenzen, welche für die Substratbindung und –umsetzung verantwortlich ist. Trotz der enormen Bedeutung dieser Region liegt ihr Anteil an dem Gesamtvolumen des Enzyms nur bei etwa 10 bis 20 % (10). Die meisten Enzyme benötigen außerdem Cofaktoren, um katalytisch wirksam sein zu können (15).

Es gibt unterschiedliche Arten von Cofaktoren, von denen keiner eine Proteinstruktur besitzt. Dazu gehören prosthetische Gruppen, niedermolekulare Moleküle, die kovalent an das Enzym gebunden sind. Die ebenfalls niedermolekularen Coenzyme gehen keine kovalente Bindung mit dem Enzym ein und dissoziieren nach Vollendung der Katalyse vom Enzym. Sie werden genau wie prosthetische Gruppen während der Katalyse verändert, d.h. sie nehmen Protonen oder Elektronen auf oder geben diese ab, so dass sich ihre Reaktivität ändert. Vor dem erneuten Einsatz müssen sie in ihren ursprünglichen Zustand überführt werden. Besteht der Cofaktor aus Metallionen, so wird der Komplex aus Enzym und Metall als Metalloenzym bezeichnet. Abgesehen von den Metallionen, welche oft direkt an der katalytischen Umsetzung beteiligt sind, haben die meisten Cofaktoren eher regulatorische Bedeutung, sie können z.B. durch kompetitive Hemmung die Katalyse unterbinden oder zumindest stark



verlangsamen. Cofaktoren erschweren den industriellen Einsatz von Enzymen und sind ebenfalls einer der Gründe für ihre bisher nur eingeschränkte Nutzung.

Zu den Enzymen, die nicht auf Cofaktoren angewiesen sind, gehören alle Hydrolasen, also die EC-Klasse 3. Dementsprechend finden sie sich am häufigsten in der industriellen Anwendung wieder. Lipasen, eine Unterklasse der Hydrolasen, besitzen oft eine weitere strukturelle Besonderheit, das sogenannte „Lid“. Das Lid besteht aus einer Aminosäuresequenz, die wie eine Art Deckel über dem aktiven Zentrum liegt. Bei Kontakt mit hydrophoben Substanzen öffnet sich das Lid innerhalb weniger Nanosekunden, so dass eine Grenzflächenaktivität vorliegt (16).

Der Mechanismus der Biokatalyse wird vereinfacht als Schlüssel-Schloss-Prinzip beschrieben und drückt die hohe Selektivität und Spezifität von Enzymen aus. Enzyme zeigen eine hohe Substrat- und Produktselektivität, darüber hinaus katalysieren sie regioselektiv und aufgrund der Chiralität des aktiven Zentrums (Enzyme bestehen immer aus L-Aminosäuren (14)) oft enantiomerenrein, zumindest wird ein Enantiomer bevorzugt gebunden. Dass diese Katalyse unter relativ milden Bedingungen stattfindet, meistens bei Normaldruck und Temperaturen, die denen lebender Organismen entsprechen, macht sie zu einer gefragten Alternative in industriellen chemischen Prozessen.

Der Einsatz von Enzymen führt zusammengefasst also zu weniger energieintensiven Verfahren, sie sind umweltfreundlich, biologisch abbaubar und führen zu reineren Produkten. Seit die Tatsache, dass Biokatalysatoren prinzipiell in organischen Lösemitteln eingesetzt werden können, zum Gegenstand intensiver Forschungen wurde (17, 18), gibt es Bestrebungen, sie für großindustrielle Projekte einzusetzen. Schätzungen zu Folge werden etwa 4-5 % der Chemikalien und Medikamente weltweit unter Zuhilfenahme von Enzymen produziert (19).

Der Hauptgrund für ihren bisher eingeschränkten industriellen Einsatz ist vor allem ihre geringe Löslichkeit in organischen Lösemitteln (und ebenfalls der fehlenden Löslichkeit der Cofaktoren). Die Nutzung dieser Medien ist unverzichtbar, da die meisten industriell relevanten Edukte hier ausschließlich oder besser löslich sind. Darüber hinaus wird die Bildung von Nebenprodukten und Fouling unterdrückt. Dabei ist es nötig, zwischen wassermischbaren und nicht wassermischbaren organischen Lösemitteln zu unterscheiden. Mischbare Lösemittel entziehen dem Enzym die für die Struktur nötigen Wassermoleküle, ohne die diese



nicht aufrechterhalten werden kann und das Enzym denaturiert (20). Klibanov stellte 1999 einen Zusammenhang her zwischen der Enzymaktivität und dem Wassergehalt sowie der Hydrophilie der organischen Lösungsmittel (21). Allgemein erhöht sich die Enzymaktivität mit steigendem Wassergehalt, mit einem für jedes System aus Enzym und Medium spezifischen optimalen Wassergehalt. Trockenes Lysozym zum Beispiel benötigt eine Mindest-Wassermenge von 0,2 g H₂O pro g Enzym um aktiv zu werden, was etwa 220 Wassermolekülen entspricht (22). Für eine Monoschicht Wasser werden hingegen 300 Moleküle (0,38 g/g) benötigt.

