



Lehrstuhl für Medizintechnik

Technische Universität München

Maximierung der Oberflächentoxizität von Polymeren durch Titandioxid

Dipl.-Ing. Univ. Teresa Luzia Maria Huppmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. ir. Daniel J. Rixen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. med. Dr.-Ing. habil. Erich Wintermantel
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Baier

Die Dissertation wurde am 18.06.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 01.10.2014 angenommen.

Für meine Eltern

Christine und Winfried Huppmann

Überblick

Für die antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen ist die Verwendung von Nanosilber weit verbreitet. Metallische Werkstoffe besitzen jedoch ein hohes allergieauslösendes Potential. Titandioxid (TiO_2) ist ein keramischer Halbleiter und daher ein vielversprechender Kandidat für die antimikrobielle Additivierung: Durch die UV-Aktivierung von TiO_2 können die dabei entstehenden Radikale Mikroorganismen inaktivieren. Gegenüber Beschichtungen, die in einem zusätzlichen Bearbeitungsschritt appliziert werden müssen und rissanfällig sind, bieten TiO_2 -basierte Kunststoff-Komposite eine langfristige antimikrobielle Wirksamkeit.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Identifizierung einer Matrix-Füllstoff-Kombination, die sowohl einen hohen antimikrobiellen Effekt als auch eine hohe Langzeitbeständigkeit aufweist. Dazu wird TiO_2 in verschiedene Matrixsysteme eingearbeitet und hinsichtlich der antimikrobiellen Aktivität der Kompositoberflächen untersucht. Zur Optimierung der Wirksamkeit werden die Verarbeitungsparameter während der Herstellung, die Füllstoffmenge, das UV-Spektrum zur Aktivierung von TiO_2 und die Aktivierungsdauer variiert. Darüber hinaus werden Oberflächenstrukturen erzeugt, um die keimtötenden Eigenschaften weiter zu verbessern.

Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist die Identifizierung von Polyamid 6 (PA6) als geeignetes Matrixmaterial für antimikrobielle titandioxidbasierte Kunststoffkomposite. Dies geht sowohl aus der effektiven Keimtötungsrate von PA6 aufgrund seiner Wasseraufnahmekapazität hervor als auch aus der Beständigkeit gegenüber dem Kreidungseffekt.

Abstract

To date nanosilver has frequently been used for the antimicrobial design of polymers. However, metallic materials are known to exhibit allergenic capabilities. Titanium dioxide (TiO₂), a ceramic semiconductor, is a promising candidate for antimicrobial functionalization of polymers: When TiO₂ is irradiated with UV-light an antibacterial effect is established through the generation of reactive oxygen species, given that TiO₂ is enclosed by suitable electron donor and acceptor molecules. In contrast to the common method of applying TiO₂ coatings, TiO₂ particles are herein embedded into the bulk polymer via twin-screw extrusion. By using this design, long-term antimicrobial efficacy shall be ensured.

To obtain a polymer with antimicrobial properties for the preventive reduction of microorganisms in the health care sector, nano-scale TiO₂ is incorporated into different matrix systems. The aim is to identify the matrix-filler combination with the highest germ reduction rate, and at the same time the highest resistance against material ageing. Processing parameters, TiO₂ filler content, UV spectrum and irradiation time were optimized with respect to the antimicrobial activity of the surface and the material long-term resistance. The composites were also investigated concerning their surface structures to improve germ killing properties.

As a central result of this work polyamide 6 (PA6) was identified as a suitable matrix material for antimicrobial polymer composites based on TiO₂. This material shows a high germ kill rate due to its water absorption capacity while being resistant towards chalking effects.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Medizintechnik der Technischen Universität München in den Jahren 2011 bis 2014.

Mein besonderer Dank gilt meinen Doktorvater, Prof. Dr. med. Dr.-Ing. habil. Erich Wintermantel, für die Betreuung dieser Arbeit, die konstruktiven Anregungen, seine guten Ideen und seine Diskussionsbegeisterung. Darüber hinaus danke ich ihm sehr für die Förderung meiner wissenschaftlichen Tätigkeit. Herrn Prof. Dr.-Ing. Horst Baier danke ich für die Übernahme des Koreferats, die Unterstützung meines Forschungsvorhabens im Ausland und die Begutachtung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. ir. Daniel J. Rixen danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Meinen Kolleginnen und Kollegen möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit am Lehrstuhl danken. Ihr habt das Arbeiten dort zu etwas ganz besonderem gemacht. Neben zahlreichen konstruktiven fachlichen Diskussionen haben die Pausen und Aktivitäten neben dem Lehrstuhllalltag mit eurer persönlichen Note für sehr viel Energie, Motivation und vor allen Dingen Spaß gesorgt.

Mein Dank gilt außerdem den Studenten die zum Gelingen dieser Arbeit in verschiedenster Weise beigetragen haben. Danke Barbara, Christin, Jonas, Michi, Marco, Markus, Martina, Mathias, Matthias, Nicki, Nicole, Nina, Sarah, Simon und Tanja, dass ihr mir mit eurer interessierten Begeisterung für die Wissenschaft und euren Ideen und eurer Unterstützung der rasche Fortschritt mit den vielen kleinen und großen Ergebnissen in dieser Tiefe möglich gemacht habt. Ganz besonders möchte ich Leo danken, dessen 24/7-Einsatz und seine ausgezeichneten Ideen bei weitem nicht selbstverständlich war.

Bei Dr. Pierre Mertiny und Dr. Cagri Ayranci von der University of Alberta möchte ich mich ganz herzlich für die Betreuung während der Zusammenarbeit in Kanada bedanken.

Für die sehr erfolgreiche Zusammenarbeit des AiF-geförderten Projekts „AntiMik“ danke ich den Projektpartnern und allen Beteiligten.

Bei Ilse Schunn, Ana Lilia Nowak und Susanne Schnell möchte ich mich für die stetige Hilfsbereitschaft und die tatkräftige Unterstützung bei Tätigkeiten rund um die Werkstoffcharakterisierung und Mikrobiologie bedanken. Doris Gibis danke ich für die Unterstützung bei der UV-Transmissionsmessung, Luciano Avila Gray des Lehrstuhls für

Carbon Composites für die Unterstützung bei der DSC-Messung, sowie Dagmar Lettrich, die die TOC-Messungen durchgeführt hat. Bei Gabriele Jesch, Andreas Büttner und Dr. Itana Radovanovic des SKZ möchte ich mich für die FE-REM Aufnahmen und die Möglichkeit der Messungen am Hochdruckkapillarrheometer bedanken.

Danke den fleißigen Korrekturlesern Vera, Sonja und Andolino. Danke Kristian für die Hilfe bei der Gestaltung der Tropfen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken; dafür dass ihr immer da gewesen seid und toleriert habt, dafür, dass die gemeinsame Zeit zu kurz gekommen ist. Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meiner Schwester. Ihr habt nie gedrängt, nie an meinem Tun gezweifelt. Jetzt sehen wir uns wieder öfter! Andi, nicht nur die Wochenendreisen nach Bayreuth, sondern auch in weit entfernte Gegenden, sowie die kulinarische Abwechslung aus dem Obstreich haben für eine einzigartige Abwechslung und viel Power während dieser arbeitsintensiven Zeit und auch für eine große Vorfreude auf die Zeit danach gesorgt.

München im Juni 2014

Teresa Huppmann

Studienarbeiten

Im Rahmen dieser Dissertation entstanden am Lehrstuhl für Medizintechnik der TU München in den Jahren 2012 bis 2014 unter wesentlicher wissenschaftlicher, fachlicher und inhaltlicher Anleitung des Autors die im Folgenden aufgeführten studentischen Arbeiten, in welchen verschiedene Fragestellungen zur Maximierung der Oberflächentoxizität von titandioxid-basierten Kunststoffkompositen untersucht wurden und deren Ergebnisse in Teilen in das vorliegende Dokument eingeflossen sind.

Eustermann, Markus	(Semesterarbeit)
Hanselmann, Nina	(Bachelorarbeit)
Lang, Barbara	(Semesterarbeit)
Leonhardt, Stefan	(Semesterarbeit)
Roth, Martina	(Bachelorarbeit)
Wegerer, Michael	(Bachelorarbeit)
Zimmermann, Jonas	(Semesterarbeit)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	4
2.1	Keimfreie Kunststoffe	4
2.1.1	Forderung nach antimikrobiellen Kunststoffen	4
2.1.2	Antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen	5
2.1.3	Antimikrobielle Additive.....	6
2.2	Titandioxid (TiO₂)	9
2.2.1	TiO ₂ - Anwendung, Modifikationen, Halbleitereigenschaft.....	9
2.2.2	Katalysatorfunktion des TiO ₂ durch UV-Aktivierung	11
2.2.3	Keimtötende Wirkung der Radikale des TiO ₂	14
2.2.4	Superhydrophilie des TiO ₂ zur Selbstreinigung der Oberfläche.....	16
2.3	Oberflächen-Volumen-Verhältnis	18
2.3.1	Partikelgrößen bei Nanokompositen	18
2.3.2	Mikro- und Nanostrukturen zur Vergrößerung der Oberfläche.....	21
2.4	Beständigkeit von Kunststoffen	22
2.4.1	Kunststoffalterung durch UV-Strahlung.....	23
2.4.2	Kunststoffalterung durch Radikale	24
2.4.3	Kunststoffalterung durch Wasser	24
3	Werkstoffe, Methoden und Verfahren	28
3.1	Herstellung der Komposite	28
3.1.1	Matrixwerkstoffe.....	28
3.1.2	Füllstoff Titandioxid (TiO ₂).....	32
3.1.3	Compoundherstellung mittels Doppelschneckenextrusion	33
3.1.4	Verfahrensparameter für die Herstellung der Komposite.....	34
3.2	Formkörperherstellung	35
3.2.1	Probenkörper für die Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität.....	36
3.2.2	Zugstäbe zur mechanischen Charakterisierung	38
3.2.3	Folien für die Transmissionsmessung.....	39
3.2.4	Elektrogesponnene Nanostrukturen.....	40
3.3	Probenvorbereitung und -aktivierung	41
3.4	Werkstoffcharakterisierung	44
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	44

3.4.2	Lichttransmissionsmessung	45
3.4.3	Rheologische Charakterisierung	45
3.4.4	Zugversuch zur mechanischen Charakterisierung.....	46
3.4.5	Dynamische Differenz Thermoanalyse.....	47
3.4.6	Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC).....	48
3.4.7	Wasserbehandlung von PA6-basierten Kompositen	49
3.5	Charakterisierung des photokatalytischen Effektes	49
3.5.1	Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der photoinduzierten Hydrophilie ..	50
3.5.2	Methylenblau-Test zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität	52
3.5.3	Mikrobiologische Auswertung der keimreduzierenden Oberflächenwirkung	53
4	Antimikrobielle Wirksamkeit TiO₂-basierter Kunststoffkomposite	55
4.1	Oberflächenwirkung TiO₂-basierter Kunststoffkomposite.....	55
4.1.1	Einfluss der Schneckendrehzahl auf den Oberflächeneffekt	56
4.1.2	TiO ₂ -Verteilung in Oberflächennähe.....	59
4.1.3	Variation der UV-Voraktivierungsdauer	60
4.1.4	Wirksamkeit von angeschliffenen TiO ₂ -Polymer-Kompositen	63
4.1.5	Antimikrobielle Oberflächenwirkung durch Variation des TiO ₂ -Anteils	65
4.2	Matrixabhängige Oberflächenwirkung der TiO₂-Polymer-Komposite	68
4.2.1	Einfluss der Kunststoffmatrix auf die Dispergierbarkeit von TiO ₂	68
4.2.2	Transmissionsverhalten der Polymermatrices zur Aktivierung des TiO ₂	71
4.2.3	Einfluss der Polymermatrix auf die photokatalytische Aktivität	73
4.2.4	Mechanische Eigenschaften der TiO ₂ -Polymer-Komposite	77
4.2.5	Kristallisationsverhalten der Komposite.....	79
4.2.6	Abbauverhalten der Kompositbauteile.....	80
4.3	Oberflächenwirkung durch die Hygroskopie der Polymermatrix.....	85
4.4	Einfluss der UV-Quelle auf die Oberflächenwirksamkeit	88
4.5	Antimikrobielle Oberflächenwirkung durch Oberflächenstrukturen	91
5	Diskussion	94
5.1	Oberflächentoxizität von TiO₂-Polymer-Kompositen	94
5.1.1	Einarbeitung von nanoskaligem TiO ₂ mittels Compoundieren	94
5.1.2	Voraussetzungen für den photokatalytischen Oberflächeneffekt	96
5.1.3	Photokatalytischer Effekt in Abhängigkeit des Matrixsystems	97
5.2	Steigerung der photokatalytischen Oberflächenwirkung	99
5.2.1	Hygroskopizität der PA6-Matrix.....	99
5.2.2	Oberflächenstrukturen	102

5.3 Geeignetes Matrixsystem für TiO₂-basierte Kompositwerkstoffe	102
5.3.1 Veränderung charakteristischer Werkstoffeigenschaften	102
5.3.2 Alterungsverhalten.....	103
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	105
Literaturverzeichnis.....	108
Abkürzungen und Begriffserläuterungen	121
Anhang	123
Anhang A Lichtspektren der Bewitterungsanlage.....	123
Anhang B Medium für die <i>E. coli</i> -Anzucht.....	124
Anhang C EDX-Analyse zum Nachweis des TiO ₂	125
Publikationsliste	127

1 Einleitung

Um gewisse Hygienestandards zu erfüllen und um das vorherrschende Infektionsrisiko durch Keime präventiv zu reduzieren besteht ein großes Interesse Kunststoffe antimikrobiell auszustatten. Alltagsgegenstände mit keimreduzierender Wirkung, wie z.B. Türgriffe, Geräteabdeckungen und Arbeitsflächen, könnten hierbei einen starken Beitrag leisten. [81] Durch eine allgemeine Reduktion der Keimanzahl in hygienesensitiven Bereichen, wie zum Beispiel in Krankenhäusern, würde folglich das Infektionsrisiko für Patienten, die mit keimbefallenen Kunststoffen in Kontakt kommen, und somit auch das Risiko nosokomialer Infektionen (Krankenhausinfektionen) sinken [36].

Für die antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen wurden bisher fast ausschließlich Silberionen eingesetzt, welche jedoch als metallische Werkstoffe mit einem hohen allergieauslösenden Potential [5] in Verbindung gebracht werden. Titandioxid (TiO_2), ein keramischer Halbleiter, überwindet diese Problematik und ist daher ein vielversprechender Kandidat für die antimikrobielle Additivierung. Da TiO_2 ein Katalysator ist, wird er während seines Einsatzes nicht verbraucht, sondern kann durch UV-Strahlung stets erneut aktiviert werden. [171] Durch die UV-Aktivierung von TiO_2 auf Materialoberflächen kommt es in atmosphärischer Umgebung durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Luftfeuchte zu einem photokatalytischen Effekt, der in der Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) resultiert. Durch letztere werden verschiedenste Mikroorganismen an mehreren Wirkorten unspezifisch angegriffen und inaktiviert. [140]

Durch die Herstellung antimikrobieller Kunststoffe soll auf präventive Art und Weise die Keimanzahl in sanitären Bereichen eingeschränkt werden und eine Keimreduktion und Desinfektion von medizinischen Bauteilen ermöglicht werden. Bei der Verwendung antimikrobieller Kunststoffe auf TiO_2 -Basis wird durch den photokatalytischen Oberflächeneffekt einerseits die Bakterienadhäsion durch eine photoinduzierte Hydrophilie unterbunden und zusätzlich werden die Keime durch Radikale inaktiviert. [74]

Gegenüber Beschichtungen aus TiO_2 , die nach der Herstellung der Bauteile in einem zusätzlichen Bearbeitungsschritt appliziert werden um den Kunststoffen eine antimikrobielle Wirkung zu verleihen, können Kompositbauteile in einem Schritt hergestellt werden. Durch das Einbringen des Wirkstoffs in die Polymermatrix reichen konventionelle Formgebungsverfahren für Thermoplaste zur Herstellung der entsprechenden Bauteile ohne eine weitere Nachbearbeitung aus.

Aufgrund ihrer Sprödigkeit sind keramische Beschichtungen [189], wie z.B. aus TiO_2 , gegenüber mechanischen Einflüssen und Rissen anfällig, und verlieren durch Einbußen der Schicht auch ihre charakteristische Eigenschaft. Verglichen mit Beschichtungen bieten TiO_2 -basierte Kunststoffkomposite eine Langzeitwirkung, da sie trotz oberflächiger Schäden den Wirkstoff langfristig aus dem Bauteilinneren zur Verfügung stellen können.

Zielsetzung zur Herstellung antimikrobieller TiO_2 -basierter Kunststoffkomposite und zur Identifizierung des Matrixsystems mit der höchsten antimikrobiellen Wirksamkeit

Die größte Herausforderung für den Einsatz antimikrobieller Kompositwerkstoffe ist eine entsprechende Wirkstofffreisetzung aus der Matrix heraus, um die notwendige Wirksamkeit an der Oberfläche zu erzielen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird nanoskaliges TiO_2 -Pulver in verschiedene thermoplastische Polymermatrices (Polypropylen (PP), Polyamid 12 (PA12), Polyamid 6 (PA6) und Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA)) eingearbeitet. Es werden die optimalen Parameter für eine effiziente Keimtötungsrate an den Kompositoberflächen identifiziert und die keimreduzierende Aktivität gegenüber des Keims *Escherichia coli* (*E.coli*) geprüft. So wird untersucht, ob die Verarbeitungsparameter während des Compoundierens, die Menge des Füllstoffs und auch die Matrixwahl eine maßgebliche Rollen beim Grad der Keimtötung spielen, und ob eine Voraktivierungsdauer notwendig ist, um den Oberflächeneffekt hervorzurufen. Darüber hinaus dienen verschiedene Oberflächenstrukturen der weiteren Modifizierung der Oberflächenwirksamkeit.

Da der photokatalytische Effekt des TiO_2 zusammen mit Kunststoff ein Kreidungsverhalten hervorruft [229], wird des Weiteren analysiert, welche Kunststoffmatrix die beste Beständigkeit gegenüber Alterung aufweist und mit welcher UV-Lichtquelle die höchste Effektivität bei gleichzeitig geringem Alterungsverhalten erreicht werden kann.

Das folgende Schema liefert einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe und die bezüglich der keimreduzierenden Oberflächenwirkung untersuchten Parameter.

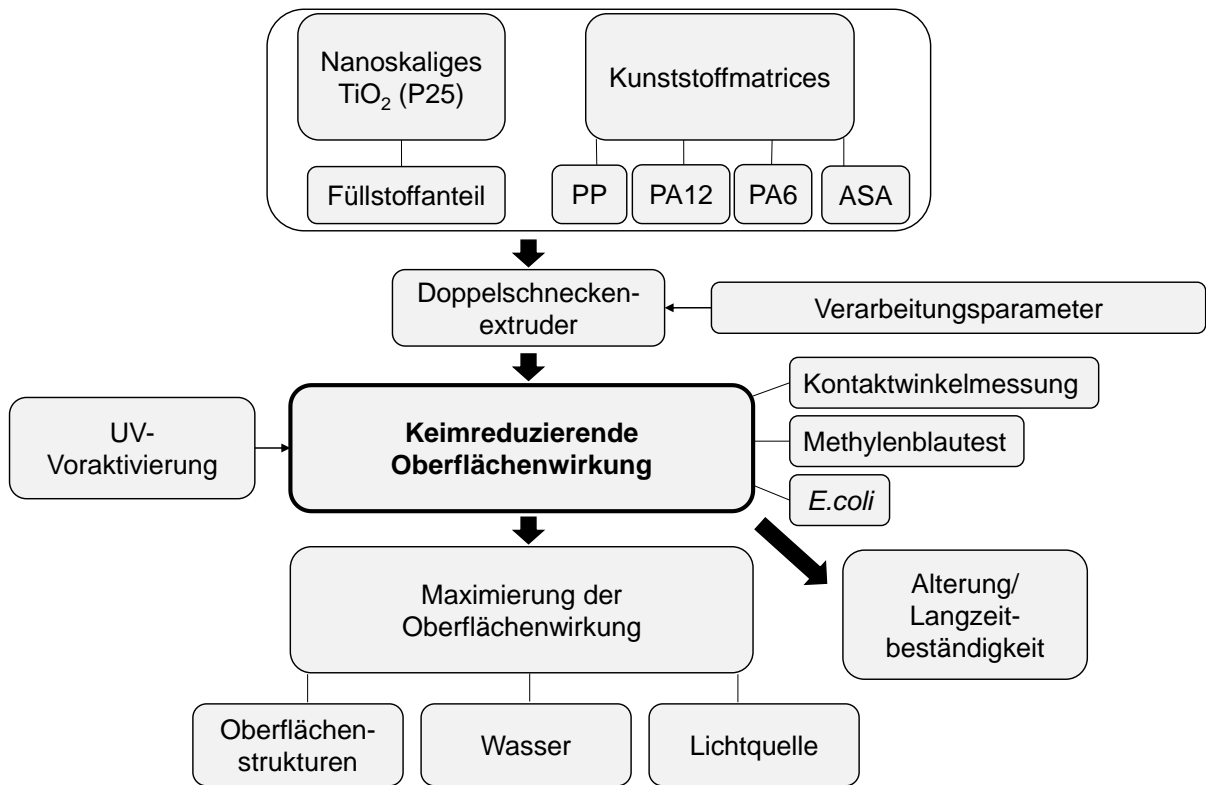


Abb. 1: Thematischer Überblick der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Fragestellungen. Neben der Wahl einer geeigneten Kunststoffmatrix und einem TiO_2 -Anteil, der für die Ausbildung eines antimikrobiellen Oberflächeneffektes notwendig ist, werden weitere Parameter wie die Verarbeitungsparameter, UV-Aktivierung variiert. Zur Auswertung werden drei Tests (Kontaktwinkelmessungen, Methylenblautests und Keimversuche mit *E.coli*-Bakterien) durchgeführt. Neben der antimikrobiellen Oberflächenwirksamkeit der Kunststoff- TiO_2 -Komposite liegt der Fokus weiterhin auf deren Langzeitbeständigkeit. Außerdem wird untersucht, ob die antimikrobielle Wirksamkeit durch Oberflächenstrukturen, durch das Wasseraufnahmepotential der Kunststoffmatrix und durch die Lichtquelle während der Voraktivierung gesteigert werden kann.

2 Stand der Technik

2.1 Keimfreie Kunststoffe

Antimikrobielle Kunststoffe könnten im sanitären Bereich zur präventiven Keimreduktion eingesetzt werden. Durch die Reduktion der Keimanzahl auf Kunststoffen würde folglich das Infektionsrisiko, z.B. von Patienten die mit keimbefallenen Kunststoffen in Kontakt kommen, sinken und das Risiko nosokomialer Infektionen (Krankenhausinfektionen) minimiert werden. [36] Gleichzeitig ließe sich die Kunststoffschädigung durch Keime eindämmen.

2.1.1 Forderung nach antimikrobiellen Kunststoffen

Laut KISS (Krankenhaus-Infektions-Surveillance-System) und DGKH (Deutsche Gesellschaft für Krankenhaushygiene e.V.) liegt die Anzahl von nosokomialen Infektionsfällen (Krankenhausinfektionen) deutschlandweit zwischen 400.000 und 600.000 jährlich, woraus eine Zahl von 10.000-15.000 Todesfällen resultiert. [23] Die Hauptursache für diese Infektionen liegt bei pathogenen Keimen, die in Krankenhäusern und sanitären Einrichtungen bei Kontakt mit Patienten zu einer Gefahr werden können. Nosokomiale Infektionen bedürfen einer weiteren Behandlung und können im schlimmsten Fall tödliche Folgen haben. [24] Die Keimübertragung erfolgt dabei oftmals von Mensch zu Mensch oder über verunreinigte Gegenstände.

Es ist bekannt, dass eine Vielzahl von Werkstoffoberflächen mit Keimen besiedelt ist. Ein hohes Risiko bergen vor allem Biofilme, unter denen man Lebensgemeinschaften verschiedenartiger Keime versteht. In Biofilmen eingebettete Keime zeigen aufgrund der sie umgebenden Biopolymere eine Beständigkeit gegenüber Antibiotika. Sie werden zur Gefahr, wenn einzelne Keime aus dem Biofilm austreten, in den menschlichen Körper gelangen und Infektionen hervorrufen. [46,64]

Epidemiologisch relevante Erreger sind zum Beispiel methicillinresistente *Staphylococcus aureus* (MRSA). Sie kommen oftmals auf der Haut von gesunden Menschen vor und siedeln sich unter anderem im Nasen-Rachen-Raum an. [156] Diese Bakterien weisen nicht nur gegenüber dem Antibiotikum Methicillin Resistenzen auf. Aufgrund ihrer Resistenzen kann die Erkrankung mit MRSA einen schweren Verlauf nehmen, da MRSA oft dort auftritt, wo häufig Antibiotika eingesetzt werden – vor allem in Krankenhäusern. [216]

Wege der Keimübertragung sind insbesondere hochfrequentierte Kontakt- und Berührungsflächen infektionskritischer Bereiche. Zudem bieten nasse Bereiche einen attraktiven Lebensraum für Keime, weshalb man sie neben Krankenhäusern und öffentlichen Einrichtungen mit hoher Hygieneanforderung und häufiger Reinigung auch im Bereich der Trinkwasserversorgung, der Filtersysteme (Produktion und Anwendung) und sanitären Einrichtungen vorfindet. [99,202]

Auch auf Kunststoffprodukten im medizinischen Bereich, wie Implantaten, Kanülen, Kathetern, Stents, Herzschrittmachern oder Zahnimplantaten, treten häufig Biofilme auf. Auf diesen medizinischen Materialien hervorgerufene Infektionen stellen eine ernsthafte Bedrohung für Patienten dar. [35] Auch das antimikrobielle Ausstatten von Alltagsgegenständen in hygienesensitiven Bereichen kann zusätzlich eine präventive Minimierung der Keimanzahl bewirken. [81]

Zusätzlich zu ihrem Infektionsrisiko gefährden Keime den Kunststoff durch direkten Materialabbau, wenn Kunststoffadditive ihnen als Nahrung dienen. PVC, das an sich stabil gegenüber mikrobiellem Angriff ist, bietet zum Beispiel aufgrund seiner Zusätze wie Plastifiziermittel, Füllstoffe, Pigmente etc. eine optimale Nahrungsquelle für Bakterien. [148] Auch rein durch ihre oberflächige Ansiedelung schädigen Mikroorganismen den Werkstoff indirekt via mikrobieller Stoffwechselmetabolite.

2.1.2 Antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen

Kunststoffe können auf unterschiedliche Arten antimikrobiell ausgerüstet werden. Zur Ausbildung einer antimikrobiellen Kunststoffoberfläche ist zusätzlich zur Polymermatrix ein antimikrobielles Agens notwendig. Die Kunststoffe können entsprechend der folgenden vier Prinzipien chemisch oder physikalisch modifiziert werden: [193]

- Oberflächenmodifizierung des Polymers ohne antimikrobielle Zusätze: Das Applizieren von energiereicher Strahlung wie zum Beispiel Plasma, UV- oder Gammastrahlung verändert die Topographie und Polarität der Oberfläche, was sich auf die Bakterienadhäsion auswirkt und die Biofilmbildung unterbindet. Durch diese Methode wird jedoch nur eine geringe antimikrobielle Wirkung erzielt.
- Direktes Aufbringen des antimikrobiellen Wirkstoffes aus einer Lösung auf die Kunststoffoberfläche: Die Methode verspricht, bedingt durch die hohe Abbau- und Verbrauchsrate des Agens, lediglich eine geringe Effizienz bei der Keimbekämpfung.

- Oberflächenmodifizierung durch das chemische Abscheiden antimikrobieller Agenzien: Durch kostenintensive Methoden der Schichtaufbringung entsprechend der Methoden aus der Dünnschichttechnologie kann eine Langzeitwirkung erreicht werden. Es besteht jedoch das Risiko der Wirksamkeitsbeeinträchtigung durch mechanische Einwirkungen.
- Bulkmodifizierung des Polymers mit dem antimikrobiellen Wirkstoff: Durch das Einmischen des Wirkstoffs in den Kunststoff (Compound) wird eine gezielte Modifizierung der Materialien durchgeführt, so dass eine nachträgliche Behandlung der Oberfläche entfällt. Die Anwendbarkeit ist mit konventionellen Technologien wie Extrusion und Spritzgießen realisierbar und außerdem kostengünstig.

Verglichen mit Beschichtungen können spritzgegossene Bauteile „in einem Guss“ aus dem Compound gefertigt werden und der additivierte Kunststoff kann direkt für die Bauteilherstellung verwendet werden. Durch die Einarbeitung des Wirkstoffs in den Kunststoff erübrigt sich der weitere Bearbeitungsschritt für das Aufbringen einer Beschichtung. Außerdem entfällt hierbei das Risiko, dass die Beschichtung durch Kratzer und mechanische Einwirkungen beschädigt wird und ihre Wirksamkeit über die Zeit verliert.

2.1.3 Antimikrobielle Additive

Es existiert eine Vielzahl von Additiven, die in den Kunststoff eingearbeitet werden können um Bakterien zu destabilisieren und abzutöten. [158] Der jeweilige keimtötende Mechanismus der verschiedenen Wirkstoffe funktioniert sehr ähnlich. Generell wird durch die Schädigung der Zellwandstruktur oder lebenswichtiger Zellorganellen der Zelltod herbeigeführt. [121]

Die im Folgenden dargestellte Klassifizierung der keiminaktivierenden Zusätze kann organischen Ursprungs, metallischer oder keramischer Basis sein. Tab. 1 stellt eine Übersicht relevanter antimikrobiell eingesetzter Additive und einige ihrer aktuellen Vertreter dar.

Während arsen- und schwefelbasierte Biostabilisatoren bereits bis 1930 zu keimreduzierenden Zwecken eingesetzt wurden, wird die Verwendung aufgrund ihrer schädlichen Wirkung für den Menschen mittlerweile im Lebensmittelbereich stark eingeschränkt. Ähnlich wie quartäre Ammoniumverbindungen reichern sie sich in Zellmembranen lebender Organismen an und schädigen dort die Integrität. Nach demselben Schema wirken auch Zinksatzverbindungen wie Zinkpyrithion und chlorierte Phenoletherverbindung wie Triclosan. [240]

Tab. 1: Gegenüberstellung bekannter Vertreter antimikrobieller Wirkstoffe gegliedert nach Klassifizierung und Besonderheit. Neben Chemikalien mit biozider Wirkung werden auch anorganische und organische Füllstoffe für die antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen eingesetzt. [158,185,212,240]

Typ	Art	Besonderheit	Vertreter
Biozide/ Chemikalien	Arsen-basiert	Nicht für Lebensmittel geeignet	OBPA
	Zinksatzverbindungen	Gesundheits- schädlich	Zinkpyrithion
	polychlorierten Phenoxyphenole (PCPP)	Anreicherung im menschlichen Körper, Kontaktallergen	Triclosan
	Quartäre Ammoniumverbindungen	Anreicherung in lebenden Organismen	Biosafe Sanitized
Anorganisch	(Metall)Oxide	Photokatalysatoren	TiO ₂ , ZnO,
		Gläser	MgO, CaO, SiO ₂ ,
Organisch	Metallisch	Allergierisiko	Silber Kupfer
	Biopolymere	Abbaubar	Chitosan

Während arsen- und schwefelbasierte Biozide bereits bis 1930 zu keimreduzierenden Zwecken eingesetzt wurden, wird die Verwendung aufgrund ihrer schädlichen Wirkung für den Menschen mittlerweile im Lebensmittelbereich stark eingeschränkt. Ähnlich wie quartäre Ammoniumverbindungen reichern sie sich in Zellmembranen lebender Organismen an und schädigen dort die Integrität. Nach demselben Schema wirken auch Zinksatzverbindungen wie Zinkpyrithion und chlorierte Phenoetherverbindungen wie Triclosan. [240] Durch die Anreicherung über die Nahrungskette und die Akkumulation im menschlichen Organismus geht von Bioziden eine Gefährdung für den Menschen aus.[190]

Um das Infektionsrisiko durch kontaminierte Kunststoffe präventiv einzuschränken, werden bislang in vielen Fällen metallische Silberionen für die antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen verwendet. Silberionen bieten durch ihre vielfältigen Wirkmechanismen gegenüber dem Einsatz von Antibiotika einen großen Vorteil bei der Keimbekämpfung, da sie selbst gegenüber multiresistenten *Staphylococcus Aureus*-Stämmen wirken [129]. Silber (Ag) greift an mehreren Wirkorten der Keimzelle an und interagiert neben Thiolgruppen und der Atmungskette auch mit Zelltransportsystemen. [5] Es wird in Form von Silberhybrid, kolloidalem Silber, Silbersalzen und Silberzeolithen eingesetzt. Außerdem bilden silberhaltende Nanohybride eine weitere Art von vielseitigen antimikrobiellen Werkstoffen, zum Beispiel Ag-beschichtete CNT Nanoparticles (Ag/CNTs).[214]

Kupferkomplexe sind als Spurenelemente essentielle Elemente vieler biologischer Prozesse in lebenden Organismen. [209] Beim Menschen besteht ein Aufnahmebedarf von 1 bis 1,5 mg am Tag, der aus toxikologischer Sicht 5 mg nicht überschreiten sollte [220]. Kupfer zeigt jedoch eine Wirkung gegenüber vielen biologischen Systemen und verhält sich unter anderem antibakteriell [78] und entzündungshemmend [7]. Die keimtötende Wirkung von Kupfer entsteht durch das Ersetzen essentieller Ionen im Keimorganismus, wodurch funktionelle Gruppen blockiert werden und es zur Inaktivierung von Enzymen und zur Zersetzung der Membran kommt. [82]

Jedoch besitzen Silber und Kupfer, wie viele andere metallische Werkstoffe [5], ein hohes allergieauslösendes Potential. Metallische Werkstoffe neigen bei Kontakt mit (Körper-) Flüssigkeiten zu elektrochemischer Korrosion und setzen hierdurch Ionen frei. Weiterhin können auch durch Abrieb Partikel gebildet werden, die dann in den Körper eindringen. Metallpartikel verschiedener Größen können Immunreaktionen hervorrufen und das Entstehen von Allergien verursachen. [90,95,211].

Vereinzelt werden Biopolymere im Kampf gegen Keime eingesetzt. Chitosan, ein Polyaminosaccharid wird in Lebensmittelanwendungen aufgrund seiner Biokompatibilität und

Biodegradabilität verwendet. Chitosan ist nicht toxisch, weist jedoch gleichzeitig antimikrobielle Charakteristika auf. [223] Die Ursache des antimikrobiellen Charakters von Chitosan liegt in seinen positiv geladenen Aminogruppen, welche mit der negativ geladenen Zellmembran der Keime interagieren. Als Folge der Interaktion entstehen Schäden in der Zellmembran die zum Entweichen von wichtigen Zellbestandteilen (Proteinen, Enzymen, etc.) aus dem Keiminneren führen. [197]

Eine weitere Klasse keimreduzierender Werkstoffe sind oxidische (Nano-)Partikel. So weisen beispielsweise Zinkoxid (ZnO) [165] und TiO_2 aufgrund ihrer Halbleitereigenschaft, und auch Gläser wie Magnesiumoxid (MgO) [204] und Calciumoxid (CaO) eine antimikrobielle Wirkung auf. [56,187]

2.2 Titandioxid (TiO_2)

Aufgrund seiner biokompatiblen Eigenschaft und seiner Unbedenklichkeit in der Anwendung [229] im Vergleich zu metallischen Silberionen gilt Titandioxid (TiO_2), ein keramisches Pulver, als vielversprechender Kandidat für die antimikrobielle Additivierung, weshalb es Hauptgegenstand der nachfolgenden Untersuchungen ist. Nach der UV-Aktivierung dieses halbleitenden Photokatalysators können mittels der entstehenden Radikale Mikroorganismen inaktiviert werden. Die photokatalytische Reaktion ist beliebig oft wiederholbar, da der Katalysator während der Reaktion nicht verbraucht wird. [171]

2.2.1 TiO_2 - Anwendung, Modifikationen, Halbleitereigenschaft

Industriell wird TiO_2 (Titandioxid) in großem Maße als Füllstoff oder als Beschichtungswerkstoff eingesetzt. Neben seiner bedeutenden Funktion als Weißpigment zur Kunststoffeffärbung findet man es auch in Anwendungen wie Sonnenschutzmittel und in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie vor. [88,177,231]

TiO_2 , das durch seine photokatalytische Eigenschaft neben der Zerstörung organischer Verbindungen auch ein Selbstreinigungspotential an seiner Oberfläche aufweist, eignet sich in doppelter Weise für die Keimreduktion an Kunststoffoberflächen. Aufgrund seiner vielfältigen Anwendungsgebiete wird es mitunter als „anti-fogging“ oder Anti-Korrosions-Beschichtung, als selbstreinigende Oberfläche sowie in der Wasser- und Luftreinigung eingesetzt. [73,76,229] Daneben wird TiO_2 für Elektronentransportanwendungen in der Mikrosystemtechnik, wie z.B. der photokatalytischen Lithographie und der Photochromie, und für mikrochemische Systeme eingesetzt. [76]

TiO₂ ist ein thermisch stabiles Metalloxid und bis zu seiner Schmelztemperatur von 1855 °C beständig. [176,229] In der Natur tritt TiO₂ in drei möglichen Kristallmodifikationen auf, Anatas, Rutil und Brookit, die sich in der Atomanordnung unterscheiden, wobei Brookit in der Industrie keine Anwendung findet. Abb. 2 zeigt die Kristallgitter von Rutil- und Anatas, bei denen die Sauerstoffatome verzerrt oktaedrisch um die Titanatome angeordnet sind.

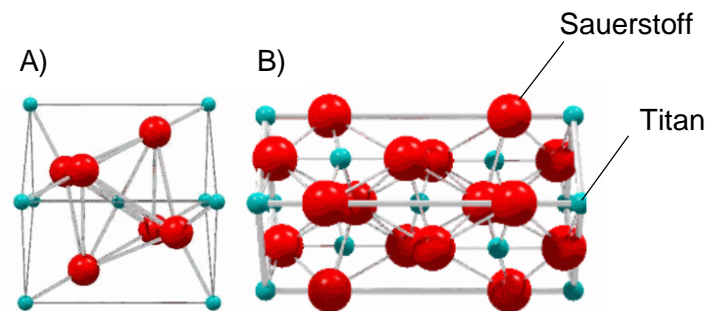


Abb. 2: Technisch relevante Kristallmodifikationen des Titandioxid: Rutil (A) und Anatas (B). Die Modifikationen unterscheiden sich in der Anordnung der Atome in ihrer Elementarzelle (rote Kugeln = Sauerstoff, blaue Kugeln = Titan). Die Anordnung der Atome übt Einfluss auf die optischen Eigenschaften des TiO₂ aus. (modifiziert nach [179])

Durch die Anordnung der Oktaeder ergibt sich für Rutil die hexagonal dichteste Kugelpackung und für Anatas die kubisch dichteste Kugelpackung. Die Kristallmodifikationen resultieren in unterschiedlichen charakteristischen physikalischen Eigenschaften des TiO₂. Aufgrund der Verwendung als Photokatalysator spielen insbesondere die Unterschiede in den optischen Eigenschaften wie Brechungsindex, Bandlücke und Absorptionskante (vgl. Tab. 2) eine entscheidende Rolle. [229]

Tab. 2: Optische Eigenschaften der TiO₂-Modifikationen Anatas und Rutil [229]

	Anatas	Rutil
Brechungsindex	2,55	2,7
Bandlücke [eV]	3,289	3,127
Absorptionskante [nm]	377	397

Anatas weist eine größere Bandlücke als Rutil auf und benötigt deshalb höherenergetische Photonen für das Anheben der Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband. Die Absorptionskante, der sprunghafte Übergang von einer schwachen zu einer stärkeren Absorption, liegt für Anatas bei einer Wellenlänge von $\lambda = 377$ nm gegenüber $\lambda = 397$ nm bei Rutil. Rutil hingegen hat einen höheren Brechungsindex als Anatas und wird daher hauptsächlich als Farbpigment eingesetzt, da es durch den hohen Brechungsindex ein gutes Farbe- und Deckvermögen bietet. Entsprechend seiner starken photokatalytischen Eigenschaften wird Anatas als Photokatalysator eingesetzt, wohingegen Rutil eher als UV-Absorber verwendet wird, da er eine geringere photokatalytische Aktivität aufweist. [218] Titandioxid in der Anatasmodifikation gilt, verglichen mit Rutil, als effektiverer Photokatalysator. [98,238] Trotz des größeren Bandabstandes weist die Anatas-Modifikation im Vergleich zu Rutil eine stärkere photokatalytische Wirkung auf [131]. Das kommerziell erhältliche P25 ist eine Abmischung aus Anatas und Rutil im Verhältnis von 80/20 bzw. 70/30 und weist eine noch höhere photokatalytische Wirksamkeit auf. [20]

2.2.2 Katalysatorfunktion des TiO₂ durch UV-Aktivierung

Die antimikrobielle Wirkung von TiO₂ geht aus der Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) durch die Absorption elektromagnetischer Strahlung im UV-Bereich hervor. [73,131] Im Folgenden soll diese Photokatalysatorfähigkeit von TiO₂ anhand des Bändermodells für Halbleiter erläutert werden.

Ein Halbleiter am Temperatur-Nullpunkt ist durch ein gefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband charakterisiert, wobei bei Raumtemperatur die Energiedifferenz zwischen Leitungsband- und Valenzbandkante von einigen Elektronen überwunden wird. Lichtabsorption führt zu einer zusätzlichen Ladungsanregung, die durch die Bildung von Elektron-Loch-Paaren beschrieben werden kann. Voraussetzung ist eine Photonenenergie, welche die Bandlücke übersteigt. Im Fall von Anatas wird eine Wellenlänge von 385 nm und für Rutil 415 nm zur Anregung der Elektronen benötigt. [229] Die Elektronen-Loch-Paare stellen den reaktiven Zustand des TiO₂ dar, der den Ladungstransfer an adsorbierte Moleküle, die an der Oberfläche des TiO₂ vorliegen, zur Folge hat (vgl. Abb. 3). [229]

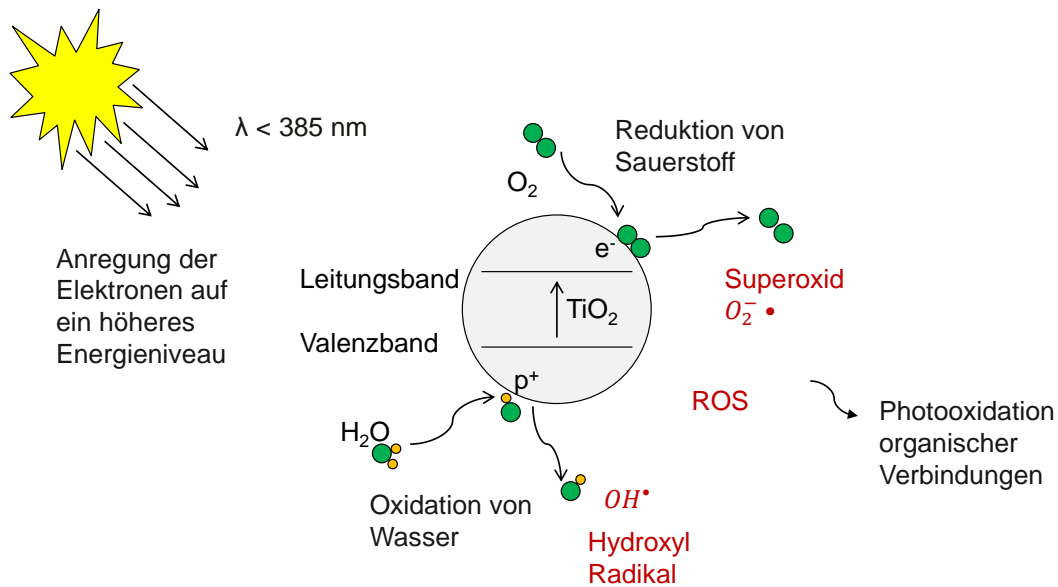
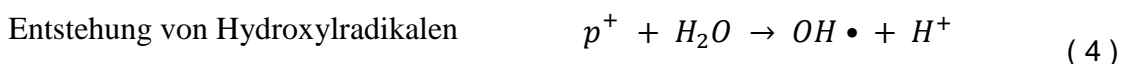
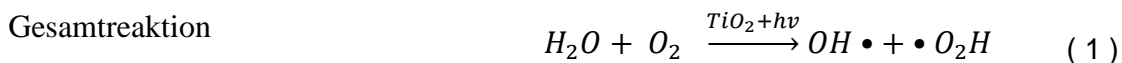


Abb. 3: Schematische Darstellung des photokatalytischen Effektes von TiO₂ anhand des Bändermodells, mit e^- als Elektronen des Leitungsbands und mit p^+ als Löcher des Valenzbands. Durch die Aktivierung mit energiereicher Strahlung werden reaktive Radikale erzeugt. (modifiziert nach [229])

Die Elektronen im Leitungsband reagieren mit Elektronenakzeptoren und -donatoren, die an der Oberfläche des TiO₂ adsorbiert sind. [74] Als Folge der Redoxreaktionen des angeregten TiO₂ (Gleichungen 1-5) entstehen reaktive Sauerstoffspezies (ROS) in Anwesenheit der Reaktionspartner Wasser und Luftsauerstoff: [26,92,229]



Dabei bezeichnet e^- die Elektronen des Leitungsbandes, p^+ die Löcher des Valenzbandes, H_2O Wasser, O_2 Sauerstoff und H^+ Protonen. Hyperoxidanionen ($O_2^{\cdot-}$), Hydroxylradikalen (OH^{\cdot}), sowie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) sind die Edukte für neue Radikale. h^*v beschreibt die Photonenenergie für die Aktivierung.

Sauerstoff und Wasser sind wichtige Partner für die radikalbildende Reaktion. Die ROS, unter anderem $O_2^{\cdot-}$ und OH^{\cdot} , entstehen durch die Reduktion von adsorbierten O_2 an der TiO_2 -Oberfläche oder durch die Oxidation von H_2O . [74,92] Ein im Valenzband verbliebenes Loch kann durch eine Opfersubstanz wie Methanol oder Wasser „verbraucht“ werden. Diese Rekombination sorgt dafür, dass die absorbierte Energie in Form von Licht oder Wärme abgegeben wird und steht in Konkurrenz zur Reaktion der Radikale mit Keimbestandteilen. [131]

Das energiereiche Licht zur Aktivierung von TiO_2 kann dem UV-Spektrum des Sonnenlichts entstammen, jedoch können nur etwa 5 % des Sonnenlichtspektrums für die Anregung genutzt werden. [232] Für industrielle Anwendungen werden deshalb künstliche UV-Quellen zur Anregung eingesetzt.

Die stärkere photokatalytische Aktivität der Anatas-Modifikation kann auf die geringere Rekombination der Elektron-Loch-Paare [192] und auf die höhere Lebensdauer der Ladungsträger (im Besonderen der Peroxide) [9] zurückgeführt werden. Eine weitere Theorie begründet die niedrigere photokatalytische Aktivität von Rutil verglichen mit Anatas auf eine Verringerung der spezifischen Oberfläche und auf eine geringere Adsorption von Wasser bzw. von Hydroxylgruppen. [44] Für die gesteigerte photokatalytische Aktivität der Abmischung P25 aus Anatas und Rutil lassen sich verschiedene Gründe finden. Modelle führen die Ursache für den starken Effekt einerseits auf den dadurch ausgeweiteten Absorptionsbereich zurück [20]. Ferner wird angenommen, dass zwischen Anatas und Rutil ein gerichteter Elektronentransfer in Rutil-Oberflächendefektzustände bzw. in das Rutil-Leitungsband entsteht. Als unmittelbare Folge verringert sich für die verbleibenden Defektelektronen im Valenzband von Anatas die Rekombinationswahrscheinlichkeit. Andererseits besagen weitere Theorien, dass die Rekombination im Rutil durch einen Ladungstransfer zur Anatas-Domäne verringert wird [38].

Als Resultat des photokatalytischen Effektes können mehrere Phänomene an TiO_2 -Oberflächen beobachtet werden. Neben Veränderungen des Benetzungsverhaltens und des Farbabbaus organischer Farbstoffe (z.B. Metylenblau) kann auch eine antibakterielle Wirkung nachgewiesen werden. [34]

2.2.3 Keimtötende Wirkung der Radikale des TiO_2

Aufgrund seiner keimtötenden Wirkung kann TiO_2 als Desinfektionsmittel für Oberflächen oder für die Reinigung von Umgebungsmedien wie Luft und Wasser eingesetzt werden. [66] Ausgehend von den photogenerierten Radikalen als Folge des photokatalytischen Effekts, gibt es mehrere Theorien über deren unspezifische Angriffsorte und den Angriffs- und Abtötungsmechanismus an den Keimen.

Der Angriff auf die Mikroorganismen kann über das Hemmen der Zellatmung [145] oder eine Schädigung der Außenmembran [140] durch die ROS verursacht werden. Einige Theorien und Untersuchungen bezüglich der Reihenfolge des Keimangriffs (vgl. Abb. 4) weisen darauf hin, dass zuerst die äußere Membran und die Peptidoglykanschicht der Keimzellen angegriffen werden, und anschließend die reaktiven Sauerstoffspezies tiefer eindringen und dort die Cytoplasmamembran angreifen und zerstören. [103,207] Eine weitere Theorie sieht die Ursache der keimtötenden Wirkung lediglich in den Hydroxylradikalen. [114]

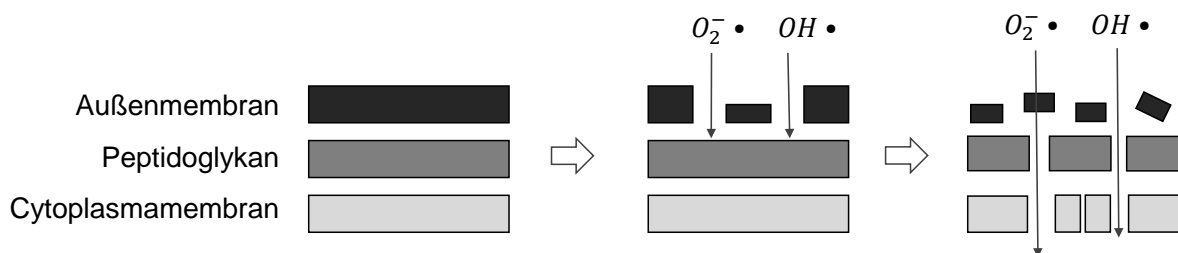


Abb. 4: Die drei Schritte des Keimangriffs durch TiO_2 . Der Bereich der Vorgänge an der Zellhülle ist vergrößert dargestellt. Mit Hydroxydanionen und Hydroxylradikalen wird zunächst die äußere Membran zerstört. Anschließend können Radikale auch ins Keiminnere eindringen. (modifiziert nach [207])

Sind die Zellwand und -membran erst einmal geschädigt, können kleine TiO_2 -Partikel ins Keiminnere eindringen und willkürlich organische Verbindungen angreifen. [103] Werden Zellbestandteile wie z.B. Lipidradikale, Coenzyme A oder die DNA angegriffen, führt dies früher oder später zur Zellyse [33,143]. Dieser Mehrfrontenangriff des TiO_2 , bei dem die Mikroorganismen teilweise gleichzeitig über mehrere Wirkorte angegriffen werden, trägt zur präventiven Keimbekämpfung bei und bietet außerdem einen Vorteil gegenüber dem Einsatz von Antibiotika. Diese werden erst nach Ausbruch der Krankheit zur Keimbekämpfung verabreicht und wirken häufig lediglich an einem speziellen Ort der Bakterienzelle (vgl. Abb. 5).

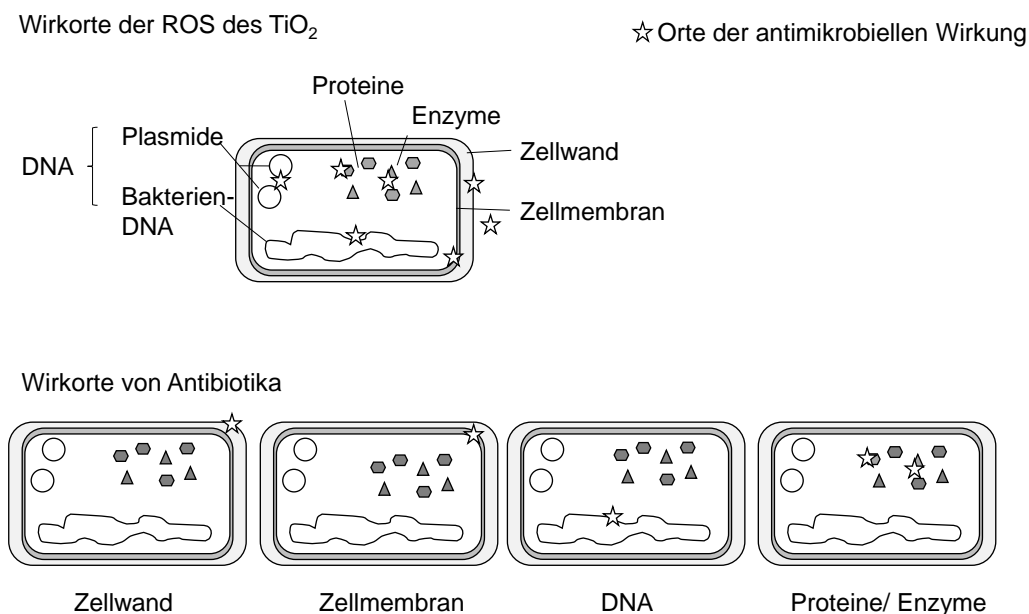


Abb. 5: Mehrfrontenangriff der Radikale des Titandioxids verglichen mit dem Angriff von Antibiotika auf spezifische Elemente in der Bakterienzelle. Durch den unspezifischen Angriff der Radikale an mehreren Orten kann TiO_2 auch resistente Keime abtöten. (modifiziert nach[68])

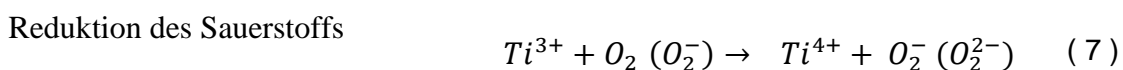
Antibiotika sind gezielt gegen bakterielle Infektionen gerichtet und beeinträchtigen erregerspezifisch den Stoffwechsel. Im Idealfall wird der Erreger zwar abgetötet, oftmals aber nur in seiner Proliferation gehemmt. Bakteriostatische Substanzen stören lediglich die Proteinsynthese oder veranlassen die Bildung defekter Membranproteine und können hierdurch den Erhaltungsstoffwechsel beeinträchtigen, während bakterizide Pharmaka häufig die Zellwand oder Zellmembran beeinflussen. Eine antibakterielle Wirkung kann im Allgemeinen über eine Hemmung der Zellwandsynthese, Schädigung der Zellmembran, Interferenz mit der bakteriellen DNS oder Hemmung der bakteriellen Proteinsynthese erfolgen, jedoch selten an mehreren Orten gleichzeitig. [87,136] Dies wird besonders bei multiresistenten Erregern zu einem Problem.

Die Wirksamkeit der ROS des TiO_2 geht über das Abtöten von Bakterien hinaus. So konnte die Inaktivierung mittels des photokatalytischen Effektes auch gegen Viren [29], Pilzen [3], Algen [139] und auch gegen Krebszellen [22] nachgewiesen werden. [143]

2.2.4 Superhydrophilie des TiO₂ zur Selbstreinigung der Oberfläche

Neben der keiminaktivierenden Wirkung durch die Radikalbildung zeigt TiO₂ auch eine abstoßende Wirkung gegenüber Mikroorganismen. Neben dem photokatalytischen Effekt bildet sich auf TiO₂-Oberflächen eine photoinduzierte Superhydrophilie aus. Beide Effekte treten gleichzeitig auf und führen zu einem doppelten Wirkmechanismus für die Keimreduktion. [74] Mit der Änderung der Kontaktwinkel des TiO₂ von 70° im unaktivierten Zustand auf circa 10° nach der UV-Aktivierung wird das Anhaften der Keime verhindert, indem sie durch die Zugabe von Wasser leicht abspülbar werden. [17,229]

Im Gegensatz zur photokatalytischen Generierung keimtötender Radikale, bei der die Elektronen mit Elektronenakzeptoren reagieren, neigen die Elektronen bei der Bildung hydrophiler Oberflächen zur Reduktion der Ti⁴⁺-Kationen, welche unter Beisein von Sauerstoff an der Oberfläche reduziert werden können. Reagieren die Elektronenlöcher (p⁺) mit dem Gittersauerstoff des TiO₂, wird die Bindung zwischen Titan (Ti) und Sauerstoff (O₂) durch die gebundenen Löcher geschwächt. Hierdurch werden Sauerstoffatome freigesetzt und es entstehen Leerstellen im Kristallgitter (Gleichungen 6 - 9). [27,74]



Die Sauerstoffleerstellen können durch Wassermoleküle besetzt werden, woraufhin als charakteristisches Merkmal adsorbierte OH-Gruppen entstehen (vgl. Abb. 6). Aufgrund der Anordnung der OH-Gruppen an der TiO₂-Oberfläche resultiert ein Anstieg der Van-der-Waals Kräfte, sowie der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und den Hydroxylgruppen, wodurch die Oberfläche ihre hydrophilen Eigenschaften erlangt. Die hydrophilen Domänen gestalten sich entlang des brückenbildenden Sauerstoffs. Da die Wasseradsorption nicht

gleichmäßig stattfindet zeigt sich die Oberfläche amphiphil mit hydrophilen und hydrophoben Bereichen. [27,74]

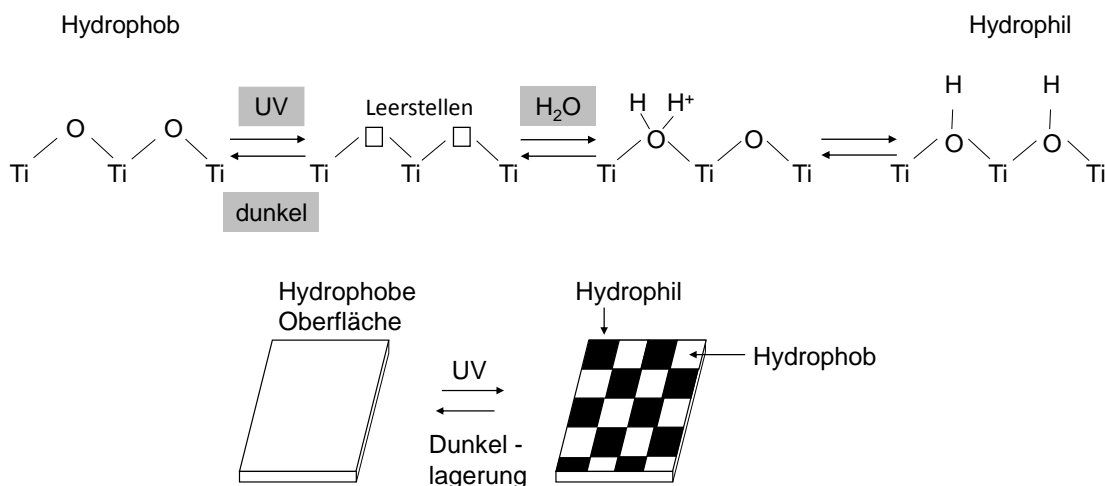


Abb. 6: Photoinduzierte Hydrophilie am TiO_2 durch UV-Strahlung, basierend auf den entstandenen OH-Gruppen durch die Aktivierung mit energiereicher Strahlung. [27] Nach der UV-Aktivierung tritt eine schachbrettartige amphiphile Oberfläche aufgrund einer nanoskaligen ($< 10 \text{ nm}$) Trennung der hydrophilen und hydrophoben Bereiche auf, die aufgrund der ungleichmäßigen Wasseradsorption entsteht und nach Dunkellagerung wieder zum ursprünglich hydrophoben Zustand zurückfällt. [225,226] (modifiziert nach [226])

In Anwesenheit von Wassermolekülen bildet sich an der Oberfläche von TiO_2 eine superhydrophile Oberfläche. Die gute Benetzbarkeit durch Wasser aufgrund der Hydrophilie begünstigt das Abfließen von Wasser und vorhandenen Schmutzpartikeln (vgl. Abb. 7). [17]

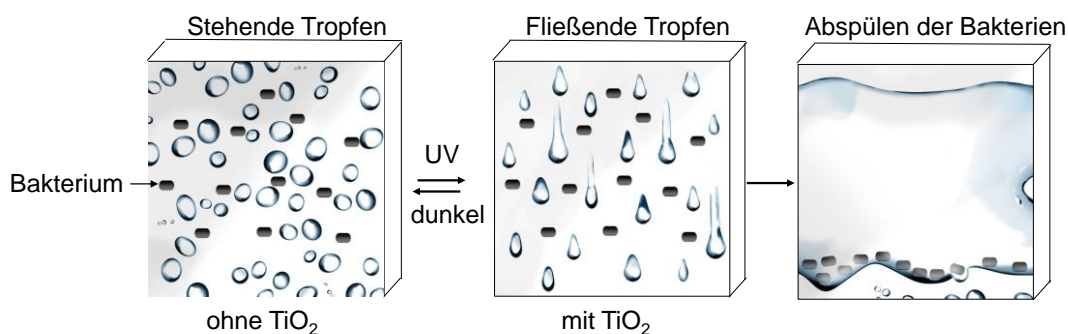


Abb. 7: Reinigung von Oberflächen durch den hydrophilen Oberflächeneffekt von aktivierten TiO_2 -Oberflächen. Nach der Aktivierung können Keime mit Wassertropfen von der Oberfläche abgespült werden. (modifiziert nach [17,227])

Aufgrund seiner superhydrophilen Oberflächen und der resultierenden selbstreinigenden Wirkung [47] wird TiO₂ bereits für Anwendungen wie Hauswände und Fensterbeschichtungen eingesetzt. [75,84]

2.3 Oberflächen-Volumen-Verhältnis

Der Begriff "nano" beschreibt Partikelgrößen von Primärpartikeln mit einer Größe bis zu 300 nm. Durch kleine Partikelgrößen kommt es bei nanoskaligen Stoffen zur Änderung ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften. Trotz des gleichbleibenden Gesamtvolumens treten bei Nanopartikeln größere Oberflächen als bei mikro- oder makroskaligen Partikeln auf. [196] Nanoskalige TiO₂-Partikel weisen deshalb verglichen mit mikroskaligen TiO₂-Partikeln der gleichen chemischen Zusammensetzung eine höhere Reaktivität und somit ein stärkeres katalytisches Verhalten auf. [103]

2.3.1 Partikelgrößen bei Nanokompositen

Im Jahr 2010 wurden ungefähr 5000 t TiO₂-Nanopartikel als Additive, unter anderem für Kosmetika [172], in Farben und in der Elektronik [235], eingesetzt. Im nanoskaligen Zustand eingesetzte TiO₂-Partikel für photokatalytische Anwendungen entwickeln stärkere zyto- und phototoxische Effekte [235,236]. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass kleinere Partikel eine größere aktive Oberfläche pro Volumen und Masse bereitstellen [31]. Da die Interaktion zwischen zwei Körpern von ihrer Kontaktfläche, der sogenannten Grenzfläche, ausgeht, fällt die Grenzflächeninteraktion bei kleineren Partikeln entsprechend intensiv aus, denn durch die größere Grenzfläche kommt eine stärkere Reaktion mit der Umgebung zustande [236].

Partikel von TiO₂-Pulver liegen in drei unterschiedlichen Anordnungen vor (vgl. Abb. 8). Primärteilchen bestehen aus einem einzigen Partikel oder Kristall, Aggregate hingegen aus mehreren flächig zusammengelagerten Primärteilchen, die chemisch über Bindungen (kovalente oder ionische Bindungen) verankert sind. Agglomerate bestehen aus aneinander gelagerten Primärteilchen und Aggregaten, die aufgrund von Van-der-Waals Kräften zustande kommen. [229]

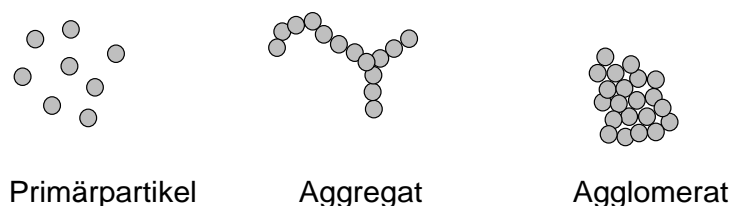


Abb. 8: Anordnungen von TiO₂-Teilchen: Neben Primärpartikeln liegen im Pulver Aggregate, kettenförmig zusammengelagerte Einzelteilchen, und Agglomerate, über Kanten und Ecken verbrückte Aggregate vor. (modifiziert nach [229])

2.3.1.1 Einfluss der Verfahrensparameter auf die Partikelgröße

Die Eigenschaften von Kompositwerkstoffen sind von einer Vielzahl an Parametern abhängig. Neben der Herstellungsmethode trägt vor allem die Partikelgröße zur Kompatibilität und Leistung der Nanopartikel im Matrixwerkstoff bei. [89] Agglomerate können durch die entsprechende Dispergierung (vgl. Abb. 9) in Nanopartikel zerschlagen werden und somit eine verbesserte Wirkung erzielen. [203] Durch ein entsprechendes Oberflächen-Volumen-Verhältnis können selbst geringe Konzentrationen antibakterieller Additive eine deutliche Wirkung gegen Mikroorganismen erzielen. [165] Die photokatalytische Aktivität hängt proportional von der Oberfläche der TiO₂-Partikel ab. [118] Deshalb wirkt nanoskaliges TiO₂ nachweislich stärker photokatalytisch als mikroskalige Pigmentpartikel. [4]

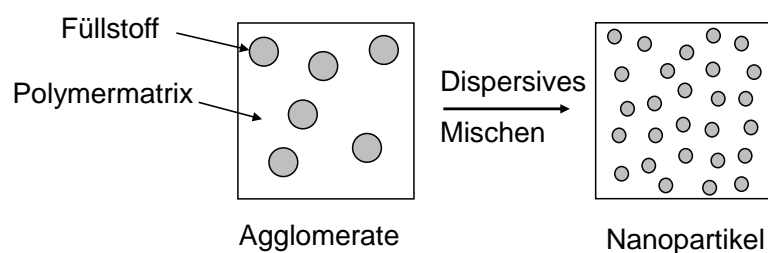


Abb. 9: Dispersives Mischen des Füllstoffs beim Compoundieren. Die einzumischende Komponente wird hierbei zerkleinert und in der Kunststoffmatrix verteilt. Um Partikel zerteilen zu können, muss deren Oberflächen benetzt werden, bevor die Kraftübertragung aus der Kunststoffschmelze ihre Wirkung zeigen kann.

Die Oberflächenaktivität des Füllstoffs, die durch die Partikelgröße beeinflusst wird, kann durch die Prozessparameter kontrolliert werden. [186] Im Compoundierschritt werden Agglomerate durch Scherkräfte in Nanopartikel zerlegt. [198] Füllstoffe, die eine gewisse

Kompatibilität zur Matrix aufweisen, vereinfachen das Compoundieren von Nanokompositen und führen zu einer homogenen Dispergierung. [6] Bedingt durch den Molekulaufbau und die resultierenden Viskositätsunterschiede verschiedener Polymere treten Unterschiede in der Agglomeratverteilung der Füllstoffe auf. Hohe Schubspannungen bei der Verarbeitung begünstigen eine feine und gleichmäßige Partikelverteilung in der Matrix und erhöhen somit das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Partikel. [50,116] Zu hohe Verarbeitungstemperaturen führen neben der thermischen Polymerbeanspruchung zu einer exponentiellen Abnahme der Schmelzeviskosität [151], was sich negativ auf das dispersive Mischverhalten auswirkt. [116] Mit steigendem Füllstoffanteil erhöht sich wiederum die Schmelzeviskosität. [206]

2.3.1.2 Matrix-Füllstoff-Wechselwirkung

Kunststoffnanokomposite enthalten eine Vielzahl an Füllstoffclustern, da interpartikuläre Wechselwirkungen eine Aggregat- oder Agglomeratbildung hervorrufen. [11] Die auftretenden Bindungsverhältnisse zwischen Polymeren und Füllstoffen schließen kovalente, ionische und Van-der-Waals Kräfte ein. [21] Bei Partikeln größer 100 μm spielen auch Kapillarkräfte eine Rolle. [168] Einige dieser Kräfte tragen zur Agglomeratbildung bei. An der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung sind adhäsive und hydrodynamische Kräfte beteiligt. Die Grenzflächenadhäsion zwischen Polymermatrix und Füllstoff resultiert auf sekundären Van-der-Waals Kräften [157,168]

In nanoskaligem Maßstab dispergierte Partikel mit hohen spezifischen Oberflächen bewirken eine besonders intensive Wechselwirkung zwischen Matrix und Füllstoff. Kleine Partikel werden stärker an die Polymerelemente gebunden und schränken die Mobilität ein. [71] Eine gute Partikelanbindung führt zu einer Veränderung der mechanischen Zugfestigkeit. Es können höhere Zugfestigkeiten erreicht werden. [178] Zudem ist die Viskosität bei kleineren Partikeln größer, da in großer Anzahl vorhandene kleine Partikel zu mehr Wechselwirkung zwischen den Partikeln führen und demzufolge zu einem höheren Fließwiderstand beitragen. [205]

Die Benetzungseigenschaften des Füllstoffs hängen vom hydrophilen oder hydrophoben Charakter der Kunststoffe ab. Beispielsweise gehen Polyolefine mit hydrophobem Charakter eine stärkere Wechselwirkung mit einem hydrophoben Füllstoff ein. [91] Neben der Partikelgröße entscheiden somit die Oberflächenenergie und die Wechselwirkungen mit der Matrix über die Benetzbarkeit. [201]

2.3.2 Mikro- und Nanostrukturen zur Vergrößerung der Oberfläche

Abhängig von der Oberflächenstruktur eines Werkstoffes können makro-, mikro- und nanoskopische Strukturen wesentliche Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften nehmen. Heutzutage wird in der Medizintechnik vor allem für miniaturisierte Komponenten, wie z.B. optische Systeme [134] oder biomechanische Implantate [37] die Oberflächenstruktur gezielt auf Eigenschaftsprofile angepasst. Neben der Strukturierung von Knochen- und Zahnimplantaten [37] können strukturierte Oberflächen für die Erzeugung antibakterieller Schichten eingesetzt werden. So basiert zum Beispiel die selbstreinigende Eigenschaft des Lotuseffekts unter anderem auf eine reduzierte Partikeladhäsion in Folge der spezifischen Oberflächenrauigkeit [52]. Jedoch kann eine gezielte Oberflächenstrukturierung auch die Wirkfläche vergrößern.

2.3.2.1 Bedeutsamkeit von Mikrostrukturen

Die Mikrostrukturierung zeigt als eine Form der Oberflächenfunktionalisierung ein großes Potential auf. Durch eine gezielte Anpassung von Oberflächen werden Werkstoffe gezielt für ihre Einsatzbereiche angepasst, vor allem in der Branche der Mikromechanik und der Mikroelektronik. [137] Neben einer Änderung der Benetzbarkeit [97] können strukturierte Oberflächen auch reibungs- [65] und verschleißminimierende Effekte hervorrufen.

Durch den Einsatz von ultrakurz gepulsten Lasern kann eine schmelzarme und gratfreie Strukturierung mit hoher Präzision in nahezu alle Materialien ermöglicht werden. [161] Für die Herstellung von strukturierten Kunststoffbauteilen erfolgt die Strukturierung entweder direkt auf dem Bauteil durch Laserpulse oder replikativ während eines Urformprozesses wie beispielsweise dem Spritzguss. [93] Durch das Aspektverhältnis, welches die Relation zwischen der Strukturhöhe und der Strukturbreite beschreibt, wird die Funktionalität der Struktur definiert. Mikrostrukturen erreichen ein Aspektverhältnis größer eins. [153]

2.3.2.2 Elektrospinnen zur Erzeugung von Nanostrukturen

Elektrospinnen bietet die Möglichkeit zur Herstellung von Mikro- und Nanofasern aus unterschiedlichen Materialien und Additiven. [1] Beim Elektrospinnen wird mittels Anlegen eines elektrischen Feldes an einer Spinnndüse eine Kunststofflösung oder -schmelze in Richtung eines Kollektors beschleunigt (vgl. Abb. 10). Eine Hochspannungsquelle dient zur Generierung des elektrisch geladenen Jet-Strahls aus dem gelösten Polymer. Eine Düse in Form einer dünnen Kapillare generiert die Polymerfaser. Das elektrische Feld breitet sich von der Düsenspitze aus, an der der Polymerlösungstropfen durch dessen Oberflächenspannung gebunden ist. Aufgrund

des elektrischen Feldes entsteht eine hohe Ladungskonzentration im Tropfen, indem sich die Ladungsträger entlang des Feldes ausrichten. Dadurch bildet sich eine konusförmige Ausstülpung, die auch als Taylor-Konus bezeichnet wird. [62,210] Die Fasern werden geformt, indem sie sich in Richtung der Gegenelektrode auf einem metallischen Kollektor ausrichten und als sehr dünne Fasern, unter anderem auch Nanofasern, niederschlagen. Während dieses Prozesses verdampft gleichzeitig das Lösungsmittel. [40]

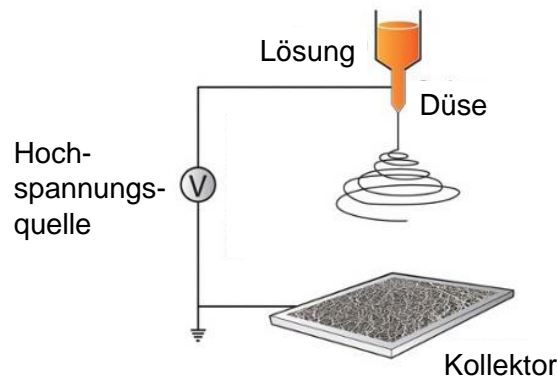


Abb. 10: Schema zur Erzeugung von Fasern mittels Elektrospinnen. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden aus Polymerlösungen dünne Fasern generiert. (modifiziert nach [101])

Die Eigenschaften der durch Elektrospinnen erzeugten Nanofasern, wie z.B. Faserdurchmesser und Faserlänge, können durch die Viskosität, die Zusammensetzung der Polymerlösung, die angelegte Hochspannung und den Abstand der beiden Elektrodenpole [15,119,208] beeinflusst werden.

2.4 Beständigkeit von Kunststoffen

Unter Einwirkung von Umwelteinflüssen wie UV-Licht, Feuchtigkeit und Temperaturen können Schäden an Kunststoffen hervorgerufen werden. Die irreversible Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften bezeichnet man nach DIN 50035 als Alterung. Das Langzeitverhalten von Kunststoffen wird überwiegend durch den chemischen Abbau bestimmt. Die Beständigkeit der Kunststoffe ist unter anderem abhängig von ihrem Kristallisationsgrad, ihrer Hydrolysebeständigkeit und ihrer Alterungspersistenz. Der Aspekt der Kunststoffalterung ist bereits während der Kunststoffherstellung sowie bei der Verarbeitung und beim Einsatz von großer Bedeutung. [50]

2.4.1 Kunststoffalterung durch UV-Strahlung

Optische Strahlung wird in ultraviolette (UV) Strahlung ($\lambda < 400$ nm), sichtbares Licht (400-800 nm) und Infrarotstrahlung ($\lambda > 800$ nm) unterteilt. Innerhalb des UV-Spektrums ist eine weitere Aufteilung in die Wirkungsbereiche UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) und UV-A (315-400 nm) üblich. [18,181] Aus dem Sonnenlichtspektrum werden durch die Ozonschicht Wellenlängen unterhalb von 280 nm herausgefiltert, weshalb Wellenlängen derartiger Strahlung natürlicherweise nicht auf die Erdoberfläche treffen. [39]

Wird eine Kunststoffoberfläche der UV-Strahlung ausgesetzt, können die elektromagnetischen Wellen entweder reflektiert werden oder eindringen und im Kunststoffinneren gestreut, transmittiert oder absorbiert werden. [50] Einzig der absorbierte Anteil führt zu einer photochemischen Umsetzungsreaktion, wenn die Energie der Photonen ausreichend ist, um Bindungen grundsätzlich stabiler Moleküle aufzuheben. [230] Eine Übersicht über die wichtigsten in Kunststoffmolekülketten auftretenden Bindungsenergien liefert Tab. 3.

Tab. 3: Schädigende Wellenlängen für verschiedene Bindungsarten von Polymeren. [170]

Bindungsart	Wellenlänge [nm]
C=C	179
C-H	286 – 301
C-O	286 – 357
C-C	336
O-H	249 – 336

Überschreitet die Energie der Photonen des UV-Lichts diese charakteristischen Bindungsenergien, können Photonen absorbiert werden. Je nach Aufbau des Polymers gibt es demnach einen Wellenlängenbereich, in dem photochemische Reaktionen im Werkstoffinneren ausgelöst werden. Eine photochemische Reaktion führt zu einer Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften und man spricht von Polymeralterung. Bei direkten Abbauprozessen absorbieren Polymermoleküle die eingestrahlte Energie direkt, was in einem Bindungsbruch

resultiert. Allerdings ist die Kettenspaltung auch auf indirekte Weise über die Energieaufnahme eines Wirtsmoleküls und eine daraus resultierende Kettenabbaureaktion möglich. [50]

2.4.2 Kunststoffalterung durch Radikale

Die photoinduzierten Radikale von TiO_2 , die unspezifisch organische Verbindungen von Mikroorganismen angreifen und diese inaktivieren, verfügen allerdings auch über die notwendige Energie zum Spalten von Polymerketten. Hieraus resultieren Kettenreaktionen woraufhin Radikale den Kunststoffkörper durchwandern und abbauen. [229]

Die Spaltprodukte der photokatalytischen Reaktion und die ROS diffundieren gemäß der *Fick'schen Gesetze* durch die Matrix und oxidieren unter Sauerstoffpräsenz die Ketten zu Carbonyl- und Carboxylgruppen. [182,239] Der Vorgang der Kettenspaltung aufgrund der Radikalreaktionen von TiO_2 wirkt sich neben einem Glanzverlust auch auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes aus. [49,100] Dieses sogenannte Kreiden führt mitunter dazu, dass einige TiO_2 -Partikel nicht mehr fest in die Matrix eingebunden sind und an der Bauteiloberfläche einen weißen Film bilden. [229] Während bei der Herstellung von Kompositen mittels Extrusion Füllstoffe komplett in der Matrix eingebettet und von einer Kunststoffschicht überzogen werden, baut sich durch Radikalreaktionen, die Polymermatrix um die TiO_2 -Partikel mit der Zeit ab.

Den Hydroxylradikalen und Superoxidanionen wird lediglich eine kurze Lebensdauer von 10^{-7} Sekunden nachgesagt [113]. Sie legen dementsprechend nur kurze Wirkstrecken (ca. $1 \mu\text{m}$), zurück. Wasserstoffperoxid zeigt hingegen ein stabileres Verhalten und wirkt noch in einigen Mikrometern ($50 \mu\text{m}$) Entfernung. [23,66,154] . Die exakte Diffusionsgeschwindigkeit und die Diffusionsstrecke der ROS variieren mit dem pH-Wert der unmittelbaren Umgebung. [66]

2.4.3 Kunststoffalterung durch Wasser

Wasser kann zur mechanischen Beeinträchtigung, zu physikalischen Defekten und zur Schädigung durch Hydrolyse an Kunststoffen beitragen. [50] In Abhängigkeit seines molekularen Aufbaus kann ein Kunststoff unterschiedliche Mengen an Wasser aufnehmen.

2.4.3.1 Wasseraufnahme von Kunststoffen

Die Wasseraufnahme von Kunststoffen hängt stark von der Polarität der Matrix ab. Ein unpolarer Kunststoff wie Polypropylen nimmt wenig Feuchtigkeit auf, wohingegen polare Polyamide dies im hohen Maße tun. [94] Die Ursache der Hygroskopizität von Polyamiden,

der Eigenschaft Feuchtigkeit zu binden, liegt in der Molekülkettenstruktur. Die Molekülketten sind aus einem bestimmten Verhältnis polarer Carbonamidgruppen (CONH) und CH₂-Gruppen aufgebaut. Je nach Anzahl der CH₂/CONH-Gruppen liegt eine unterschiedliche Affinität zwischen Polyamid und Wasser vor.

Je größer das CH₂/CONH-Verhältnis ist, umso geringer ist die Affinität zwischen Polymer und Wasser und umso niedriger ist die Wasseraufnahme. Die Polyamide PA6 und Polyamid 12 (PA12) unterscheiden sich in ihren Eigenschaften aufgrund ihres unterschiedlichen Anteils an Amidbindungen und zeigen daher auch ein unterschiedliches hygroskopisches Verhalten (vgl. Tab. 4).

Tab. 4: CH₂/CONH-Verhältnis, Wasseraufnahme, Permeabilität P, Diffusionskoeffizient D_L und Löslichkeitskoeffizienten S bei STP, Standarddruck (1 atm) und Standardtemperatur (0°C), von PA6 und PA12 bei 25 °C. [60,141]

	PA12	PA6
CH ₂ /CONH -Verhältnis	11	5
Max. Wasseraufnahme [%]	1,5 – 1,8	9,5 - 10
Max. Feuchteaufnahme [%]	0,7	2,5
P [10 ⁻¹⁰ *(cc STP/cm*s)/(cm ⁻¹ cmHg)]	486	11.215
D _L *10 ⁸ [cm ² /s]	0,465	0,2
S [cm ³ STP/cm ³ *cmHg]	10,5	487,6
Polare Gruppen [mol/kg]	5,1	8,8

Mit seinem CH₂/CONH-Verhältnis von 5/1 kann PA6 bis zu 10 % Wasser aufnehmen, während PA12 mit einem CH₂/CONH-Verhältnis von 11 lediglich ca. 1 % Wasser aufnimmt. Darüber hinaus zeigt PA6 gleichzeitig eine höhere Permeabilität und eine bessere Löslichkeit. [141] Polyamid 6 (PA6) weist ein polares Verhalten auf und bildet an den CONH-Gruppen Wasserstoffbrücken aus. [55] Wasserstoffbrückenbindungen wirken anziehend auf Wasser. [45,188] Durch eindiffundierte Wassermoleküle werden einige der vorliegenden Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Polyamidketten gelöst. Frei werdende Valenzen

der CO- und NH-Gruppen werden durch die Wassermoleküle abgesättigt. [67] Die Wasseraufnahme findet ausschließlich in den amorphen Bereich des Polymers statt. [96] Abb. 11 zeigt die schematische Anbindung der Wassermoleküle in ein PA6-Molekülgerüst.

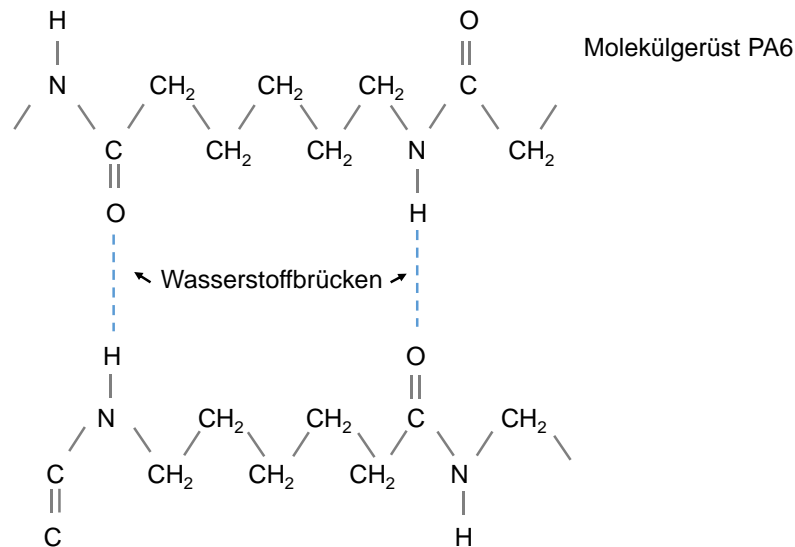


Abb. 11: Einbinden der Wassermoleküle in ein PA6-Molekülgerüst. Das eindiffundierende Wasser wird zu Wasserstoffbrücken in die CONH-Gruppe eingebunden.

Aus physikalischer Sicht erfolgt die Wasseraufnahme durch Diffusionsvorgänge. Die Diffusion bezeichnet den Stofftransport, der durch ein Konzentrationsgefälle zustande kommt. Dabei erfolgt die Wasseraufnahme modelhaft in den folgenden vier Teilschritten [151]:

- Adsorption: Anlagerung der Wassermoleküle an die Trennwand der Oberfläche.
- Absorption: Aufnahme der Wassermoleküle im oberflächennahen Volumenbereich.
- Diffusion: Transport der Wassermoleküle durch die Barriere.
- Desorption: Abgabe permeierter Teilchen an das umliegende Medium der gegenüberliegenden Oberfläche.

Sobald ein Polymerkörper in wässriger Atmosphäre gelagert ist, beginnt die Absorption der Moleküle. Mit fortschreitender Zeit erreichen die Moleküle innerhalb des Probenkörpers auch in oberflächenferneren Bereichen einen dynamischen Gleichgewichtszustand. Ab diesem Zeitpunkt werden keine zusätzlichen Moleküle mehr aufgenommen. Die absorbierte Menge der Moleküle im Gleichgewichtszustand wird durch das *Henry'sche Gesetz* beschrieben. [128] Erfolgt die Wasseraufnahme nach den *Fick'schen Gesetzen* kann der zeitabhängige

Wassergehalt als Funktion des Diffusionskoeffizienten und der maximalen Wasseraufnahme dargestellt werden. [43]. Additivierte Polymere gewährleisten generell eine niedrigere Wasseraufnahmekapazität, da durch die Füllstoffe potentielle Lücken besetzt werden. [141]

2.4.3.2 Polymerabbau durch Hydrolyse

Hydrolysierbare Gruppen in Kunststoffen sind ein Grund für den chemischen Matrixabbau durch Wasser. Die Möglichkeit einer Kettenspaltung durch die Reaktion mit Wasser (Hydrolyse) tritt besonders bei Polymeren mit Ester- oder Amidgruppen in der Hauptkette auf. Die Spaltung der hydrolysierbaren Gruppen eines Kunststoffes durch Wasser führt meist zu einem Molmassenabbau und einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. [61]

Ein entscheidender Einflussfaktor der Hydrolyse ist das Diffusions- bzw. Absorptionsverhalten des Kunststoffes. Auch die physikalische Beschaffenheit der Probenkörper wirkt sich auf den Polymerabbau aus. So können Bauteilfehler wie z.B. Risse die Hydrolysereaktionen deutlich beschleunigen [50], ein hoher Kristallisationsgrad jedoch den Abbau verlangsamen. [8] Physikalisch-chemische Vorgänge, die im Zusammenhang mit der Hydrolyse auftreten können, sind z.B. die lokale Änderung der Kristallinität, das Herauslösen von Additiven oder die Erweichung der Werkstoffe durch die Wasseraufnahme. [50]

3 Werkstoffe, Methoden und Verfahren

Um antimikrobielle Kunststoffe auf Titandioxidbasis herzustellen werden verschiedene Polymermatrixen mit dem nanoskaligen Füllstoff Titandioxid (TiO_2) versetzt. Im Folgenden sind die Werkstoffe und Messmethoden dargestellt, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Mittels verschiedener Methoden der Werkstoffcharakterisierung werden spezielle Werkstoffeigenschaften und die photokatalytische Wirksamkeit der Kunststoffkomposite untersucht. Auf diese Weise wird eine geeignete Matrix-Füllstoffkombination für die Anwendung als antimikrobieller Kunststoff identifiziert.

3.1 Herstellung der Komposite

Um die Dispergierung des Nanofüllstoffs in verschiedene Polymermatrixen und die Eignung für die Ausbildung eines keimreduzierenden Effekts an der Bauteiloberfläche zu untersuchen, werden Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen ausgewählt. In die Polymere werden verschiedene Konzentrationen des nanoskaligen, photokatalytisch aktiven Füllstoffs eingearbeitet und anschließend entsprechende Bauteile für die Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften hergestellt.

Im Folgenden werden die Eigenschaften der verwendeten Polymere und des Füllstoffs TiO_2 aufgeführt. Zudem wird der Compoundierprozess zur Herstellung der Komposite aus Polymer und TiO_2 erläutert.

3.1.1 Matrixwerkstoffe

Zur Herstellung der antimikrobiellen Kunststoffkomposite werden vier thermoplastische Kunststoffe mit unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften ausgewählt. Neben dem unpolaren Polypropylen (PP) werden zwei Polyamide mit unterschiedlichem hygroskopischen Verhalten, Polyamid 6 (PA6) und Polyamid 12 (PA12), und ein witterungsbeständiges Copolymer, Acrylester-Styrol-Acrylnitril (ASA), bestimmt (vgl. Abb. 12).

Um das Alterungsverhalten der Matrixsysteme im Komposit zu analysieren wird eine geringfügig stabilisierte Type des Standardkunststoff PP einem witterungsresistenten ASA gegenübergestellt. Wasser kann als einer der Hauptreaktionspartner bei der photokatalytischen Reaktion von TiO_2 betrachtet werden. [92] Mit PA6 und PA12 werden deshalb zwei polare Matrixen mit unterschiedlichem Wasseraufnahmepotential in die Untersuchungen einbezogen, um den Wassereinfluss im Matrixsystem auf die Keiminaktivierungsrate zu untersuchen.

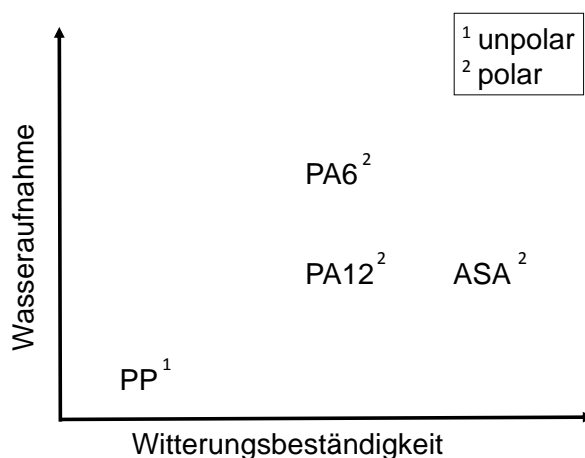


Abb. 12: Eigenschaftskriterien der ausgewählten Kunststoffe zur Herstellung antimikrobieller Kunststoffkomposite auf TiO_2 -Basis. Neben der Polarität werden die Kunststoffe hinsichtlich ihrer Hygroskopizität (PA6 und PA12) und ihrer Witterungsbeständigkeit (ASA) ausgewählt.

Das für die Herstellung der antimikrobiellen Komposite verwendete Polypropylen (PP) (PCG H10, Sabic), eine „medical grade“ Type, ist physiologisch inert und lebensmittelrechtlich unbedenklich. [96] PP gehört der Gruppe der Polyolefine an und ist aus einem regelmäßigen Gerüst von CH_3 -Gruppen und H-Atomen aufgebaut. [49] Seine vielseitigen Werkstoffeigenschaften wie Lebensmittelechtheit, Sterilisierbarkeit, eine gute Spannungsrisssbeständigkeit [162] und eine Verarbeitbarkeit bei niedrigen Temperaturen um 200 °C [79] machen PP zu einem vielseitig einsetzbaren Kunststoff. Anwendung findet PP vor allem in den Bereichen Verpackung, Textilien, Spielzeuge und Automobilkomponenten. Im medizinischen Bereich wird es für Laborequipment, aber auch als Komponente für Blutoxygenatoren, Sehngelenk-Prothesen, Herzklappen, Nahtmaterial oder Einweg-Spritzen verwendet. [19,57,85,217]

Polyamide zählen zu den technischen Kunststoffen, die sich gegenüber Standardkunststoffen durch verbesserte mechanische Eigenschaften auszeichnen. Polyamide bestehen aus unpolaren Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$) und polaren Amidgruppen ($-\text{NH}_3$). [49] Diese charakteristische Gruppe ist eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoffatomen mit Stickstoff- und Wasserstoffatomen ($-\text{CONH}-$). Letztere bestimmen die für Polyamide typischen mechanischen Eigenschaften und ihr Wasseraufnahmepotential (hygroskopisches Potential).

Zur Herstellung von PA- TiO_2 -Kompositen werden Polyamid 12 (VESTAMID® Care ML21, Evonik Industries) und Polyamid 6 (Ultramid B27E, BASF) als Matrixsysteme gewählt. Der

Carbonamidgruppenanteil aller kommerziell erhältlichen Polyamide ist in Polyamid 12 (PA12) am geringsten, wodurch dieses Produkt die niedrigste Feuchtigkeitsaufnahme und damit die größte Bauteil-Maßhaltigkeit bei wechselnder Umgebungsfeuchte aufweist. Neben seiner Dimensionsstabilität und der geringen Wasseraufnahme zeichnet sich PA12 durch seine chemische Beständigkeit aus und wird unter anderem deshalb als Katheter eingesetzt. [215] Aufgrund der ständigen Wechselwirkung mit Wasser, z.B. in Form von Wasserdampf bei Raumtemperatur, ist PA6 mit seinem Wasseraufnahmepotential im „Grundzustand“ bereits mit Wasser versehen, welches für den Kunststoff eine Weichmacherfunktion übernimmt. [147] Einige Polyamide (z.B. PA6) weisen eine ausreichende Biokompatibilität für Kurzzeitimplantate auf. Jedoch findet nach einer längeren Verweilzeit im Körpergewebe eine Degradation statt. In der Medizintechnik findet PA6 als Nahtmaterial oder für Spritzen Anwendung. [85] Neben seiner glatten Oberfläche zeichnet es sich durch eine besonders hohe Zugfestigkeit aus. [144]

Das zum Einsatz kommende Acrylester-Styrol-Acrylnitril (ASA) (Luran® S 757 G, Styrolution, BASF SE) [13] ist ein schlagzähes Copolymer, das aus drei Monomereinheiten aufgebaut ist. Im Vergleich zu dem bekannteren Vertreter Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) ist es gegenüber Chemikalien und Witterung beständiger, was auf seine erhöhte Polarität und die geringere Anzahl an Doppelbindungen und somit seine stärkeren Elektronenbindungen durch die Acrylestergruppe zurückzuführen ist. Das Einsatzgebiet von ASA deckt neben dem Automobilbereich, dem Bauwesen und dem Sport- und Freizeitbereich (Segelboote, Surfbretter) auch alltägliche, stark (schlag-)beanspruchte Haushaltsgeräte (Mikrowelle, Kühlschrank, Kaffeemaschine) ab. [45,151]. Die Wasseraufnahmekapazität von ASA liegt bei 1,65 %. [13] Eine weitere Stärke ist die verbesserte Chemikalienbeständigkeit. [124,175] ASA bietet sich deshalb für Komponenten an, die besonders dimensionsstabil sein müssen, wie zum Beispiel Rollenklappen und Einstechdorne.