In nicht wassermischbaren organischen Lösemitteln erfahren Enzyme ebenfalls die Tendenz zu denaturieren, indem die hydrophoben Kompartimente nach außen drängen, allerdings fehlt hier die nötige Konformationsflexibilität, die durch nicht kovalente Wechselwirkung mit Wassermolekülen entsteht (23). Als Folge behält das Enzym die Struktur, die es zuletzt in einem wässrigen Medium gehabt hat. Dieser Effekt wird unter anderem „pH-memory“ (24) genannt, da der Protonierungsgrad ebenfalls beibehalten wird. Der Nutzen des pH-memory liegt darin, dass das Enzym in seiner aktivsten Konformation „eingefroren“ werden kann und diese Konformation behält, bis es erneut in eine wässrige Lösung gegeben wird. Diese Vorbehandlung kann jedoch ebenfalls zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität führen, da nicht jedes Enzym den Transfer vom wässrigen ins organische Medium übersteht (21). Die häufigste Methode, um Enzyme in organischen Medien zu stabilisieren, ist die Gefriertrocknung. Hier werden wässrige Enzym Lösungen in flüssigem Stickstoff tiefgefroren und das Wasser anschließend sublimiert.

Diese Behandlung alleine reicht jedoch nicht aus, um das Potential der Katalysatoren in organischen Lösemitteln auszuschöpfen, da sie nach wie vor unlöslich sind. Mittlerweile gibt es erfolgreiche Ansätze, um eine Löslichkeit von Enzymen in organischen Lösemitteln zu erreichen, hauptsächlich durch Modifizierung mit Polymeren über ihre Aminogruppen (25). Diese kovalente Bindung von Polymeren an die Enzymoberfläche führt in den meisten Fällen zu einer stark erniedrigten Restaktivität, so dass bis heute eine Immobilisierung der Enzyme die Methode der Wahl für industriellen Einsatz von Biokatalysatoren ist. Es gibt bereits sehr gute Arbeiten über die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Methoden zur Immobilisierung (26–28), so dass im Folgenden hauptsächlich die für diese Arbeit relevanten



Materialklassen, nämlich amphiphile Polymerconetzwerke (APCNs) und Nanofasern (NF) betrachtet werden.

2.2. Amphiphile Polymerconetzwerke

Amphiphile Polymerconetzwerke (APCNs) wurden bereits 1977 und 1978 entwickelt und patentiert (29, 30) und es dauerte nur zehn Jahre, bis sie in den Fokus von vorerst zwei Forschergruppen gerieten, die ihr Potential erkannten und untersuchten. Bis heute beschäftigen sich über 30 wissenschaftliche Gruppen mit der Synthese und Erforschung von immer weiteren APCNs, deren Eigenschaften und industriellen Einsatzmöglichkeiten. APCNs grenzen sich von anderen Polymernetzwerken ab, welche aus einem oder mehreren verschiedenen Polymeren bestehen können und durch chemische (kovalente) oder physikalische (kristalline Bereiche, ionische und van-der-Waals Bindungen) Bindungen zu einem Netzwerk verknüpft sein können. APCNs bestehen dagegen immer aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymeren mit gegensätzlichen Lösungseigenschaften (daraus resultiert ihre Amphiphilie), die kovalent miteinander verknüpft sind. Am häufigsten ist dabei die Kombination von hydrophilen und hydrophoben Phasen (Abb. 2.2), es gibt aber auch APCNs, die aus einer hydrophilen und einer fluorophilen Phase bestehen (31).