Die charakteristischen Verarbeitungs- und Schmelztemperaturen sowie die Viskosität der gewählten Kunststoffe sind für die Einarbeitung und Dispergierung des Füllstoffs von Bedeutung. Für die Anwendung des Kunststoffs spielen die charakteristischen mechanischen Eigenschaften (z.B. Zugfestigkeit, Dehnbarkeit) eine wichtige Rolle. Die wirksamen Lichtwellenlängen beschreiben die Anfälligkeit der Matrix gegenüber Lichtstrahlung. Eine Übersicht charakteristischer Werkstoffeigenschaften der ausgewählten Kunststoffmatrices sind in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5: Gegenüberstellung der Matrixeigenschaften der ausgewählten Kunststoffe (PP: PCG H10, PA6: Ultramid B3L B27E, PA12: Vestamid ML21 und ASA: Luran S 757 G) zur Herstellung der TiO₂-Komposite. Insbesondere sind Eigenschaften hinsichtlich Licht- und Alterungsbeständigkeit, mechanische Eigenschaften und Verarbeitungseigenschaften aufgelistet. [12-14,50,59,120,183,184]

Eigenschaft	PP	PA6	PA12	ASA
Gefüge	teilkristallin	teilkristallin	teilkristallin	amorph
Polarität	unpolar	polar	polar	polar (Ester/Nitril) unpolar (Styrol)
Schädigende Lichtwellenlänge [nm]	280	250 -310	250-320	UV- beständig
Zugmodul [MPa]	1450	2800	1400	2400
Zugfestigkeit [MPa]	30	70	45	51
Streckdehnung [%]	600	3,5	5	8
Wasseraufnahme				
23 °C/50 %Luftfeuchte [%]	< 0,1	2,5	0,7	0,35
Sättigung [%]	< 0,2	9	1,6	1,65
Schmelzbereich [°C]	163	220	178	220

3.1.2 Füllstoff Titandioxid (TiO₂)

Als antimikrobiell wirkender Füllstoff für die Herstellung der Komposite wird Titandioxid (AEROXIDE ® P 25, Evonik Industries AG), eine Abmischung der Modifikationen Anatas, Rutil und einem Anteil an amorphem Titandioxid im Verhältnis 78:14:8 eingesetzt. [163] Nach allgemeinen Angaben liegt bei P25 der Anatas/Rutil-Anteil üblicherweise zwischen 70/30 [154] bzw. 80/20 [20]. Zur photokatalytischen Aktivierung der Abmischung werden Wellenlängen $\lambda < 385$ nm verwendet. [104]

Die Herstellung des Pulvers erfolgt mittels Flammensynthese aus der Gasphase, weshalb die exakte Zusammensetzung stark von den Flammenparametern abhängt und oft selbst innerhalb derselben Charge variiert. [163] Studien zufolge weist P25 eine besonders hohe photokatalytische Wirkung auf [162] und zeichnet sich durch eine hohe spezifische Oberfläche (nach Brunauer, Emmet und Teller) von 50 ± 15 m²/g aus. Die mittlere Primärpartikelgröße liegt bei 21 nm. [58] Da P25 in unbeschichteter Form vorliegt neigt es aufgrund seiner hohen Oberflächenenergie zur Agglomeratbildung. [48]

Um den Einfluss der Füllstoffmenge auf die Dispergierbarkeit von TiO₂ und die antimikrobielle Wirksamkeit zu untersuchen, werden verschiedene Anteile an Titandioxid in die Kunststoffmatrices eingearbeitet. Der Füllstoffanteil variiert hierbei zwischen 0 und 15 %. Die im Folgenden verwendeten TiO₂-Anteile werden mit einer Prozentangabe (%) bezeichnet, wobei es sich immer um Gewichtsprozent (Gew.%) handelt. Für die quantitative Auswertung der keimreduzierenden Wirkung werden jeweils die reinen Kunststoffmatrices (0 % TiO₂) mit den additivierten Kunststoffen, im Folgenden als Komposite bezeichnet, verglichen (vgl. Tab. 6).

Tab. 6: Füllstoffanteile für die Testung der antimikrobiellen Wirksamkeit und die Dispergierung von TiO₂ in verschiedenen Polymersystemen.

Polymermatrix	Füllstoffanteil [Gew.%]
PP	0, 2, 5, 10, 15
PA6	0, 10
PA12	0, 10
ASA	0, 10

Zur Evaluierung der Füllstoffmenge für eine keimreduzierende Oberflächenwirkung der Komposite wird ein maximaler Füllstoffanteil von 15 % gewählt und zur Abstufung dazwischenliegende Anteile (2, 5 und 10 %) untersucht. Für Untersuchungen hinsichtlich der Wirksamkeit verschiedener Matrixsysteme wird ein 10 %iger TiO₂-Anteil in die Kunststoffe PP, PA6, PA12 und ASA eingearbeitet und analysiert.

Die Compounds werden nach dem Compoundierschritt entsprechend der DIN EN ISO 3451-1 verascht, um den tatsächlichen Gehalt an Titandioxid in den Bauteilen zu überprüfen. Der Glührückstand nach dem Verbrennen des Polymers stellt dabei den Füllstoffgehalt dar. Es werden je 3 g der compoundierten Granulate auf vier Nachkommastellen abgewogen und anschließend in hochtemperaturbeständigen Quarzglasschalen in Öfen (Nabertherm GmbH, Modell L9/12/527 bei 625 °C oder M110, Heraeus, SKZ bei 500 °C) für 1 h verbrannt. Die gemessenen Füllstoffkonzentrationen stimmten in allen Fällen mit der eingearbeiteten Menge überein.

3.1.3 Compoundherstellung mittels Doppelschneckenextrusion

Für die Einarbeitung des TiO₂ in die Kunststoffe wird ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder eingesetzt (ZE25Ax45D-UTX, Krauss Maffei Berstorff GmbH). Dieser Compounder weist bei einem Schneckendurchmesser von 25 mm und einer Verfahrenslänge von 1.125 mm ein L/D-Verhältnis von 45:1 auf. Die Zudosierung von Polymerwerkstoff und Füllstoff erfolgt über gravimetrische Dosier-Differentialwaagen (DDW-MD5-FW40/6plus-50, DDW-MD2-DSR28-10, Brabender Technologie GmbH & Co. KG). Die Compoundierlinie verfügt über zwei atmosphärische Entgasungen und eine Vakuumentgasung (R5 F114 TA0X, Plastex). Der Compoundierlinie folgt eine Strangkühlwanne (CT120-100-2000, PELL-TEC Pelletizing Technology GmbH) und ein Granuliersystem (SP 50 pure, PELL-TEC Pelletizing Technology GmbH) um den Strang zur Granulatform zu verarbeiten.

Die Komposite werden nach dem Split-Feed-Verfahren hergestellt, bei dem als erster Schritt der Kunststoff über die Hauptdosierstation eingeführt wird. Nach dem Aufschmelzen des Kunststoffgranulats wird der Füllstoff über eine Seitenfütterung zucompoundiert. Auf diese Weise werden gute Mischresultate erreicht [53]. Beim Compoundieren unterscheidet man zwischen dem Zerteilen von Agglomeraten (Dispergieren) und dem Verteilen des Füllstoffs (Distribuierten). In der Anwendung werden zum Dispergieren Knetelemente eingesetzt und zum Distribuierten Mischelemente. [228]

Zur Einarbeitung von TiO_2 in die vier ausgewählten Matrixsysteme wird eine für die Einarbeitung von nanoskaligen Füllstoffen optimierte Schneckenkonfiguration [125] verwendet (vgl. Abb. 13).

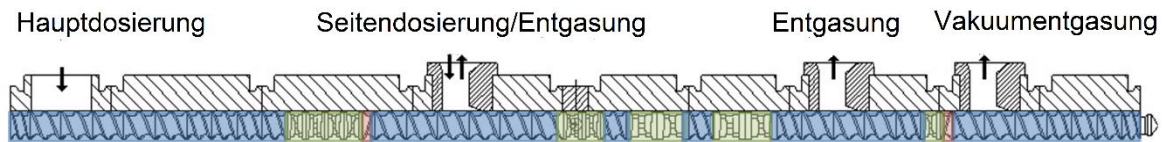


Abb. 13: Schneckenkonfiguration des gleichläufigen Doppelschneckenextruders Berstorff ZE 25 zur Einarbeitung von TiO_2 in Kunststoff. Das Kunststoffgranulat wird bei der Hauptdosierung eingezogen, gefördert (blau) und durch Knetelemente aufplastifiziert (grün). Nach der Zugabe von TiO_2 über eine Seitenfütterung wird der Füllstoff über weitere Knetelemente dispersiv verteilt. Vor dem Austrag erfolgt eine zweifache Entgasung. Förderer (blau), Knetmischelemente (grün) und rückfördernde Elemente (rot) sind farbig dargestellt.

Ziel des Compoundiervorgangs ist die homogene Verteilung des Füllstoffs in der Kunststoffschmelze. Die Kombination aus Förder-, Knet- und Rückfördererlementen soll den Füllstoff möglichst fein verteilen und Agglomerate zerschlagen. Die Förderung und das Aufschmelzen des Kunststoffgranulats erfolgt anfangs nur über die Fördererlemente. Die zum Aufschmelzen benötigte Energie wird zum Großteil von der Schneckenwelle übertragen. Der Wärmefluss über die Gehäusewand spielt lediglich für die Bildung eines Schmelzefilms an der Wand eine Rolle [116].

Rückfördererlemente sorgen für einen Rückstau der Schmelze und somit für gefüllte Schneckengänge, welche eine erhöhte Verweilzeit und somit ein verbessertes Aufschmelzen mit sich bringen. Knetblöcke sorgen für eine dispersive Zerteilung des Füllstoffs. [6] Diese gleichläufige und dichtkämmende Konfiguration bringt eine hohe Mischwirkung und Scherung in das Material ein, durch welche eine feine Partikelverteilung ermöglicht wird. [30,116,127]

3.1.4 Verfahrensparameter für die Herstellung der Komposite

Das Ziel bei der Einarbeitung von TiO_2 ist es eine gute Dispergiertüte zu erreichen, die durch eine möglichst homogene Verteilung nanoskaliger Partikel gegeben ist. Als Haupteinflussparameter für das Dispergierverhalten wird die Schneckendrehzahl des Compounders variiert. Neben dem Einfluss auf die Verweilzeit des Kunststoffs übt sie auch Einflüsse auf die Scherkräfte zwischen Kunststoff und Schmelze, sowie zwischen den Kunststoffpartikeln aus.

[228] Für die Untersuchung wurde repräsentativ PP herangezogen und die gewonnenen Ergebnisse auf die anderen Kunststoffe angewendet. Es werden die Schneckendrehzahlen 60 U/min, 200 U/min und 400 U/min hinsichtlich der homogenen Verteilung der TiO₂-Partikel untersucht.

Niedrige Schneckendrehzahlen mit Werten von 60 U/min werden üblicherweise zur schonenden Verarbeitung eingesetzt, da so weniger Reibung erzeugt wird. Mit steigender Drehzahl nehmen auch die Scherkräfte zu. [228] Die Einarbeitung von TiO₂ in die verschiedenen Matrixsysteme erfolgt in Anlehnung an die entsprechenden Datenblätter und Vorversuche zur homogenen Einarbeitung des Füllstoffs (vgl. Tab. 7).

Tab. 7: Verarbeitungsparameter der ausgewählten Polymermatrixen während des Compoundierens für das Herstellen von TiO₂-Kompositen. Die Temperaturen werden an die Verarbeitungstemperaturen der jeweiligen Matrix angepasst. Die Temperatur des Einzugsbereiches T1 liegt bei 60-80 °C. Die Schneckendrehzahl wurde anhand von Vorversuchen für eine homogene Dispergierung des Füllstoffs in der Matrix evaluiert.

Polymermatrix	Verarbeitungstemperatur	Schneckendrehzahl
	Zone T2-T11 [°C]	
PP	230	250
PA12	250	400
PA6	250	250
ASA	240	400

Die Temperatur des Einzugsbereiches wird vergleichsweise niedrig gehalten, um ein Anschmelzen des Kunststoffgranulats im Einzugsbereich zu verhindern. Die Abzugsgeschwindigkeit des Stranggranulierers wird zwischen 16 und 25 m/min variiert, so dass der Strang geradlinig eingezogen werden kann.

3.2 Formkörperherstellung

Zur Charakterisierung der reinen Kunststoffe und der Komposite hinsichtlich ihrer photokatalytischen Wirksamkeit, der mechanischen Eigenschaften und ihrer Eignung für den

Einsatz als antimikrobielle Kunststoffe werden entsprechende Probenkörper, Folien und Nanofasern hergestellt. Vor der Weiterverarbeitung wird das Granulat im Ofen (Heliomat 2T WINSsystem, Helios) entsprechend der in Tab. 8 dargestellten Parameter getrocknet.

Tab. 8: Trocknungstemperatur und -zeit der reinen Kunststoffe und der Compounds vor der Verarbeitung zu Probenkörpern und Folien.

Material	Temperatur [°C]	Zeit [h]
PP	80	5
PA12	80	10
PA6	80	24
ASA	80	4

3.2.1 Probenkörper für die Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität

Für die Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität werden speziell entwickelte plättchenförmige Probenkörper hergestellt, die über einen Rand verfügen. Diese Plättchen stellen eine Art „Behälter“ für die mikrobiologischen Tests dar, damit die Bakteriensuspension während der Kontaktzeit nicht von den Probenplättchen herunterläuft.

Die flachen Plättchenrückseiten eignen sich für Kontaktwinkelmessungen. Außerdem kann mit ihnen die Bestimmung der Farbumsatzrate von Methylenblau in genormten 24-Multiwellplatten stattfinden. Es werden Plättchen mit und ohne zylindrischer Mikrostrukturen hergestellt. In Abb. 14 sind die Formteile schematisch abgebildet. Das verwendete Werkzeug wurde im Rahmen einer Dissertation am Lehrstuhl für Medizintechnik konstruiert und gefertigt. [107]

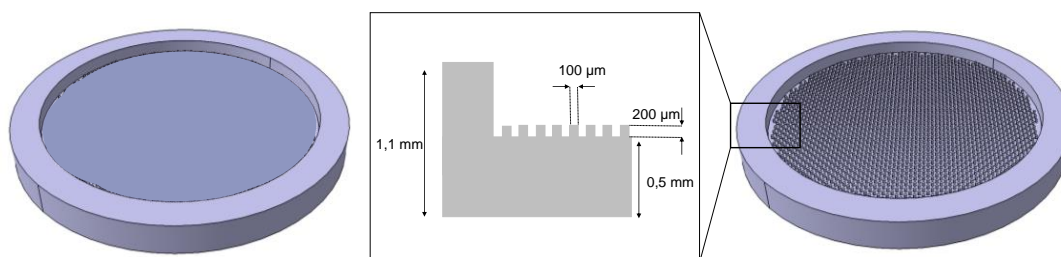


Abb. 14: Schematische Darstellung der speziellen Prüfkörpergeometrie (glatt und mit Mikrostrukturen) für die Charakterisierung des photokatalytischen Oberflächeneffekts. Die Plättchen haben einen Innendurchmesser von 10 mm und einen 0,6 mm hohen Rand. Der Außendurchmesser beträgt 12 mm. Die zylindrischen Mikrostrukturen der strukturierten Plättchen weisen ein Aspektverhältnis von 2 und Strukturdurchmesser und -abstände von 100 µm und eine Strukturhöhe von 200 µm auf.

Die Probenkörper werden mit der Mikro-Spritzgießmaschine (Microsystem 50, Wittmann Battenfeld GmbH) gefertigt. Deren Besonderheit ist die Kolbeneinspritzung, die das Herstellen von Mikroformteilen mit hoher Präzision ermöglicht. [132] Die Spritzgießparameter für die jeweiligen Kunststoffe und Komposite sind in Tab. 9 dargestellt.

Tab. 9: Spritzgießparameter zur Herstellung der Probenplättchen aus reinem Kunststoff und Kunststoffkompositen. Die Parameter wurden anhand von Füllstudien ermittelt.

	Reine Kunststoffmatrix				Kunststoffkomposit			
	PP	PA12	PA6	ASA	PP	PA12	PA6	ASA
Staudruck [bar]	50	50	50	50	50	50	50	50
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	200	100	250	100	200	100	250	100
Einspritzvolumen [cm ³]	290	320	290	280	278	295	290	278
Werkzeugtemperatur [°C]	50	60	80	60	50	70	80	60
Zylindertemperatur [°C]	220	250	250	250	220	250	250	250

3.2.2 Zugstäbe zur mechanischen Charakterisierung

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Kompositwerkstoffe werden genormte Zugprobenkörper nach Norm EN ISO 8256 (Typ 3) angefertigt. Für das Spritzgießen kommen eine e-motion 100 (Engel) bzw. eine KM50-500EX Silcoset (Krauss-Maffei) zum Einsatz. Die Geometrie des Formteils ist in Abb. 15 und die Herstellungsparameter für die Zugstäbe in Tab. 10 dargestellt.

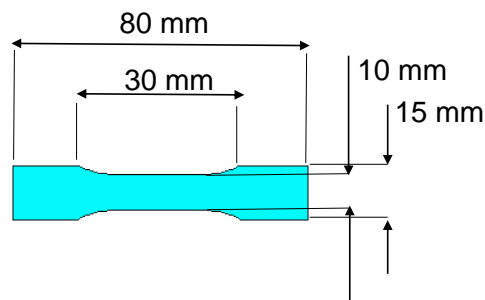


Abb. 15: Schematische Darstellung der Zugstäbe nach Norm EN ISO 8256 (Typ 3) zur Charakterisierung der mechanischen Zugeigenschaften der reinen und additivierten Kunststoffe. Die Zugstäbe sind 80 mm lang, 2 mm dick und ihre Breite an den Enden beträgt 15 mm. Die Messlänge beträgt 30 mm und die Breite des engen parallelen Abschnitts beträgt 10 mm.

Tab. 10: Spritzgießparameter für die Herstellung von Zugstäben. In Anlehnung an die Datenblätter und Parameterstudien wurden folgende Parameter für die Herstellung von Zugstäben aus reinen und additivierten Kunststoffen verwendet.

Verarbeitungsparameter	PA12	PP	ASA	PA6
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]	100	80	100	80
Nachdruck [bar]	300	300	300	250
Nachdruckzeit [s]	8	7	8	10
Kühlzeit [s]	7	7	15	40
Massetemperatur [°C]	240	220	250	270

3.2.3 Folien für die Transmissionsmessung

Um die Transmission der reinen und additivierten Kunststoffe zu bestimmen werden mittels einer Plattenpresse (P 300 P, Collin) zwischen teflonbeschichteten Platten Folien mit einer Dicke von $50 \mu\text{m} \pm 5$ hergestellt. Das Gewicht variiert je nach Viskosität des Matrixpolymers zwischen 0,5 und 1 g. Die detaillierten Herstellungsparameter sind in Tab. 11 dargestellt. Mit Hilfe der Folien soll auf die Aktivierbarkeit der TiO_2 -Partikel innerhalb des Kunststoffes und die Wirtktiefe der UV-Strahlen geschlossen werden.

Tab. 11: Parameter zur Folienherstellung für die Transmissionsmessung. In Phase 1 wird das Granulat drucklos aufgeschmolzen, in Phase 2 erfolgt die Formgebung, während in Phase 3 die Folie aufgrund der Abkühlung erstarrt und formstabil wird.

PP	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
Temperatur oben [°C]	200-210	200-210	80	80
Temperatur unten [°C]	200-210	200-210	80	80
Zeit [s]	300	60	300	0
Druck [bar]	0	50-65	50-65	0
PA12	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
Temperatur oben [°C]	230-240	230-240	80	80
Temperatur unten [°C]	230-240	230-240	80	80
Zeit [s]	300	60	300	0
Druck [bar]	0	65-80	65-80	0
PA6	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
Temperatur oben [°C]	230	230	60	60
Temperatur unten [°C]	230	230	60	60
Zeit [s]	300	60	300	0
Druck [bar]	0	55	55	0
ASA	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
Temperatur oben [°C]	250	250	250	120
Temperatur unten [°C]	250	250	250	120
Zeit [s]	120	30	90	240
Druck [bar]	0	50	250	0

Während der Folienherstellung wird in der ersten Phase das Granulat ohne Druck aufgeschmolzen. Bei gleichbleibender Temperatur wird in der zweiten Phase Druck ausgeübt.

Der Druck wird in der dritten und vierten Phase aufrechterhalten, hier kühlen die Folien ab. Phase 4 und 5 werden zur Herstellung der Folien nicht benötigt.

3.2.4 Elektrogewebene Nanostrukturen

Zur Vergrößerung der Bauteiloberflächen werden Kompositfasern mittels Elektrosponnen auf glatte Probenplättchen aufgebracht. Für das Erzeugen der Fasern wird eine Lösung auf Basis des Polymers PA6 hergestellt. Die Polymerlösung für den Spinnprozess wird mit 20 Gew. % Kompositanteil (PA6 10 % TiO₂) und Ameisensäure (Formic acid (> 88 %), Fisher Scientific) hergestellt. Zur Herstellung von 50 g Spinnlösung wird zuerst 1 g TiO₂ in 50 g Ameisensäure gegeben und für 1 h mit Ultraschall S-75 Sonifier (Branson Ultrasonics Corporation) behandelt. Anschließend werden 9 g des PA6-Granulats über Nacht in der Suspension unter Anwendung eines Magnetrührers gelöst.

Als Prozessparameter wird eine Spannung von 25 kV, ein horizontaler Elektrodenabstand von 15 cm, eine Prozessdauer von 30 min und eine Flussrate von 3 µl/min gewählt. Um die Fasern auf die Plättchenbauteile aufzusponnen, werden diese mit doppelseitigem Klebeband auf dem mit Alufolie umwickelten Kollektor angebracht (vgl. Abb. 16).

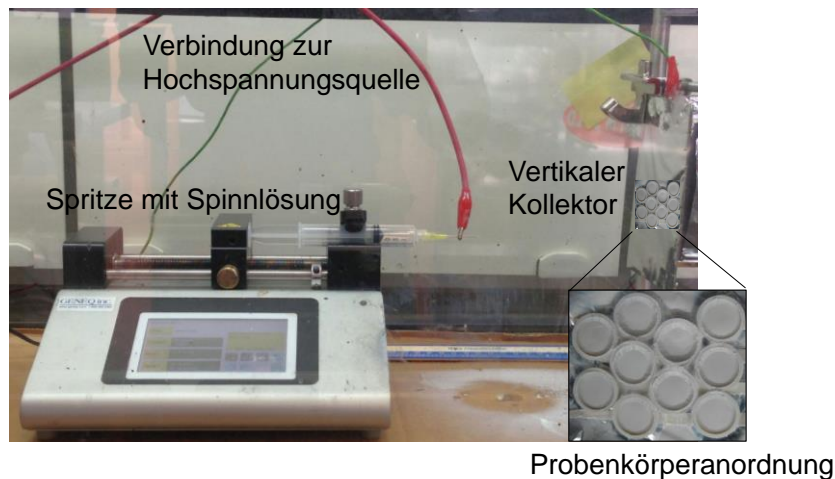


Abb. 16: Versuchsaufbau zum Elektrosponnen mit vertikal angeordnetem Kollektor. Die Anordnung der Probenplättchen liegt nahezu in hexagonal dichtester Packung, um ein möglichst gleichmäßiges Aufbringen der Fasern zu gewährleisten.

Die zu bespinnenden Plättchen werden in einer kreisähnlichen Anordnung entsprechend einer hexagonal dichtesten Packung zu einer Anzahl von je 5-10 Plättchen auf dem Kollektor

angeordnet, um eine möglichst gleichförmige Beschichtung aller Probenplättchen zu ermöglichen.

3.3 Probenvorbereitung und -aktivierung

Zur allgemeinen Reinigung und Dekontamination werden die Probenkörper für 1 h in einer wässrigen Decon®-Lösung (1:20 Decon:deionisiertes Wasser) gelagert und anschließend mit Isopropanol (70 %) und sterilem Wasser gewaschen. Nach einer Voraktivierung mit UV-Strahlung, auf die im weiteren Verlauf der Arbeit detailliert eingegangen wird, erfolgt die Validierung der photokatalytischen Wirksamkeit durch eine dreifache Bestimmung: sowohl indirekt über die Quantifizierung der Benetzbarkeit (Kontaktwinkelmessung) und die Farbumsetzung von Methyleneblau als auch durch die Keimtötungsrate an den Kompositoberflächen (vgl. Abb. 17).

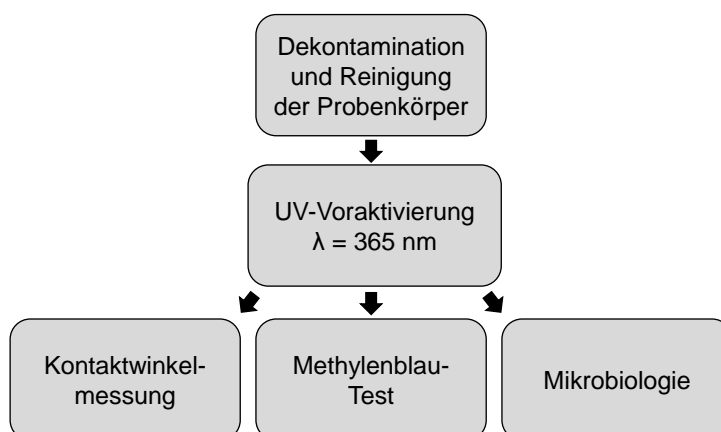


Abb. 17: Probenvorbereitung für die Charakterisierung der photokatalytischen Aktivität von TiO_2 -basierten Kunststoffkompositen. Nach einer Reinigung und Dekontamination erfolgt eine Voraktivierung bei $\lambda = 365 \text{ nm}$. Anschließend wird die Oberflächenaktivität der Proben anhand von Kontaktwinkelmessungen, dem Methyleneblau-Test und der mikrobiologischen Auswertung analysiert.

Zur Aktivierung des photokatalytisch aktiven TiO_2 werden die Probenkörper mit UV-Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt. Die Dauer der Aktivierung wird in einem ersten Schritt entsprechend der photokatalytischen Oberflächeneffekte eingestellt, und im weiteren Verlauf auf 48 h festgelegt. Unbestrahlte Probenkörper werden im Folgenden mit der Bestrahlungsdauer von 0 h bezeichnet. Um den Einfluss der Bestrahlungsdauer auf die

photokatalytischen Effekte sowie auf die Veränderung der Oberflächenqualität zu analysieren, wird die Bestrahlungsdauer zusätzlich zu der Voraktivierung von 48 h auch bei 0, 12 und 24 h getestet. Für die Versuche zur Messung der photokatalytischen Aktivität von PA6-basierten Probenkörpern mit unterschiedlichem Wasseranteil wird die Voraktivierungsdauer auf 6 h gekürzt.

Für die Voraktivierung wird eine UV-Lampe (T-15 L, Vilber) mit einem Emissionsmaximum bei der Wellenlänge von 365 nm gewählt (vgl. Abb. 18 A). Der Wellenlängenbereich der Lampe eignet sich einerseits zur Aktivierung von TiO_2 ($\lambda < 385$ nm) [104] und liegt außerdem außerhalb des kritischen Wellenlängenbereichs zur Abtötung von Keimen bzw. der Sterilisation, außerdem schädigt sie nur in sehr geringem Maße den Kunststoff (vgl. 2.4.1). Sterilisation mit UV-Licht findet üblicherweise bei Wellenlängen zwischen 200 - 280 nm statt. Bei einer Wellenlänge von 260 nm wird vor allem die Nukleinsäure der DNA zerstört, was früher oder später zum Zelltod führt. [122]

Des Weiteren wird zur Untersuchung der Aktivierbarkeit von TiO_2 und zur Analyse der Alterungsbeständigkeit eine Lampe mit einem Maximum bei 254 nm (T-15 C, Vilber) sowie eine Bewitterungsanlage gewählt.

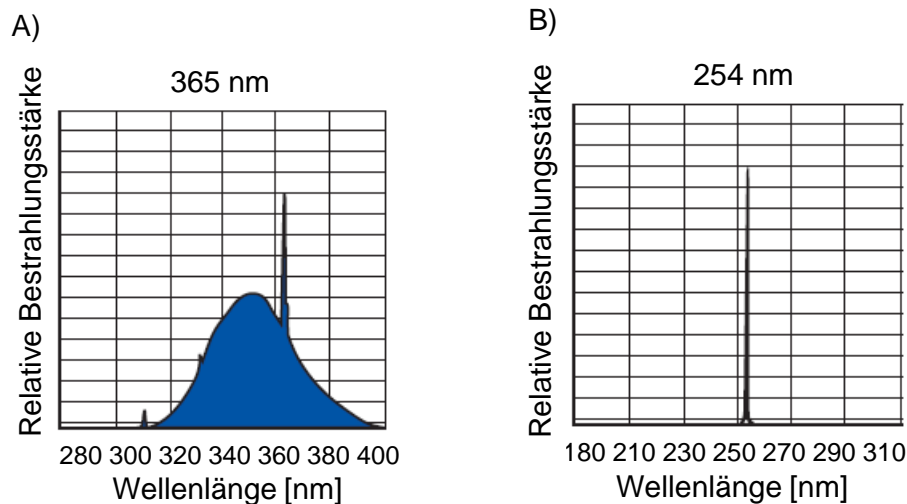


Abb. 18: Relative Bestrahlungsstärke der 365 nm Lampe (A) und der 254 nm Lampe (B). Die 365 nm Lampe emittiert ein Wellenlängenspektrum zwischen 310 und 400 nm. Das Maximum der Emission liegt bei einer Wellenlänge von 365 nm. Die 254 nm Lampe emittiert lediglich bei einer Wellenlänge von 254 nm. (modifiziert nach [219])

Die UV-Röhren werden in einem reflektierenden Gehäuse mit einem Abstand von 22 cm für die Versuche zur photokatalytischen Wirksamkeit, und in einem Abstand von 16 cm für die

Alterungsuntersuchungen angebracht (Abb. 19). Bei einem Abstand von 16 cm ergibt sich eine Intensität von $6,5 \text{ W/m}^2$ und bei 22 cm eine Intensität von $3,3 \text{ W/m}^2$.

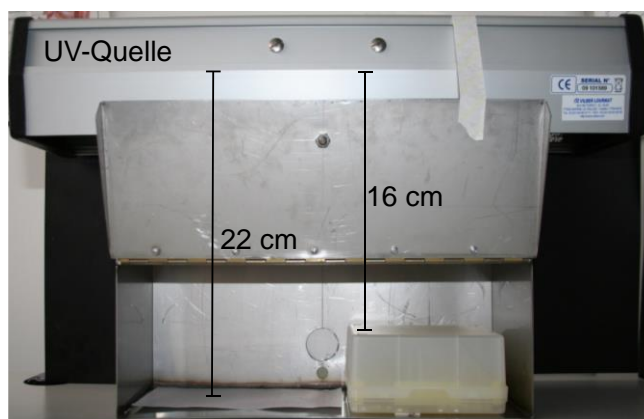


Abb. 19: UV-Kammer (365 und 254 nm) zur Aktivierung und Bestrahlung der Probenkörper. Ein metallisches Gehäuse schützt vor austretender UV-Strahlung. Es können zwei verschiedene Abstände für die Belichtung eingestellt werden.

Zusätzlich zu den UV-Lampen wird zur Untersuchung des Alterungsverhaltens und zur Aktivierung von TiO_2 eine Bewitterungsanlage (Q-SUN-Xe-1-Tester, Q-Lab) verwendet. Die Anlage simuliert über eine Xenon-Lampe das Sonnenlichtspektrum für Innen- und Außenanwendungen (Sonnenlicht durch Fensterglas = Window-Q, und ungefiltertes Sonnenlicht = Daylight-Q) und emittiert bei den jeweiligen Einstellungen eine maximale Strahlung bei 420 nm ($310 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) (mit Window-Q), bzw. 340 nm ($295 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) (mit Daylight-Q). Die Intensität dieser Spektren liegt bei $0,68 \text{ W/m}^2$, was der Globalstrahlung im UV-Bereich zur Mittagszeit (12 Uhr) entspricht. Wellenlängen unterhalb von 280 nm werden von der Ozonschicht gefiltert und gelangen nicht an die Erdoberfläche. [160] Die spektralen Intensitätsverteilungen der beiden Bewitterungslampenmodi sind im Anhang A dargestellt.

Zur Bestimmung des Alterungsverhaltens werden die Komposite in der Bewitterungsanlage und mit den Einstellungen für Lichtverhältnisse für Innenanwendungen (Window-Q Filter und 420 nm) für 500 h bestrahlt. Die Temperaturen betragen beim Einsatz der Bewitterungsanlage aufgrund der Wärmeerzeugung bei der Belichtung 53°C .

3.4 Werkstoffcharakterisierung

Durch die Zugabe von Füllstoffen verändern sich die Werkstoffeigenschaften der Kunststoffe. Je nach Matrixsystem und der Anbindung des Füllstoffs an die Matrix kann dies neben dem positiven Effekt der gezielten Werkstoffmodifizierung zu einer Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften führen und Änderungen in der Morphologie des Kunststoffs und der Alterungsbeständigkeit hervorrufen.

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) liefert eine Abbildung von Werkstoffoberflächen bei hoher Vergrößerung und Tiefenschärfe. Für die Analyse von Proben müssen diese zunächst mit einer leitenden Schicht aus Gold oder Kohlenstoff bedampft werden. Anschließend wird die Oberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgerastert. Die dadurch aus der Oberfläche herausgeschlagenen Sekundärelektronen werden von einem Detektor registriert und das Signal in eine Bildinformation umgewandelt. [138]

Die Detektion der Titandioxidpartikel findet über Rückstreuielektronen (back scattering electrons = BSE) statt und wird bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV und einem Arbeitsabstand von 15 bis 17 mm durchgeführt. Schwerere Elemente zeigen eine starke Rückstreuung, so dass entsprechende Bereiche im BSE-Bild hell erscheinen (TiO_2), leichtere Elemente (Kunststoff) werden hingegen dunkler dargestellt. Die Größenmessung der TiO_2 -Partikel erfolgt mit der Software Image J (ImageJ 1.48v).

Die Oberflächen der bewitterten Bauteile sowie der verschiedenen Oberflächenstrukturen werden im REM mittels Sekundärelektronen bei einem Arbeitsabstand von 13 mm untersucht. Aufnahmen der Plättchen mit Mikrostrukturen wurden bei Seitneigung des Probenhalters von $22,5^\circ$ und somit notwendigerweise vergrößertem Arbeitsabstand von 25 mm durchgeführt.

Zur Herstellung einer entsprechenden Oberflächenqualität für die Charakterisierung der TiO_2 -Verteilung werden Probenkörper in Epoxidharz (Zweikomponentensystem aus Härter und Harz, Technovit EPox, Heraeus-Kulzer), eingebettet und mit einer Diamantlochsäge (SP1600, Leica) oder einem Ultramicrotom (Ultracut E, Reichert Jung) geschnitten, und anhand der Schnitte die Verteilung des TiO_2 analysiert.

Weitere REM-Aufnahmen bei hoher Vergrößerung zur Darstellung der Anwesenheit von TiO_2 -Nanopartikeln in den Bauteilen werden am SKZ (Süddeutsches Kunststoff Zentrum, Würzburg) mit einem Feldemissions-REM (Supra 40VP, Carl Zeiss Microscopy GmbH) bei

bis zu 25.000-facher Vergrößerung (10 kV mit Arbeitsabstand 6,3 mm und 16 kV mit Arbeitsabstand 5,7 mm) aufgenommen.

Bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) handelt es sich um die Detektion und Auswertung der mit einem Elektronenmikroskop generierten Röntgenstrahlung. Die Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element, weshalb auf die Zusammensetzung der untersuchten Probe geschlossen werden kann. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es die Elementzusammensetzung der Probe zu ermitteln. [196]

3.4.2 Lichttransmissionsmessung

Zur Messung der Lichttransmission der in Abschnitt 3.2.3 hergestellten Folien dient ein UV/VIS-Spektrometer (UVIKON XL, BIO-TEK). Die Absorption bzw. Transmission wird für den Wellenlängenbereich zwischen 200-800 nm gemessen. Die Analysesoftware gibt die Extinktion an, die nach DIN 1349 auch als spektrales Absorptionsmaß bezeichnet wird und aus dem Logarithmus der Quotienten von Intensität des einfallenden Lichtstrahls und Intensität des austretenden Lichtstrahls berechnet wird. Aus der Absorption lässt sich die Transmission T über

$$T = \frac{100}{10^A} \quad (10)$$

mit der Absorption A berechnen. Die Absorptions- und Transmissionsspektren werden an den zugeschnittenen 50 µm dicken Folien an jeweils n = 5 Proben bestimmt.

3.4.3 Rheologische Charakterisierung

Die Rheologie beschreibt das Deformations- und Fließverhalten von Stoffen. Da für die Kunststoffverarbeitung und -modifizierung die Kunststoffe im schmelzeflüssigen Zustand vorliegen, kann über rheometrische Messungen einerseits das rheologische Verhalten der verwendeten Kunststofftypen bei der entsprechenden Verarbeitungstemperatur und andererseits die Veränderung des Fließverhaltens vor und nach der Additivierung untersucht werden.

Zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens wird die Viskosität über die Schergeschwindigkeit am SKZ mittels eines Hochdruckkapillarrheometers (Rheograph 6000, Göttfert) gemessen. Das Hochdruckkapillarrheometer schert das Fluid durch die rechteckige Kapillare (Länge = 100 mm, wirksame Länge = 50 mm, Breite = 10 mm und Höhe = 1 mm).

Während die Polymerschmelze die Engstelle passiert, wird die Viskosität durch den Volumenstrom und den Druckgradienten bestimmt. [83,96] Die Messungen erfolgen nach der CR-Methode (controlled rate). Dabei ist der Volumenstrom bzw. die Scherrate vorgegeben und der Druck wird über den Verfahrensweg des Stempels ermittelt. [83] Die Viskositätsmessung wird bei 10 Schergeschwindigkeiten zwischen 10 - 1000 1/s (10, 20, 80, 150, 250, 350, 500, 700 und 1000 1/s) ermittelt, die für das Extrudieren üblich sind. [151] Die Temperatur während der Messung wird entsprechend der Verarbeitungstemperatur während des Compoundierens gewählt und entspricht für PP 230°C, für PA12 250°C, für PA6 250 °C und für ASA 240 °C.

3.4.4 Zugversuch zur mechanischen Charakterisierung

Der Zugversuch ist ein genormtes Standardverfahren zur Werkstoffprüfung. Hierbei werden Proben gleichmäßig und stoßfrei mit geringen Geschwindigkeiten gedehnt. Während des Versuchs werden die Kräfte an der Probe (F) und die Längenänderung (ΔL) in der Messstrecke der Probe kontinuierlich gemessen. Aus der Kraft (F) wird mit der Querschnittsfläche der undeformierten Probe (S_0) die Nennspannung (σ_n) berechnet. [50]

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (11)$$

Aus der Längenänderung ΔL bestimmt man die Totaldehnung ϵ_t mit Bezug auf die Ausgangslänge der Messstrecke L_0 .

$$\epsilon_t = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (12)$$

Als Ergebnis des Zugversuchs erhält man ein Nennspannungs-Totaldehnungsdiagramm, aus dem die technischen Werkstoffkenngrößen wie Streckspannung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung abgelesen werden können (vgl. Abb. 20).

Die Zugprüfung zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der reinen Kunststoffe und der Komposite werden auf der Zugprüfmaschine Z050 (Zwick/Roell) durchgeführt. Im Rahmen der Versuche werden 35 mm als Anfangsmesslänge gewählt. Mit einer konstanten Geschwindigkeit von 100 mm/min werden die Prüfkörper bis zum Bruch belastet. Pro Werkstoff werden je $n = 10$ Messungen durchgeführt.

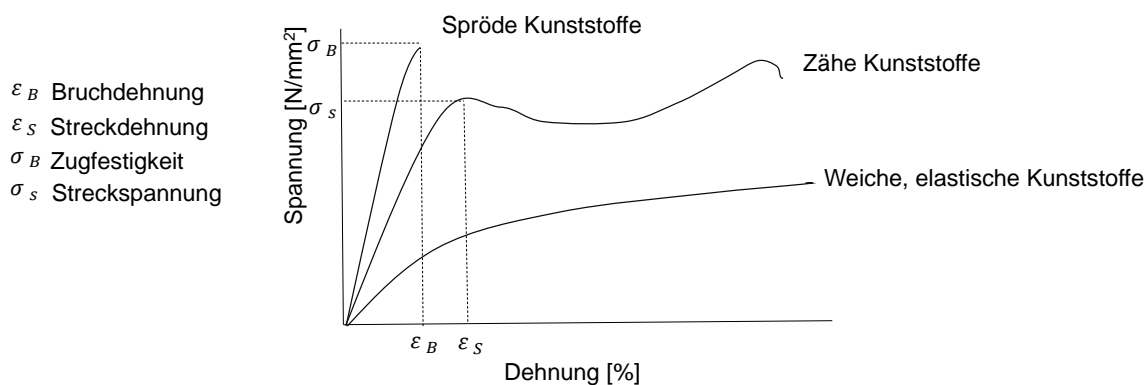


Abb. 20: Spannungs-Dehnungs-Diagramm mit charakteristischen Werkstoffkurven von spröden, zähen und elastischen Kunststoffen mit charakteristischen Werkstoffkennwerten (Streckspannung und -dehnung, Zugspannung und Bruchdehnung). (modifiziert nach [184])

3.4.5 Dynamische Differenz Thermoanalyse

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (bekannt unter der Abkürzung DSC = Differential Scanning Calorimetry) dient zur Ermittlung charakteristischer Temperaturen von Kunststoffen wie zum Beispiel der Schmelztemperatur und der Glasübergangspunkte. Zudem können kalorische Größen wie die Wärmekapazität bestimmt werden und daraus auf die Morphologie geschlossen werden.[83]

Entlang eines linearen Temperaturverlaufs werden die Kunststoffproben erwärmt und die thermischen Eigenschaften für die reinen und additvierten Kunststoffe untersucht (vgl. Tab. 12). Auf diese Weise können die kalorischen Effekte und Änderungen durch den Füllstoff im Vergleich zur Referenzmatrix sichtbar gemacht werden. Die DSC-Kurve zeigt entlang des angewandten Temperaturverlaufs exotherme (Kristallisation und das Zersetzen der Probe) und endotherme Vorgänge (Glasübergang und Schmelzen). [51] Die Ermittlung der Kristallisationstemperaturen und -enthalpien erfolgen anhand des Verlaufs der Abkühlphase.

Tab. 12: Temperatur- und Zeitverläufe der getesteten reinen und additivierten Kunststoffe während der DSC-Messung

	PP	PA6	PA12	ASA
Haltephase	70 °C/ 5 min	125 °C/ 5min	100 °C/ 5 min	50 °C/ 5min
1. Aufheizschritt	20 °C/ min	20 °C/ min	20 °C/ min	20 °C/ min
Haltephase	200 °C/ 2 min	275 °C/ 2min	250 °C/ 2min	150 °C/ 2min
Abkühlschritt	-10°C/ min	-10 °C/ min	-10 °C/ min	-10 °C/ min
Haltephase	70 °C/ 2 min	125 °C/ 2min	100 °C/ 2min	50 °C/ 2min
2. Aufheizschritt	20 °C/ min	20 °C/ min	20 °C/ min	20 °C/ min
Haltephase	200 °C/ 2 min	275 °C/ 2min	250 °C/ 2min	150 °C/ 2min

3.4.6 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC)

Um das Abbauverhalten der Kunststoffe durch die photokatalytische Aktivität von TiO₂ zu analysieren wird der Anteil an organischem Kohlenstoff (total organic carbon = TOC) in einer wässrigen Lösung (deionisiertes Wasser) bestimmt. Dieses Messprinzip detektiert und quantifiziert durch thermokatalytische Oxidation die in der Probe enthaltenen Kohlenstoffverbindungen über das entstandene Kohlenstoffdioxid (CO₂). Ein Anstieg der CO₂-Konzentration lässt demzufolge auf eine Zersetzung der Polymermatrix schließen. [41]

Die Messung erfolgt entsprechend der Norm DIN EN 1484, nach der je 20 Plättchen des jeweiligen Werkstoffs über einen Zeitraum von 48 h in einer Glaswanne mit 150 ml deionisiertem Wasser eingelagert werden. Die Glaswanne wird in einem Abstand von 22 cm unter die UV-Lampe ($\lambda = 365$ nm) gestellt und nach 24 h und 48 h wird jeweils 50 ml der Messflüssigkeit für die TOC-Bestimmung entnommen. Die Messung des organischen Kohlenstoffanteils in den Kompositbauteilen wird mithilfe des Geräts HighTOC (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau/Deutschland) durchgeführt und gibt den CO₂-Gehalt in mg/l an.

3.4.7 Wasserbehandlung von PA6-basierten Kompositen

Um die maximale Wasseraufnahme von PA6-TiO₂-Kompositen zu bestimmen und den Einfluss des Wassergehalts der Matrix auf die photokatalytische Wirksamkeit der Komposite zu ermitteln, werden Wassereinlagerungsversuche durchgeführt. Die Wasserabsorptionsbestimmung der PA6-TiO₂-Komposite wird nach DIN EN ISO 62 durchgeführt.

Zur Bestimmung der Wasserabsorption werden PA6 Probenkörper mit 0, 2, 5 und 10 Gew.% TiO₂ (je n = 10) bei 50 (± 2) °C getrocknet (Inkubator 1000, Heidolph) und gewogen (LA 2305, Sartorius), bis ihre Masse innerhalb von ± 0,1 mg konstant ist. Anschließend werden die getrockneten Probenkörper in ein Wasserbad (deionisiertes Wasser) bei 23 (±1) °C gelagert. Die Probenkörper wurden nach 1, 2, 6, 24, 48, 96 und 168 h aus dem Wasserbad entnommen und gewogen. Die Gewichtszunahme wird entsprechend Gleichung (13) berechnet:

$$M_w [\%] = W_{S_1} - W_{S_0} \quad (13)$$

mit M_w = Absorbierte Menge an Wasser, W_{S_0} = Ursprüngliches Probengewicht (zum Startzeitpunkt t_0), W_{S_1} = Gewicht der Probe nach Wassereinlagerung (zum Zeitpunkt t_1).

Um den Einfluss des Wassergehalts im Probenkörper auf die photokatalytische Wirksamkeit zu untersuchen werden die PA6-TiO₂-Proben für 72 h bei 50 (±2) °C getrocknet. Um anschließend den Wassergehalt einzustellen wird die Hälfte der Probenkörper weiterhin im Trockner gelagert, die andere Hälfte der Proben wird für 24 h in deionisiertem Wasser (bei 23 (±1) °C) eingelagert.

3.5 Charakterisierung des photokatalytischen Effektes

Die antimikrobielle Wirksamkeit wird anhand einer dreifachen Bestimmung der photokatalytischen Oberflächeneffekte validiert. Als indirekte Verfahren dienen dabei die Kontaktwinkelmessung und die Farbumsetzung von Metylenblau. Zur direkten Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit wird die Keiminaktivierungsrate auf den Probenkörperoberflächen gemessen.

Im Folgenden bezeichnet n die Probenanzahl und i die Anzahl der Versuchswiederholungen. Die in dieser Arbeit präsentierten Daten sind als arithmetische Mittelwerte dargestellt.