Die bis heute gebräuchlichste und bekannteste Definition von APCNs stammt von Kennedy aus dem Jahr 2005, die deutsche Übersetzung ist der Doktorarbeit von Bruns entnommen, der außerdem die Forderung nach der cokontinuierlichen Morphologie in Frage stellte (32):

„Amphiphile Conetzwerke (APCNs) sind Zweikomponenten-Netzwerke, die aus kovalent verbundenen hydrophilen und hydrophoben Phasen aufgebaut sind und eine cokontinuierliche Morphologie aufweisen. Als solche quellen sie sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln und reagieren auf Änderungen des Quellmediums mit morphologischer Isomerisation. Sie können daher als „intelligente“ Netzwerke bezeichnet werden. Verkürzt formuliert sind APCNs Hydrogele, die zusätzlich in organischen Lösungsmitteln quellen.“

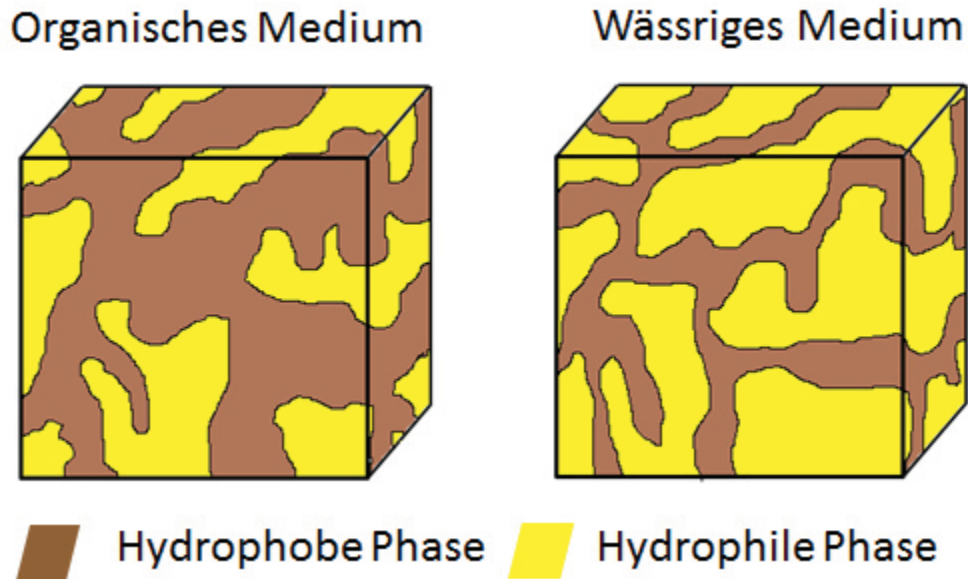


Abbildung 2.2: Quellverhalten eines APCNs bestehend aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Phase. In organischen Medien quillt die hydrophobe Phase, während die hydrophile Phase kollabiert. In wässrigen Medien quillt die hydrophile Phase, während die hydrophobe Phase kollabiert. Durch die kovalente Verknüpfung ist eine Phasentrennung unmöglich, so dass die Quellung durch den Gegendruck der kollabierten Phase gestoppt wird.

Der Begriff Kontinuität gibt im Zusammenhang mit Polymernetzwerken an, dass eine Polymerphase in dem Netzwerk ohne Unterbrechung durch das komplette Netzwerk reicht. Es ist also möglich, innerhalb einer Phase von einem Punkt des Netzwerkes zu jedem beliebigen anderen Punkt zu gelangen. Liegt das Polymernetzwerk als APCN vor, gilt diese Forderung für beide Phasen und ist nicht über den kompletten Zusammensetzungsbereich erfüllt. So stellte zum Beispiel Dech in seinen Arbeiten über APCNs bestehend aus Polyethyloxazolin (PEtOx) und Polyhydroxyethylacrylat (PHEA) fest, dass die Kontinuität für die PHEA-Phase erst bei einem Anteil von 30 Gewichtsprozent gegeben ist (33). Nach der strengeren Definition von Erdodi sind also APCNs nicht nur von der gegensätzlichen Phase der Komponenten abhängig, sondern auch von deren Anteil im Netzwerk.

Eine weitere wichtige Eigenschaft von APCNs ist ihre nanophasenseparierte Struktur (Abb. 2.2). Die Dicke der einzelnen Polymerphasen liegt üblicherweise zwischen 2 und 100 nm (32), so dass die Netzwerke makroskopisch homogen erscheinen. Idealerweise liegt eine vollständige Vernetzung ohne Defekte wie z.B. freie Polymerketten vor. Abb. 2.3 zeigt links ein ideales Netzwerk mit gleichmäßigen langen Kettensegmenten, was für die in dieser Arbeit synthetisierten APCNs nicht erreichbar ist.