3.5.1 Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der photoinduzierten Hydrophilie

Zur Messung der Oberflächenenergie von Festkörpern kann der Kontaktwinkel bestimmt werden, der zwischen dem Tropfen einer Testflüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung und der zu messenden Festkörperoberfläche im Dreiphasenpunkt an der Grenzfläche zur Umgebungsluft gebildet wird (vgl. Abb. 21). Über Kontaktwinkelmessungen mit Wasser kann die photoinduzierte Hydrophilie der TiO₂-Kunststoffkomposite anhand der Oberflächenbenetzbarkeit bestimmt werden. [196]

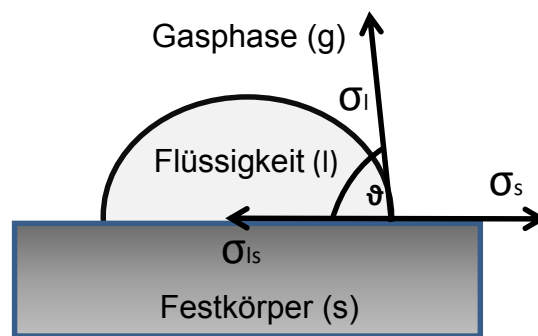


Abb. 21: Der Kontaktwinkel ϑ wird zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern gemessen und stellt den Winkel zwischen der Festkörperoberfläche und dem Tropfen einer Testflüssigkeit dar. Er wird im Dreiphasenpunkt gemessen und stellt die angreifenden Kräfte im Gleichgewicht dar. (modifiziert nach [196])

Die vollständige Benetzung stellt sich bei einem Kontaktwinkel von 0° ein, wobei man von Superhydrophilie spricht. Mit dem Anstieg des Kontaktwinkels verschlechtert sich das Benetzungsverhalten. Winkel kleiner als 90° beschreiben ein hydrophiles, Winkel zwischen 90° und 180° hingegen ein hydrophobes oder superhydrophobes Oberflächenverhalten (vgl. Abb. 22) [196]

Das Prinzip der Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung des Benetzungsgrades wird mit der Methode des liegenden Tropfens über die Laplace-Young-Näherung bestimmt.

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_s - \sigma_{ls}}{\sigma_l} \quad (14)$$

Die Young'sche Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel, der Oberflächenspannung ρ_l der Messflüssigkeit, der Grenzflächenspannung σ_{ls} zwischen zwei Phasen und der Oberflächenenergie des Festkörpers σ_s . [63]

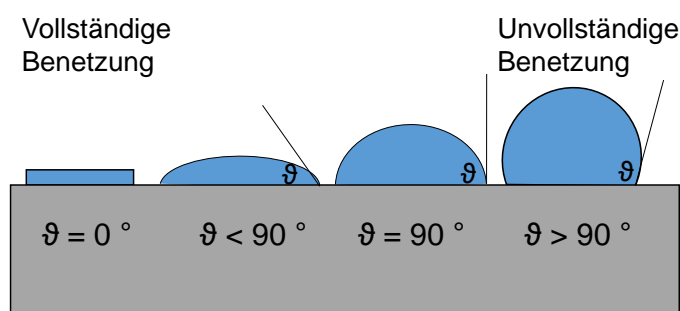


Abb. 22: Die Messung des Kontaktwinkels auf einer Oberfläche dient den Aussagen über das Benetzungsverhalten. So weisen hydrophobe Oberflächen große Kontaktwinkel $> 90^\circ$ auf, superhydrophobe Oberflächen weisen Winkel $\gg 90^\circ$ auf, hydrophile Oberflächen gehen mit Winkeln $< 90^\circ$ einher und superhydrophile Oberflächen weisen eine komplette Benetzbarkeit mit einem Winkel um die 0° auf. (modifiziert nach [196])

Als Testflüssigkeit zur Ermittlung der Wasserbenetzbarkeit der Kompositoberflächen dient deionisiertes Wasser. Die Kontaktwinkel werden auf den glatten Plättchenrückseiten gemessen. Es werden je drei Tropfen der Testflüssigkeit ($2 \mu\text{l}$ Wasser) pro Plättchen aufgebracht und mit der zugehörigen Messsoftware (Contact Angle System OCA 20, Dataphysics Instruments) ausgewertet. Pro Material werden je $n = 5$ Probenkörper analysiert.

Das Anwenden von zwei weiteren Testflüssigkeiten liefert Aussagen zur Oberflächenspannung der Probenkörper, weshalb auch die Kontaktwinkel mit Diiodmethan ($1 \mu\text{l}$, Diiodmethane Reagent Plus $\text{\textcircled{R}}$ 99 %, Sigma-Aldrich GmbH) und Ethylenglykol ($1 \mu\text{l}$, 1,2 Ethandiol 99,8 %, Sigma-Aldrich GmbH) bestimmt werden. Über die Näherung nach Owens-Wendt-Rabel und Kaeble (OWRK) werden die polaren und dispersiven Anteile ausgewertet. Letztere geben Auskunft über die Oberflächenenergien der Proben.

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (15)$$

mit σ = Oberflächenenergie in mN/m , σ_d = disperser Anteil der Oberflächenenergie in mN/m , σ_p = polarer Anteil der Oberflächenenergie in mN/m . Der polare Anteil kennzeichnet die Kräfte, die durch permanente Dipole entstehen, wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, während der disperse Anteil die Van-der-Waals Kräfte repräsentiert, die aufgrund temporär unsymmetrischer Ladungsverteilungen im Molekül generiert werden. [80]

3.5.2 Methylenblau-Test zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität

Methylenblau in wässriger Lösung geht durch die Reaktion mit Radikalen in einen farblosen Zustand über (vgl. Abb. 23). Deshalb führen die Radikale, die aufgrund der UV-Aktivierung von TiO_2 entstehen, zu einer Methylenblaufärbung, die als Maß für den photokatalytischen Effekts verwendet werden kann. [194]

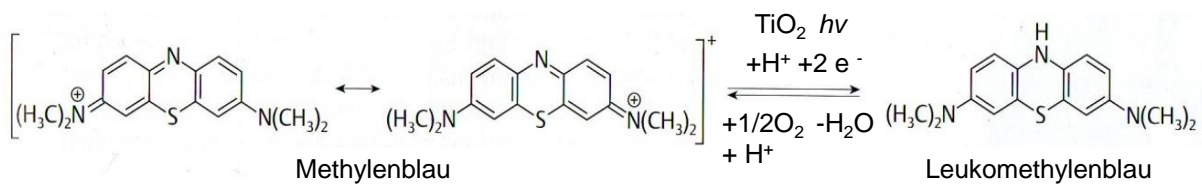


Abb. 23: Umwandlung von Methylenblau durch Oxidationsreaktionen in Anwesenheit von aktiviertem TiO_2 in die farblose Leukoform. (modifiziert nach [194,195])

In Anlehnung an DIN 52980, die die photokatalytische Aktivität von Oberflächen durch den Abbau von Methylenblau in wässriger Lösung beschreibt, wird eine Farblösung mit Methylenblau (C.I. 52015, Merck) und vollentsalztem Wasser der Ausgangskonzentration $c_0 = 10 \pm 0,5 \mu\text{mol/l}$ hergestellt. Nach der Voraktivierung der Probenplättchen werden diese mit jeweils 2 ml der Methylenblaulösung bedeckt (vgl. Abb. 24).

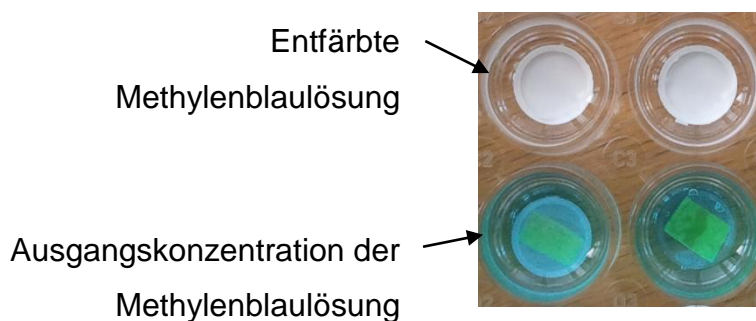


Abb. 24: Probenkörper in Methylenblaulösung zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität durch die Farbumsetzung. Die Proben werden nach der Voraktivierung in die Methylenblaulösung eingelagert und eine weitere Stunde der UV-Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ ausgesetzt. Eine entfärbte Farblösung zeugt von einer photokatalytischen Aktivität der Probenkörper.

Während der einstündigen Einlagerungszeit in der Farblösung werden die Plättchen UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) ausgesetzt. Anschließend wird die optische Dichte der Farblösung zur

Bestimmung der Farbumsatzrate gemessen. Zur Detektion der verbleibenden Farbkonzentration wird die optische Dichte von jeweils 100 μl der Farblösung mit einem UV-Vis-Spektrometer (Multiscan FC, Thermo Scientific) bei $\lambda = 620 \text{ nm}$ gemessen. Es wird ebenfalls eine Referenzlösung Methylenblau gemessen und die optische Dichte der Farblösung auf den Referenzwert bezogen. Der Farbanteil der Lösung wird in Prozent dargestellt.

3.5.3 Mikrobiologische Auswertung der keimreduzierenden Oberflächenwirkung

Um die Keimtötungsrate auf den Bauteiloberflächen zu untersuchen, wird der Testkeim *Escherichia coli* (*E. coli*), (Wildtyp K12, DSM 498) verwendet. Aufgrund der dünnen gram-negativen Zellwand lassen sich *E. coli* Bakterien durch photokatalytische Effekte leicht inaktivieren, weshalb sie als Testorganismus gewählt werden. [110,111,123]

E. coli gehört zur Familie der Enterobakterien (*griech. enteron = Darm*), von denen einige Stämme in der natürlichen Darmflora vorkommen. [106] In der Forschung ist *E. coli* das meistbenutzte Bakterium, denn der Laborstamm verfügt über keine spezifischen pathogenen Merkmale und wird deshalb als Modellorganismus in der bakteriellen Genetik und Molekularbiologie eingesetzt. *E. coli* Bakterien weisen eine kurze Generationszeit auf und teilen sich bei 37 °C etwa alle 20 Minuten. Die Generationszeit ist eine für jedes Bakterium spezifische Größe und vom Umgebungsmilieu abhängig. [72]

Neben der Temperatur ist Wassermangel ein weiterer limitierender Faktor für das Keimwachstum. [240] Auch durch Bestrahlung mit UV-Licht können Schäden an der DNA des Bakteriums hervorgerufen werden, wodurch eine Vervielfältigung des Erbgutes blockiert wird. [32]

In Anlehnung an die Norm DIN EN 13697 wird für die Untersuchung der antimikrobiellen Wirkung der Kompositoberflächen eine Ausgangskonzentration von $1,5 \cdot 10^8$ bis $5 \cdot 10^8$ kbE/ml vorgeschrieben. [42] Die Verkeimung und Auswertung der Keiminaktivierung ist im nachfolgenden Schema dargestellt (vgl. Abb. 25). Die Bakteriensuspension wird entsprechend der geforderten Ausgangskeimbelastung auf $2,5\text{-}3,5 \cdot 10^8$ kbE/ml verdünnt. Als Verdünnungsmedium wird eine phosphatgepufferte Salzlösung (PBS-Lösung) (Dulbecco von BIOCHROM AG) (s. Anhang B) verwendet.

Nach der Voraktivierung werden die Probenkörper mit 10 μl der Bakteriensuspension der Konzentration $3,5 \cdot 10^8$ kbE/ml an *E. coli* beimpft und für 1 h der UV-Quelle $\lambda = 365 \text{ nm}$ ausgesetzt. Lediglich der Versuch zur Voraktivierungsdauer wird mit einer Ausgangskeimzahl

von $2,5 \cdot 10^8$ kbE/ml durchgeführt. Nach dieser einstündigen Kontaktzeit werden die verkeimten Probenkörper mit jeweils 1 ml PBS-(0,1 %) Tween-Lösung (Tween 80, Merck) abgewaschen.



Abb. 25: Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung von Kunststoffkompositen. Nach der Verkeimung der Probenplättchen mit der *E. coli*-Suspension und einer einstündigen Inkubation wird die Keimsuspension abgewaschen und auf Agarnährböden ausplattiert. Die Auswertung der Keimreduktion erfolgt nach 24-stündiger Inkubation der Agarplatten bei 37 °C über das Auszählen der koloniebildenden Einheiten (kBE).

Für die Herstellung der entsprechenden Verdünnungsstufen werden 50 µl der abgewaschenen Keimsuspension in 450 µl PBS gegeben und die gewünschten Verdünnungsstufen (mindestens $n = 2$ Agarplatten je Verdünnungsstufe) hergestellt. Anschließend werden je 100 µl der Bakteriensuspension in Petrischalen mit Agar LB-Medium ausplattiert (je 2 Petrischalen je Verdünnungsstufe). Nach 24-stündiger Inkubation der Petrischalen bei 37 °C in einem Trockenofen (Multitron, Infors HT) können die koloniebildenden Einheiten (kBE) ausgewertet werden. Die Anzahl der Kolonien entspricht der Anzahl der in der Probe enthaltenen Individuen. Eine antimikrobielle bzw. bakterizide Wirkung wird erreicht, wenn die Keimanzahl um drei Zehnerpotenzen reduziert werden kann. [25] Alle mikrobiologischen Versuche werden in steriler Umgebung unter einer Laminar Flow Kapelle (MSC Advantage, Thermo Scientific) und mit sterilen Arbeitsmitteln durchgeführt.

4 Antimikrobielle Wirksamkeit TiO₂-basierter Kunststoffkomposite

Das folgende Kapitel zeigt, bis zu welchem Grad unbehandelte TiO₂-Nanopartikel durch den Compoundierprozess in vier verschiedenen Kunststoffmatrices PP, PA6, PA12 und ASA dispergiert werden können. Außerdem wird analysiert, ob im Bulk eingearbeitetes TiO₂ seinen photokatalytischen Effekt bis zur Bauteiloberfläche zeigt und welches Matrixsystem sich in Kombination mit TiO₂ als antimikrobieller Kunststoff mit der stärksten Wirksamkeit und der besten Beständigkeit gegenüber Alterungseffekten eignet. Es werden die Voraussetzungen identifiziert, die zur Ausbildung des keimreduzierenden Effektes an der Bauteiloberfläche beitragen, und der mengenmäßige Anteil an TiO₂ ermittelt, der einen antimikrobiellen Effekt mit einer Keimreduktion um mindestens drei Zehnerpotenzen [25] an der Bauteiloberfläche bewirkt. Für Versuche hinsichtlich einer Wirksamkeitssteigerung wird die Lichtquelle für die Aktivierung des TiO₂ variiert. Des Weiteren wird die Umgebung hinsichtlich des Wasserangebots verändert, um dessen Einflüsse auf die ROS-Bildung und folglich auf die Oberflächenaktivität zu untersuchen. Außerdem werden Bauteile mit verschiedenen Oberflächenstrukturen im Hinblick auf ihre Wirkfläche und ihre Aktivität charakterisiert. Durch die Kombination von Polymermatrix, Füllstoffanteil, Oberflächenstruktur, Wassergehalt der Matrix, UV-Spektrum und UV-Voraktivierung wird die Parameterkombination für die maximal mögliche Oberflächentoxizität der Kunststoffkomposite identifiziert.

4.1 Oberflächenwirkung TiO₂-basierter Kunststoffkomposite

Das Dispergieren von TiO₂-Agglomeraten zu nanoskaligen Partikeln mit dem Ziel einer homogenen Partikelverteilung ist für die Herstellung von Kunststoffkompositen essentiell, da die Feindispersierung zu einem sehr hohen Oberflächen-Volumenverhältnis führt. Die größere aktive Wirkfläche verleiht Partikeln im Nanometermaßstab eine besonders hohe Aktivität. [186,235,236] Um eine gute Matrixanbindung zu gewährleisten [229] und um bei eintretender Belastung keine Sollbruchstellen darzustellen und lokale Spannungsspitzen zu erzeugen, sollen bezüglich der mechanischen Eigenschaften die Agglomerate möglichst fein verteilt sein. [180] Die Füllstoffmenge muss entsprechend hoch gewählt werden, damit eine keimreduzierende Oberflächenwirkung an der Bauteiloberfläche zustande kommt. Aufgrund der unkontrollierbaren Reaktionen der ROS [131] kann nicht davon ausgegangen werden, dass jedes generierte Radikal zur Keiminaktivierung beiträgt. Da Radikale nur in einer gewissen Entfernung ihres Entstehungsortes wirken [66], ist die Lage des Füllstoffs im Bezug zur Oberfläche wichtig für die Wirksamkeit der Bauteile.

4.1.1 Einfluss der Schneckendrehzahl auf den Oberflächeneffekt

Während des Compoundiervorgangs lässt sich über die Schneckendrehzahl indirekt die Scherwirkung einstellen, wodurch Einfluss auf die Dispergierung und Verteilung der Agglomerate genommen werden kann. [198]

4.1.1.1 Dispergierbarkeit von TiO_2 in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl

Abb. 26 zeigt REM-Aufnahmen, welche die TiO_2 -Verteilung der PP-basierten Komposite und die jeweiligen Agglomeratgrößen bei verschiedenen Schneckendrehzahlen verdeutlicht.

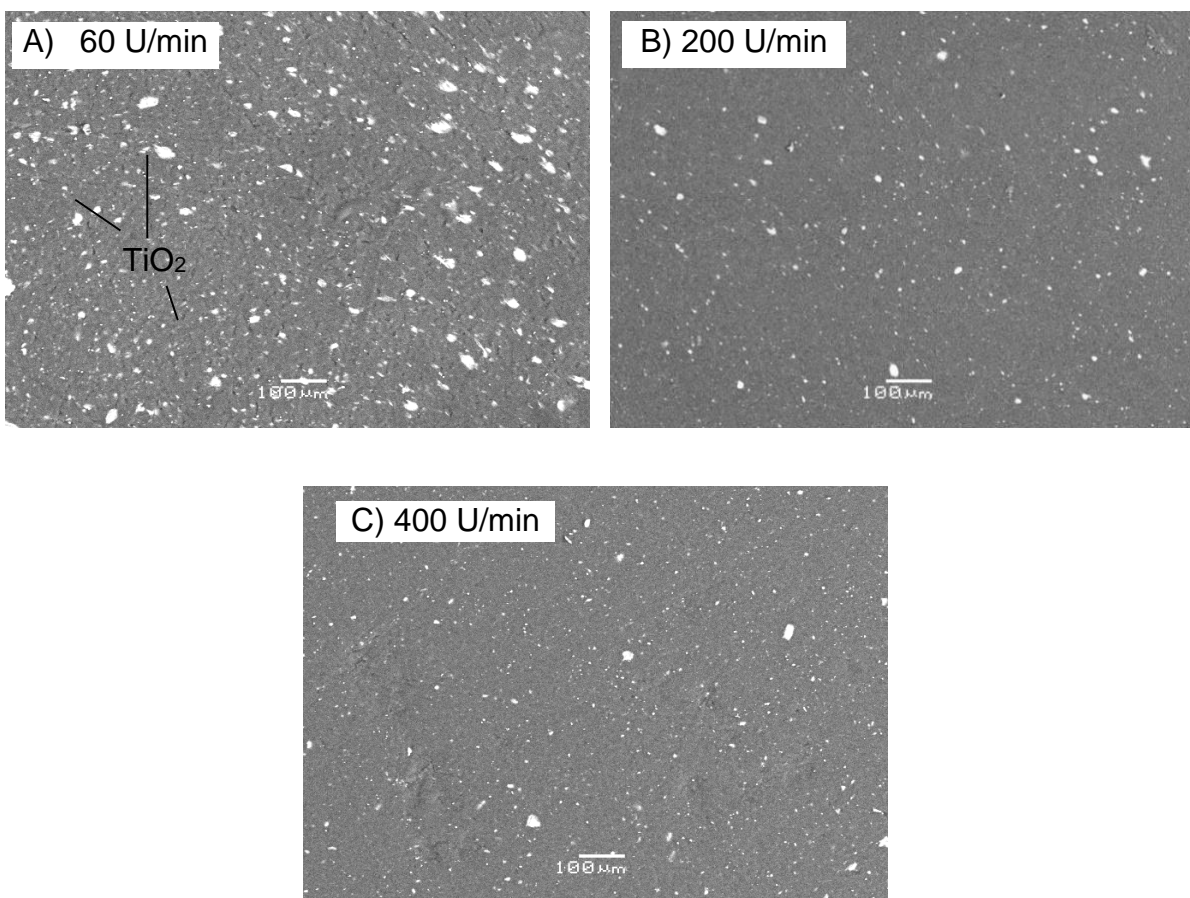


Abb. 26: REM-Aufnahmen der TiO_2 -Agglomeratverteilung der Probenkörper aus PP 10 % TiO_2 in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl 60 U/min (A), 200 U/min (B) und 400 U/min (C). während des Compoundierens. TiO_2 = weiß, PP-Matrix = grau (BSE (Rückstreuielektronen), 100-fach, 30 kV). Bei Schneckendrehzahlen von 200 und 400 U/min verringern sich die durchschnittlichen Agglomeratdurchmesser des TiO_2 und die Komposite weisen ein zunehmend homogeneres Erscheinungsbild im Vergleich zu 60 U/min auf.

Die TiO₂-Agglomerate haben nach der Verarbeitung mit der Schneckendrehzahl von 60 U/min einen maximalen Agglomeratdurchmesser von 50 µm. Bei einer Schneckendrehzahl von 200 U/min liegen die Agglomerate feiner dispergiert vor und weisen maximale Durchmesser von 30 µm auf. Bei 60 U/min tritt demnach eine verstärkte Agglomeratbildung der TiO₂-Partikel auf. Durch das Anwenden der Schneckendrehzahl von 200 U/min zeichnet sich das Gesamterscheinungsbild der Komposite bereits mit einer homogenen Verteilung und kleinen Agglomeraten aus. Dass es sich bei den weißen Partikeln um TiO₂ handelt, wurde mittels EDX-Messungen überprüft. Der entsprechende Nachweis ist im Anhang C dargestellt.

Während 100-fache Vergrößerungen sich für die Darstellung der mikroskaligen Agglomerate eignen, jedoch nanoskalige Teilchen nicht detektiert werden können, wird mittels eines FE-REM neben den mikroskaligen TiO₂-Agglomeraten auch die Anwesenheit von TiO₂-Nanopartikeln in den Kompositbauteilen dargestellt (vgl. Abb. 27). Erst ab 10.000-facher Vergrößerung kann auch die Anwesenheit kleinerer TiO₂-Partikel im Sub-Mikronbereich nachgewiesen werden. Die Nanopartikel, deren Größe bei ca. 300-500 nm liegt, liegen homogen dispergiert in der Polymermatrix vor.

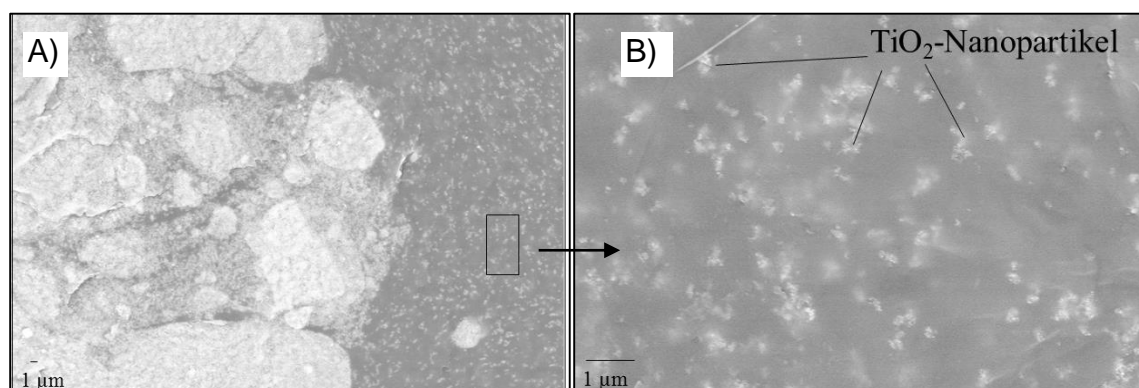


Abb. 27: FE-REM-Aufnahme zum Nachweis der nanoskaligen TiO₂-Partikel bei Bauteilen aus PP 10 % TiO₂ (BSE, A) 10.000-fach, B) 25.000-fach, 10 kV). Neben mikroskaligen Agglomeraten (A) werden anhand einer Bruchfläche im Bauteilinneren ab einer 10.000-fachen Vergrößerung auch feinverteilte TiO₂-Nanopartikel in der Polymermatrix sichtbar.

4.1.1.2 Einfluss der Schneckendrehzahl auf die photokatalytische Wirksamkeit

Da die Variation der Schneckendrehzahl anhand der vorausgegangenen Ergebnisse Veränderungen hinsichtlich der Agglomeratgröße mit sich bringt, wird im Folgenden deren Einfluss auf den photokatalytischen Oberflächeneffekt untersucht. Es soll untersucht werden, ob durch die Zerschlagung der Agglomerate hin zu kleineren Partikeln, und somit durch die Erhöhung des Oberflächen-/Volumenverhältnisses, eine bessere antimikrobielle Wirkung

erzielt werden kann. Die Hauptindikatoren der photokatalytischen Oberflächenaktivität in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl sind in Abb. 28 dargestellt.

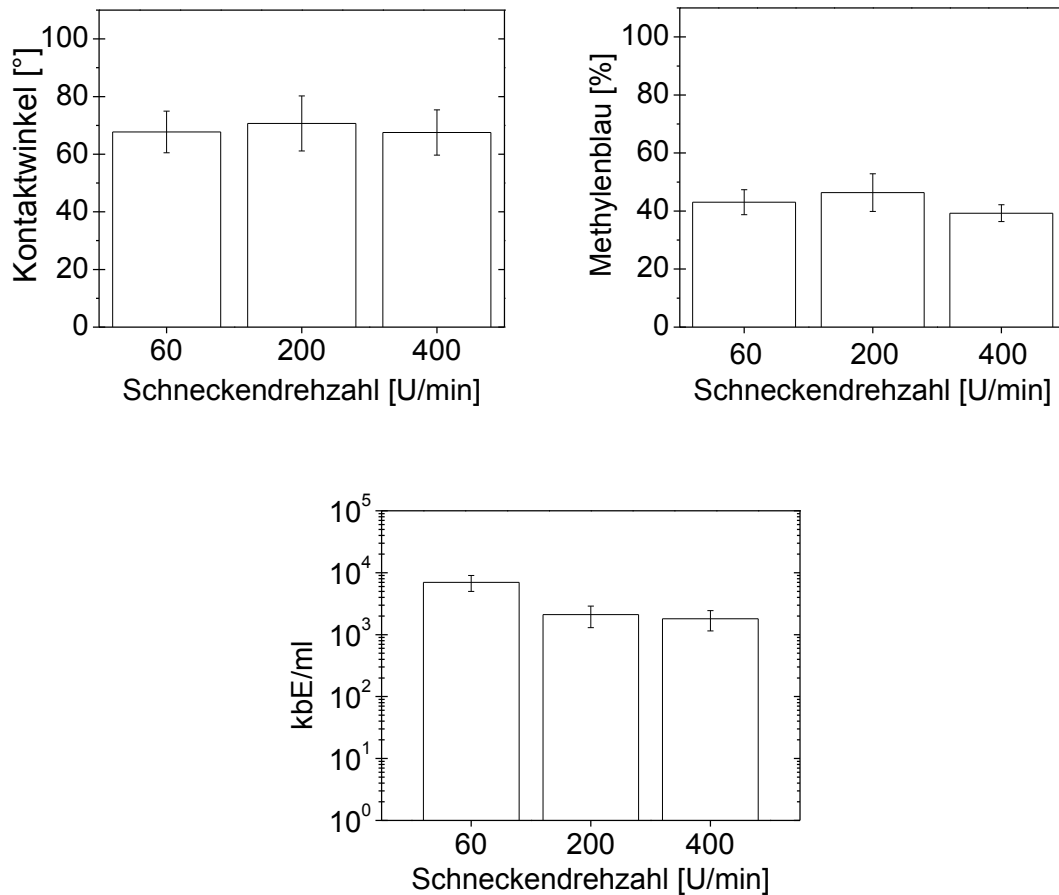


Abb. 28: Photokatalytischer Oberflächeneffekt von PP 10 % TiO_2 in Abhängigkeit der Schneckendrehzahl (60, 200 und 400 U/min) während des Compoundierens. Anhand von Kontaktwinkelmessungen ($n = 3$, $i = 5$), Methylenblaufarbumsetzung ($n = 10$) und mikrobiologische Testung der kbE (koloniebildenden Einheiten) von *E. coli* ($n = 5$, $i = 3$) zeigt sich ein Oberflächeneffekt für alle drei getesteten Parameter. Bei einer Schneckendrehzahl von 200 und 400 U/min kann eine stärkere Keimreduktion als bei 60 U/min verzeichnet werden. Die Kontaktwinkel und die Farbumsetzung hingegen zeigen bei 200 U/min einen schwächeren Oberflächeneffekt auf.

Die Kontaktwinkelmessung und der Methylenblautest zeigen in Anbetracht der Standardabweichungen keine auffälligen Unterschiede in der Benetzbarkeit und in der Farbumsetzung bei Variation der Schneckendrehzahlen auf. Eine Verkleinerung der

Agglomeratdurchmesser durch die Schneckendrehzahlerhöhung erzeugt folglich keinen stärkeren Effekt. Bei der Auswertung der Anzahl koloniebildender Einheiten (kbE) zeigt sich eine Steigerung der Wirksamkeit um circa eine Zehnerpotenz bei Übergang zu den hohen Schneckendrehzahlen 200 und 400 U/min. Dementsprechend begünstigen diese Schneckendrehzahlen einen stärkeren keimtötenden Effekt.

4.1.2 TiO₂-Verteilung in Oberflächennähe

Durch die Einarbeitung von TiO₂ in die Polymermatrix mittels Compoundieren erwartet man, bedingt durch das „Einbetten“ des Füllstoffs in die Kunststoffmatrix, eine Kunststoffschicht über dem Titandioxid. [228] Folglich läge der Füllstoff im Komposit ohne direkten Kontakt zur Oberfläche vor. Anhand von FE-REM-Aufnahmen kann diese Polymerschicht nachgewiesen sowie die TiO₂-Verteilung im Bauteil in Oberflächennähe dargestellt werden (vgl. Abb. 29).

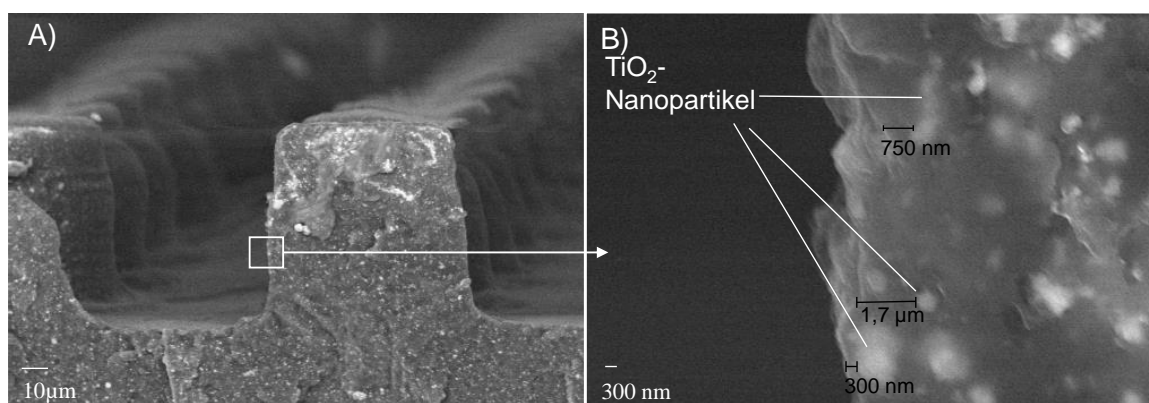


Abb. 29: Darstellung der Anwesenheit von TiO₂ in Oberflächennähe an der Bruchfläche eines PP 10 % TiO₂ Plättchenbauteils mit Mikrostrukturen (FE-REM, BSE; A) 1000-fach, 17 kV; B) 25000-fach; 16 kV). Die Polymerschicht, die über dem mikro- und nanoskaligen TiO₂ liegt, beträgt stellenweise nur wenige hundert Nanometer.

In Abb. 27 konnte bereits die Anwesenheit von Nanopartikeln in der Polymermatrix der Bauteilmitte gezeigt werden. Abb. 29 zeigt darüber hinaus das Vorliegen der Nanopartikel in unmittelbarer Nähe zur Bauteiloberfläche. Jedoch liegt TiO₂ nicht direkt an der Bauteiloberfläche, sondern ist von einer dünnen Polymerschicht bedeckt. Diese Schicht beträgt zwischen 300 nm und 1,7 µm.

Die Abbildung verdeutlicht, dass TiO₂, obwohl es in die Kunststoffmatrix eingearbeitet ist, oberflächennah vorliegt. Ausgehend von der maximalen Reichweite der ROS von 50 µm [66] kann TiO₂ aus dieser Tiefe einen keimreduzierenden Einfluss an der Oberfläche nehmen, vorausgesetzt die Polymerschicht transmittiert das Licht zur Aktivierung.

Durch diese Aufnahme an der Bruchfläche der Mikrostrukturen kann darüber hinaus auch die Anwesenheit von TiO₂-Agglomeraten in den Strukturen nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Tatsache und der damit einhergehenden Oberflächenvergrößerung ließe sich womöglich eine zusätzliche Steigerung der photokatalytischen Wirksamkeit erreichen. Dies soll im späteren Verlauf der Arbeit untersucht werden.

4.1.3 Variation der UV-Voraktivierungsdauer

Bezugnehmend auf den „Polymerüberzug“ über den TiO₂-Partikeln werden die Probenkörper hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivierbarkeit an der Bauteiloberfläche untersucht. Eine Voraktivierungsdauer kristallisiert sich als bedeutender Faktor für die Ausbildung des Effektes heraus, denn sowohl bei den Kontaktwinkelmessungen, als auch bei der Umsetzung des Methylenblaufarbstoffes, und auch beim mikrobiologischen Versuch zeichnet sich erst bei längerer Voraktivierung ein deutlicher Oberflächeneffekt ab (vgl. Abb. 30).

Mit Zunahme der Voraktivierungsdauer lässt sich eine Verbesserung im Benetzungsverhalten erkennen. Während unaktivierte PP 10 % TiO₂-Probenkörper ein hydrophobes Oberflächenverhalten mit Kontaktwinkeln um 104° aufweisen ist bei weiterer Voraktivierung nach 48 h ein Absinken der Winkel auf bis zu 65° detektierbar. Das Abfallen der Kontaktwinkel durch die UV-Aktivierung geht mit der Änderung der Benetzbarkeit einher, die sich durch die Adsorption der OH-Gruppen an der Oberfläche ergibt. [27]

Unaktivierte Proben weisen keine Farbumsetzung von Methylenblau und folglich keine photokatalytische Aktivität auf. Mit zunehmender Aktivierungsdauer sinkt die Farbintensität des Methylenblau von 100 % bei 0 h auf 85 % nach 48-stündiger Voraktivierung. Auch im Keimversuch kann die höchste keimreduzierende Wirkung nach einer 48-stündigen Voraktivierung beobachtet werden. Während die Keimanzahl nach 24 h der Voraktivierung lediglich um eine Zehnerpotenz sinkt, werden nach 48-stündiger Voraktivierung keine Keime mehr auf den Probenoberflächen detektiert.

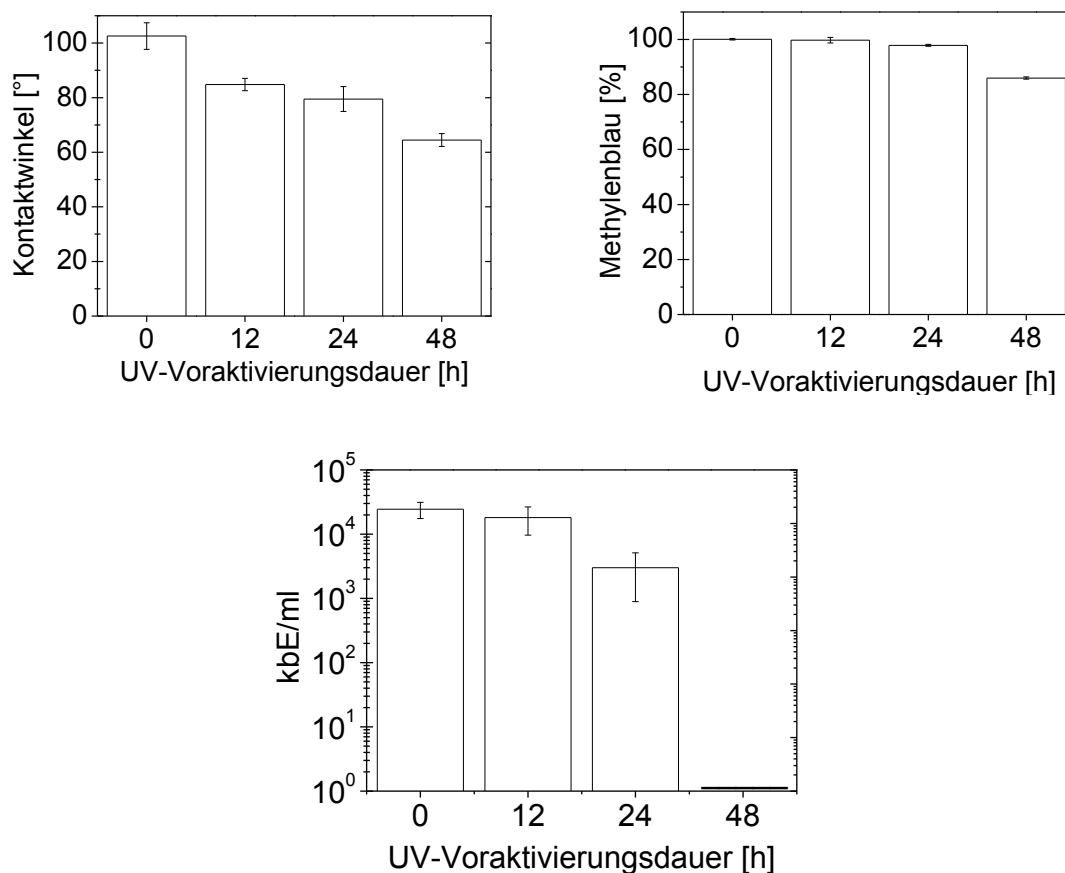


Abb. 30: Photokatalytischer Oberflächeneffekt von PP 10 % TiO₂ in Abhängigkeit der UV-Voraktivierungsdauer (0, 12, 24 und 48 h bei $\lambda = 365$ nm) anhand der Kontaktwinkelmessungen, der Methylenblaufarbumsetzung und der Keimreduktion. Mit Zunahme der Voraktivierungsdauer verbessert sich der Oberflächeneffekt, was sich durch eine verbesserte Benetzung bei niedrigeren Kontaktwinkeln ($n = 3$, $i = 5$), durch die Methylenblaufarbumsetzung ($n = 10$) und durch die hohe Keimreduktionsrate ($n = 5$, $i = 3$) zeigt. Nach einer Voraktivierung von 48 h ist der Oberflächeneffekt am stärksten.

Zusammen mit der Keimreduktion nach 24- und 48-stündiger Voraktivierung tritt, bei der Betrachtung der Bauteiloberfläche in Abhängigkeit der Voraktivierungsdauer, ein optischer Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit auf (vgl. Abb. 31). Bei einer Aktivierungsdauer von 48 h weist die Oberfläche Schäden in Form von Poren auf. Erst nach dieser Zeit ist auch ein photokatalytischer Oberflächeneffekt messbar (vgl. Abb. 30). Die Aktivierungsdauer und die antimikrobielle Oberflächenwirksamkeit stehen somit in einem engen Zusammenhang.

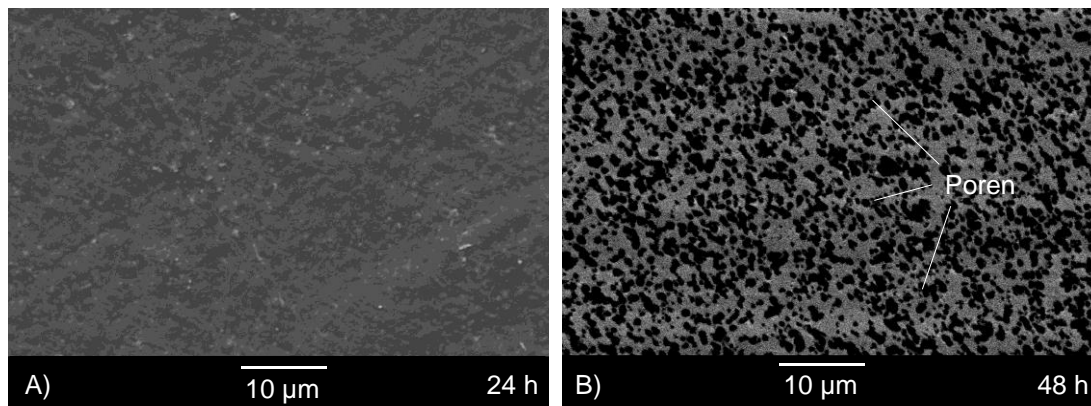


Abb. 31: Darstellung der Oberflächen von PP 10 % TiO₂ in Abhängigkeit der Voraktivierungsdauer nach 24 h (A) und 48 h (B), bei $\lambda = 365$ nm (SE (Sekundärelektronen), 2000-fach, 5 kV). In Abhängigkeit der Aktivierungsdauer kommt es nach 48-stündiger Bestrahlung zu einer deutlichen Schädigung der Bauteiloberfläche. Die Zersetzung der Matrix tritt in Form von Poren (schwarz) auf (B). Unterhalb von 24-stündigem Aktivieren ist hingegen keine Beeinträchtigung der Oberfläche nachweisbar.

Die Oberflächen reiner PP-Bauteile weisen darüber hinaus nach der UV-Voraktivierung keine Oberflächenschäden auf, was die Annahme, dass der Matrixabbau auf die aktivierten TiO₂-Partikel zurückgeht, erneut bestätigt (vgl. Abb. 32).

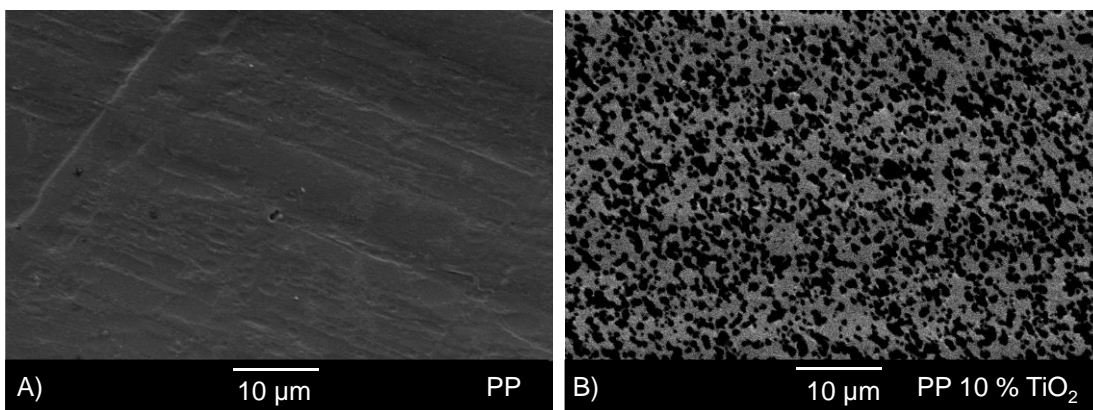


Abb. 32: Darstellung der Oberflächen von reinem PP (A) und PP mit 10 % TiO₂ (B) nach einer Voraktivierungsdauer von 48 h bei $\lambda = 365$ nm (SE = Sekundärelektronen, 2000-fach, 5 kV). Erst durch die Anwesenheit von TiO₂ kommt es nach 48-stündiger Bestrahlung zu einer Oberflächenschädigung an der Bauteiloberfläche, wohingegen die reine PP-Matrix durch die Wellenlänge $\lambda = 365$ nm nicht geschädigt wird. Der Matrixangriff geht demnach auf die Radikalwirkung des TiO₂ zurück.

Die beschädigte Oberfläche der TiO₂-Komposite nach 48-stündiger Bestrahlung weist auf eine Veränderung der Matrix durch die photogenerierten ROS von TiO₂ hin. Die entstandenen

Oberflächenschäden stehen somit für die Wirksamkeit des TiO₂ aus der Tiefe heraus, und lassen auf eine Reaktion der ROS mit der Polymermatrix schließen, bevor die keimreduzierende Wirkung an der Oberfläche zustande kommt.

4.1.4 Wirksamkeit von angeschliffenen TiO₂-Polymer-Kompositen

Wie bereits in Abb. 29 zu erkennen war, werden die TiO₂-Partikel von einer einige hundert Nanometer dicken Polymerschicht bedeckt. Anhand der bisherigen Ergebnisse wird angenommen, dass die Radikale erst die Bauteiloberfläche erreichen können, nachdem die Matrix, welche die TiO₂-Agglomerate bedeckt, weitgehend zersetzt wurde.

Um diese Annahme zu überprüfen, werden die photokatalytischen Effekte des PP 10 % TiO₂ an der Bauteiloberfläche nach dem Abtragen der oberflächigen Polymerschicht mittels Schleifen mit einer ungeschliffenen Bauteiloberfläche verglichen (vgl. Abb. 33). Auf diese Weise soll ermittelt werden, ob ein stärkerer Effekt durch das Anschleifen zustande kommt und die Voraktivierungsdauer durch das Entfernen der bedeckenden Polymerschicht verkürzt werden kann.

Durch das Anschleifen der Bauteiloberflächen kommt es zu einer schlechteren Benetzbarkeit, was durch die höheren Kontaktwinkel von 90° gegenüber 70° ersichtlich ist. Beim Methylenblau-Test lässt sich keine Änderung der Farbumsetzung bei geschliffenen Bauteilen erkennen. Auch der Keimversuch zeigt keine Keimreduktion nach der Bauteilbearbeitung durch das Anschleifen. Demnach kann durch das Abtragen der oberen Polymerschicht keine Verbesserung der photokatalytischen Oberflächenwirksamkeit erreicht werden.

Dieser Widerspruch zu den bisherigen Untersuchungen lässt sich durch die Tatsache einer zusätzlicher Oberflächenveränderungen durch das Schleifen auflösen. So bewirkt das Schleifen anstelle des Freilegens von TiO₂-Partikeln ein „Verschmieren“ der Polymermatrix um die Partikel (vgl. Abb. 34).

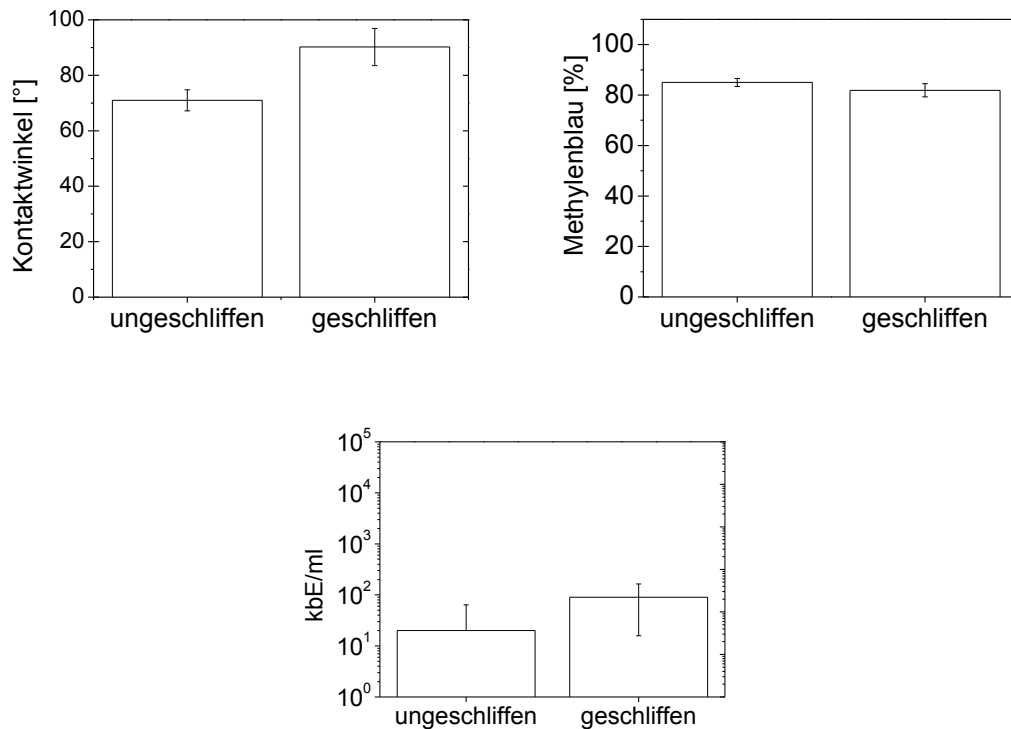


Abb. 33: Photokatalytischer Oberflächeneffekt geschliffener und un behandelter PP 10 %TiO₂-Kompositbauteile gemessen anhand des Kontaktwinkel-Tests (n = 5, i = 3), der Methylen-Farbumsetzung (n = 10) und der Keimtötungsrate (n = 5, i = 3) der TiO₂-PP-Komposit-Bauteile nach 48-stündiger Voraktivierung ($\lambda = 365$ nm). Bei Bauteilen an denen die Oberflächenschicht mechanisch durch Schleifen entfernt wurde, kann keine Verbesserung des photokatalytischen Effekts gemessen werden.

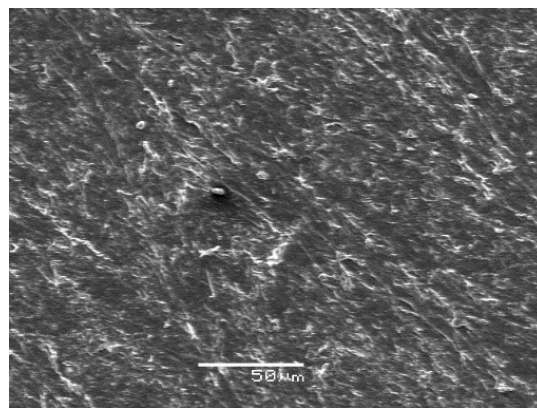


Abb. 34: Oberfläche eines geschliffenen Bauteils aus PP 10 % TiO₂ (SE, 500-fach, 5 kV). Die geschliffene Oberfläche weist eine verschmierte Polymermatrix auf. TiO₂-Partikel sind nicht eindeutig identifizierbar und liegen offensichtlich nicht an der Oberfläche vor.

4.1.5 Antimikrobielle Oberflächenwirkung durch Variation des TiO₂-Anteils

Zur Evaluierung der geeigneten TiO₂-Menge für die Ausbildung eines antimikrobiellen Effektes an der Bauteiloberfläche wurde der Füllstoffanteil während des Herstellprozesses variiert und der Einfluss der eingearbeiteten Menge auf die Dispergierbarkeit sowie auf die photokatalytische Oberflächenwirkung untersucht.

4.1.5.1 Einfluss des TiO₂-Anteils auf die Dispergierbarkeit

Nach dem Eincompoundieren (bei 250 U/min) mit unterschiedlichen TiO₂-Anteilen (0, 2, 5, 10 und 15 %) wird die qualitative Füllstoffverteilung untersucht. Insbesondere soll untersucht werden ob durch die Verringerung des TiO₂-Anteils der Dispersionsgrad von mikroskopischen Agglomeraten zu Nanopartikeln verbessert werden kann.

Die Dispergierbarkeit unterschiedlicher Titandioxidanteile bei Füllstoffanteilen von 2 und 15 Gew.% TiO₂ ist in Abb. 35 anhand von REM-Aufnahmen dargestellt. Die REM-Aufnahmen der Probenkörper mit Füllstoffanteilen von 2 und 15 % TiO₂ liefern neben Informationen über die Agglomeratgröße auch Informationen über die TiO₂-Verteilung. Die Anzahl an mikroskaligen Agglomeraten steigt mit der Zunahme des TiO₂-Gehalts. Komposite mit einem Gewichtsanteil von 15 % TiO₂ weisen im Vergleich zu einem geringeren Füllstoffanteil mehr mikroskalige Agglomerate auf. Unabhängig vom Füllstoffanteil treten allerdings, auch bei 2 % TiO₂, mikroskalige Agglomerate im Bauteil auf. Mit der vorliegenden Schneckenkonfiguration kann trotz der niedrigen Füllstoffmenge TiO₂ nicht vollständig zu gewünschten Nanopartikeln dispergiert werden.

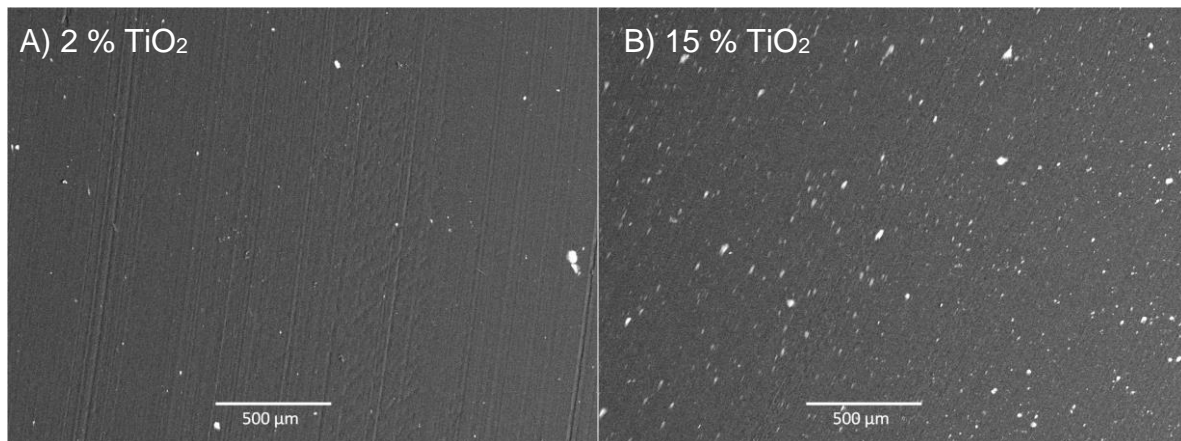


Abb. 35: Darstellung der mikroskaligen TiO₂-Agglomerate (weiß) in der PP-Matrix (grauschwarz) bei einem TiO₂-Anteil von 2 % TiO₂ (A) und 15 % TiO₂ (B). Ein niedriger Füllstoffanteil von 2 % bedingt eine geringe Anzahl an mikroskaligen Agglomeraten in der betrachteten Fläche. Bei einem hohen TiO₂-Anteil von 15 % steigt die Agglomeratdichte und auch die Anzahl der mikroskaligen Partikel (BSE, 50-fach, 25 kV).

4.1.5.2 Einfluss des TiO₂-Anteils auf die photokatalytische Wirksamkeit

Neben der Analyse der Anzahl an TiO₂-Agglomeraten werden die Auswirkungen unterschiedlicher Füllstoffanteile auf die Bauteiloberfläche untersucht. Die Änderungen der Benetzbarkeit, die Ergebnisse der Farbumsetzungsrate und der Keimreduktion sind in Abb. 36 dargestellt.

Im Vergleich zu Kontaktwinkeln auf reinem PP (0 % TiO₂) sinken die Winkel nach einer Zugabe von bis zu 15 % TiO₂ von 104° auf 62° ab. Des Weiteren ist eine höhere Farbumsetzung des Metylenblaus bei einem höheren TiO₂-Anteil beobachtbar. Bei einem TiO₂-Anteil von 15 % findet die stärkste photokatalytisch bedingte Farbumsetzung mit einer verbleibenden Farbintensität von 20 % statt. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Umsetzungsrate bei Erhöhung des TiO₂- Anteils von 0 hin zu 15 % TiO₂ ansteigt.

Anhand des Keimversuchs konnte dieser Trend über die Anzahl der koloniebildenden Einheiten von *E. coli* bestätigt werden: Die photokatalytische Effektivität der TiO₂-PP-Komposite ergibt bei höheren TiO₂-Anteilen im Bauteil eine höhere Keimtötungsrate und somit einen besseren keimreduzierenden Effekt. Bei Gewichtsanteilen ab 10 % TiO₂ tritt eine Keimreduktion um mindestens drei Zehnerpotenzen auf. Erst ab dieser Schwelle ist eine ausreichende antimikrobielle Wirkung gegeben. [25] Für die Entwicklung von Kunststoffkompositen mit

antimikrobieller Oberflächenwirkung wurde deshalb ein Füllstoffgehalt von 10 % TiO₂ für die weiteren Untersuchungen gewählt.

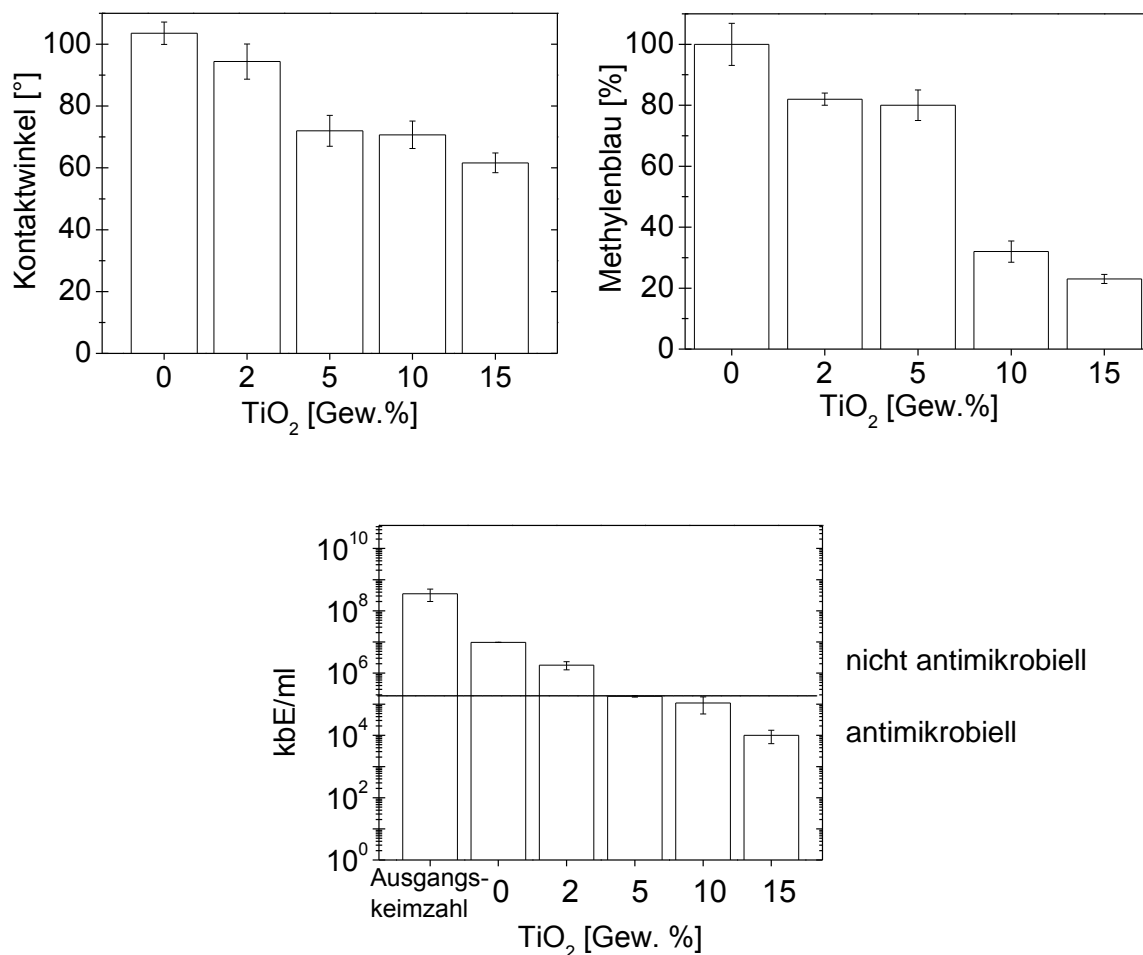


Abb. 36: Photokatalytische Oberflächenwirkung der PP-TiO₂-Komposite in Abhängigkeit des TiO₂-Anteils (0, 2, 5, 10 und 15 Gew.%). Anhand der Benetzbarkeit ($n = 5$, $i = 3$), der Methylenblau-Farbumsetzung ($n = 10$) und der Keimtötungsrate von *E. coli* ($n = 5$, $i = 3$) wird mit Zunahme des TiO₂-Anteils eine Intensivierung des photokatalytischen Oberflächeneffektes deutlich. Bei einem Anstieg des Füllstoffanteils von 0 bis auf 15 % konnte ein hydrophileres Oberflächenverhalten, ein verstärkter photokatalytischer Farbumsetzungseffekt und auch eine verstärkte Keimtötungsrate nach der UV-Voraktivierung beobachtet werden. Eine antimikrobielle Wirkung mit einer Keimreduktion ab drei Zehnerpotenzen tritt erst bei TiO₂-Anteilen ab 10 Gew.% auf.

4.2 Matrixabhängige Oberflächenwirkung der TiO₂-Polymer-Komposite

Um eine geeignete Matrix für die Herstellung von Kunststoffkompositen mit antimikrobieller Oberflächenwirkung zu identifizieren, werden vier verschiedenartige Matrixsysteme getestet. Den Kunststoffen PP, ASA, PA12 und PA6 wird ein TiO₂-Anteil von 10 Gew.% zugegeben. Anschließend werden die Komposite hinsichtlich der Füllstoffdispergierbarkeit, ihrer charakteristischen Werkstoffeigenschaften und ihrer photokatalytischen Oberflächenwirkung analysiert, um die Matrix-Füllstoff-Kombination mit der größten Oberflächenwirksamkeit und gleichzeitig den niedrigsten Veränderungen der charakteristischen Werkstoffeigenschaften zu ermitteln.

4.2.1 Einfluss der Kunststoffmatrix auf die Dispergierbarkeit von TiO₂

In Abhängigkeit der entsprechenden Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der Polymermatrixen werden die Verarbeitungstemperaturen für den Compoundierprozess den jeweiligen Datenblättern entnommen. So variieren die Temperaturprofile bei der Verarbeitung der Polymermatrixen zwischen 220 °C (PP), 240 °C (ASA) und 250 °C (PA12, PA6). In Abb. 37 ist die Agglomeratverteilung von TiO₂ in den getesteten Polymermatrixsystemen dargestellt.

Die Matrixsysteme PP, PA12 und ASA weisen keine auffälligen Unterschiede in der Verteilung der Agglomerate auf. Auf den Bildern sind homogen verteilte mikroskalige Agglomerate mit maximalen Partikeldurchmessern von 50 µm zu erkennen. In PA6 sind die Partikeldurchmesser mit maximal 20 µm etwas kleiner.

Zum Vergleich der Viskositäten wird das rheologische Verhalten von Scherraten bis zu 1000 1/s analysiert, welches die im Polymer vorherrschenden Schubspannungen bei der Verarbeitung mittels Extrusion darstellt. [150] Basierend auf dem unterschiedlichen chemischen Strukturaufbau und der damit einhergehenden Molekülkettenlänge der Polymermatrixen können unterschiedliche Viskositäten [184] und somit auch Unterschiede in der TiO₂-Dispergierung durch die entsprechenden Schubspannungen auftreten. [116] Die Viskosität und die Schubspannung erlauben deshalb Rückschlüsse auf die Dispergierwirkung der Kunststoffmatrix.

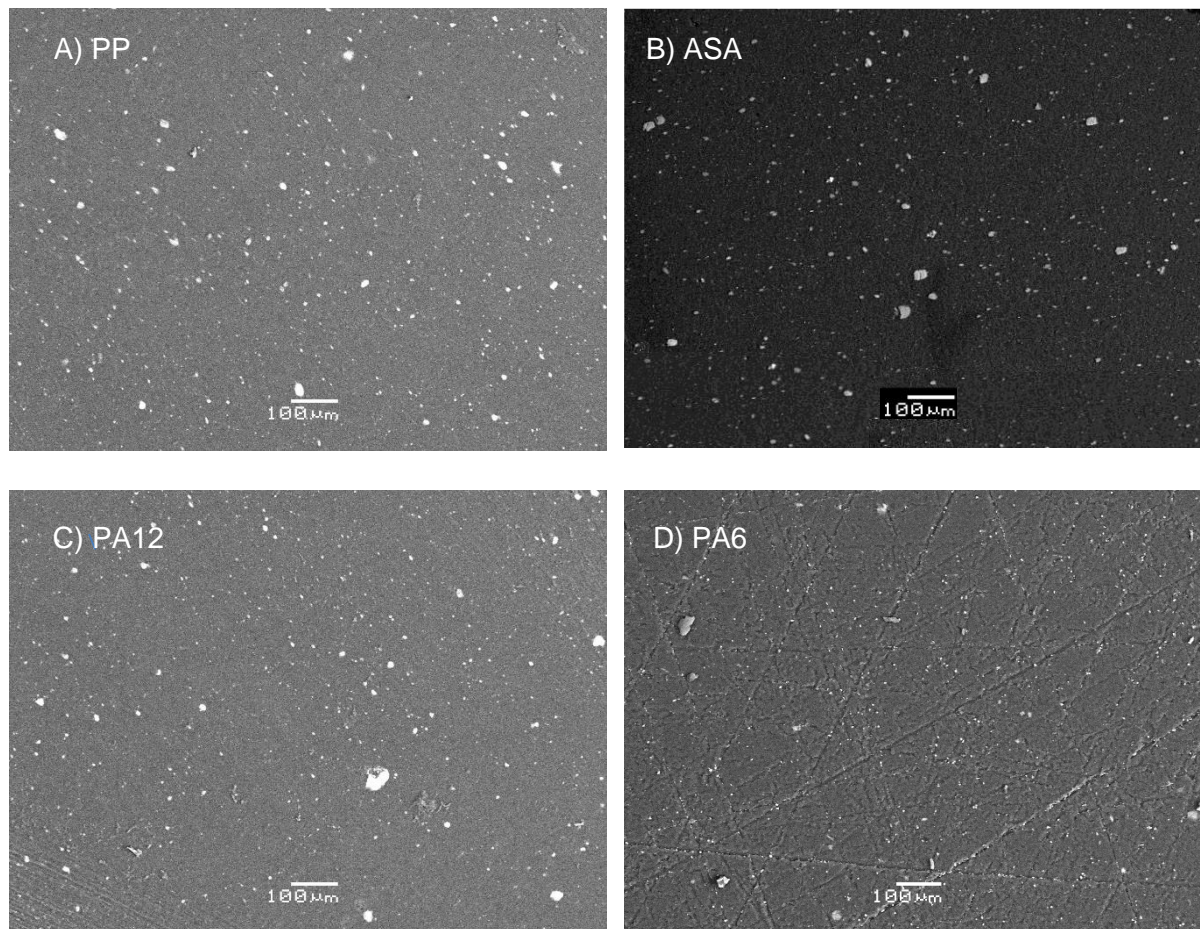


Abb. 37: Agglomeratverteilung von 10 % TiO_2 in den verschiedenen Polymermatrices, A) PP B) ASA C) PA12 D) PA6 (REM-Aufnahme, 100-fach, BSE, 25 kV). Alle Komposite weisen ein homogenes Erscheinungsbild mit wenigen großen mikroskaligen TiO_2 -Agglomeraten auf. Durch die Einarbeitung in verschiedenen Matrixsysteme lässt sich kein Unterschied in der Dispergierung des Füllstoffs erkennen. Bei PA6 fallen die Agglomeratdurchmesser mit etwa 20 μm geringfügig kleiner aus.

In Abb. 38 ist die ermittelte Viskosität für die reinen und mit TiO_2 versetzten Kunststoffe in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit bei ihren jeweiligen Verarbeitungstemperaturen dargestellt (vgl. Tab. 7).

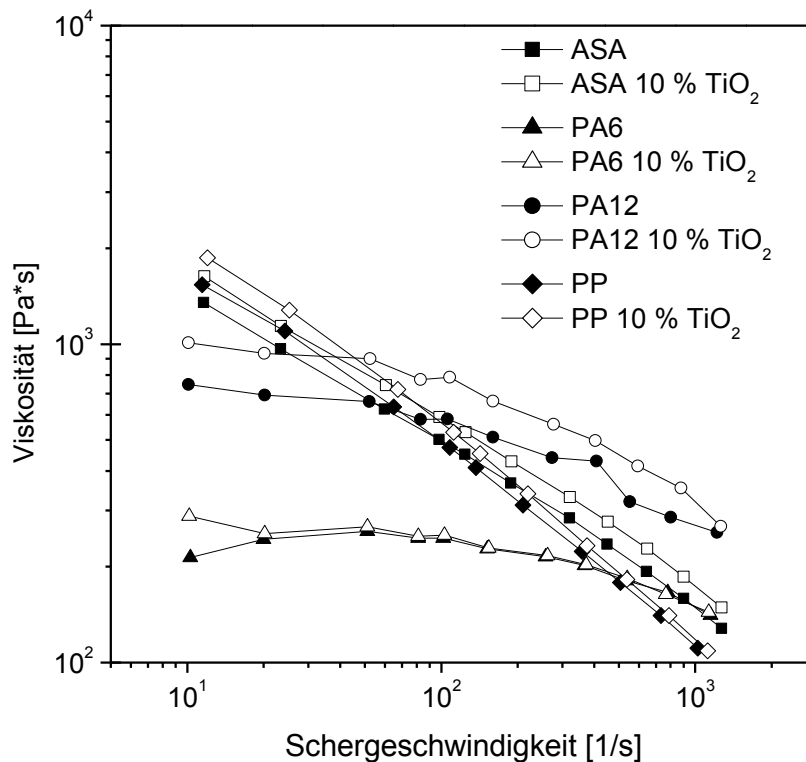


Abb. 38: Viskosität der reinen Kunststoffe und der TiO_2 -Komposite in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit bei ihren Verarbeitungstemperaturen (PP bei 220°C , ASA bei 240°C und PA12, PA6 bei 250°C). Die Viskosität sinkt mit zunehmender Schergeschwindigkeit. Die Kunststoffe zeigen ein strukturviskoses Verhalten. Durch die Füllstoffzugabe tritt eine Verschiebung der Viskosität zu höheren Werten auf. Bei PA6 wird ein identischer Verlauf für den reinen und den additivierten Kunststoff gemessen.

Die analysierten reinen Kunststoffe und Kunststoffkomposite weisen alle ein nicht-newtonsches, strukturviskoses Verhalten auf, da die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit abnimmt. Durch eine höhere Schergeschwindigkeit wird die Kettenbeweglichkeit der Makromoleküle gesteigert, wodurch die Viskosität sinkt. [54]

PA6 zeigt einen deutlich niedrigeren Viskositätsverlauf als PA12 mit $214 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ gegenüber $747 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei niedrigen Schergeschwindigkeiten von 10 1/s und $141 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ gegenüber $256 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei hohen Schergeschwindigkeiten (10^3 1/s). PA6, ein kurzkettiges Polymer mit geringem Molekulargewicht [28], erweist sich fließfähiger und beweglicher und erreicht deshalb niedrige Viskositätswerte. Die Kurvenverläufe des reinen und des additivierten PA6 nähern sich bereits bei 20 1/s an und liegen anschließend identisch übereinander.

Bei den additivierten Kunststoffen fällt eine Verschiebung der Fließeigenschaften hin zu höheren Viskositäten auf. Die Viskosität des additivierten Kunststoffs erhöht sich, da im

Gegensatz zu den Polymerketten die Füllstoffpartikel nicht aktiv geschert sondern passiv mit der Strömung mitlaufen. [142,149] Anorganische Füllstoffe wie TiO₂ behindern das Entschlaufen der Molekülketten und reduzieren die Kettenbeweglichkeit, weshalb bei gefüllten Kunststoffen höhere Viskositäten auftreten, da der Füllstoff volumenhaft einen Teil der viskoelastischen Polymermatrix ersetzt. [142] Die Füllstoffzugabe entspricht einer Immobilisierung der Makromoleküle infolge adhäsiver Bindung. [115] Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten tritt ein erhöhter Fließwiderstand auf, der durch das Abstoßen zwischen der großen Anzahl von Partikeln in dem System zustande kommt. Bei zunehmender Schergeschwindigkeit sind die interpartikulären Wechselwirkungen weniger ausgeprägt und die Partikelstruktur bricht zusammen. [142]

4.2.2 Transmissionsverhalten der Polymermatrices zur Aktivierung des TiO₂

Um die UV-Aktivierbarkeit des im Bulk liegenden TiO₂ zu quantifizieren, werden die Matrixwerkstoffe im reinen und additivierten Zustand hinsichtlich ihrer Transmissions-eigenschaften im UV-Bereich getestet. Die in Abschnitt 3.1.3 nachgewiesene Kunststoffschicht, die über dem Füllstoff liegt, muss für die Ausbildung des antimikrobiellen Effektes an der Bauteiloberfläche vom UV-Licht passierbar sein. Anhand von Transmissionsmessungen konnte die Lichtdurchlässigkeit der Polymermatrices analysiert werden und daraus auf die Aktivierbarkeit der eingebetteten TiO₂ geschlossen werden (vgl. Abb. 39).

Während PP, PA12 und PA6 ähnliche Transmissionseigenschaften um 90 % Transmission aufweisen, zeigt ASA im Vergleich zu den drei teilkristallinen Thermoplasten lediglich eine reduzierte Transmission von 30 % bei Wellenlängen oberhalb von 400 nm und keine Transmission unterhalb von 400 nm, was einer vollständigen Absorption gleichkommt. Folglich kann im UV-Bereich bei ASA weniger Energie zur Anregung des TiO₂ ins Kunststoffinnere gelangen. Im Gegensatz dazu eignen sich PP, PA12 und PA6 für die Aktivierbarkeit der eingebetteten TiO₂-Partikel, da die Dicke der Polymerschicht über den TiO₂-Partikeln nur wenige hundert Nanometern beträgt.

Um darüber hinaus auf die Aktivierbarkeit tieferliegender Füllstoffpartikel schließen zu können, wurde das Transmissionsverhalten nach der Füllstoffzugabe untersucht (vgl. Abb. 40).

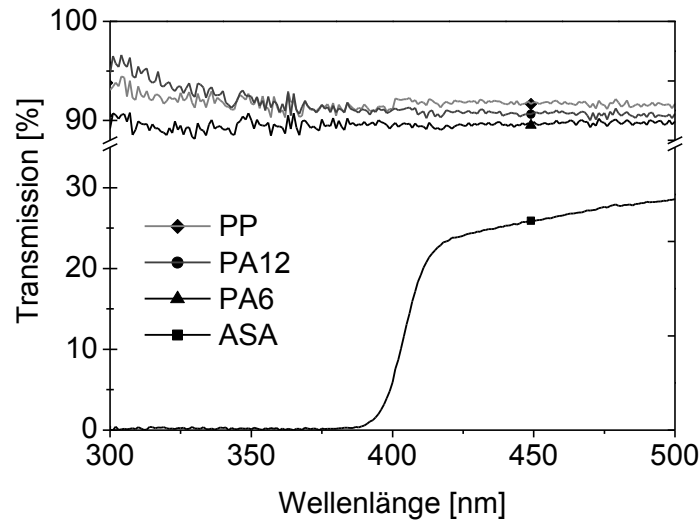


Abb. 39: Transmission der reinen Polymermatrixen (Foliendicke $d_{\text{Folie}} = 50 \mu\text{m}$) in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge. Bei PP, PA12 und PA6 werden 90 % des Lichtes entlang des getesteten Wellenlängenverlaufs transmittiert. ASA hingegen weist oberhalb der Wellenlänge $\lambda = 400$ nm eine Transmission von lediglich 30 % auf und unterhalb eine Abbruchkante mit dem Absinken der Transmission auf nahezu 0 %, was eine Absorption des Lichtes bei niedrigeren Wellenlängen bedeutet. Demnach wird Licht besser durch die Kunststoffe PP, PA12 und PA6 transmittiert. Hinweis: Die eingetragenen Symbole entsprechen nicht den Messpunkten sondern werden nur zur besseren Zuordnung der Kurven verwendet.

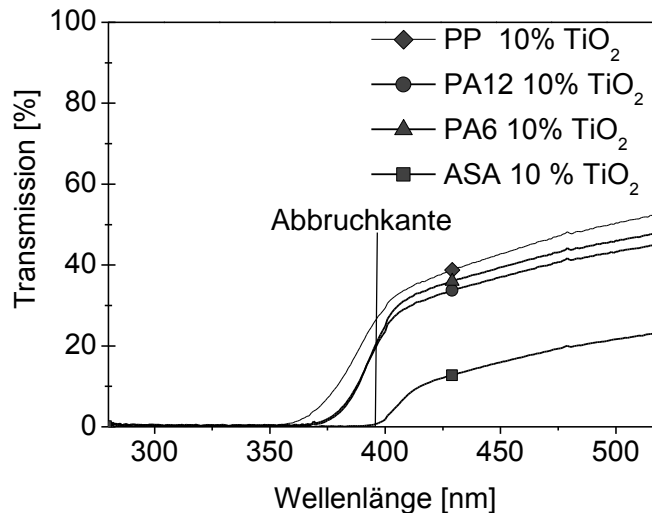


Abb. 40: Transmissionseigenschaft der TiO_2 -Komposite ($d_{\text{Folie}} = 50 \mu\text{m}$) in Abhängigkeit der Lichtwellenlänge. Unterhalb von 400 nm fällt bei den Kompositen die Transmission in Form einer Abbruchkante auf nahezu 0 % zurück. Bei Wellenlängen oberhalb von 400 nm ist die Transmission bei PP-basierten Kompositen mit 35-50 % am höchsten.

Bei Anwesenheit von TiO₂ in der Kunststoffmatrix sinkt die Transmission verglichen mit reinen Kunststoffen unterhalb einer Wellenlänge von 400 nm rapide auf 0 % ab. Durch die Absorption des Lichtes lässt sich ein Zusammenhang zum photokatalytischen Effekt des Füllstoffs herstellen, da für die Anregung von TiO₂ in der Anatas/Rutil-Abmischung Wellenlängen um 385 nm für die Aktivierung dienen. [104] TiO₂, welches in tieferen Schichten (> 50 µm) des Bauteils vorliegt, kann demnach nicht aktiviert werden.

4.2.3 Einfluss der Polymermatrix auf die photokatalytische Aktivität

Kunststoffe unterscheiden sich in ihren Eigenschaften aufgrund ihrer charakteristischen molekularen Architektur. [50] So beeinflusst die Molekülstruktur neben dem Kristallinitätsgrad auch das Diffusions- und Alterungsverhalten und die Transmission. Somit spielt die Wahl der Polymermatrix eine entscheidende Rolle bei der Wirksamkeit des Füllstoffs TiO₂ aus dem Bulk heraus.

Der photokatalytische Effekt in Abhängigkeit der eingesetzten Matrixsysteme wird wie in den Untersuchungen zuvor durch die Oberflächenbenetzbarkeit, die Farbumsetzung sowie die Keimtötungsrate der TiO₂-Polymer-Komposite an den Probenkörperoberflächen analysiert (vgl. Abb. 41). Im Vergleich zu reinen Kunststoffen weisen die additvierten Kunststoffe niedrigere Kontaktwinkel auf. Auf den Oberflächen der Komposite kann nach der UV-Aktivierung eine verbesserte Benetzung mit Winkeln bis zu 63° (bei PA6-basierten Kompositen) detektiert werden. Nach der UV-Aktivierung findet bei den Kompositen eine höhere Farbumsetzung als bei reinen Kunststoffen statt, die bei PA6 und PP 18 und 15 % und bei additiviertem ASA und PA12 nur eine Umsetzung von circa 3 % beträgt.

Von den getesteten Kompositen zeigt das PA6-basierte Komposit die höchste Keimtötungsrate. Es können alle Keime auf den Bauteiloberflächen inaktiviert werden. PP-basierte Probenkörper führen zu einer Keimreduktion um 5 Zehnerpotenzen ausgehend von der Ausgangs-keimbelastung. Auf den Bauteiloberflächen der Komposite basierend auf ASA und PA12 kann eine Keimreduktion von 2-3 Zehnerpotenzen nachgewiesen werden. Die antimikrobielle Wirksamkeit – nach Definition ist dazu eine Keimreduktion um mindestens drei Zehnerpotenzen nötig [25] – tritt lediglich bei PP und PA6 auf.

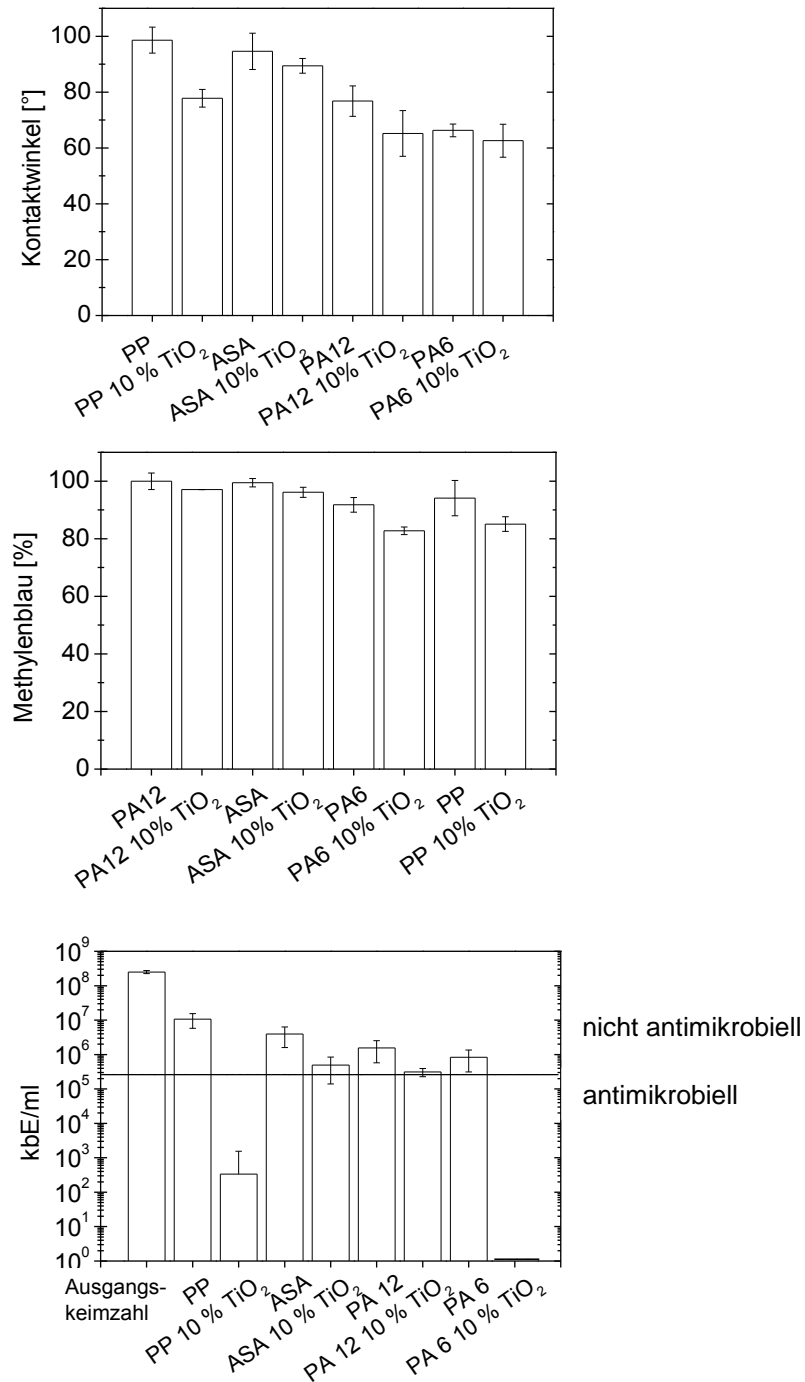


Abb. 41: Photokatalytische Oberflächenwirkung der Komposite mit 10 % TiO_2 in den verschiedenen Polymermatrices, gemessen über die Benetzbarkeit ($n = 3$, $i = 5$), die Methylenblau (MB)-Farbumsetzung ($n = 10$) und die Keimtötungsrate ($n = 5$, $i = 3$). Verglichen mit puren Kunststoffen findet auf additiven Kunststoffen eine Reduktion der Keimanzahl durch den Füllstoff TiO_2 statt. Auf Oberflächen der Komposite PP 10% TiO_2 und PA6 10 % TiO_2 tritt ein antimikrobieller Effekt mit einer Keimreduktion um mindestens drei Zehnerpotenzen auf.

Die geringe Wirksamkeit des ASA kann mit der geringen Transmission bei einer Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm durch die Matrix korreliert werden (vgl. Abb. 39), wodurch eine reduzierte Aktivierung des TiO₂ resultiert und nur ein schwacher Oberflächeneffekt zustande kommt. Für PP geht der Matrixabbau mit einer TiO₂-Freisetzung einher, so dass der photokatalytische Oberflächeneffekt durch freigesetzte TiO₂-Partikel erklärt werden kann. PA6-basierte Komposite zeigen in diesem Versuch die stärkste keimtötende Wirkung mit einer vollständigen Keiminaktivierung. Deren starke Wirkung lässt sich auf einen doppelten Effekt zurückführen. Einerseits werden durch das Wasseraufnahmepotential der PA6-Matrix und dementsprechend durch die Gegenwart von Wasser für die Redoxreaktion mehr ROS zur aktiven Keimtötung generiert, andererseits wird durch das hygroskopische Matrixverhalten von PA6 Wasser aus der Keimsuspension abgesaugt, was zu einer indirekten Keimtötung durch Austrocknungseffekte führen kann.

Während bei additiviertem PA12 nach 1 h nur eine geringe Farbumsetzung festgestellt werden kann, findet bei PA6 eine Farbumsetzung bis auf 80 % des Ausgangswertes statt. Basierend auf der höheren maximalen Wasseraufnahme von PA6 [12], die bei einer Luftfeuchte von 50 % bei 2,2 % liegt und bei PA12 bei 0,75 %, zeigt sich ein stärkerer Effekt bei der Farbumsetzung und der Keimtötungsrate sowie auch eine bessere Benetzung für die Kontaktwinkel mit Wasser. Die Rolle von Wasser während der photokatalytischen Reaktion von TiO₂ wurde deshalb mittels einer variierten Einlagerungszeit der Probenkörper während des MB-Tests überprüft (vgl. Abb. 42).

Vergleicht man die Kurven des Metylenblau-Tests, so fällt auf, dass bei PA6-basierten Kompositen eine Farbumsetzung von 25 % bereits nach 1 h zu verzeichnen ist. Hingegen kann bei additivierten Probenkörpern aus PP eine vergleichbare Farbumsetzung erst nach einer Dauer von 4 h beobachtet werden. Bei ASA und PA12 sinkt die Farbtintensität nach 5 h auf 90 % ab, wohingegen bei PP nach dieser Zeit nur 70 % und bei PA6 62 % Metylenblau vorhanden war. Durch die Lagerung der Probenkörper in der Farblösung über einen längeren Zeitraum kann demnach ein gesteigerter photokatalytischer Effekt beobachtet werden. Dieser ergibt sich aus der Steigerung der Farbumsetzungsrate. [224]

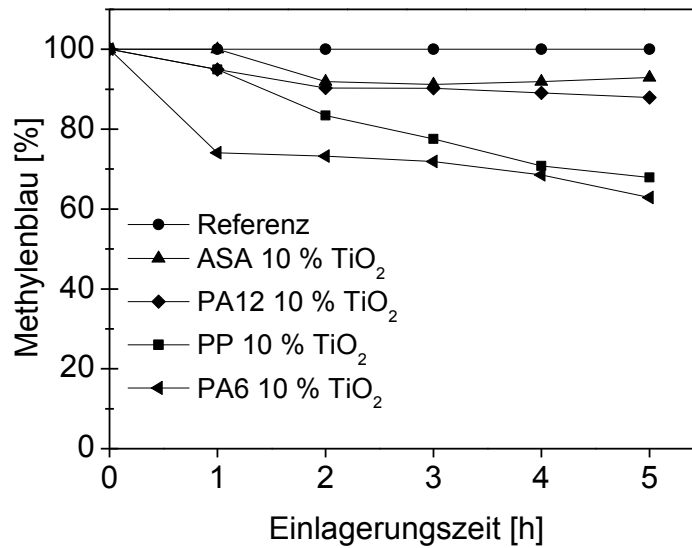


Abb. 42: Photokatalytische Oberflächenwirkung der verschiedenen Komposite mit 10 % TiO₂ in Abhängigkeit der Wassereinlagerungszeit während des Methylenblautests (n = 10). Mit längerer Einlagerungszeit kann eine Abnahme der Farbintensität und somit eine Verbesserung des photokatalytischen Effekts beobachtet werden. Nach 5 h zeigen PA6-basierte Komposite die niedrigsten Methylenblauwerte.

Das Benetzungsverhalten steht im Rahmen dieser Versuchsreihe in einem engen Zusammenhang mit dem photokatalytischen Verhalten, da durch die UV-Aktivierung OH-Gruppen an der Oberfläche adsorbiert werden. [27] Um auszuschließen, dass die verbesserte Benetzbarkeit auf das Entstehen von Oberflächenstrukturen zurückzuführen ist, werden die dispersen und polaren Anteile der Oberflächen analysiert und auf die Aktivität beziehungsweise auf die Oberflächenänderung der Komposite geschlossen. Die Berechnung der Oberflächenenergien erfolgt auf der Grundlage von Kontaktwinkelmessungen mit drei Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität an den Probenkörperoberflächen. Abb. 43 stellt die gemessenen Oberflächenspannungen auf den verschiedenen Bauteiloberflächen mit ihren dispersen und polaren Anteilen dar.

Die polaren Anteile steigen bei Anwesenheit von TiO₂ in allen Kunststoffmatrixen an. Mit 6 mN/m ist bei PP der größte Anstieg der Oberflächenspannung durch die TiO₂-Zugabe zu verzeichnen. Die höchsten polaren Anteile (14 mN/m) werden auf PA6-basierten Probenkörpern gemessen. Der Anstieg der polaren Anteile steht in einem engen Zusammenhang mit dem photokatalytischen Effekt und der Bildung von OH-Gruppen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und an der Oberfläche adsorbierten OH-Gruppen führt zu einer Verstärkung des polaren Anteils der Oberflächenspannung. [27] Bei PP steigt sowohl der polare als auch der disperse Anteil an. Das

dispersive Verhalten lässt sich als Folge der Photooxidation der Polymermatrix durch entstehende Mikrorisse und die TiO₂-Freisetzung begründen, wodurch Strukturen auf den Probenkörperoberflächen erzeugt werden. [159,222]

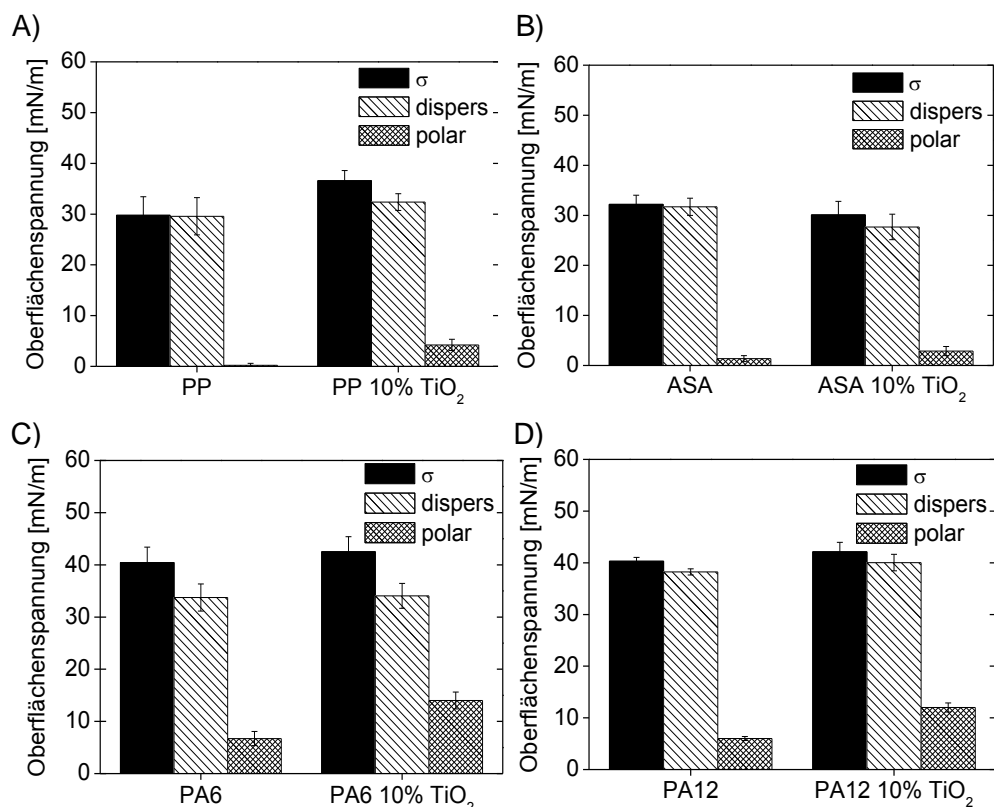


Abb. 43: Anstieg des polaren Anteils der Oberflächenspannung σ nach der UV-Aktivierung (48 h, $\lambda = 365$ nm) bei Bauteiloberflächen ($n = 5$, $i = 5$) mit TiO₂ (10 %) im Vergleich zu reinen Kunststoffen PP (A), ASA (B), PA12 (C), PA6 (D). Die Oberflächenspannung dient für allgemeine Aussagen über das Oberflächenverhalten von Werkstoffen. Der Anstieg der polaren Anteile dient im Rahmen dieses Versuchs als Nachweis für die Aktivität von TiO₂ durch die OH-Gruppen, der Anstieg der dispersen Anteile weist unter anderem auf die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit hin.

4.2.4 Mechanische Eigenschaften der TiO₂-Polymer-Komposite

Da anorganische Füllstoffe, zu denen auch TiO₂ zählt, zu einer Versprödung von Kunststoffen führen [10], wird das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der reinen und mit TiO₂ additierten Kunststoffe untersucht, um den Einfluss von TiO₂ auf die jeweilige Matrix zu untersuchen. Zur Ermittlung der Festigkeit und der Verformbarkeit der Kunststoffe wird eine mechanische Grundcharakterisierung mittels des Zugversuchs durchgeführt. Abb. 44 stellt das ermittelte

Spannungs-Dehnungs-Verhalten der TiO_2 -Komposite im Vergleich zu den reinen Kunststoffen dar.