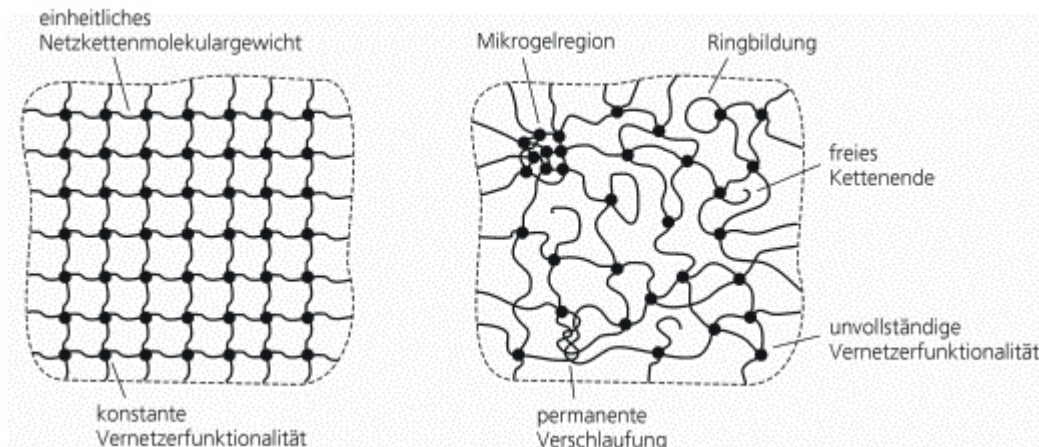


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines idealen (links) und eines realen (rechts) Netzwerks (34).

2.2.1. Synthese von APCNs

Um prinzipiell eine kovalente Verknüpfung von zwei Polymeren gegensätzlicher Polarität zu erreichen, gibt es mehrere Lösungsansätze, die bereits sehr ausführlich dargelegt wurden (32, 35). Daher beschränkt sich dieses Kapitel auf die für diese Arbeit relevante Synthesestrategie, bei der eine Komponente als Polymer (Makromonomer bzw. Linker) und die zweite als Monomer vorliegt (Abb. 2.4). Ein gemeinsames Lösemittel (Mediator oder Vermittler) sorgt für eine homogene Mischung der beiden Komponenten. Dabei kann der Linker die hydrophile oder hydrophobe Phase darstellen, wichtig ist, dass er an beiden Enden mit funktionellen Gruppen (z.B. Methacrylatgruppen) ausgerüstet ist, die eine Copolymerisation mit den Monomeren erlauben. Beide Varianten sind in der Literatur bereits bekannt, wobei die hydrophoben Linker zahlreicher eingesetzt werden (32). Die Monomere basieren auf Acrylaten, Methacrylaten oder Acrylamiden (36). Die Polymerisation der Netzwerke erfolgt radikalisch.

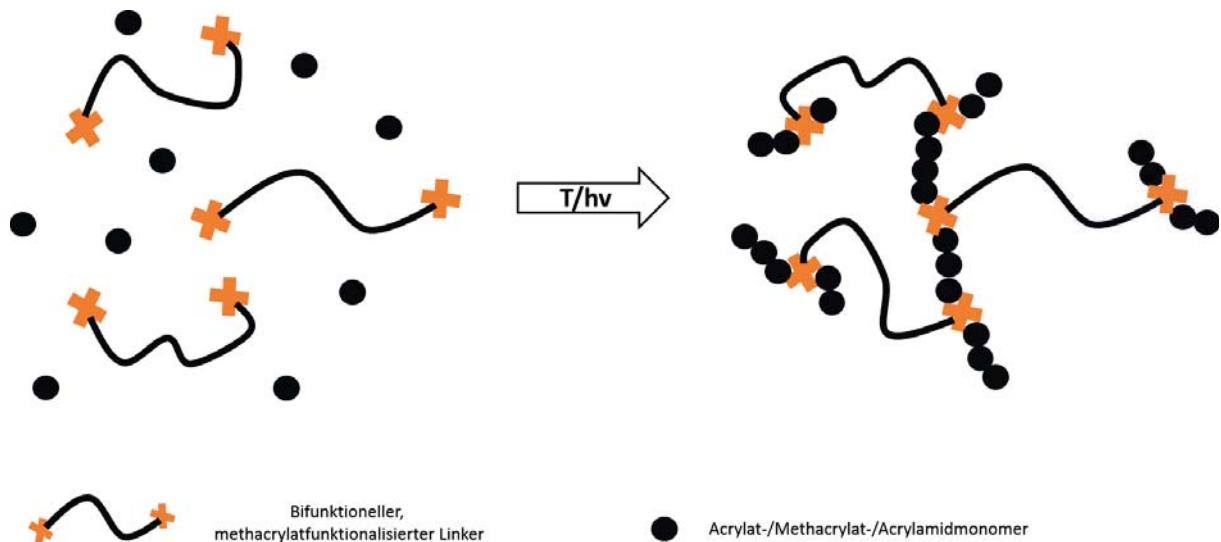


Abbildung 2.4: Allgemeines Schema der APCN-Synthese mit einem bifunktionellen (hydrophoben oder hydrophilen) Linker und einem Monomer mit gegensätzlicher Philie.