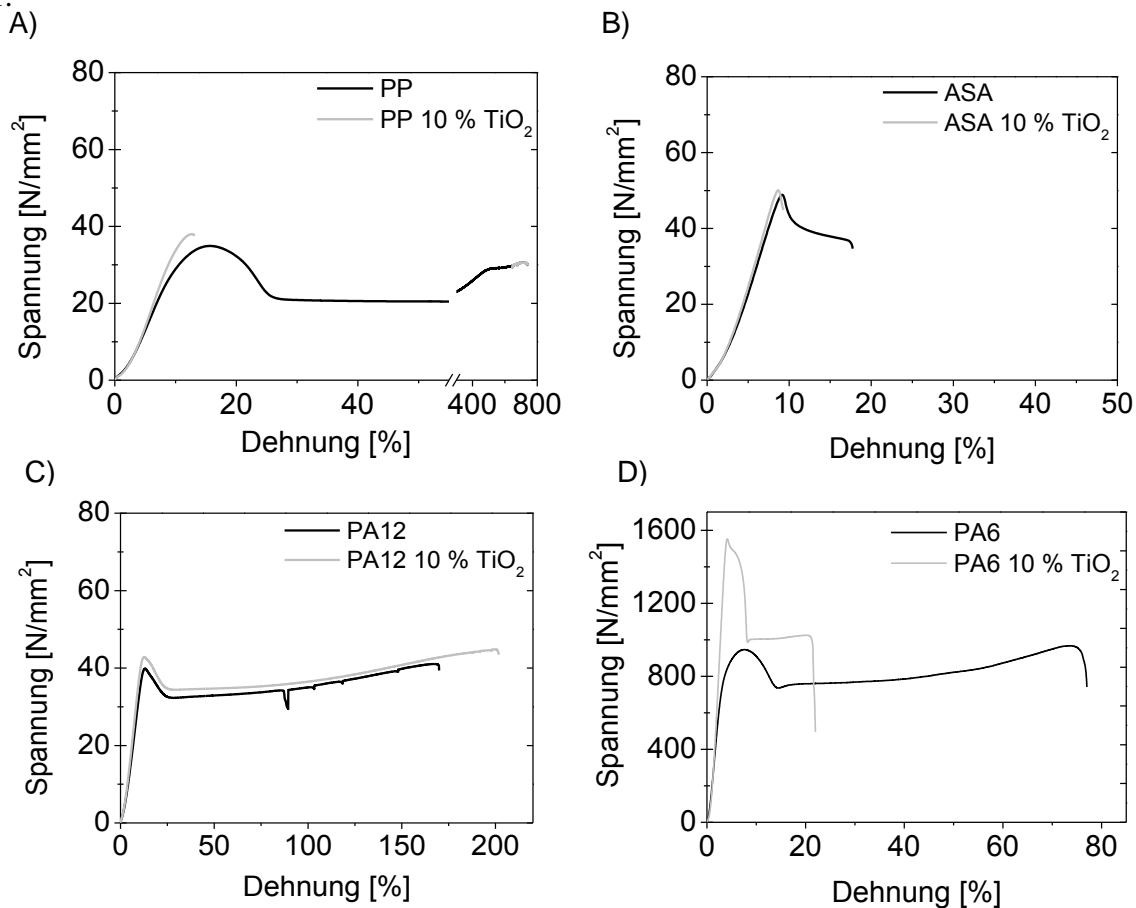


Abb. 44: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der reinen und der additvierten Kunststoffe. Abgesehen von PA12 (C) zeigen die additvierten Kunststoffe ein spröderes Werkstoffverhalten mit niedrigeren Bruchdehnungen als die jeweilige unadditvierte Kunststoffmatrix. Durch die TiO_2 -Zugabe wird eine Steigerung der Zugfestigkeit erreicht. ($n = 10$)

Die TiO_2 -Zugabe bewirkt bei allen Matrixsystemen einen Anstieg der Zugfestigkeiten und eine Reduktion der Bruchdehnung. Der Füllstoff dient als Verankerungsstelle zwischen den Polymerketten und schränkt somit die Beweglichkeit der Molekülketten ein. Durch den Füllstoff wird das Entschlaufen der Molekülketten erschwert und es entsteht ein Widerstand gegenüber dem Werkstoffversagen. Folglich können Polymerbindungen weniger gestreckt werden und initiieren früher den Bruch durch wachsende Mikrorisse. [234]

Die additvierten Kunststoffe weisen, mit Ausnahme von PA12, durch die Füllstoffzugabe ein spröderes Verhalten auf, welches durch die niedrigen Bruchdehnungswerte gekennzeichnet ist. Bei PP- und ASA-basierten Kompositen versagen die Probenkörper unmittelbar nach ihrer Zugfestigkeit. Die Bruchdehnung wird durch die Zugabe von TiO_2 bei PP auf 13 % und bei

ASA auf 9 % reduziert. Bei PA12 ist allerdings kaum ein Unterschied im Werkstoffverhalten und im Dehnungsverlauf zwischen den reinen und den additivierten Proben erkennbar. Bezüglich ihrer Zugfestigkeiten weisen ASA und PA12 nur minimale Unterschiede vor und nach der Additivierung auf (PA12 von 40 auf 44 N/mm² und ASA von 48 auf 50 N/mm²). Bei PA6 hingegen konnte die Zugfestigkeit durch die TiO₂-Zugabe nahezu verdoppelt werden (von 945 auf 1550 N/mm²).

Die reinen Kunststoffmatrices, die aufgrund des thermoplastischen Charakters ein duktils Deformationsverhalten aufweisen, reagieren auf die Deformation nach Erreichen der Fließgrenze mit einer plastischen Verformung. [173]

4.2.5 Kristallisationsverhalten der Komposite

Der Füllstoff wird beim Compoundieren im Schmelzestadium des Kunststoffes eingearbeitet. Folglich ändern sich die Erstarrungseigenschaften des Polymers und auch die molekulare Anordnung, denn Füllstoffe dienen als Kristallisationskeime. [166] Der Füllstoff verändert somit den molekularen Aufbau der Kunststoffe und somit auch die charakteristischen Eigenschaften. Die additivierten und reinen Kunststoffmatrices werden mittels DSC charakterisiert, um die charakteristischen Kristallisationstemperaturen und -enthalpien sowie ihre Veränderungen durch die Füllstoffzugabe zu analysieren (vgl. Tab. 13).

Tab. 13: Kristallisationstemperaturen und -enthalpien der reinen und der additivierten teilkristallinen Kunststoffkomposite (PP, PA12, PA6). Das Peakmaximum der Abkühlphase stellt die Kristallisationstemperatur dar, die Fläche unter der Kurve die aufgebrachte Enthalpie. Für additivierte Kunststoffprobenkörper setzt die Kristallisation bereits bei einer höheren Temperatur ein. Zudem fallen die Kristallisationsenthalpien kleiner aus.

Werkstoff	Kristallisationstemperatur [°C]	Kristallisationsenthalpie [J/g]
PP	118	100
PP 10 % TiO ₂	135	99,43
PA12	143	45,60
PA12 10 % TiO ₂	151	41,53
PA6	163	71,17
PA6 10 % TiO ₂	178	46,47

Durch die Füllstoffzugabe verschiebt sich der Kristallisationsbeginn zu höheren Temperaturen. Zudem verdeutlichen die DSC-Messungen, dass sich die Kristallisationsenthalpien ändern. Für Kunststoffe, die mit TiO₂ additiviert sind, ist die Kristallisationsenthalpie kleiner. Demnach findet durch die Zugabe von TiO₂ zur Kunststoffmatrix eine frühere und stärker ausfallende Kristallisation statt.

4.2.6 Abbauverhalten der Kompositbauteile

Der Hauptnachteil von TiO₂-basierten Kunststoffkompositen ist das für TiO₂ typische Kreidungsverhalten. [229] Abhängig vom gewählten Matrixtyp werden durch die Zugabe von TiO₂ ein unterschiedliches Kreidungs- und Alterungsverhalten und dementsprechend auch Unterschiede in der Langzeitbeständigkeit erwartet.

4.2.6.1 Kunststoffabbau der Matrixsysteme an den Bauteiloberflächen

Aufgrund ihrer Polymerkettenanordnung sind die Matrices je nach ihren charakteristischen Polymerbindungen mehr oder weniger gegenüber dem chemischen Angriff durch photogenerierte Radikale anfällig. [50] In Abb. 45 sind die Bauteiloberflächen der mit 10 % TiO₂ additivierten Matrices PP, PA6, PA12 und ASA nach 48-stündiger Voraktivierung ($\lambda = 365$ nm) dargestellt, um die Oberflächenschädigung nach einmaligem Aktivieren zu analysieren.

Nach 48-stündiger UV-Aktivierung kann auf den PP-basierten Kompositen ein Angriff auf die Polymermatrix in Form von Poren beobachtet werden. Bei PP geht, wie bereits in Abschnitt 4.1.3 gezeigt wurde, mit der stärkeren keimtötenden Wirkung auch ein verstärkter Angriff auf die Polymermatrix durch den photokatalytischen Effekt einher.

PA12- und ASA-basierte Komposite weisen im Keimversuch auf ihren Oberflächen eine schlechtere keimtötende Wirkung (vgl. 4.2.3). Auf ihren Oberflächen sind keine Anzeichen für eine Matrixschädigung erkennbar. Vor allem für die Oberfläche des PA6-TiO₂-Komposits ist das beachtlich, da auf ihr eine komplette Keimeliminierung stattfindet. Im Gegensatz zu Kompositen auf PP-Basis gelangen hier die Radikale via Diffusion an die Oberfläche. Die PA6-Matrix weist daher eine bessere Beständigkeit gegenüber den Radikalen auf.

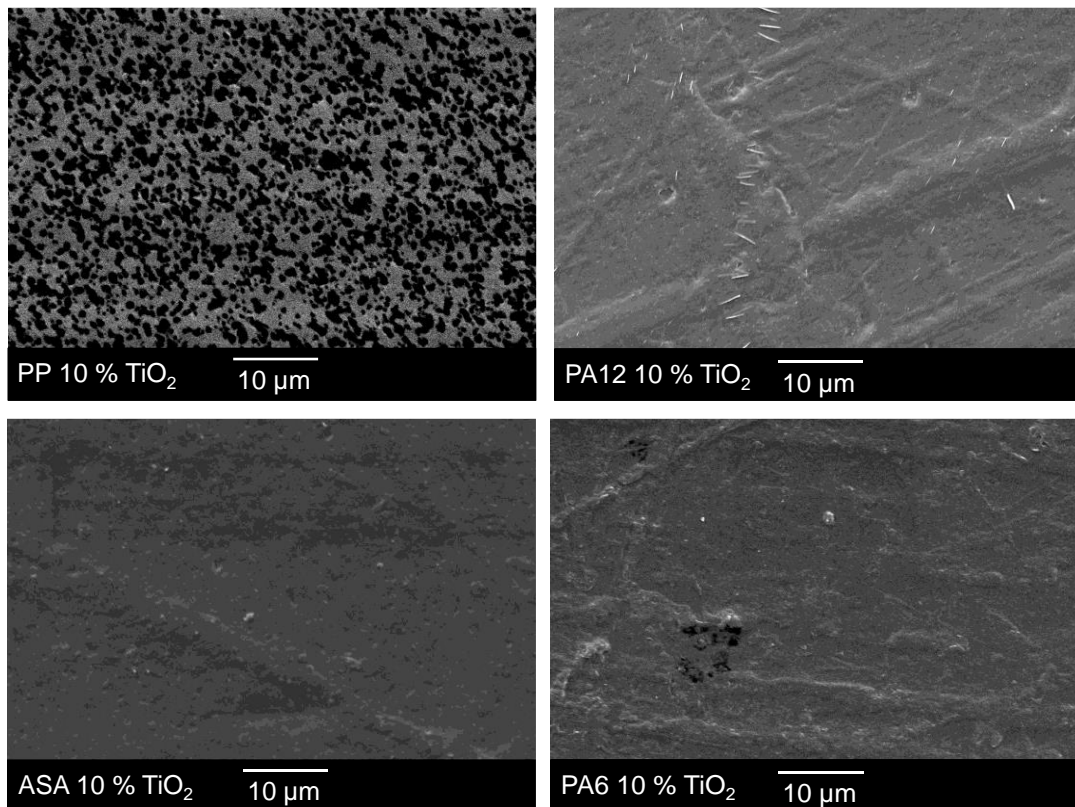


Abb. 45: Oberflächen der verschiedenen Komposite (10 % TiO₂) nach 48-stündiger Voraktivierung bei $\lambda = 365$ nm. (SE, 2000-fach, 5 KV) Nach einmaliger Aktivierung tritt lediglich bei der PP-Matrix eine Oberflächenschädigung in Form von Poren auf. PA12, PA6 und ASA weisen hingegen keine Änderung ihrer Oberfläche auf. Auf ihren Oberflächen sind sogar noch Verarbeitungsspuren erkennbar.

Um die Langzeitbeständigkeit der Komposite gegenüber UV-Strahlung zu analysieren, werden die Komposite für 500 h mit UV-Licht bestrahlt, welches den UV-Anteil des Sonnenlichtspektrums durch Fensterglas in Innenräumen simuliert ($\lambda_{\text{max}} = 420$ nm, Window-Q Filter). Diese Langzeitbelastung soll den mehrmaligen Zyklus der Aktivierung und die maximale Aktivierung von TiO₂ mit dem einhergehenden Alterungsverhalten widerspiegeln. In Abb. 46 sind die Oberflächen der additivierten Kunststoffe (10 % TiO₂) nach 500-stündiger Bewitterung dargestellt.

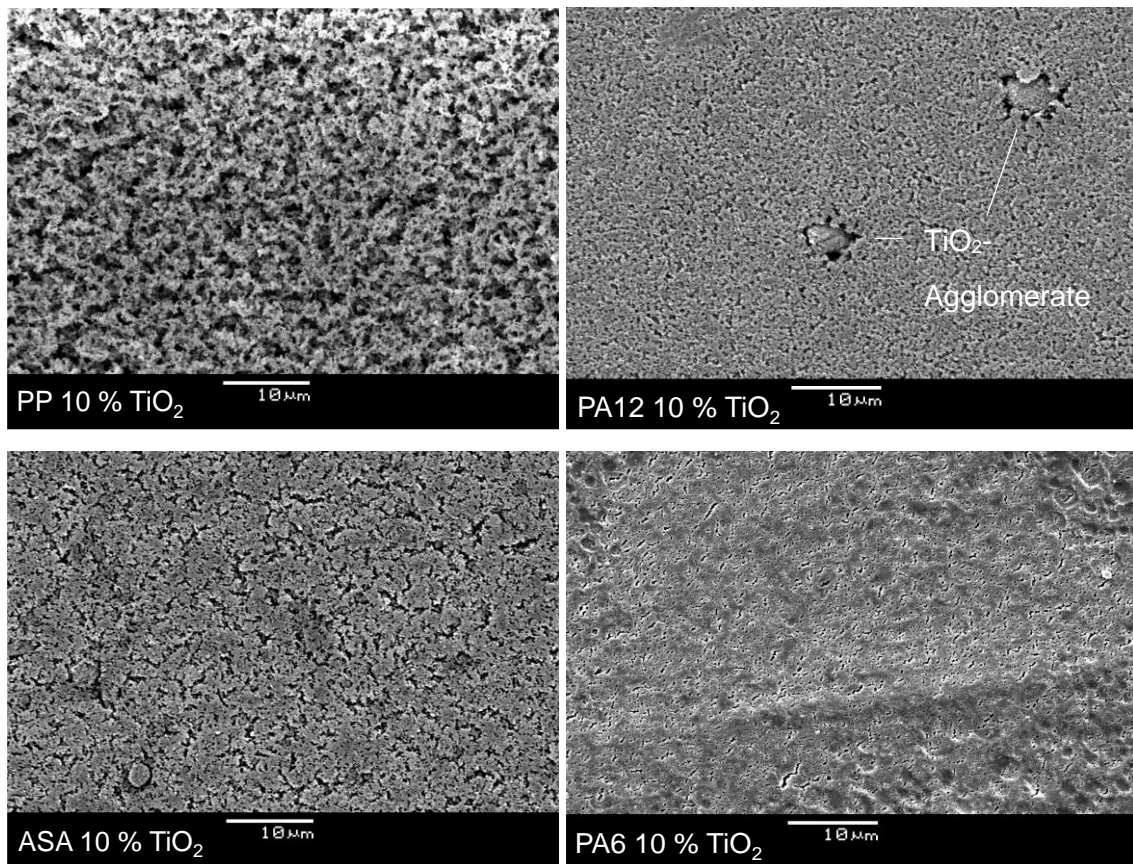


Abb. 46: Oberflächen der Komposite (10 % TiO_2) nach 500-stündiger Bewitterung bei $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ (Window Q-Filter) (SE, 2000-fach, 5 kV). Bei allen Kompositen ist nach 500 h eine Oberflächenveränderung detektierbar. Diese ist bei PA6 in Form von kleinen Rissen ausgeprägt, wohingegen PP, PA12 und ASA deutliche Schäden in Form von tieferen Mikrorissen und Poren aufweisen, und bei PA12-basierten Kompositen Agglomerate durch den Abbau freigelegt werden.

Nach 500-stündiger UV-Belastung zeigt sich bei allen vier additivierten Matrixsystemen ein Angriff auf die Oberfläche. Der Matrixangriff tritt hauptsächlich in Form von Poren und Mikrorissen auf. Trotz der Witterungsbeständigkeit der ASA-Matrix treten bei den Kompositen Beeinträchtigungen in der Oberflächenqualität auf. Während bei PP der stärkste Abbau der Matrix zu beobachten ist, zeigen PA12 und ASA eine geringere Witterungsanfälligkeit mit weniger Rissen. Die freigelegten Stellen des PA12-Komposits gehen von großen TiO_2 -Agglomeraten aus. Auf PA6-Oberflächen ist nur eine geringfügige Schädigung in Form von feinen Rissen detektierbar. Von den untersuchten Polymeren eignet sich demnach PA6 am besten als Matrixsystem, da es sowohl über eine hohe Oberflächenwirksamkeit als auch die höchste Langzeitbeständigkeit gegenüber der Aktivität von TiO_2 besitzt.

Um den Einfluss von TiO₂ auf die Matrixoberfläche zu verdeutlichen, sind in Abb. 47 die Oberflächen der unadditivierten Polymere nach dem gleichen 500-stündigen Bewitterungstest dargestellt.

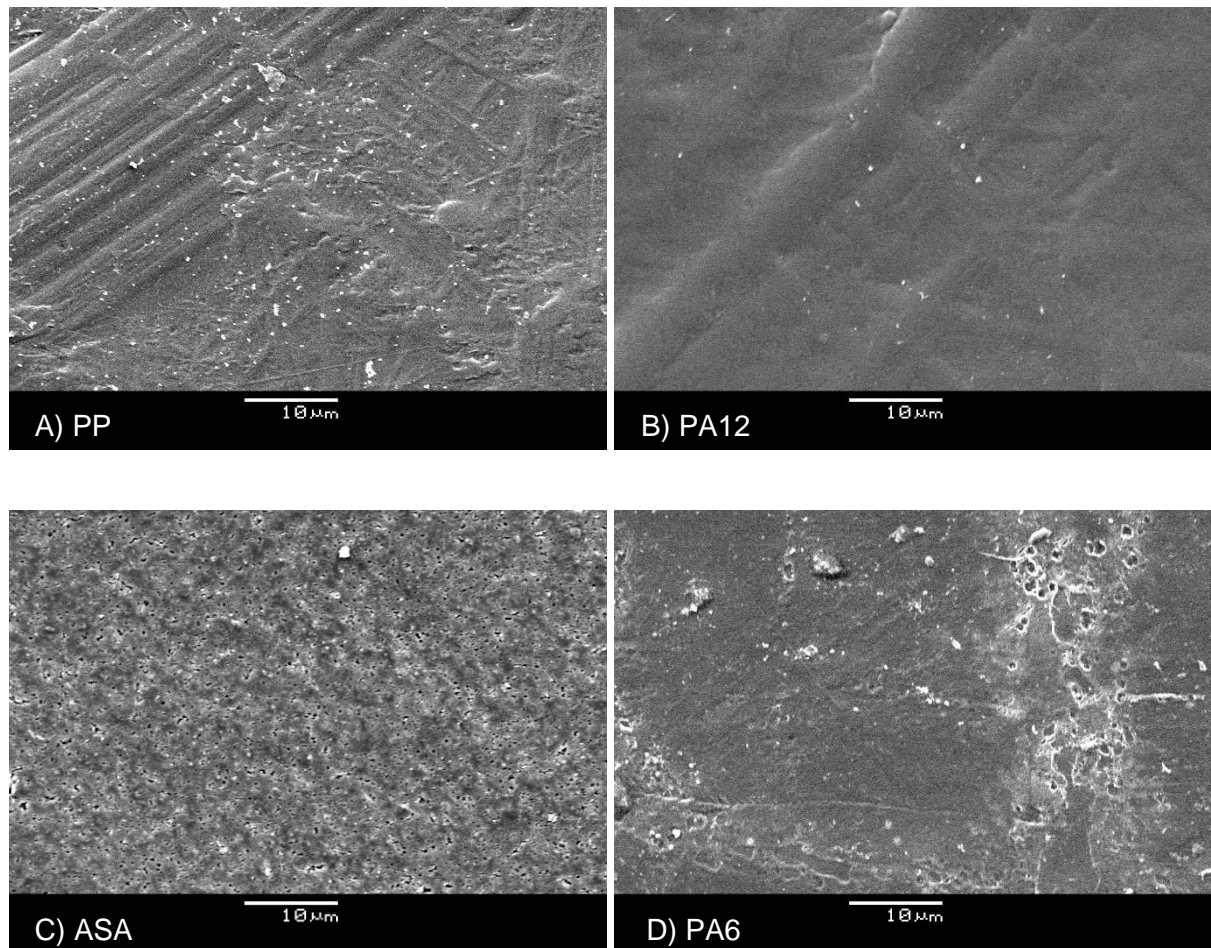


Abb. 47: Oberflächen von reinen Kunststoffen nach 500-stündiger Bewitterung bei $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$ (Window-Q Filter) (SE, 2000-fach, 5 kV). Bei ASA findet eine Veränderung der Oberfläche in Form von Poren statt (C). Die anderen Kunststoffe weisen nahezu unveränderte Oberflächen auf, auf denen lediglich Verarbeitungsspuren sichtbar sind.

Alle vier Systeme zeigen eine wesentlich höhere Beständigkeit als die additivierten Systeme. Nur bei ASA ist eine Oberflächenveränderung in Form von Mikroporen zu erkennen.

4.2.6.2 Kunststoffabbau anhand des organischen Kohlenstoffs (TOC)

Die Messungen zur Bestimmung des freien organischen Kohlenstoffs TOC (total organic carbon) von UV-aktivierten Probenkörpern im Messmedium (deionisiertes Wasser) dienen als eine Methode zur Bestimmung des Alterungsverhaltens der Komposite. [41] Um den

Matrixabbau aufgrund des photoinduzierten Polymerabbaus quantitativ zu bestimmen werden in Tab. 14 die TOC-Werte der additivierten Probenkörper im Vergleich zu reinen Kunststoffprobenkörper dargestellt. Der unterschiedliche TOC-Wert soll als Maß für den Abbau basierend auf TiO₂ dienen, da auch andere Effekte wie zum Beispiel Hydrolyse zum Matrixabbau beitragen können. [50]

Tab. 14: TOC-Werte der reinen und additivierten Kunststoffe nach 24 h und 48 h während der UV-Bestrahlung mit $\lambda = 365$ nm zur Bestimmung des Kunststoffabbaus. Die Werte des freien organischen Kohlenstoffs in der Messflüssigkeit (deionisiertes Wasser) von je 20 Plättchen zeigen mit steigender Einlagerungsdauer einen Anstieg des TOC-Wertes bei PA6 und PA12, welcher durch die TiO₂-Zugabe noch zusätzlich ansteigt. Bei PP und ASA hingegen kann kein Anstieg des TOC-Wertes durch die Additivierung gemessen werden. Jedoch ist hier ein Anstieg bei einer Erhöhung der Einlagerungszeit von 24 auf 48 h zu erkennen.

	TOC 24 h [mg/l]	TOC 48 h [mg/l]
PP	6	16
PP/10 % TiO ₂	6	16
PA12	4	13
PA12 10 % TiO ₂	15	35
PA6	23	46
PA6 10 % TiO ₂	288	677
ASA	5	7
ASA 10 % TiO ₂	4	8

Bei PA12 und PA6 kann nach 24 h eine Differenz im TOC-Gehalt zwischen reinen und additivierten Probenkörpern bezüglich der Kohlenstofffreisetzung detektiert werden (PA12 mit einem Unterschied von 11 mg/l und PA6 mit 265 mg/l). Eine Ausnahme bilden PP-Probenkörper, bei denen ein nahezu identischer Anteil an TOC, 6 mg/l nach 24 h und 16 mg/l nach 48 h, sowohl mit als auch ohne TiO₂ gebildet wird. ASA weist nur unwesentliche Veränderungen durch die Füllstoffzugabe und die Einlagerungsdauer auf.

Die Menge an TOC im Messmedium steigt für alle Probenkörper mit zunehmender Bestrahlungsdauer an. Nach einer längeren Einlagerungs- und Bestrahlungszeit (von 24 h auf 48 h) kann eine größere Menge an organischem Kohlenstoff gemessen werden, z.B. bei PA12 10 % TiO₂ 35 mg/l und PA6 10 % TiO₂ ca. 677 mg/l nach 48 h. TiO₂ bewirkt demnach einen erhöhten Abbau der Polymermatrix, was sich durch einen deutlich höheren TOC-Gehalt zeigt. Die TOC-Freisetzung aufgrund der photokatalytischen Reaktion trägt somit offensichtlich zur Matrixzersetzung bei.

4.3 Oberflächenwirkung durch die Hygroskopie der Polymermatrix

Die Kunststoffe PA12 und PA6 unterscheiden sich in ihrem chemischen Aufbau. Sie weisen ein unterschiedliches Dicarbonyl-/Diamidgruppen-Verhältnis auf, aufgrund dessen sie ein unterschiedliches Wasseraufnahmeverhalten besitzen. [55] Basierend auf der Annahme, dass die Gegenwart von Wasser das Oxidationspotential von TiO₂ verstärkt, würde die Wahl einer hygroskopischen Matrix zur Generierung von mehr Radikalen beitragen. In Abb. 42 wurde die unterschiedliche photokatalytische Aktivität der PA12- und PA6-basierten Komposite bei längerer Einlagerungszeit in wässriger Farblösung bereits gezeigt.

In welchem Maße sich die Anwesenheit von Wasser in der Polymermatrix auf die Aktivität von TiO₂ auswirkt, wird im Folgenden näher untersucht. Da Wasser einen Reaktionspartner bei der photokatalytischen Reaktion von TiO₂ darstellt, kann durch die entsprechende Wasseraufnahme der Matrix und einen ausreichenden TiO₂-Gehalt möglicherweise der photokatalytische Effekt und folglich die Keimtötungsrate verstärkt werden.

4.3.1.1 Wasseraufnahme von PA6 in Abhängigkeit des TiO₂-Gehalts

PA6 nimmt aufgrund seines Carbonamidverhältnisses ($\text{CH}_2/\text{CONH} = 5$) bis zu 10 % Wasser auf. [12] Diese Wasseraufnahme wird jedoch bei Kunststoffkompositen mit Zunahme des Füllstoffanteils reduziert. Abb. 48 stellt die Massenänderung von PA6-TiO₂-Kompositen bei Variation des TiO₂-Gehaltes in der PA6-Matrix durch die Wassereinlagerung dar.

Bei bis zu 6-stündiger Wasserlagerung steigt die Gewichtszunahme durch die Wasseraufnahme mit Erhöhung des Füllstoffgehaltes. Reines PA6 (0 Gew. %) zeigt nach dieser Zeit eine Gewichtszunahme von 5,3 %, wohingegen Komposite mit 2, 5 und 10 % TiO₂ eine entsprechend höhere Gewichtszunahme von 5,4 %, 6,2 % und 6,8 % aufweisen.

Bei einer längeren Wassereinlagerungsdauer von 24 h bis zu 168 h wird das Gegenteil beobachtet: Die Komposite zeigen mit Zunahme des TiO₂-Anteils eine geringere Wasseraufnahme. Nach Erreichen der maximalen Wasseraufnahme nimmt das Gewicht schließlich wieder ab. Dies kann auf einen Matrixabbau durch Hydrolyseeffekte zurückgeführt werden. [61] Bei 5- und 10%-igem TiO₂-Anteil tritt dieser Effekt bereits nach 24 h auf. Für Komposite mit 0 und 2 % TiO₂ findet die Gewichtszunahme über einen längeren Zeitraum statt (entsprechend 168 h und 72 h). Reine PA6 Probenkörper weisen die höchste maximale Gewichtszunahme auf (11,5 %), während PA6 mit 2, 5 und 10 % TiO₂ entsprechend 10,6 %, 9,5 % und 7,8 % an Gewicht durch die Wasseraufnahme aufnimmt.

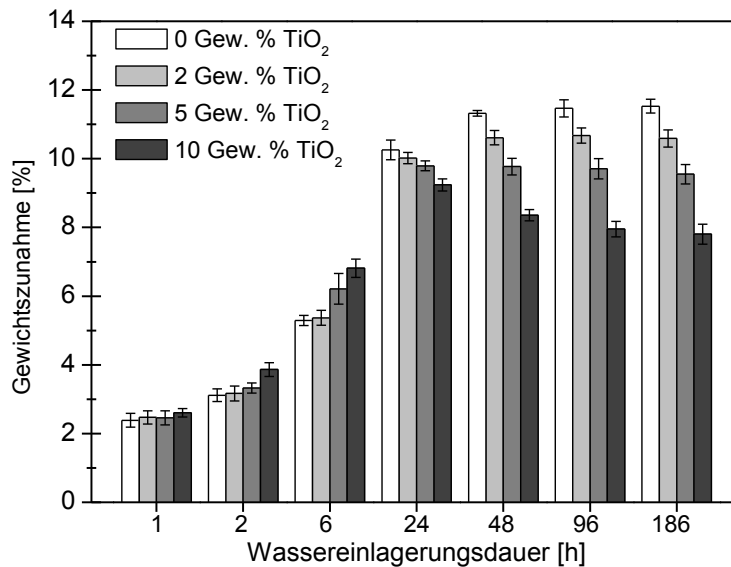


Abb. 48: Wasseraufnahme der PA6-TiO₂-Komposite in Abhängigkeit des TiO₂-Anteils und der Wassereinlagerungsdauer. Innerhalb der ersten 6 h wird eine hohe Wasseraufnahme beobachtet. Diese steigt mit Erhöhung des TiO₂-Anteils. Bei einer längeren Einlagerungszeit von 24 h bis 168 h kann ein Rückgang der Wasseraufnahme beobachtet werden. Zudem sinkt die maximale Wasseraufnahme mit zunehmendem Füllstoffanteil. (n = 10)

4.3.1.2 Photokatalytische Wirkung in Abhängigkeit des Wassergehalts von PA6-TiO₂-Kompositen

Um das optimale Zusammenspiel zwischen Matrix, Wasser- und Füllstoffanteil zu verstehen, wird die photokatalytische Oberflächenaktivität der PA6-basierten Komposite unterschiedlicher Füllstoffanteile (0, 2, 5 und 10 %) in Abhängigkeit des Wasseranteils in den Kompositbauteilen untersucht. Es soll die Parameterkonstellation mit der besten keimtötenden Wirksamkeit identifiziert werden (vgl. Abb. 49).

Wie bereits in Abschnitt 4.1.5 für PP dargestellt wurde, kann auch bei PA6 durch Steigerung der Füllstoffkonzentration eine verbesserte photokatalytische Aktivität erzielt werden. Die Anwesenheit von Wasser verstärkt die photokatalytische Aktivität zusätzlich, was sich in einer verbesserten Benetzbarkeit und in einer höheren Farbumsetzung von Methylblau auswirkt. Der größte Unterschied der Wirksamkeit tritt zwischen nassen und getrockneten Probenkörpern eines Füllstoffgehalts von 10 % auf. So zeigen nasse Bauteile mit 10 %-igem TiO₂-Anteil Winkel von 58° gegenüber trockenen reinen Kompositen mit 70°. Die Farbtintensität sinkt hierbei durch die Wasser- und Füllstoffzugabe auf 68 %.

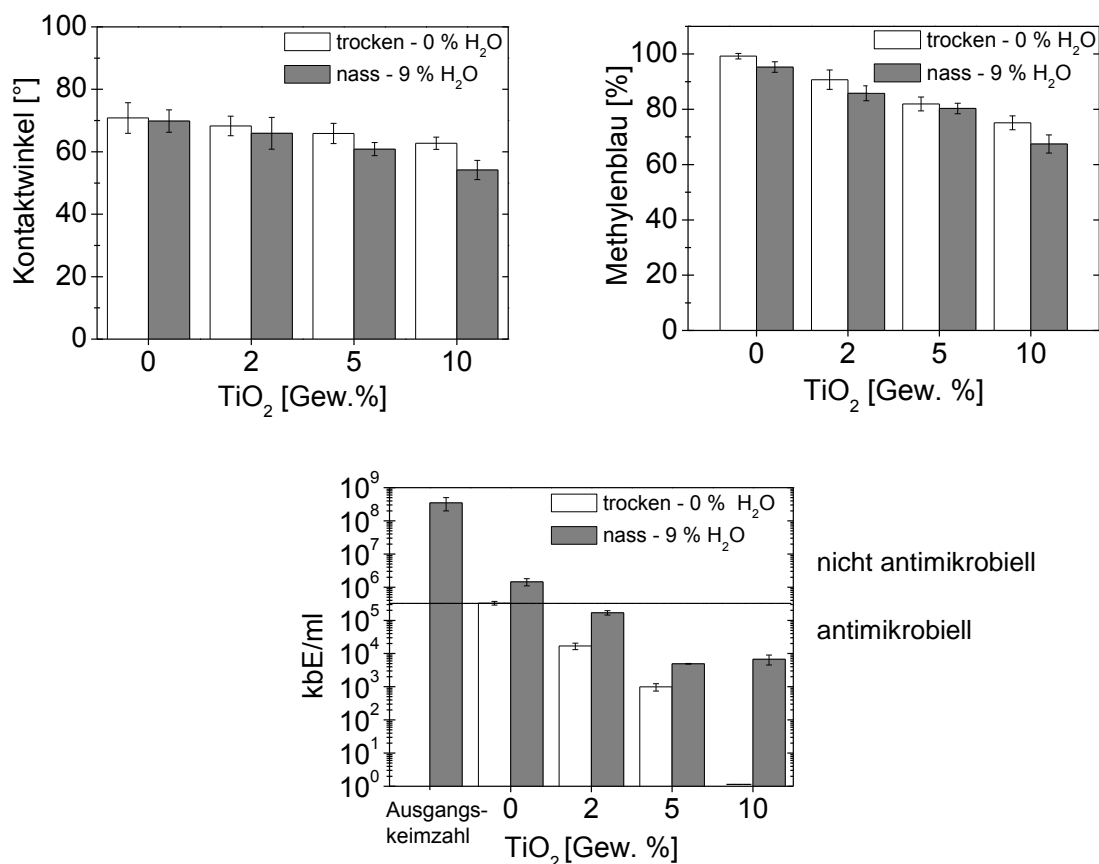


Abb. 49: Photokatalytischer Effekt von PA6-basierten Kompositen bei Variation des Wasseranteils (nass = 9 % Wasser bei 24-stündiger Einlagerung, trocken = 0 % Wasser) und der TiO₂-Anteile (0, 2, 5 und 10 Gew.%) nach 6-stündiger Voraktivierung mit $\lambda = 365$ nm. Im Vergleich zu getrockneten Probenkörpern zeigen nasse Probenkörper eine bessere Benetzbarkeit für Wasser ($n = 5$, $i = 5$) und eine stärkere Methylenblauumsetzung ($n = 10$). Bei der Keimreduktion zeigen getrocknete Probenkörper allerdings eine stärkere Keimtötungsrate ($n = 5$, $i = 3$).

Während anhand des Methylenblautests und der Kontaktwinkelmessungen eine gesteigerte photokatalytische Aktivität der in Wasser gelagerten Probenkörper nachgewiesen werden kann, zeigt der Keimversuch ein gegensätzliches Ergebnis. Hier findet auf trockenen Probenkörpern mit 10 %-igem TiO₂-Anteil eine komplette Keimelimination statt, auf nassen Probenkörpern wird hingegen nur eine Keimreduktion von 5 Zehnerpotenzen erzielt. Getrocknete Probenkörper zeigen demnach ein besseres Keiminaktivierungsverhalten.

Bei getrockneten PA6-TiO₂-Kompositen reichen bereits Füllstoffanteile von 2 und 5 % TiO₂ zur Ausbildung eines antimikrobiellen Effektes mit der Keimreduktion um mindestens drei Zehnerpotenzen. Mit 5 % TiO₂ kann auf getrockneten Probenkörpern bereits eine bessere Keimtötungsrate erreicht werden als bei in Wasser gelagerten Probenkörpern mit 10 % TiO₂.

4.4 Einfluss der UV-Quelle auf die Oberflächenwirksamkeit

Wellenlängen unterhalb von $\lambda < 385$ nm regen TiO₂ zur photokatalytischen Reaktion an. [104] Um zu untersuchen welchen Einfluss die Lichtquelle auf die antimikrobielle Wirksamkeit der Kompositoberflächen nimmt, wird der Einfluss unterschiedlicher UV-Spektren auf die TiO₂-Komposite untersucht. Einerseits trägt UV-Strahlung in Abhängigkeit ihrer Intensität und Wellenlänge zu einer verstärkten photokatalytischen Wirksamkeit des TiO₂ bei. [16] Andererseits kann der Matrixwerkstoff der Komposite durch bestimmte UV-Wellenlängen geschädigt werden [230] und in Folge mehr Füllstoff freilegen. Abb. 50 stellt die Oberflächenaktivität und das Keimtötungspotential der Komposite nach der Aktivierung mit unterschiedlichen UV-Quellen dar.

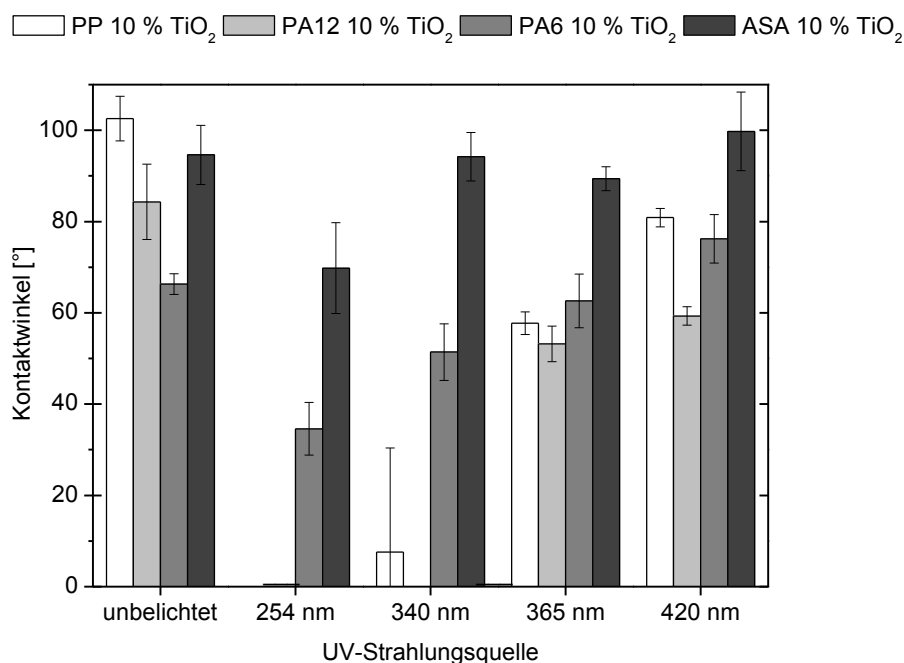


Abb. 50: Kontaktwinkel additiver Kunststoffmatrices nach 48-stündiger Voraktivierung mit unterschiedlichen UV-Belichtungsquellen (unbelichtet, 254 nm, λ_{\max} 340 = 300 - 400 nm mit Tageslicht-Filter, 365 nm, λ_{\max} 420 = 300 - 400 nm mit Window-Filter); Bei kurzen Wellenlängen (254 nm und 340 nm) zeigt sich eine deutliche Veränderung der Oberflächenbenetzung zu niedrigen Kontaktwinkeln bis zu einer Superhydrophilie von 0°. PA6- und ASA-basierte Komposite sind weniger von der Veränderung betroffen als PP- und PA12-basierte Komposite. (n = 5, i = 3)

Verglichen mit unbelichteten Probenkörpern zeigt sich durch die Applikation verschiedener UV-Wellenlängen während der Voraktivierung ein verändertes Benetzungsverhalten auf den Oberflächen der Kompositbauteile. Nach der UV-Aktivierung weisen die PP- und PA6-Komposite niedrigere Kontaktwinkel auf. Bei PA12 und ASA steigen die Winkel bei 420 nm

an. Bei einer Aktivierung mit 340 nm verändert sich die Oberflächenaktivität bei allen Kompositen sehr stark. Nach einer Aktivierung mit 254 nm und 340 nm treten kleinere Kontaktwinkel als nach einer Aktivierung mit UV-Strahlung der Wellenlänge 365 nm auf. Insbesondere bei PP und PA12 trat eine besonders deutliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch die Aktivierung mit kurzen Wellenlängen auf. Eine 48-stündige Aktivierung mit 254 nm oder 340 nm bei PP-TiO₂ und PA12-TiO₂ hatte ein Absinken der Kontaktwinkel von 102° (PP-TiO₂) bzw. 84° (PA12-TiO₂) auf 0° zur Folge. Bei 420 nm wird durch das Herausfiltern von kurzen Wellenlängen (vgl. Abb. 56) ein weniger „aggressives“ Spektrum zur Verfügung gestellt, weshalb nur eine geringe Oberflächenveränderung detektiert werden kann.

Die Kontaktwinkel auf den Oberflächen der PA12-TiO₂-Probenkörper zeugen von einer besseren Benetzbarkeit durch die niedrigeren Werte verglichen mit PP-TiO₂-Probenkörpern. ASA weist im Vergleich zu den anderen Matrixsystemen nur eine geringfügige Veränderung und somit auch eine schwache Oberflächenaktivität, unabhängig von der UV-Quelle, auf. Bei PA12 konnte besonders bei niedrigen Wellenlängen eine große Veränderung bezüglich des Benetzungsverhaltens beobachtet werden.

Als nächstes wird ebenfalls die Farbumsetzung untersucht, die direkt auf den photokatalytischen Effekt bezogen werden kann, wohingegen Kontaktwinkeländerungen auch Veränderungen durch Oberflächenschäden darstellen können. Abb. 51 stellt die Farbumsetzungsrate von Methylblau bei den unterschiedlichen Wellenlängen dar.

Die Farbumsetzung soll am Beispiel von PA12 beschrieben werden. Bei dieser Matrix ist sie nach einer Aktivierung mit 340 nm am stärksten. Für PA12 kann hier lediglich 45 % Methylblau gemessen werden. Jedoch zeigt sich ein deutlich höherer Farbgehalt (82 %) bei 254 nm, was darauf schließen lässt, dass diese Wellenlänge durch die veränderte Benetzbarkeit zwar zum Matrixangriff beiträgt, jedoch die Aktivierung von TiO₂ nicht begünstigt. Werden die PA12-Proben mit 420 nm aktiviert, weist die Methylblaulösung nach 1 h Bestrahlung eine Farbkonzentration von 74 % auf und erzielt folglich eine bessere Aktivierung von TiO₂ als die bisher angewendete Wellenlänge von 365 nm.

Am Beispiel von PP 10 % TiO₂ wird die keimreduzierende Oberflächenwirkung nach der Aktivierung mit den verschiedenen UV-Quellen untersucht (vgl. Abb. 52).

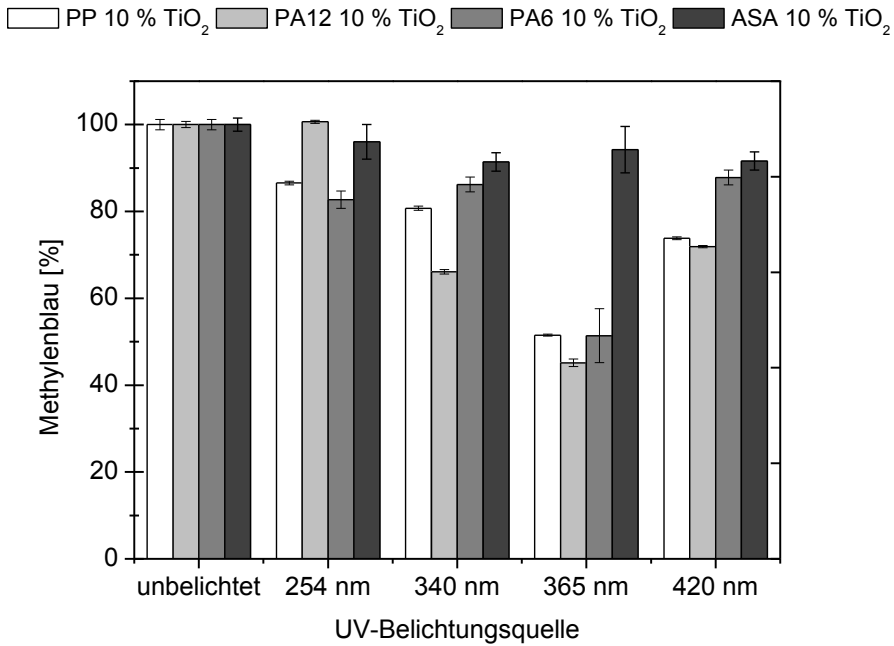


Abb. 51: Methyleneblau-Farbintensität der additiven Kunststoffmatrices nach 48-stündiger Voraktivierung mit unterschiedlichen UV-Belichtungsquellen (unbelichtet, 254 nm mit Tageslicht-Filter, 340 nm, 365 nm, 420 nm mit Window-Filter). Bei $\lambda = 340$ nm tritt eine Farbumsetzungsrate von bis zu 55 % auf. (n = 10)

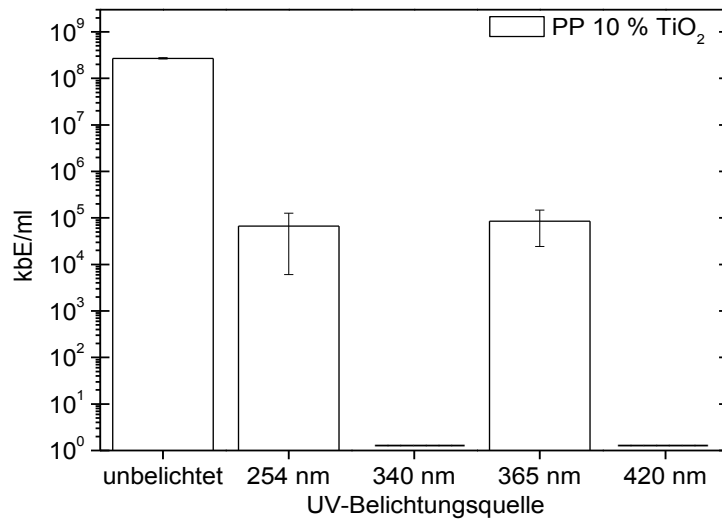


Abb. 52: Keimreduktion auf PP 10 % TiO₂ nach der Voraktivierung der Komposite mit verschiedenen UV-Lichtquellen. Wellenlängen von 254 nm erzeugen einen vergleichbaren Keimtötungseffekt wie 365 nm und reduzieren die Keimanzahl um 3 Zehnerpotenzen. Auf Kompositen nach der Aktivierung mit 340 nm und 420 nm können keine Keime auf der Bauteiloberfläche detektiert werden. (n = 5, i = 3)

Es zeigt sich eine vergleichbare keimreduzierende Wirkung bei der Aktivierung der Komposite mit Wellenlängen von 254 und 365 nm. Die porösen Oberfläche nach der Voraktivierung mit den Spektren um 340 nm und 420 nm bieten keine optimale Voraussetzung für den Keimversuch, da die Keimsuspension durch die Probenkörper sickert und eine Auswertung unmöglich machen. Daher ist das Ergebnis, das von einer kompletten Keimeliminierung zeugen würde, verfälscht, da die angegriffene Oberfläche bei diesem Versuch nicht berücksichtigt werden kann.

4.5 Antimikrobielle Oberflächenwirkung durch Oberflächenstrukturen

Um mittels geometrischer Oberflächenstrukturen das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Bauteile zu vergrößern, werden auf den Kompositbauteilen Mikro- und Nanostrukturen aufgebracht und deren Oberflächenwirksamkeit mit der Wirkung von glatten Probenkörpern verglichen. Durch die Vergrößerung der Oberflächen sollte eine gesteigerte photokatalytische Aktivität geschaffen werden. Der Einfluss der Oberflächenstrukturen auf die antimikrobielle Wirksamkeit wird beispielhaft an PA6 10 % TiO₂ Kompositen untersucht (Abb. 53).