Stellt der Linker die hydrophobe Phase dar, so werden hauptsächlich Polyisobutylen (PIB) (37, 38), Polydimethylsiloxan (PDMS) (39) oder Polytetrahydrofuran (PTHF) (40) eingesetzt. Als hydrophile Makromonomere sind hauptsächlich Polyethylenglykol (PEG) (41, 42) und Polydioxolan (PDXL) (43) bekannt, aber auch hydrophile Poly-2-Oxazoline wurden bereits verwendet (44).

2.2.2. Industrieller Einsatz von APCNs

Der industrielle Einsatz von APCNs beschränkt sich bisher auf weiche Kontaktlinsen, hier gibt es z.B. Varianten aus einem PDMS/Polydimethylacrylamid (PDMAAm)/Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Conetzwerk. Dabei sorgt die hydrophobe Phase für eine gute Diffusion von Luftsauerstoff zum Auge, während die hydrophile Phase den Wasserfilm auf dem Augapfel stabil hält. So haftet die Kontaktlinse nicht an und der Tragekomfort ist deutlich erhöht gegenüber den vorherigen Linsen aus Glas oder Plexiglas bzw. rein hydrophilen Polymernetzwerken (45). Damit ist das Potential dieser Netzwerke jedoch nicht ausgeschöpft. Eine im ersten Augenblick ungewöhnlich scheinende Anwendungsmöglichkeit für APCNs besteht als Antifouling-Überzug für Schiffskörper als Alternative zum mittlerweile verbotenen, hochgiftigen Tributylzinnhydrid (TBT). Hier wird mit APCNs bestehend aus hydrophilen und fluorophilen Phasen gearbeitet (46).

Auch der Einsatz als Freisetzungssystem war und ist Gegenstand intensiver Forschung. Kennedy veröffentlichte bereits 2001 Arbeiten über eine künstliche Bauchspeicheldrüse aus



Betazellen vom Schwein. Sie wird als Implantat getragen und ist permeabel für Glucose und Insulin, nicht aber für weiße Blutkörperchen und Antikörper. Der Einsatz wurde bei zuckerkranken Hunden geprobt und war prinzipiell, wenn auch nur für eine Dauer von drei Wochen, erfolgreich. (47)

Ein mit dem Desinfektionsmittel Cetrimoniumchlorid beladenes APCN bestehend aus PHEA/PAA-*l*-PDMS zeigte eine dreiwöchige Wirksamkeit gegen das potentiell pathogene Bakterium *Staphylococcus aureus*, so dass der Einsatz als Biozid-freisetzende Oberfläche z.B. für Telefonhörer oder Türklinken in Krankenhäusern sinnvoll wäre, um die Übertragung von Keimen zu verhindern. (48)

Vielversprechende Erfolge werden auch auf dem Gebiet der chemischen und biochemischen Sensoren auf Basis von APCNs gemacht. Netzwerke auf Basis von PDMS mit unterschiedlichen hydrophilen Komponenten zeigen ein sehr hohes Potential für die Indikation von giftigen Gasen und Dämpfen (49).

Ein biochemischer Sensor bestehend aus Poly-*N,N*-dimethylaminoethylacrylat (PDMAEA)-*l*-PDMS mit immobilisierter Peroxidase aus Meerrettich (HRP, engl. horseradish peroxidase) zeigt bereits eine Konzentration von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) von 1 ppm innerhalb weniger Sekunden an (50).

2.2.3. APCNs als Enzymträger

Das Beispiel des biochemischen Sensors mit immobilisierter HRP zeigt, dass APCNs grundsätzlich für den Einsatz als Trägermaterial für Biokatalysatoren geeignet sind. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Enzym in der hydrophilen Phase akkumuliert, da dies ihrem natürlichen Umfeld am nächsten kommt. Wird das enzymhaltige Netzwerk in eine organische Substratlösung überführt, beginnt die hydrophobe Phase zu quellen, und das Substrat diffundiert zusammen mit dem Lösemittel in das Netzwerkvolumen. Dabei kommt es in Kontakt mit der hydrophilen Phase und wird von den darin enthaltenen Enzymen katalytisch umgesetzt (Abb. 2.5). Es kommt also zu einer Reaktion an der Phasengrenzfläche und das Produkt diffundiert aus dem Netzwerk heraus. Da die hydrophile Phase nicht quillt, wird ein Leaching, d.h. ein Auswaschen der Katalysatoren verhindert.