Die aufgebrachten Mikrostrukturen sind zylinderförmige Säulen mit einer Höhe von 200 µm und einem Durchmesser von 100 µm. Durch diese Strukturen wird die Oberfläche im Vergleich zu den glatten Probenkörpern um den Faktor 1,74 vergrößert. Durch die aufgesponnenen Fasermatten und die entstehende Nanostrukturierung kann eine weitere Vergrößerung der Oberflächen geschaffen werden, die jedoch unregelmäßig ist und in der Art der Oberflächenvergrößerung nicht zu berechnen ist. Die willkürlich angeordneten Nanofasern weisen Durchmesser von ca. 80 bis 300 nm auf. Neben TiO₂ in den Nanofasern liegen stellenweise exponierte TiO₂-Agglomerate vor, welche womöglich noch von einer dünnen PA6-Schicht überzogen sind. Die weißen Agglomerate konnten mittels EDX als TiO₂ identifiziert werden (vgl. Anhang C).

Die Oberflächenwirkung der verschieden strukturierten Bauteile wird mit unstrukturierten, glatten Plättchen in Bezug auf ihre photokatalytische Wirkung und die resultierende Benetzbarkeit und Methylenblaufarbumsetzung untersucht (vgl. Abb. 54). Die Ergebnisse zeigen ein deutliches Abfallen der Kontaktwinkel für die elektrogewebene Nanostrukturen auf. Diese fallen gegenüber glatten Bauteiloberflächen von 68° auf 28° ab. Bei mikrostrukturierten Bauteilen ist ein Anstieg der Kontaktwinkel auf 78° zu verzeichnen.

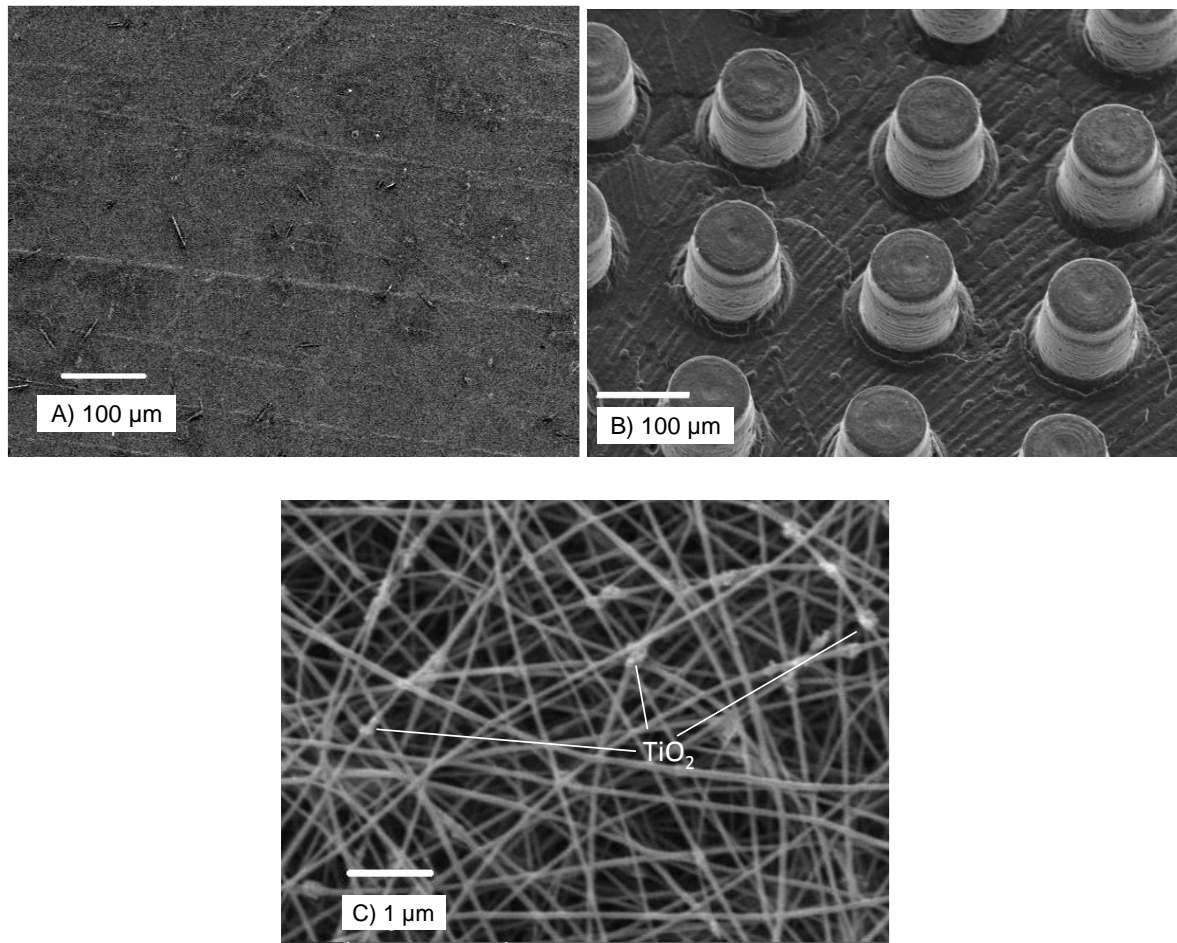


Abb. 53: Oberflächenstrukturen von PA6 10 % TiO₂ Bauteilen mit glatten Bauteiloberfläche (A), spritzgegossenen Mikrostrukturen in Form von Säulen (Durchmesser von 100 µm und Höhe von 200 µm) (B) und elektrogewebenen Nanofasern mit sichtbar exponierten TiO₂-Agglomeraten (C); (SE, 5000-fach, 5 kV (A, B) und 16 000-fach, 20 kV (C)).

Die Hydrophilie der Nanostrukturen kann durch zwei Effekte hervorgerufen werden: Einerseits kommt sie durch die polaren Anteile aufgrund der photoinduzierten Hydrophilie zustande, andererseits wird sie auch durch die vorliegende Oberflächenstruktur beeinflusst. Je nach Ablagestelle des Tropfens kommt es zu einer unterschiedlichen Tropfenausbreitung auf den Mikro- und Nanostrukturen, so dass die Geometrie am Ablagepunkt des Tropfens einen wesentlichen Einfluss auf die Kontaktwinkel nimmt. Deshalb kann von den Kontaktwinkelwerten der elektrogewebenen Strukturen nicht einzig auf die Aktivität gefolgert werden.

Mittels des Methylenblau-Tests können weitere Aussagen über die photokatalytische Aktivität der Oberflächenstrukturen gewonnen werden. Mit mikrostrukturierten Probenkörpern ist keine Verbesserung im Farbumsetzungsgrad gegenüber unstrukturierten Plättchen erkennbar.

Nanostrukturen hingegen weisen eine geringfügig höhere Farbumsetzung von 46 % gegenüber 42 % bei mikrostrukturierten und 43 % bei glatten Probenkörpern auf. Es bleibt zu bemerken, dass lediglich die Farbumsetzungsrate für eine Aussage über die photokatalytische Aktivität der strukturierten Bauteile herangezogen wurde und nicht die Keimreduktionsrate. Bei strukturierten Oberflächen wird das Auswerten dieser Rate erschwert, da Keime mitunter in den Strukturen hängen bleiben.

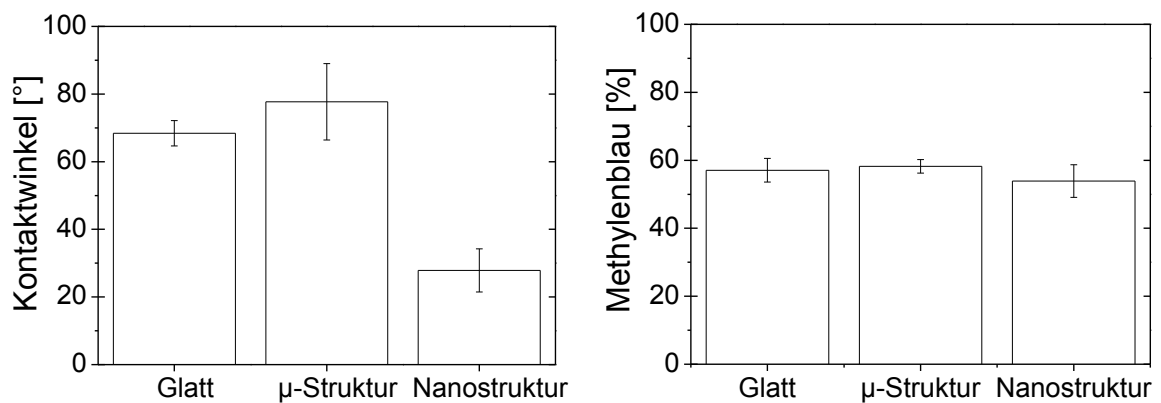


Abb. 54: Oberflächenwirkung von glatten, mikro- und nanostrukturierten PA6 10 % TiO₂ Kompositen nach UV-Aktivierung (48 h bei $\lambda = 365$ nm). Sowohl die Kontaktwinkel ($n = 5$) als auch die Farbumsetzungsrate ($n = 10$) weisen auf eine etwas stärkere photokatalytische Wirksamkeit der Nanostrukturen hin.

5 Diskussion

5.1 Oberflächentoxizität von TiO₂-Polymer-Kompositen

Über einen Compoundierprozess wurde unbeschichtetes nanoskaliges TiO₂ (P25) verschiedener Gewichtsanteile (0, 2, 5, 10 und 15 %) zuerst in eine PP-Matrix, später auch ein 10%iger TiO₂-Anteil in die Matrixsysteme PA12, PA6 und ASA eingearbeitet. Ziel dieser Untersuchung war es zu testen ob durch das Einarbeiten von Füllstoffpartikeln ins Kunststoffinnere ein antimikrobieller Oberflächeneffekt generiert werden kann. Anhand der Ergebnisse konnte bereits gezeigt werden, dass TiO₂, obwohl es in dem Kunststoff eingebettet vorliegt, eine keimreduzierende Wirkung an den Bauteiloberflächen hervorruft. Die Gründe und Voraussetzungen hierfür werden im Folgenden näher diskutiert.

5.1.1 Einarbeitung von nanoskaligem TiO₂ mittels Compoundieren

Während der Einarbeitung des Füllstoffs war das Ziel eine homogene Dispergierung der TiO₂-Partikel, denn eine feine Verteilung mit einem entsprechend hohen Oberflächen-/Volumenverhältnis der Partikel begünstigt deren photokatalytische Effektivität. [70] Darüber hinaus beeinflusst das Zerschlagen mikroskaliger Agglomerate gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften, die vom Grad der Partikeldispergierung abhängen, positiv, da mögliche Sollbruchstellen im Inneren der Kompositbauteile reduziert werden. [180]

REM-Aufnahmen zeigen, dass die Variation der Schneckendrehzahl während des Compoundierens eine entscheidende Rolle bei der Dispergierung der Agglomerate spielt (vgl. Abb. 26). So lässt sich aufgrund der Untersuchung der Schneckendrehzahl (durchgeführt bei 60, 200 und 400 U/min) folgern, dass eine homogenere Dispergierung des Füllstoffs bei Drehzahlen ab 200 U/min stattfindet. Bei einer Erhöhung der Schneckenumfangsgeschwindigkeit auf 400 U/min konnte keine weitere Verbesserung bezüglich der Dispergierung von TiO₂ erreicht werden.

Wie die FE-REM Aufnahmen (Abb. 27 B und Abb. 29 B) demonstrieren, liegen neben mikroskaligen Agglomeraten auch nanoskalige TiO₂-Partikel im gesamten Bauteil vor. Das Auftreten von Agglomeraten im Mikrometerbereich kann trotz der Reduktion des TiO₂-Anteils auf 5 % oder sogar auf 2 %, und auch nicht durch das Erhöhen der Schneckendrehzahl auf 400 U/min vermieden werden. Obwohl mikroskalige Agglomerate in den Bauteilen vorliegen, denen eine geringere Wirkung als Nanopartikeln zugesprochen wird [236], kann der

photokatalytische Effekt und eine keimreduzierende Wirkung an den Bauteiloberflächen gemessen werden.

Die Ursache für die Agglomeratbildung lässt sich mit dem Zustand des Füllstoffes erklären. Bei TiO_2 (P25) entstehen während der Pulverherstellung durch Sintereffekte Aggregate, weshalb die Mindestgröße der TiO_2 -Partikel selbst nach der Verarbeitung zwischen 90-100 nm liegt. Eine Verteilung hin zu Primärpartikeln ist nicht ohne weiteres möglich. [146] Bei nanoskaligen Füllstoffen, die eine gute Kompatibilität und Anbindung zur Polymermatrix aufweisen, fällt das homogene Dispergieren durch den Compoundierprozess einfacher aus. [6] So ist zum Beispiel das homogene Dispergieren von unbeschichteten, hydrophilen TiO_2 -Nanopartikeln (P25) [174] in eine hydrophobe PP-Matrix [135] aufgrund einer unzureichenden Benetzung nur begrenzt realisierbar. Beschichtete, hydrophobe TiO_2 -Partikel, wie zum Beispiel T805 (Evonik Industries AG), führen aufgrund ihrer hydrophoben Oberfläche zu einer verbesserten Dispergierbarkeit von TiO_2 -Nanopartikeln im hydrophoben Kunststoff. [91] Da über die Variation der Drehzahl das Aufbrechen der TiO_2 -Agglomerate nur bis zu einem gewissen Grad möglich ist, könnten lediglich über Dispergierhilfsmittel weitere Verbesserungen in der homogenen Verteilung der TiO_2 -Nanopartikeln erzielt werden. [117]

Das eingearbeitete nano- und mikroskalige TiO_2 liegt in einem Abstand von wenigen hundert Nanometern (ab 300 nm) zur Bauteiloberfläche (vgl. Abb. 29). Nach *Foster et al.* können diese Strecken durch die Diffusion der ROS zurückgelegt werden [66] und demnach für die Inaktivierung der Keime zur Verfügung stehen.

Die optimale Dispergierung von Füllstoffen in der Polymermatrix wird durch hohe Molekulargewichte und verzweigte Polymerketten erschwert. [109,200] Die feine und homogene Dispergierung von TiO_2 in der PA6-Matrix (vgl. Abb. 37) und die nahezu identische Viskositätskurve von reinem und additiviertem PA6 kann demnach durch dessen niedriges Molekulargewicht [28] und die daraus resultierende verbesserte Dispergierwirkung erklärt werden. Untersuchungen hinsichtlich der Einarbeitung von Nanofüllstoffen mittels Compoundieren zeigen, dass eine Einfachextrusion zur Dispergierung von Nanofüllstoffen nicht ausreicht, aber bereits eine zweifache Verarbeitung zu einer Verbesserung der Agglomeratzerteilung führt. [115] So könnte zum Beispiel über das Herstellen von Masterbatches in einem ersten Verarbeitungsschritt, und das anschließende „Herunterverdünnen“ zu den gewünschten Füllstoffanteilen in einem zweiten Schritt, die TiO_2 -Verteilung optimiert werden. Denkbar wäre auch das Einbringen von Scherwirkung während der Bauteilherstellung mittels einer langen Plastifizierstrecke in der Spritzgießmaschine. Aufgrund der kombinierten Plastifizier- und Kolbeneinspritzeinheit der verwendeten

Mikrospritzgießmaschine für die Herstellung der Plättchenbauteile lässt sich dies, aufgrund der kurzen Plastifizierstrecke, nicht verwirklichen.

Zwischen dem TiO₂-Gehalt eines Probekörpers und dessen photokatalytischer Aktivität kann eine direkte Korrelation festgestellt werden. Sowohl der mikrobiologische Test mit dem Prüfkeim *E. coli* als auch die Kontaktwinkelmessung und die Farbumsetzung von Methylblau bestätigen am Beispiel von PP-basierten Kompositen, dass höhere Füllstoffanteile mit einer höheren photokatalytischen Aktivität einhergehen (vgl. Abb. 36). Während bei PP-basierten Kompositen bereits ein Füllstoffanteil von 2 % TiO₂ die Anzahl der keimbildenden Einheiten um zwei Zehnerpotenzen reduziert, wird erst ab einem Füllstoffanteil von 10 % TiO₂ ein antimikrobieller Effekt mit einer Keimreduktion von mindestens drei Zehnerpotenzen erreicht.

5.1.2 Voraussetzungen für den photokatalytischen Oberflächeneffekt

Eine 48-stündige Voraktivierung mit UV-Strahlung (bei $\lambda = 365$ nm) erweist sich als notwendige Voraussetzung zur Ausbildung des keimreduzierenden Oberflächeneffektes von TiO₂ in PP-basierten Kompositen (vgl. Abb. 30). Dies ist mit der Tatsache in Verbindung zu bringen, dass TiO₂-Partikel im Kunststoff eingebettet vorliegen und von einer Schicht bedeckt sind die einige hundert Nanometer beträgt. Den Ergebnissen der Transmissionsmessung (Abb. 39) zufolge kann im Polymerbulk eingebettetes TiO₂ durch diese Schichtdicke mit UV-Licht ohne weiteres aktiviert werden.

Allerdings geht der Oberflächeneffekt nach 48-stündiger Voraktivierung mit Oberflächenschäden an der Matrix in Form von Poren einher (Abb. 31). Da die gewählte Wellenlänge $\lambda = 365$ nm die getesteten Polymermatrices nicht unmittelbar schädigt, wird die Oberflächenschädigung der Kompositbauteile mit der Radikalwirkung in Zusammenhang gebracht (Abb. 32). Photogenerierte ROS, wie zum Beispiel Hydroxylradikale, können organische Kunststoffmatrices abbauen indem sie unspezifisch organische Verbindungen angreifen. [86] Durch den Angriff der Radikale werden entweder Atome aus Seitengruppen abgespalten, Bindungen aus der Hauptkette gespalten oder es erfolgt eine Depolymerisation bis hin zum Übertrag der radikalischen Funktion auf andere Makromoleküle. [126] Aktuelle Theorien über den TiO₂-basierten Polymermatrixabbau werden mit der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit ungesättigten Bindungen, mit aktiven Hydroxylradikalen oder Perhydroxylradikalen begründet. [108]

Erst nach dem Matrixabbau in unmittelbarer Nähe der TiO₂-Partikel ist dieser „Reaktionspartner“ für die ROS verbraucht und erste Radikale können aus dem Bulk an die

Oberfläche gelangen und dort mit Keimen reagieren. Durch den Matrixabbau, der aus der Photooxidation von TiO_2 resultiert, werden TiO_2 -Partikel freigelegt, welche in direktem Kontakt zu den Keimen an der Bauteiloberfläche stehen. [108,229] Aufgrund der kurzen Lebensdauer der ROS (10^{-9} s bei Hydroxylradikalen, 7 s bei Peroxidradikalen, 10 s bei Superoxidanionen) [199] wird zusätzlich bestätigt, dass Hydroxylradikale nahe dem Ort ihrer Entstehung reagieren. Bei TiO_2 -Beschichtungen hingegen tritt bereits nach 90-minütiger UV-Aktivierung eine keimreduzierende Wirkung ein [130], denn hierbei liegt TiO_2 direkt für die Reaktion mit den Keimen an der Oberfläche vor.

Unterschiede sind im Verhalten der Radikale in PA6-basierten Kompositen zu beobachten, da kaum ein Matrixabbau an der Bauteiloberfläche stattfindet und zur Aktivierung der Oberfläche darüber hinaus eine kürzere Voraktivierungsdauer notwendig ist, die nicht erst dem Matrixabbau dient. Demnach erfolgt der Transport der ROS an die Kompositoberfläche hier aufgrund von Diffusionsprozessen.

Entgegen der Erwartungen führt ein Anschleifen der Bauteiloberflächen zu keiner Verbesserung des photokatalytischen Oberflächeneffektes und zu keiner Verkürzung der Voraktivierungszeit. Durch den mechanischen Abtrag wird lediglich die Kunststoffschicht verschmiert und bedeckt folglich bereits freigelegte Füllstoffpartikel wieder (vgl. Abb. 34).

Durch den Matrixabbau aufgrund der Voraktivierung nimmt die Polymermatrix die Rolle einer „Opferschicht“ ein, nach deren Abbau der Wirkstoff TiO_2 mit seiner antimikrobiellen Wirkung seine Wirkung entfalten kann. In Analogie zum Begriff der Opferschicht aus dem Bereich der Mikrosystemtechnik wird diese Schicht gezielt verbraucht. Opferschichten dienen in der Mikrosystemtechnik als Träger für Funktionsschichten und tragen die Eigenschaft der selektiven Ätzbarkeit. [191] Statt dem Ätzen führen beim TiO_2 -Kunststoffkomposit die ROS zum Abbau der Matrix und legen hierdurch den Wirkstoff frei. Es entsteht eine mikrostrukturierte Oberfläche mit Zugang zu TiO_2 . Die Dicke der Opferschichten in der Mikrosystemtechnik beträgt üblicherweise zwischen 5 und 50 μm [152,221]. Ebenso findet der Matrixabbau nur im mikroskaligen Abstand zur Oberfläche statt, da UV-Licht nicht zur Aktivierung in tiefere Schichten eindringen und dort zur Radikalreaktion beitragen kann.

5.1.3 Photokatalytischer Effekt in Abhängigkeit des Matrixsystems

Um einen photokatalytischen Effekt an den Oberflächen der Kompositbauteile zu erhalten, muss gewährleistet sein, dass genügend Licht der entsprechenden Wellenlänge für die Aktivierung durch die Polymerschicht zu den TiO_2 -Partikeln gelangen kann. Aufgrund der Transmissionsmessungen der reinen Kunststoffe eignen sich die Matrixsysteme PP, PA12 und

PA6 für die Aktivierbarkeit von TiO_2 . Licht im Wellenlängenbereich von 385 nm kann ohne weiteres gemessene Schichtdicken von 50 μm durchdringen, wobei die TiO_2 -Partikel auch in nanoskaligen Abständen zur Bauteiloberfläche vorliegen. Da bei reinen ASA-Folien ein Großteil des Lichts bereits bei Wellenlängen von 400 nm absorbiert wird, kann demnach TiO_2 , das im Inneren des Kompositbauteils vorliegt, nur geringfügig aktiviert werden. Dies bestätigt sich in der schwachen Keimtötungsrate (zwei Zehnerpotenzen) und der niedrigen Farbumsetzung (3 %) der ASA-basierten Kompositbauteile.

Nach der Füllstoffzugabe zeigen alle getesteten Kunststoffe bei der Transmissionsmessung (Abb. 40) eine Abbruchkante bei $\lambda < 400$ nm. Diese wird mit der vollständigen Absorption der Lichtenergie durch TiO_2 gleichgesetzt, da TiO_2 aufgrund der eintretenden Photoreaktion Licht ab Wellenlängen $\lambda < 385$ nm absorbiert. [104] Daraus folgt der Schluss, dass TiO_2 -Partikel in tiefer liegenden Schichten nicht aktiviert werden können und somit auch der Matrixabbau lediglich im oberenflächennahen Bereich stattfindet.

Der photoinduzierte Effekt, die photokatalytische Aktivität und die keimreduzierende Wirkung der Kompositbauteile bestätigen eine keimreduzierende Wirkung auf allen Kompositoberflächen. Eine antimikrobielle Wirkung mit einer Keimreduktion von mindestens drei Zehnerpotenzen tritt jedoch nur bei PA6- und PP-basierten Kompositen auf.

Wie im vorherigen Kapitel bereits erörtert, führt bei PP-basierten Kompositen das im Bulk liegende TiO_2 erst nach dem Matrixabbau der Radikale an der Bauteiloberfläche zu einer Keimreduktion. Die Wirksamkeit PA6-basierter Komposite geht hingegen nicht unmittelbar mit einem Matrixabbau einher. Die Zunahme der Methylenblau-Farbumsetzung von PA6-basierten Kompositen auf 38 % nach fünfständigem Kontakt mit der wässrigen Farblösung lässt auf einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenaktivität und dem Wassergehalt in der Matrix schließen (vgl. Abb. 42). Abb. 55 stellt eine Übersicht der Ursachen und Wirkmechanismen für die entsprechende Keimreduktion der einzelnen Kunststoffe im Detail dar.

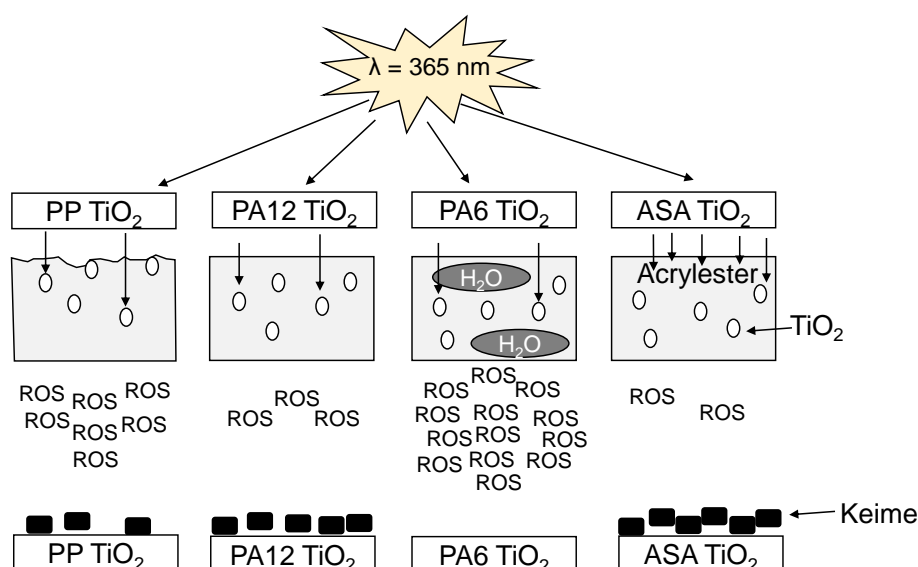


Abb. 55: Schema zum Mechanismus der antimikrobiellen Oberflächenwirksamkeit der getesteten TiO₂-basierten Kunststoffkomposite und ihrer Keimreduktionsrate. Bei PP-basierten Kompositen tritt die keimreduzierende Oberflächenwirkung durch die photogenerierten Radikale (ROS) erst durch den Matrixabbau und die TiO₂-Freilegung auf. Bei ASA-basierten Kompositen hingegen verhält sich die Acrylestergruppe wie ein UV-Absorber und lässt nur eine geringe Aktivierung von TiO₂ zu. PA6 weist eine hohe keimreduzierende Wirkung aufgrund des absorbierten Wasseranteils in der Matrix auf. Die Keime stellen repräsentativ die Anzahl der verbleibenden Zehnerpotenzen der koloniebildenden Einheiten aus den Keimversuchen dar.

5.2 Steigerung der photokatalytischen Oberflächenwirkung

Auf den Bauteiloberflächen der getesteten Füllstoff-Matrix-Systeme ergibt sich eine unterschiedliche keimreduzierende Wirkung in Abhängigkeit der Polymermatrix, wobei auf PA6-basierten Kompositen die höchste Keimreduktion gemessen werden kann. In welchem Rahmen die Wasseraffinität der PA6-Matrix und Oberflächenstrukturen zur Steigerung der photokatalytischen Oberflächenaktivität beitragen wird im Folgenden näher diskutiert.

5.2.1 Hygroskopizität der PA6-Matrix

Da Wasser zu den essentiellen Reaktionspartnern für die Radikalbildung von TiO₂ zählt [92,229], ist die Theorie naheliegend, dass durch den Wassergehalt der Kunststoffmatrix die Anzahl der gebildeten Radikale erhöht, und somit auch die Wirksamkeit des Kompositwerkstoffs im Hinblick auf die Keimreduktionsrate gesteigert werden kann. So müssten die getesteten PA6-basierten Komposite aufgrund ihres hygroskopischen Verhaltens

und der damit einhergehenden höheren Wasseraufnahmekapazität von 9 % gegenüber PA12 mit 1,6 % [12,59] eine stärkere Keimreduktion aufweisen.

Wie die Ergebnisse aus Abb. 41 zeigen, kann auf Bauteilen der PA6-basierten Komposite eine höhere Keimtötungsrate von 0 kbE/ml gegenüber PA12-basierten Kompositen mit $2,5 \cdot 10^6$ kbE/ml detektiert werden. PA12 stellt somit der Annahme zufolge weniger Wasser für die Redoxreaktion des TiO_2 zur Verfügung und erzeugt weniger ROS für die Wechselwirkung mit Methylenblau und den Keimen.

Mittels des Methylenblautests und der Kontaktwinkelmessungen lässt sich diese Annahme weiterhin bestätigen, denn bei PA6-basierten Kompositbauteilen konnte eine stärkere photokatalytische Aktivität von in Wasser gelagerten Probenkörpern im Vergleich zu trockenen Bauteilen nachgewiesen werden (vgl. Abb. 49). Jedoch zeigte sich ein gegensätzlicher Effekt im Keimversuch. Hier weisen getrocknete PA6-basierte-Komposite (mit einem 10%igen TiO_2 -Anteil nach 48-stündiger Voraktivierung) eine komplette Keimeliminierung auf ihren Oberflächen auf. Selbst nach sechsständiger Voraktivierung konnte bereits eine Keimreduktion um fünf Zehnerpotenzen beobachtet werden. Da bei nassen Probenkörpern keine Steigerung der Keiminaktivierungsrate gegenüber trockenen Proben stattfindet (vgl. Abb. 49), muss noch ein weiterer Effekt neben der Radikalwirkung an der Keimtötung beteiligt sein.

Dieser zweite Effekt, der zur Keimreduktion auf TiO_2 -basierten Kunststoffkompositen beiträgt, kann ebenfalls mit dem hygroskopischen Verhalten der PA6-Matrix erklärt werden. Durch die Aufnahme von Wasser aus der Bakteriensuspension bei der Verwendung getrockneter PA6-Kompositbauteile wird den Keimen das Wasser entzogen, was zur ihrer Austrocknung und dem Einstellen ihrer Stoffwechselaktivität führt. Ohne die Anwesenheit von Wasser sind Mikroorganismen wie *E. coli* nicht lebensfähig: Einerseits bestehen Bakterien zu 70 - 85 % aus Wasser [72], andererseits dient es den Keimen zur Lieferung von Nährstoffen (in gelöster Form) und zum Transport von Stoffwechselprodukten. [167]

Der Effekt der Wasserabsorption durch reines PA6 allein reicht nicht aus, um die Keime an der Bauteiloberfläche vollständig zu inaktivieren. Die Differenz zwischen reinen PA6-Kompositen im trockenen und nassen Zustand beträgt lediglich eine Zehnerpotenz (Abb. 49). Da bei PA6 erst die Additivierung mit 10 % TiO_2 zu einem vollständigen keimtötenden Effekt führt, scheint die Annahme naheliegend, dass es erst durch einen doppelten Effekt zur kompletten Keimeliminierung kommt.

Aufgrund der Kombination von hygroskopischem Verhalten und photokatalytischem Effekt durch TiO_2 eignet sich PA6 besser als Matrixsystem für die Herstellung von antimikrobiellen

Kunststoffkompositen als die getesteten Matrixsysteme PA12, PP und ASA. Selbst wenn PA6-basierte Kompositbauteile nicht im wassergesättigten Zustand vorliegen, kann Wasser aus der Luft oder zum Beispiel aus Bakteriensuspensionen in die Probenkörper eindiffundieren und dort zur Generierung der ROS beitragen. Wasserdiffusion und Permeation finden für PA6 permanent statt, insofern Wasser, in Form von Wasserdampf oder flüssigem Wasser, in unmittelbarer Umgebung des Kunststoffs vorhanden ist.

Wasser kann durch die Rekombination mit photogenerierten Löchern des TiO_2 die Radikalbildung jedoch herabsetzen. [131] Hinzu kommt, dass Hydroxylradikale eine Kurzlebigkeit von 10^{-7} s aufweisen. [113] Ein Grund für die schwächere keimreduzierende Wirkung wassergesättigter Probenkörper ist somit, dass photogenerierte Löcher offensichtlich zuerst mit dem Wasser der Probenkörper abreagieren. Da die nassen Probenkörper zudem eine Wassersättigung aufweisen, tritt außerdem kein Austrocknungseffekt der Keime auf.

Da ein 10 %-iger TiO_2 -Anteil bei PA6-basierten Kompositen bereits zu einer kompletten Keimeliminierung führt, kann für Kosten- und Zeiteinsparungen über eine Verkürzung der Voraktivierungsdauer und über das Reduzieren des TiO_2 Anteils nachgedacht werden. Nasse PA6-Probenkörper zeigen bezüglich der Keimreduktion bereits bei TiO_2 -Anteilen von 5 % eine vergleichbare Wirkung wie getrocknete Probenkörper mit 10 %-igem TiO_2 -Anteil (vgl. Abb. 49). Zur Ausbildung eines antimikrobiellen Effektes reichen beim Matrixsystem PA6 somit neben der kürzeren Voraktivierungsdauer auch geringere TiO_2 -Anteile aus.

Die Wasseraufnahme in die PA6-Matrix hängt sowohl vom TiO_2 -Gehalt der Komposite als auch von der Einlagerungszeit ab (vgl. Abb. 48). Die Versuche zur Wasseraufnahme zeigen bei steigendem TiO_2 -Gehalt der Probenkörper zwei unterschiedliche Phänomene. Einerseits begünstigt ein hoher TiO_2 -Gehalt eine höhere Wasseraufnahme für kurze Einlagerungszeiten. Durch die Einlagerung von TiO_2 im Polymerwerkstoff entstehen sogenannte „Fehler“ im Molekülaufbau, wodurch den Wassermolekülen ein schnelleres Eindiffundieren ermöglicht wird, was ein Ansteigen des Diffusionskoeffizienten zur Folge hat. [164] Andererseits sinkt die maximale Wasseraufnahme der PA6-Komposite mit zunehmendem TiO_2 -Gehalt für lange Einlagerungszeiten. TiO_2 setzt die maximale Wasseraufnahme herab, da ein Großteil der Stellen zwischen den Molekülketten, an denen sich Wasser einlagern könnte, durch TiO_2 besetzt ist [141] und die Wassersättigung zu einem früheren Zeitpunkt erreicht wird. Insofern also ein TiO_2 -Anteil von 10 % in die PA6-Matrix eingearbeitet wird, kann relativ gesehen weniger Wasser absorbiert werden. In diesem Zusammenhang muss beachtet werden, dass die reduzierte maximale Wasseraufnahme bei einem 10%-igen TiO_2 -Anteil im Zusammenhang mit der Molekülstruktur des Polymers steht. Anorganische Füllstoffe wirken als

Kristallisationskeimbildner und steigern die Kristallisationsrate [166]. Da die Wassereinlagerung ausschließlich in amorphen Bereichen der Kunststoffe stattfindet, wird hierdurch die maximale Wasseraufnahme reduziert. [112]

5.2.2 Oberflächenstrukturen

Mit dem Aufbringen von Mikro- und Nanostrukturen wurden zwei Möglichkeiten zur Oberflächenvergrößerung der Kompositbauteile gewählt. Das Aufbringen der säulenförmigen Mikrostrukturen zur Vergrößerung der Oberfläche erzielte erstaunlicherweise keine Verbesserung der photokatalytischen Oberflächenwirksamkeit. Allerdings konnte durch aufgesponnene, nanoskalige Fasermatten eine minimale photokatalytische Wirksamkeitssteigerung erzielt werden.

Das Vorliegen von TiO_2 konnte sowohl in den Mikrostrukturen (vgl. Abb. 29), als auch in den elektrogewebenen Fasern (vgl. Abb. 58) in Oberflächennähe nachgewiesen werden. Demnach liegt die unterschiedliche Wirksamkeit offensichtlich in der Geometrie und in der Dimension der Strukturen begründet. Da die zylinderförmigen Strukturen Wände mit Winkel von 90° aufweisen, können die Mantelflächen nicht ausreichend mit UV-Licht bestrahlt, und das dort vorliegende TiO_2 nicht aktiviert werden. Durch eine Optimierung der Mikrostrukturen hin zu kugeligere Strukturen könnte die Wirkfläche einerseits weiter vergrößert werden, andererseits durch weniger steile Wände gleichzeitig die UV-Aktivierbarkeit verbessert werden.

5.3 Geeignetes Matrixsystem für TiO_2 -basierte Kompositwerkstoffe

Der Aspekt der Kunststoffalterung ist sowohl während der Kunststoffherstellung, der Verarbeitung, als auch während des Kunststoffeinsatzes von Bedeutung. Neben einer Langzeitbeständigkeit werden möglichst geringe Veränderungen der Werkstoffeigenschaften gefordert. Die Langzeitbeständigkeit, Unterschiede im Alterungsverhalten sowie der Einfluss des Füllstoffs auf die mechanischen Eigenschaften und die Morphologie der Komposite werden im Folgenden näher beleuchtet.

5.3.1 Veränderung charakteristischer Werkstoffeigenschaften

Eine Zugabe anorganischer Füllstoffe im nanoskaligen Maßstab führt zu einer Erhöhung der Streckspannung bei gleichzeitiger Reduktion der Bruchdehnung. [133] Wie im Zugversuch (vgl. 4.2.4) gezeigt wurde, wird durch die Additivierung mit TiO_2 die Zugfestigkeit der

Kunststoffkomposite gesteigert und deren Bruchdehnung reduziert. Dies resultiert aus der eingeschränkten Deformationsfähigkeit des Polymer-Füller-Systems. [233]

Es ist außerdem bekannt, dass Füllstoffe als Nukleierungsmittel zur Erhöhung des Kristallisationsgrads von Kunststoffen eingesetzt werden und zudem die Kristallisationstemperatur erhöht. [69] Dies gilt auch bei den im Rahmen dieser Arbeit getesteten Kunststoffen und Kompositen, da bei der DSC-Messung eine Verlagerung des jeweiligen Kristallisationspeaks zu höheren Temperaturen aufgrund der Additivierung mit Titandioxid erkennbar ist. Durch eine stärkere Kristallisation werden gleichzeitig die amorphen Bereiche eines Kunststoffs reduziert [166], was aufgrund der damit einhergehenden Reduzierung flexibler Polymerketten in einer geringeren mechanischen Elastizität resultiert und die Zugfestigkeit steigert. Die ausgeprägte kristalline Phase begünstigt jedoch neben einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zusätzlich auch die Beständigkeit des Kunststoffs gegenüber UV-Schädigung und Radikalangriffen [50].

Studien belegen, dass PA6 durch die TiO_2 -Zugabe stark versprödet. [10] Jedoch wird durch das Wasseraufnahmepotential von PA6 bereits bei atmosphärischen Umgebungsbedingungen durch Luftfeuchtigkeit zu einer verbesserten plastischen Verformung beigetragen, da sekundäre Wasserstoffbrückenbindungen sich als Weichmacher verhalten und die Beweglichkeit der Molekülketten verbessern. [77] Im Allgemeinen eignen sich TiO_2 -basierte Kunststoffkomposite für Anwendungen, bei denen die Zugfestigkeit von größerer Relevanz als die Dehnbeanspruchung ist. Jedoch können bei PA6-basierten Kompositen die mechanischen Eigenschaften durch den Wassergehalt der Matrix eingestellt werden.

5.3.2 Alterungsverhalten

Von besonderer Relevanz für die Langzeitbeständigkeit von Polymeren sind Reaktionen, die zu Veränderungen im Molekulargewicht und in der Molekulargewichtsverteilung führen. Diese Veränderungen sind die Hauptursache für den vorzeitigen Materialausfall in einer oxidativen Umgebung. [50] Anhand von REM-Aufnahmen kann für PP-basierte Komposite bereits nach 48 h ein Angriff in Form von Poren an der Bauteiloberfläche detektiert werden (vgl. Abb. 45). Da PP-basierte Komposite Oberflächendefekte aufweisen, und ihre keimreduzierende Oberflächenwirkung mit dem Abbau der Kunststoffmatrix einhergeht, ist PP als Matrixsystem für antimikrobielle Kunststoffe mit Langzeitanwendung ungeeignet. ASA-basierte Komposite zeigen trotz der Belastung mit verschiedenen UV-Lichtquellen eine verbesserte Beständigkeit gegenüber PP, und somit theoretisch eine bessere Eignung als Matrixwerkstoff, jedoch weist das Matrixsystem an seiner Oberfläche nur wenig photokatalytische Aktivität auf. Zusammen mit der Annahme aus dem Ergebnis der Transmissionsmessung, dass die UV-Strahlung

abgefangen wird und nur zu geringen Anteilen zur photokatalytischen Aktivierung von TiO_2 genutzt werden kann, lässt sich auch die geringere Aktivität und die reduzierte Alterung begründen. Neben einer gesteigerten Zugfestigkeit durch die Füllstoffzugabe verfügen PA6-basierte Komposite über eine vielversprechende keimreduzierende Wirkung an der Oberfläche. Gleichzeitig weisen sie im Vergleich zu PP-, PA12- und ASA-basierten Kompositen in Anbetracht der nach 48 und 500 h untersuchten Oberflächenqualität eine gute Langzeitbeständigkeit auf (vgl. Abb. 45 und Abb. 46). Aus diesem Grund stellt PA6 eine geeignete Matrix für die Herstellung titandioxidbasierter Kunststoffe dar.

Basierend auf einer hohen Hydrolyseanfälligkeit trägt bei Polyamiden die Anwesenheit von Wasser mitunter zu einer starken Kohlenstofffreisetzung bei. [213] Diese Tatsache konnte anhand der hohen TOC-Aktivität PA6-basierter Komposite bestätigt werden (vgl. Tab. 14). Allerdings beschreibt die TOC-Messung lediglich die Menge an freigesetztem Kohlenstoff und gibt keine Details über die chemische Zusammensetzung an, weshalb nicht auf die Abbauprodukte geschlossen werden kann. Da die Bauteiloberfläche der PA6-basierten Komposite nur geringfügig angegriffen wird, jedoch eine hohe Aktivität bezüglich der TOC-Bildung gemessen werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass die photoinduzierten Radikale in der PA6-Matrix womöglich nur mit funktionellen Gruppen wechselwirken, die zu keinem direkten Matrixabbau führen.

Besonders kurze Wellenlängen ($\lambda < 350$ nm) rufen maßgebliche Schäden auf molekularer Ebene der Kunststoffe hervor (vgl. Abschnitt 2.4.1). Die kurzwelligen Bereiche der UV-Spektren der Bewitterungsanlage tragen deshalb wesentlich zum Matrixangriff bei. Dies wird unter anderem durch die Kontaktwinkelmessung von PA12 bestätigt, die aufgrund der veränderten Benetzbarkeit auf eine Veränderung der Oberfläche hindeutet, wobei aufgrund der geringen Umsetzungsrate von Methyleneblau die Änderung der Oberflächeneigenschaften nicht auf die Aktivität des Füllstoffs zurückzuschließen ist. Durch die Aktivierung mit kurzwelligerem Licht, wie zum Beispiel dem kurzwelligen Anteil der Spektren um 340 nm und 420 nm, wird die Polymermatrix so stark geschädigt, dass die Keimsuspension durch die Probenkörper tropft und kein ausreichender Kontakt zwischen Keimen und Kompositen für eine Auswertung bezüglich der keimreduzierenden Wirkung zustande kommt. Somit tritt ein stärkerer Matrixabbau auf, der auf diese Weise eine große Menge an TiO_2 freilegt, so dass eine poröse, strukturierte Oberfläche mit einer hohen Anzahl an Radikalen für die Keiminaktivierung zur Verfügung steht. Aufgrund des Matrixabbaus und der Freisetzung von TiO_2 an die Oberfläche wird möglicherweise eine ähnliche Wirkung wie bei einer Beschichtung erzeugt, die bereits nach viel kürzerer Aktivierungszeit ihre keimreduzierende Wirkung entfaltet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung und Eignung antimikrobieller Kunststoffkomposite basierend auf dem photokatalytischen Effekt von TiO_2 wurde anhand von vier verschiedenen Kunststoffsystemen (PP, PA12, PA6 und ASA) untersucht. Mittels antimikrobieller Kunststoffe soll das vorherrschende Infektionsrisiko in hygienesensitiven Bereichen gesenkt und die Keimanzahl auf Kunststoffoberflächen des alltäglichen Gebrauchs möglichst gering gehalten werden.

Trotz der Einbettung des Füllstoffs in die Matrices konnte, außer auf ASA-basierten Kompositen, eine Aktivierbarkeit des TiO_2 nachgewiesen werden. Der photokatalytische Oberflächeneffekt wurde anhand von Kontaktwinkelmessungen, Methylenblautest und Keimreduktion quantifiziert. Eine Voraktivierung von 48 h erwies sich bei PP- TiO_2 -Kompositen als notwendige Voraussetzung zur Ausbildung des keimreduzierenden Oberflächeneffekts. Photogenerierte reaktive Sauerstoffspezies, die durch die Aktivierung von TiO_2 mit UV-Strahlung entstehen, spielen eine entscheidende Rolle bei der Inaktivierung von Mikroorganismen an den Kunststoffoberflächen. Allerdings tragen sie auch zum Kunststoffabbau bei. Eine Alterung in Form von Poren und Rissen an der Bauteiloberfläche sowie Kreidungseffekte durch freigelegte TiO_2 -Partikel sind die Folge.

Aufgrund der bei der Einarbeitung entstehenden Agglomeratdurchmesser von bis zu 30 μm kann durch die erzielte Dispergiertüte keine Aktivierung von tieferliegenden TiO_2 -Partikeln stattfinden, da TiO_2 das Licht im UV-Bereich mit $\lambda < 385 \text{ nm}$ absorbiert. Gleichzeitig bedeutet dies, dass die Alterung basierend auf dem photokatalytischen Effekt von TiO_2 lediglich in Oberflächennähe stattfindet. Das Funktionalisieren von TiO_2 zur Verhinderung der Agglomeratbildung stellt eine Möglichkeit dar, um die TiO_2 -Partikel feiner in der Matrix zu dispergieren. Mit Partikeldurchmessern kleiner als 300 nm wäre auch die Herstellung transparenter Komposite und somit die Aktivierbarkeit tieferliegender Partikel möglich. Durch Optimierungsschritte hinsichtlich der feineren Dispergierung von TiO_2 und der damit verbundenen Vergrößerung des Oberflächen-/Volumenverhältnisses ließe sich auch mit einem kleineren Füllstoffanteil ein relativ hoher Wirkungsgrad erzielen. Der niedrigere Füllstoffverbrauch würde so zu Kosteneinsparungen bei der Herstellung beitragen.

Eine für die antimikrobielle Wirkung erforderliche Keimreduktion um mindestens drei Zehnerpotenzen konnte für PP mit einem 10 %-igen TiO_2 -Anteil erreicht werden. Bei PA6-basierten Kompositen reichen bereits 2 % TiO_2 um diesen Effekt zu erzielen. Ein Füllstoffanteil von 10 % trägt bei PA6 sogar zu einer vollständigen Keimeliminierung bei. PA12- und ASA-basierte Komposite wiesen bei einem 10 %-igen Anteil nur eine keimreduzierende Wirkung

von zwei Zehnerpotenzen auf und müssten für die Ausbildung einer antimikrobiellen Wirkung mit einer größeren Menge an TiO_2 versehen werden. Durch das Erhöhen der eingesetzten Füllstoffmenge wird die Keimreduktion an der Oberfläche der Komposite verstärkt. Im Gegensatz zu PP-basierten Kompositen geht die Wirkung von PA6 nur unwesentlich auf das Alterungsverhalten der Matrix zurück, sondern findet vermutlich durch Diffusion der Radikale zur Oberfläche statt. Die effiziente Inaktivierungsrate von PA6-basierten Kompositen wird durch einen zweifachen Effekt verursacht, dessen Ursache in der Hygroskopizität der Matrix liegt. So trägt das Wasseraufnahmepotential der PA6-Matrix einerseits zur vermehrten Radikalbildung bei und entzieht andererseits der Keimsuspension die Flüssigkeit, was zur indirekten Keimtötung durch Austrocknung führt. Daher ist die zentrale Aussage der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, dass sich PA6 am besten als Matrix für die Herstellung antimikrobieller titandioxidbasierter Kunststoffe eignet. Da ein antimikrobieller Effekt für im Bulkmaterial eingebettete TiO_2 -Partikel nachgewiesen werden konnte, ist die Beschichtung mit TiO_2 für die antimikrobielle Ausstattung nicht notwendigerweise erforderlich.

Das Aufbringen von Strukturen zur Vergrößerung der Wirkfläche kann den antimikrobiellen Oberflächeneffekt weiterhin verbessern. Die elektrogewebenen Nanostrukturen weisen gegenüber den zylinderförmigen Mikrostrukturen eine minimal bessere Wirkung auf. Eine Optimierung von Mikrostrukturen hinsichtlich einer weiteren Oberflächenvergrößerung und einer besseren Aktivierbarkeit durch weniger steile Wände muss in einer Folgestudie untersucht werden. Während elektrogewebene Fasern in einem zusätzlichen Bearbeitungsschritt aufgebracht werden müssen, lassen sich Mikrostrukturen über den Spritzgießprozess in einem einzigen Schritt zusammen mit dem Bauteil fertigen. Eine weitere Möglichkeit zur Oberflächenmodifizierung bietet der Ansatz einer chemischen Oberflächenstrukturierung durch das Anätzen mit Chemikalien wie zum Beispiel Toluol. Auf diese Weise wird die Kunststoffmatrix chemisch abgetragen und die Struktur ins Matrixinnere geführt, so dass TiO_2 gezielt für die photokatalytische Reaktion freigelegt wird.

In Abhängigkeit der gewählten UV-Lichtquelle tritt eine unterschiedliche Matrixschädigung auf. So wird bei kurzen Wellenlängen kleiner als 300 nm die Kunststoffmatrix direkt geschädigt, während größere Wellenlängen unterhalb von 385 nm zur Aktivierung von TiO_2 und zum Matrixabbau aufgrund von Radikalbildungsreaktionen führen. Jedoch ließe sich der Matrixangriff für den Einsatz im Implantatbereich gezielt nutzen. Für die Züchtung von künstlichem Gewebe beim Tissue Engineering ist oftmals eine selektive Reaktion des Zellwachstums auf bestimmten Oberflächenstrukturen zu erkennen [107]. Durch das Zusammenspiel des photogenerierten Matrixabbaus durch die Radikale und der gewählten UV-Quelle lässt sich eine gezielte Strukturierung der Bauteiloberfläche einstellen und eine

Anwuchsstelle für Zellen generieren. Direkt nach ihrer Aktivierung würden TiO₂-basierte Kunststoffkomposite somit zur Keimreduktion beitragen und nach längerer Zeit in Dunkelheit wieder in den Zustand ihrer Biokompatibilität zurückfallen.

Der Einsatz von Nanopartikeln wird kontrovers diskutiert. Der Kreidungseffekt als Folge der photokatalytischen Aktivität von TiO₂ und das Herauslösen nanoskaliger Partikel aus der Kunststoffmatrix könnte negative Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit mit sich bringen. Besonders der direkte Haut- oder Lungenkontakt mit Nanopartikeln wird kritisch gesehen. [105] Deshalb ist von einem Einsatz der antimikrobiellen Kunststoffkomposite im direkten Körperkontakt und für Langzeitanwendungen vorerst abzusehen. Allerdings lassen sich die Komposite ohne weiteres für Kurzzeitanwendungen wie zum Beispiel Einwegprodukte einsetzen. Unkritisch stellt sich auch der Einsatz der Komposite im Außenbereich dar.

Für Außenbereiche kann durch das Verwenden einer dotierten TiO₂-Type die Aktivierung des Komposits auch bei Sonnenlicht stattfinden, denn die Dotierung von TiO₂ mit nichtmetallischen oder metallischen Elementen bietet die Möglichkeit den für die photokatalytische Aktivität erforderlichen Wellenlängenbereich in den sichtbaren Bereich zu verschieben. [2,102,155]

Um die TiO₂-basierten Kunststoffkomposite für Langzeitanwendungen einzusetzen muss der Kunststoffalterung entgegengewirkt werden. Mit entsprechenden UV- und Thermos- stabilisatoren kann die Alterung eingeschränkt werden. Im Rahmen eines Forschungsprojektes konnten bereits erste Ergebnisse erzielt werden, bei denen die Kunststoffmatrix aufgrund der eingesetzten Stabilisatoren weniger altert ohne ihre antimikrobielle Eigenschaft zu verlieren. [237]

Literaturverzeichnis

- [1] Agarwal, S., Greiner, A., Wendorff, J.H., Polymere Nanofasern durch Elektrosponnen – Materialien für neue Anwendungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 80 (11), 2008, S. 1671-1676
- [2] Akarsu, M., Herstellung undotierter und dotierter TiO₂-Partikel und Untersuchung Ihrer photokatalytischen Aktivität Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften, Universität des Saarlandes, 2006
- [3] Akiba, N., Hayakawa, I., Keh, E.S., et al., Antifungal effects of a tissue conditioner coating agent with TiO₂ photocatalyst. *Journal of medical and dental sciences*, 52 (4), 2005, S. 223-227
- [4] Allen, N.S., Edge, M., Ortega, A., et al., Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. *Polymer Degradation and Stability*, 85, 2004, S. 927-946
- [5] Alt, V., Bechert, T., Steinrücke, P., et al., Nanopartikuläres Silber. *Der Orthopäde*, 33 (8), 2004, S. 885-892
- [6] Andersen, P.G., Coperion Corporation, Twin Screw Extrusion Guidelines for Compounding Nanocomposites. 2002, S. 219-223
- [7] Andrade, A., Namora, S.F., Woisky, R.G., et al., Synthesis and characterization of a diruthenium–ibuprofenato complex: Comparing its anti-inflammatory activity with that of a copper(II)–ibuprofenato complex. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 81 (1–2), 2000, S. 23-27
- [8] Atlas, S.M., Mark, H.F., Resistance of Polymers to Degradation. *Plastics in Surgical Implants*, ASTM International, 1965, S. 63-70
- [9] Augustynski, J., The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta*, 38 (1), 1993, S. 43-46
- [10] Baouli Ou, D.L., The Effect of Functionalized-TiO₂ on the Mechanical Properties of PP/PA6/Functionalized-TiO₂ Nanocomposites Prepared by Reactive Compatibilization Technology. 43, Sage Publications, London, 2009
- [11] Bart, J.C.J., *Polymer Additive Analytics: Industrial Practice and Case Studies*, Firenze University Press, 2006, S. 147-148
- [12] BASF, Produktdatenblatt Ultramid (R)/Capron (R) Polyamid (PA), 2006
- [13] BASF, Styrolution Produktdatenblatt Luran S, Ludwigshafen, 2013
- [14] Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T.A., et al., *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, Carl Hanser Verlag München, 30. Ausgabe. 2007, S. 237-255
- [15] Beachley, V., Wen, X., Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 29, 2009, S. 663-668
- [16] Benabbou, A.K., Derriche, Z., Felix, C., et al., Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (3–4), 2007, S. 257-263
- [17] Benedix, R., *Hightech im Bauwesen: Anwendung der Nanotechnologie in Architektur und Bauwesen*. Vieweg+Teubner, 2011, S. 493-506

- [18] Bensel, J., Kiefer, J., Ultraviolette Strahlen, De Gruyter, 1977, S. 3
- [19] Bernett, P., Seesko, H., Feldmeier, C., Die Versorgung der frischen und der veralteten Kreuzbandruptur mit kombiniertem autologem und alloplastisch verstärktem Sehnentransplantat (Polypropylen-Band). Unfallchirurgie, 11 (5), 1985, S. 251-258
- [20] Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., et al., A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. Journal of Solid State Chemistry, 92 (1), 1991, S. 178-190
- [21] Bigg, D.M., Mechanical properties of particulate filled polymers. Polymer Composites, 8 (2), 1987, S. 115-122
- [22] Blake, D.M., Maness, P.-C., Huang, Z., et al., Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. Separation and Purification Methods, 28 (1), 1999, S. 1-50
- [23] Braun, B., Multiresistente Erreger im Krankenhaus, Bremen, 2013
- [24] Breathnach, A.S., Nosocomial infections and infection control. Medicine, 41 (11), S. 649-653
- [25] Bruenke, J., Aldinger, U., Bechert, T., et al., Quality assurance for antimicrobial devices. Med Device Technol, 17 (9), 2006, S. 16-8
- [26] Cai, R., Kubota, Y., Shuin, T., et al., Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO₂ particles. Cancer Research, 52 (8), 1992, S. 2346-2348
- [27] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 32 (1-2), 2004, S. 33-177
- [28] Cho, J.W., Paul, D.R., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. Polymer, 42 (3), 2001, S. 1083-1094
- [29] Cho, M., Chung, H., Choi, W., et al., Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and Escherichia coli in TiO₂ Photocatalytic Disinfection. Appl Environ Microbiol, 71 (1), 2005, S. 270-275
- [30] Collin, H.S., V., Extrusion und Compoundierung. Medizintechnik, Life Science Engineering, 5, Wintermantel E.; Ha S.W., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009, S. 665-701
- [31] Corbett, J., McKeown, P.A., Peggs, G.N., et al., Nanotechnology: International Developments and Emerging Products. Annals of the CIRP, 1, 2000, S. 523-546
- [32] Courcelle, J., Hanawalt, P.C., RecQ and RecJ process blocked replication forks prior to the resumption of replication in UV-irradiated Escherichia coli. Molecular and General Genetics MGG, 262 (3), 1999, S. 543-551
- [33] Dalrymple, O.K., Stefanakos, E., Trotz, M.A., et al., A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. Applied Catalysis B: Environmental, 98 (1-2), 2010, S. 27-38
- [34] Daoud, W.A., Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach, Wiley, 2013, S. 140
- [35] Darouiche, R.O., Device-associated infections: A macroproblem that starts with microadherence. Clinical Infectious Diseases, 33 (9), 2001, S. 1567-1572
- [36] Darouiche, R.O., Treatment of Infections Associated with Surgical Implants. New England Journal of Medicine, 350 (14), 2004, S. 1422-1429
- [37] De Chiffre, L., Kunzmann, H., Peggs, G.N., et al., Surfaces in Precision Engineering , Microengineering and Nanotechnology. Annals of the CIRP, 2, 2003, S. 561-577
- [38] Deanna C. Hurum, A.G.A., and Kimberly A. Gray, Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. 2003, S. 4545-4549

- [39] Degitz, K., Messer, G., Plewig, G., et al., Schmalspurspektrum–UVB 311 nm versus Breitspektrum–UVB Neue Entwicklungen in der Phototherapie. *Der Hautarzt*, 49 (10), 1998, S. 795-806
- [40] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., et al., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42 (1), 2001, S. 261-272
- [41] DIN, DIN EN 1484:1997-08 Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), 1997
- [42] DIN, DIN 52980 Photokatalytische Aktivität von Oberflächen – Bestimmung der photokatalytischen Aktivität durch Abbau von Methylenblau, 2008
- [43] DIN, DIN EN ISO 62: Kunststoffe – Bestimmung der Wasseraufnahme, 2008
- [44] Ding, Y., Gonick, H.C., Vaziri, N.D., Lead promotes hydroxyl radical generation and lipid peroxidation in cultured aortic endothelial cells. *Am J Hypertens*, 13 (5 Pt 1), 2000, S. 552-555
- [45] Domininghaus, H., Elsner, P., Eyerer, P., et al., *Kunststoffe, Eigenschaften und Anwendungen*, 8. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, 2012, S. 213-254
- [46] Douglas, L.J., Candida biofilms and their role in infection. *Trends in Microbiology*, 11 (1), 2003, S. 30-36
- [47] Du, X., He, J., Structurally colored surfaces with antireflective, self-cleaning, and antifogging properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 381 (1), 2012, S. 189-197
- [48] Dünkel, K., Meyer, D., Lampke, T., et al., Chemisches Abscheiden von NiP-Nanokomposit-schichten. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 40 (12), 2009, S. 888-893
- [49] Ehrenstein, G.W., *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*, Carl Hanser Verlag, München, 2004, S. 445-448
- [50] Ehrenstein, G.W., Pongratz, S., *Beständigkeit von Kunststoffen Band 1*, Carl Hanser Verlag München, 2007, S. 68-69;719-839
- [51] Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P., *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, München, 2003, S. 1-119
- [52] Eigenbrod, V., Wagner, P., Antihafbeschichtungen nach dem Vorbild der Natur. *JOT Journal für Oberflächentechnik*, 45 (11), 2005, S. 40-42
- [53] El-Dessouky, H.M., Lawrence, C.A., Nanoparticles dispersion in processing functionalised PP/TiO₂ nanocomposites: distribution and properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (3), 2010, S. 1115-1124
- [54] Elias, H.G., *Makromoleküle: Physikalische Struktur & Eigenschaften - Sechste, vollständig überarbeitete Auflage*, Wiley, 2009, S. 504-505
- [55] Ellison, A.H., Zisman, W.A., Wettability Studies on Nylon, Polyethylene Terephthalate and Polystyrene. *The Journal of Physical Chemistry*, 58 (6), 1954, S. 503-506
- [56] Espitia, P., Soares, N.d., Coimbra, J.d., et al., Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5 (5), 2012, S. 1447-1464
- [57] Esthappan, S.K., Kuttappan, S.K., Joseph, R., Effect of titaniumdioxide on the thermal ageing of polypropylene. *ELSEVIER*, 97 (Polymer Degradation and Stability), 2012, S. 615-620
- [58] Evonik, D.G., *Werkstoffdatenblatt Spezifikation AEROXIDE® TiO₂ P 25*, 2010
- [59] EvonikIndustries, *Produktdatenblatt Vestamid (R) Care ML 2013*

- [60] Extrand, C.W., Water Contact Angles and Hysteresis of Polyamide Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248 (1), 2002, S. 136-142
- [61] Eyerer, P., Hirth, T., Elsner, P., *Polymer Engineering*, Springer, 2008, S. 96-97
- [62] Fang, X., Reneker, D.H., DNA fibers by electrospinning. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 36 (2), 1997, S. 169-173
- [63] Feßmann, J.O., H., *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure: Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*. ecomed, 2002, S. 551
- [64] Flemming, H.-C., *Mikrobielle Kontamination von Werkstoff-Oberflächen. Konservierung von Dispersionsfarben: Wirkstoffe - Wirkung - Analyse - Emissionen* Expert-Verlag, 1998, S. 104-105
- [65] Flores, G.W., Andreas, Mit dem Laserstrahl die Haftreibung erhöhen. *Werkstatt Betrieb*, 8, 2013, S. 102-106
- [66] Foster, H., Ditta, I., Varghese, S., et al., Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90 (6), 2011, S. 1847-1868
- [67] Franck, A., *Kunststoff-Kompodium: Herstellung, Aufbau, Verarbeitung, Anwendung, Umweltverhalten und Eigenschaften der Thermoplaste, Polymerlegierungen, Elastomere und Duroplaste*. Vogel, 2000, S. 364-369
- [68] FreudenbergForschungsdiensteKG, FFD im Dialog, Freudenberg Forschungsdienste KG, 2006
- [69] Frick, A., Stern, C., *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München, 2013, S. 1-166
- [70] Fries, R., Simkó, M., (Nano-)Titanium dioxide (Part I): Basics, Production, Applications, Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences, 2012
- [71] Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., et al., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39 (6), 2008, S. 933-961
- [72] Fuchs, G., *Allgemeine Mikrobiologie*. 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2007, S. 38
- [73] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (5358), 1972, S. 37-38
- [74] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (1), 2000, S. 1-21
- [75] Fujishima, A., Zhang, X., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (5-6), 2006, S. 750-760
- [76] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (12), 2008, S. 515-582
- [77] Galeski, A., Argon, A.S., Cohen, R.E., Changes in the morphology of bulk spherulitic nylon 6 due to plastic deformation. *Macromolecules*, 21 (9), 1988, S. 2761-2770
- [78] Gao, J., A weak hydrolytical copper(II) complex derived from condensation of N,N-dimethylbiguanide with 2-pyridinecarbaldehyde synthesis, crystal structure and biological activity. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 37 (8), 2007, S. 621-625
- [79] Geier, S., Schmitz, H., Göschel, U., et al., *Synthetische Kunststoffe*. Kunststoffe, Elsner P., Eyerer P., Hirth T., Springer Berlin Heidelberg, 2012, S. 115-1201
- [80] Gleich, H., Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die

- Niederdruck-Plasmatechnologie, Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau, Universität Duisburg-Essen, 2004
- [81] Global Industry Analysts, I., Global Market for Healthcare Antimicrobial Plastics to Reach 221,758 Metric Tons by 2017, According to a New Report by Global Industry Analysts, Inc., 2011, S. 1-3
- [82] Grass, G., Rensing, C., Solioz, M., Metallic copper as an antimicrobial surface. *Appl Environ Microbiol*, 77 (5), 2011, S. 1541-1547
- [83] Grellmann, W., Seidler, S., Kunststoffprüfung. Bestimmung von Fluideigenschaften, 2005, S. 45-74
- [84] Greßler, S., Gazsó, A., Nano im Baugewerbe. nano trust dossiers, (032), 2012, S. 1-6
- [85] Ha S.-W., W.E., Maier G., Medizintechnik. 12 Biokompatible Polymere, Springer Berlin Heidelberg, 2009, S. 220
- [86] Haag, W.R., Yao, C.C.D., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 26 (5), 1992, S. 1005-1013
- [87] Häberlein, H., Antibiotika. Lehrbuch der pharmazeutischen Biologie, Hänsel R., Hölzl J., Springer Berlin Heidelberg, 1996, S. 371-405
- [88] Hallagan, J.B., Allen, D.C., Borzelleca, J.F., The safety and regulatory status of food, drug and cosmetics colour additives exempt from certification. *Food and Chemical Toxicology*, 33 (6), 1995, S. 515-528
- [89] Hamming, L.M., Qiao, R., Messersmith, P.B., et al., Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO₂ polymer matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 69, 2009, S. 1880-1886
- [90] Hanawa, T., In vivo metallic biomaterials and surface modification. *Materials Science and Engineering: A*, 267 (2), 1999, S. 260-266
- [91] Hanemann, T., Nanoparticle surface polarity influence on the flow behavior of polymer matrix composites. *Polymer Composites*, 34 (9), 2013, S. 1425-1432
- [92] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., TiO₂ Photocatalysis: A Historical Review and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 2005, S. 4-20
- [93] Hecke, M., Schomburg, W.K., Review on micro molding of thermoplastic polymers. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14 (3), 2004, S. R1
- [94] Heine, B., Einführung in die Polymertechnik: Leitfaden für Studium und Praxis, Expert-Verlag, 1998, S. 172-173
- [95] Heisel, C., Thomsen, M., Jakubowitz, E., et al., Partikelfreisetzung bei Metall-Metall-Gleitpaarungen. *Der Orthopäde*, 37 (7), 2008, S. 644-649
- [96] Hellerich, W., Harsch, G., Haenle, S., Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte. Hanser, 2010, S. 31-142
- [97] Hideo, N., Ryuichi, I., Yosuke, H., et al., Effects of surface roughness on wettability. *Acta Materialia*, 46 (7), 1998, S. 2313-2318
- [98] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., et al., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1), 1995, S. 69-96
- [99] Höll, K., Wasser: Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung. 9, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, 2010, S. 549
- [100] Holm, R., Kämpf, G., Papenroth, W., Abbildung von Oberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop unter besonderer Berücksichtigung der Abbauvorgänge bei der Bewitterung TiO₂-pigmentierter Anstrichfilme. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 75 (6), 1973, S. 373-383

- [101] Hu, X., Liu, S., Zhou, G., et al., Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Controlled Release*, 185 (0), 2014, S. 12-21
- [102] Hu, Y.H., A Highly Efficient Photocatalyst—Hydrogenated Black TiO₂ for the Photocatalytic Splitting of Water. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (50), 2012, S. 12410-12412
- [103] Huang, Z., Maness, P.-C., Blake, D.M., et al., Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130, 2000, S. 163-170
- [104] Hurum, D.C., Gray, K.A., Rajh, T., et al., Photoinitiated Reactions of 2,4,6 TCP on Degussa P25 Formulation TiO₂: Wavelength-Sensitive Decomposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (42), 2004, S. 16483-16487
- [105] Iavicoli, I., Leso, V., Bergamaschi, A., Toxicological Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review of In Vivo Studies. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012, S. 1-36
- [106] Josenhans, C., Hahn, H., Streeck, R.E., Bakterien: Definition und Aufbau Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie. Hahn H., Kaufmann S.H.E., Schulz T.F., Suerbaum S., Springer Berlin Heidelberg, 2009, S. 175-185
- [107] Jumpertz, I., Oberflächentechnologie im Spritzgießprozess: Mikrostrukturierung für Implantat-Anwendungen, Lehrstuhl für Medizintechnik, Technische Universität München, 2011
- [108] Kaempf, G., Papenroth, W., Holm, R., Degradation process in TiO₂-pigmented paint films on exposure to weathering. *J Paint Technol*, 46 (598), 1974, S. 56-63
- [109] Kasaliwal, G.R., Göldel, A., Pötschke, P., et al., Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion. *Polymer*, 52, 2011, S. 1027-1036
- [110] Kayser, F.H., Böttger, E.C., Zinkernagel, R.M., Taschenlehrbuch Medizinische Mikrobiologie, Thieme Verlag, 2010, S. 58
- [111] Kayser, F.H., Böttger, E.C., Zinkernagel, R.M., et al., Medizinische Mikrobiologie. Thieme Verlag, 2005, S. 1-23
- [112] Khanna, Y.P., Kuhn, W.P., Sichina, W.J., Reliable Measurements of the Nylon 6 Glass Transition Made Possible by the New Dynamic DSC. *Macromolecules*, 28 (8), 1995, S. 2644-2646
- [113] Kiefer, M., Zum antioxidativen Verteidigungssystem bei Mesembryanthemum crystallinum, Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2002
- [114] Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., et al., Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 106 (1-3), 1997, S. 51-56
- [115] Knör, N.H., F; Schlarb, A. K., Zum besseren geändert. *Plastverarbeiter*, (6), 2007, S. 66-67
- [116] Kohlgrüber, K., Der gleichläufige Doppelschneckenextruder; Grundlagen, Technologie, Anwendungen; Hanser Verlag, München. 2007, S. 1-8;59-75
- [117] Koine, A., Mennig, G., Schütz, A., et al., Beeinflussung der Fließeigenschaften von Polyamid 6 durch submikrone Additive. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 241 (1), 1996, S. 175-190
- [118] Kominami, H., Murakami, S.-y., Kato, J.-i., et al., Correlation between Some Physical Properties of Titanium Dioxide Particles and Their Photocatalytic Activity for Some

- Probe Reactions in Aqueous Systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (40), 2002, S. 10501-10507
- [119] Kong, L., Ziegler, G.R., Quantitative relationship between electrospinning parameters and starch fiber diameter. *Carbohydr Polym*, 92, 2013, S. 1416-22
- [120] Kopczynska, A., Ehrenstein, G.W., *Oberflächenspannung von Kunststoffen - Messmethoden am LKT, Lehrstuhl für Kunststofftechnik*, 2008
- [121] Krätke, R., Platzek, T., Arbeitsgruppe „Textilien“ beim BfR. *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforsch.Gesundheitsschutz*, 48 (1), 2005, S. 120-124
- [122] Kremer, B.P., Bannwarth, H., Kremer, B.P., et al., *Sterilisation und steriles Arbeiten, Einführung in die Laborpraxis*. Springer Berlin Heidelberg, 2011, S. 195-202
- [123] Kühn, K.P., Chaberny, I.F., Massholder, K., et al., Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere*, 53 (1), 2003, S. 71-77
- [124] LANXESS, Neuer ABS-Typ für die Medizintechnik (11.04.2014, 2014, http://www.kunststoffweb.de/neueprodukte/Neuer_ABS-Typ_fuer_die_Medizintechnik_n102092)
- [125] Lechelmayr, T., *Nanocomposites als Implantatwerkstoffe - Compoundierung und Analyse, Lehrstuhl für Medizintechnik, Technische Universität München*, 2011
- [126] Lechner, M.D., Nordmeier, E.H., Gehrke, K., *Reaktionen an Makromolekülen. Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Basel, 2010, S. 478-502
- [127] Lertwimolnun, W., Vergnes, B., Influence of screw profile and extrusion conditions on the microstructure of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 47 (12), 2007, S. 2100-2109
- [128] Lewis, W.K., Whitman, W.G., *Principles of Gas Absorption. Industrial & Engineering Chemistry*, 16 (12), 1924, S. 1215-1220
- [129] Li, W.-R., Xie, X.-B., Shi, Q.-S., et al., Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. *BioMetals*, 24 (1), 2011, S. 135-141
- [130] Lin, H., Xu, Z., Wang, X., et al., Photocatalytic and antibacterial properties of medical-grade PVC material coated with TiO₂ film. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 87B (2), 2008, S. 425-431
- [131] Linsebigler, A.L., Lu, G., Yates, J.T., *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. Chemical Reviews*, 95 (3), 1995, S. 735-758
- [132] Liu, J., *Erhöhung der Reproduzierbarkeit des Spritzgießprozesses durch verbesserte Plastifizierkonzepte, Technische Universität München*, 2010
- [133] Liu, Z., Wang, J., Na, H., et al., Effect of Inorganic Fillers on Morphology and Mechanical Properties of PA66/POE-g-MAH/Filler Composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 50 (3), 2011, S. 484-492
- [134] Lonardo, P.M., Lucca, D.A., De Chiffre, L., *Emerging Trends in Surface Metrology. Annals of the CIRP*, 2, 2002, S. 701-723
- [135] Luckert, K., *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*, Vulkan-Verlag, 2004, S. 283
- [136] Lüllmann, H., Mohr, K., *Pharmakologie und Toxikologie: Arzneimittelwirkungen verstehen - Medikamente gezielt einsetzen*, Thieme, 1999, S. 392
- [137] Maboudian, R., Howe, R.T., *Critical Review: Adhesion in surface micromechanical structures. Journal of Vacuum Science & Technology B*, 15 (1), 1997, S. 1-20
- [138] Macherauch, E., Zoch, H.-W., *Rasterelektronenmikroskopie. Praktikum in Werkstoffkunde*, Vieweg+Teubner, 2011, S. 289-296

- [139] Makowski, A., Wardas, W., Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of selected microorganisms. *Curr Top Biophys*, 25 (1), 2001, S. 19-25
- [140] Maness, P.-C.S., Sharon; Blake, Daniel M.; Huang, Zheng; Wolfrum, Edward J. and Jacoby, William A., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism *Appl. Environ. Microbiol.*, 65 (9), 1999, S. 4094-4098
- [141] Marais, S., Nguyen, Q.T., Devallencourt, C., et al., Permeation of water through polar and nonpolar polymers and copolymers: Determination of the concentration-dependent diffusion coefficient. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (15), 2000, S. 1998-2008
- [142] Markov, A.V., Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe. Einfluss der Füllstoffe. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 39 (3), 2008, S. 227-233
- [143] Markowska-Szczupak, A., Ulfig, K., Morawski, A.W., The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview. *Catalysis Today Jerzy Haber - a man who wanted to know and to understand. Sixty years of activity in the field of chemistry and catalysis*, 169 (1), 2011, S. 249-257
- [144] Marti, W.R., *Nahtmaterial und Nahttechnik. Praxis der Viszeralchirurgie*, Schumpelick V., Siewert J., Rothmund M., Springer Berlin Heidelberg, 2006, S. 142-152
- [145] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., et al., Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters*, 29, 1985, S. 211-214
- [146] Maynard, A., Experimental determination of ultrafine TiO₂ deagglomeration in a surrogate pulmonary surfactant: preliminary results. *Annals of Occupational Hygiene*, 46 (suppl 1), 2002, S. 197-202
- [147] McKeen, L.W., 8 - Polyamides (Nylons). *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)*, McKeen L.W., William Andrew Publishing, Oxford, 2012, S. 121-144
- [148] Menges, G., *Werkstoffkunde der Kunststoffe*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1970, S. 88
- [149] Menges, G., Geisbüsch, P., *Colloid & Polymer Science*. 260, Aachen, 1982, S. 73-81
- [150] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., et al., *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5, Carl Hanser Verlag, München, 2002, S. 87-129
- [151] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., et al., *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 6. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2011, S. 6; 94-100;105-106; 110-115; 392-397
- [152] Menz, W., Mohr, J., Paul, O., *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*, Wiley, 2012
- [153] Michaeli, W., Lettowsky, C., *Sondervverfahren des Spritzgießens. Medizintechnik: Life Science Engineering*, Verlag S., Springer, 2009, S. 626-627
- [154] Mills, A., Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1), 1997, S. 1-35
- [155] Mitoraj, D., Kisch, H., Zur Natur von Stickstoff-modifiziertem Titandioxid für die Photokatalyse mit sichtbarem Licht. *Angewandte Chemie*, 120 (51), 2008, S. 10123-10126
- [156] Mittermayer, C., *Die Pflege des beatmeten Menschen*, Schluetersche GmbH & Co. KG Verlag, Hagen, 2005, S. 157
- [157] Móczó, J., Fekete, E., Pukánszky, B., Acid-Base Interactions and Interphase Formation in Particulate-Filled Polymers. *The Journal of Adhesion*, 78 (10), 2002, S. 861-875

- [158] Muñoz-Bonilla, A., Fernández-García, M., Polymeric materials with antimicrobial activity. *Progress in Polymer Science*, 37 (2), 2012, S. 281-339
- [159] Neinhuis, C., Groß, F., Elfenthal, L., et al., Reinigen mit Licht und Regen. *Chemie in unserer Zeit*, 48 (2), 2014, S. 92-100
- [160] Noack, D., R. Schulze, Strahlenklima der Erde (aus "Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 72"). 217 S., 108 Abb., 36 Tab. Darmstadt 1970: Steinkopf DM 66,00. *Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie*, 13 (3), 1973, S. 283-283
- [161] Nolte, S., Momma, C., Chichkov, B.N., et al., Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen. *Physik Journal*, 55 (6), 1999, S. 41-44
- [162] Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., et al., Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, 203 (1), 2001, S. 82-86
- [163] Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O.O., Li, D., et al., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216 (2-3), 2010, S. 179-182
- [164] Okhamafe, A.O., York, P., Interaction phenomena in pharmaceutical film coatings and testing methods. *International Journal of Pharmaceutics*, 39 (1-2), 1987, S. 1-21
- [165] Padmavathy, N., Vijayaraghavan, R., Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (3), 2008, S. 035004-035011
- [166] Papageorgiou, G.Z., Achilias, D.S., Bikiaris, D.N., et al., Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 427 (1-2), 2005, S. 117-128
- [167] Pichhardt, K., Wachstumsvoraussetzungen für Mikroorganismen —Beeinflussung der Vermehrung. *Hygieneschulung Lebensmittel*, Springer Berlin Heidelberg, 1998, S. 49-67
- [168] Pukanszky, B.F., E., Aggregation tendency of particulate fillers: determination and consequences. *Periodica polytechnica ser. chem. eng.*, 42, 1998, S. 167 - 186
- [169] Q-Lab, Technical Bulletin LU 8009 QUV & Q-Sun Ein Vergleich, 2011
- [170] Rabek, J., Absorption of Radiation. Photodegradation of Polymers, Springer Berlin Heidelberg, 1996, S. 1-8
- [171] Rampf, H., Allgemeine und anorganische Chemie. 5, mentor Verlag GmbH, München, 2004, S. 67
- [172] Ravishankar, R.V., Jamunar, B.A., Nanoparticles and their potential application as antimicrobials. 2011, S. 197-209
- [173] Reese, E.D., Zur Anwendung des R-Kurven-Verfahrens der elastisch-plastischen Bruchmechanik auf Polymere, Utz, Wiss., 1996, S. 4-16
- [174] Rehn, B., Seiler, F., Rehn, S., et al., Investigations on the inflammatory and genotoxic lung effects of two types of titanium dioxide: untreated and surface treated. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 189 (2), 2003, S. 84-95
- [175] Reiley, M., Reo, M., Scribner, R., et al., Hand-held instruments that access interior body regions. Google Patents, 2007
- [176] Riedel, E.J., Christoph, Anorganische Chemie. 8, De Gruyter, Berlin, 2011, S. 791
- [177] Robertson, T.A., Sanchez, W.Y., Roberts, M.S., Are commercially available nanoparticles safe when applied to the skin? *J Biomed Nanotechnol*, 6 (5), 2010, S. 452-68

- [178] Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Zheng, Y.X., et al., Structure–property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer*, 42 (1), 2001, S. 167-183
- [179] Rosenthal, D., Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10-10) und Ru(0001), Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, FU Berlin, Berlin, 2007
- [180] Rother, R.N., Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterisation. *Mineral Fillers in Thermoplastics I*, 139, Jancar J., Fekete E., Hornsby P.R., Jancar J., Pukánszky B., Rother R.N., Springer Berlin Heidelberg, 1999, S. 67-107
- [181] Rozema, J., Björn, L.O., Bornman, J.F., et al., The role of UV-B radiation in aquatic and terrestrial ecosystems—an experimental and functional analysis of the evolution of UV-absorbing compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 66 (1), 2002, S. 2-12
- [182] Rudin, A., Choi, P., Diffusion in Polymers. *The Elements of Polymer Science & Engineering*, 3, Elsevier Science, 2012, S. 275-304
- [183] Sabic, SABIC® PP PHC31, PP block copolymer for Injection moulding, Produktinformation.
- [184] Saechtling, H., Baur, E., Brinkmann, S., et al., Saechtling Kunststoff Taschenbuch, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2013, S. 28;65-126
- [185] Sawai, J., Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of Microbiological Methods*, 54 (2), 2003, S. 177-182
- [186] Sawai, J., Doi, R., Maekawa, Y., et al., Indirect conductimetric assay of antibacterial activities. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 29 (5), 2002, S. 296-298
- [187] Sawai, J.I., H.; Hashimoto, A.; Kokugan, T., Shimizu, M., Evaluation of growth inhibitory effect of ceramics powder slurry on bacteria by conductance method. 28, Society of Chemical Engineers, Tokyo, Japan, 1995, S. 288-293
- [188] Schaaf, S., Polyamide: Werkstoffe für die High-Technologie und das moderne Leben, Verlag Moderne Industrie, 1997
- [189] Scharbach, H., Metall—Keramik-Verbundwerkstoff für die zementfreie Implantatverankerung. *Die zementlose Fixation von Hüftendoprothesen*, Morscher E., Springer Berlin Heidelberg, 1983, S. 103-110
- [190] Schmuck, G.V., H.-W., Biozide und Pflanzenschutzmittel. *Toxikologie: Band 1 Grundlagen der Toxikologie*, Wiley, 2012, S. 297-325
- [191] Schultz, K., Integration optischer Filter mit strukturierten mikromechanisch abstimmbaren Sensor-Arrays mittels Dünnschichtdeposition und Nanostrukturierung, Kassel University Press, 2014, S. 41
- [192] Scalfani, A., Herrmann, J.M., Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (32), 1996, S. 13655-13661
- [193] Sedlarik, V., Antimicrobial Modifications of Polymers. *Biodegradation - Life of Science*, 2013, S. 187-204
- [194] Seesing, M.T., M. W., Redoxreaktionen an Nano-Titandioxid. *Chemie und ihre Didaktik*, 3/54, 2005, S. 16-19

- [195] Seitz, W., Über rot und gelb gefärbte Reduktionsstufen des Methylenblaus. *Zeitschrift für die gesamte experimentelle Medizin*, 109 (5-6), 1941, S. 750-754
- [196] Sepeur, S., *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, 2008, S. 41-43; 67-68; 80
- [197] Shahidi, F., Arachchi, J.K.V., Jeon, Y.-J., Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science & Technology*, 10 (2), 1999, S. 37-51
- [198] Shi, H., Lan, T., Pinnavaia, T.J., Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer–Organoclay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 8 (8), 1996, S. 1584-1587
- [199] Sies, H., Stahl, W., Vitamins E and C, beta-carotene, and other carotenoids as antioxidants. *Am J Clin Nutr*, 62 (6 Suppl), 1995, S. 1315-1321
- [200] Socher, R., Krause, B., Müller, M.T., et al., The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. *Polymer*, 53 (2), 2012, S. 495–504
- [201] Spelt, J., *Applied Surface Thermodynamics*, Taylor & Francis, 1996, S. 517
- [202] Squier, C., Yu, V., Stout, J., Waterborne nosocomial infections. *Current Infectious Disease Reports*, 2 (6), 2000, S. 490-496
- [203] Srisitthirakul, C., Pongsorrarith, V., Intasanta, N., The potential use of nanosilver-decorated titanium dioxide nanofibers for toxin decomposition with antimicrobial and self-cleaning properties. *Applied Surface Science*, 257, 2011, S. 8850-8856
- [204] Stoimenov, P.K., Klinger, R.L., Marchin, G.L., et al., Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents. *Langmuir*, 18 (17), 2002, S. 6679-6686
- [205] Suetsugu, Y., White, J.L., The influence of particle size and surface coating of calcium carbonate on the rheological properties of its suspensions in molten polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (4), 1983, S. 1481-1501
- [206] Sumfleth, J., de Almeida Prado, L.A.S., Sriyai, M., et al., Titania-doped multi-walled carbon nanotubes epoxy composites: Enhanced dispersion and synergistic effects in multiphase nanocomposites. *Polymer*, 49 (23), 2008, S. 5105-5112
- [207] Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156 (1–3), 2003, S. 227-233
- [208] Tan, S.-H., Inai, R., Kotaki, M., et al., Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, 46, 2005, S. 6128-6134
- [209] Tapiero, H., Townsend, D.M., Tew, K.D., Trace elements in human physiology and pathology. *Copper. Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57 (9), 2003, S. 386-398
- [210] Taylor, G., Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 280 (1382), 1964, S. 383-397
- [211] Thomas, P., Allergien durch Implantatwerkstoffe. *Der Orthopäde*, 32 (1), 2003, S. 60-64
- [212] Thurman, R.B., Gerba, C.P., Bitton, G., The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses. *Critical Reviews in Environmental Control*, 18 (4), 1989, S. 295-315
- [213] Tomita, K., Ikeda, N., Ueno, A., Isolation and characterization of a thermophilic bacterium, *Geobacillus thermocatenulatus*, degrading nylon 12 and nylon 66. *Biotechnol Lett*, 25 (20), 2003, S. 1743-1746

- [214] Tran, Q.H., Nguyen, V.Q., Le, A.-T., Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4 (3), 2013, S. 033001-033020
- [215] Türk, O., Polyamide. Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014, S. 455-466
- [216] van Aken, H.R., Konrad; Zimpfer, Michael; Welde, Tobias, *Intensivmedizin*. 2, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2007, S. 63
- [217] Vanden Poel, G., Mathot, V.B.F., High performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): A powerful analytical tool for the study of the metastability of polymers. *Thermochimica Acta*, 461 (1–2), 2007, S. 107-121
- [218] Venzmer, H., *Oberflächentechnologien und Bautenschutz*, Beuth Verlag GmbH, Fraunhofer IRB Verlag, Berlin, 2010, S. 114
- [219] VilberLourmat, Ultraviolet Instruments - Fluorescence/Irradiation/Measure <http://www.vilber.com/Gel-documentation-Ethidium-bromide-imaging-fluorescence/Vilber-UV-Laboratory-instruments.pdf>, 2013
- [220] Vohr, H.W., *Toxikologie: Band 2 - Toxikologie der Stoffe*, Wiley, 2012, S. 20
- [221] Völklein, F., Zetterer, T., *Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen - Technologien - Anwendungen*, Vieweg Verlag, Friedr. & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2006, S. 456
- [222] Vormoor, M.D., Ralf; Bahnemann, Detlef *Nanotechnologie zum Anfassen: Lichtinduzierte Superhydrophilie. Jahresbericht 2008 Laboratorium für Nano- und Quantenengineering*, 2008, S. 58-61
- [223] Wang, G.-H., Inhibition and inactivation of five species of foodborne pathogens by chitosan. 55, *International Association for Food Protection*, Des Moines, 1992, S. 916-919
- [224] Wang, J., Li, C., Zhuang, H., et al., Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. *Food Control*, 34 (2), 2013, S. 372-377
- [225] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., et al., Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388 (6641), 1997, S. 431-432
- [226] Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., et al., Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces. *Advanced Materials*, 10 (2), 1998, S. 135-138
- [227] Wang, S., Song, Y., Jiang, L., Photoresponsive surfaces with controllable wettability. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 8 (1), 2007, S. 18-29
- [228] Wildi, R.H.M., *Christian, Understanding Compounding*, München, 1998, S. 189
- [229] Winkler, J., *Titandioxid, Die Technologie des Beschichtens*, Vincentz Network, Hannover, 2003
- [230] Wöhrle, D., Tausch, M.W., Stohrer, W.D., *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley, 2012, S. 7
- [231] Wokovich, A., Tyner, K., Doub, W., et al., Particle size determination of sunscreens formulated with various forms of titanium dioxide. *Drug Dev Ind Pharm*, 35 (10), 2009, S. 1180-1189
- [232] Wrighton, M.S., Photoelectrochemistry: Inorganic photochemistry at semiconductor electrodes. *Journal of Chemical Education*, 60 (10), 1983, S. 877
- [233] Wu, C.L., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., et al., Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 62 (10–11), 2002, S. 1327-1340

-
- [234] Wu, P., Xie, R., Imlay, J.A., et al., Visible-light-induced photocatalytic inactivation of bacteria by composite photocatalysts of palladium oxide and nitrogen-doped titanium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (3), 2009, S. 576-581
- [235] Xiong, S., George, S., Ji, Z., et al., Size of TiO₂ nanoparticles influences their phototoxicity: an in vitro investigation. *Archives of toxicology*, 87, 2013, S. 99-109
- [236] Xiong, S., Tang, Y., Ng, H.S., et al., Specific surface area of titanium dioxide (TiO₂) particles influences cyto- and photo-toxicity. *Toxicology*, 304, 2013, S. 132-40
- [237] Yatsenko, S., Huppmann, T., Antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen unter Nutzung der photokatalytischen Wirkung oxidkeramischer Additive, *AiF*, 2014
- [238] Yumoto, H., Matsudo, S., Akashi, K., Photocatalytic decomposition of NO₂ on TiO₂ films prepared by arc ion plating. *Vacuum*, 65 (3–4), 2002, S. 509-514
- [239] Zhao, X., Li, Z., Chen, Y., et al., Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO₂ photocatalyst under solar light irradiation. *Applied Surface Science*, 254 (6), 2008, S. 1825-1829
- [240] Zweifel, H.M., R.; Schiller, M., *Plastics Additives Handbook*, Hanser Verlag, 2009, S. 647-680

Abkürzungen und Begriffserläuterungen

ASA	Acrylester-Styrol-Acrylnitril X
BSE	Back scattering electrons, Rückstreuelektronen
c_0	Ausgangskonzentration
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
d_{Folie}	Foliendicke
DSC	Differential Scanning Calorimetry
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i> Bakterien
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
H ₂ O	Wasser
i	Anzahl der Versuchswiederholungen
L/D-Verhältnis	Länge/Durchmesser Verhältnis
kbE/ml	Koloniebildende Einheiten pro Milliliter
kV	Kilovolt
MB	Methylenblau
MgO	Magnesiumoxid
MRSA	Multiresistente <i>Staphylococcus aureus</i>
n	Anzahl der Probenkörper

OBPA	10,10'-Oxybisphenoxoarsin
PA12	Polyamid 12
PA6	Polyamid 6
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROS	Reaktive Sauerstoffspezies
SE	Sekundärelektronen
T _g	Glasübergangspunkt
TiO ₂	Titandioxid
T _m	Schmelztemperatur
U/min	Umdrehungen pro Minute
ZnO ₂	Zinkoxid

Anhang

Anhang A Lichtspektren der Bewitterungsanlage

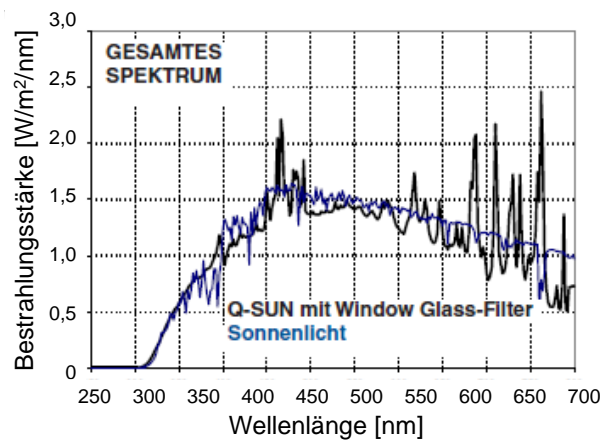
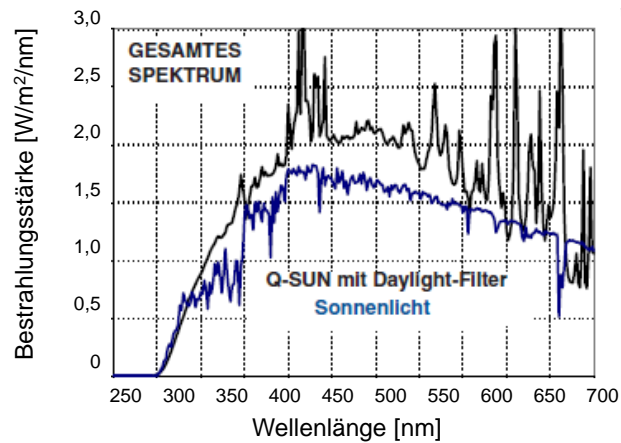


Abb. 56: Lichtspektren der Bewitterungsanlage im Vergleich zu Sonnenlicht. Der Tageslichtfilter (Daylight) ermöglicht die Simulation der Freibewitterung. Der Fensterfilter (Window) eignet sich für das Testen von Lichteinflüssen in Innenräumen und simuliert das Spektrum des durch Fensterglas strahlenden Sonnenlichts. (modifiziert nach [169])

Anhang B Medium für die *E. coli*-Anzucht

Zur Herstellung von 1 l LB-Medium werden die Inhaltsstoffe (vgl. Tab. 15) in vollentsalztem Wasser gelöst und vor der Verwendung bei 121 °C für 20 min autoklaviert. Anschließend wird das Medium bei 7 °C gelagert.

Tab. 15: Inhaltsstoffe der Nährmedien für *E.coli* Bakterien zur Herstellung von 1 l LB-Medium.

Inhaltsstoff	Menge [g/l]
Natriumchlorid (Merck KGaA)	10
Hefeextrakt (Carl Roth GmbH + Co. KG)	5
Trypton/Pepton aus Casein(Carl Roth GmbH + Co. KG)	10

Für die Herstellung von LB-Agar-Platten wird zusätzlich Agar-Agar (14 g/l, Kobe I, Carl Roth GmbH + Co. KG) zum LB-Medium hinzugefügt. Für die Herstellung der Agar-Platten werden jeweils 25 ml der Lösung unter einer Laminar-Flow-Kapelle in Petrischalen gegossen. Nach dem Abkühlen und Erstarren des Nährbodens werden die Agarplatten mit Parafilm verschlossen und im Kühlschrank bei 7 °C gelagert.

Anhang C EDX-Analyse zum Nachweis des TiO₂

Nachweis von TiO₂ in Probenplättchen

Zum Nachweis, dass es sich bei den weiß dargestellten Elementen der REM-Untersuchungen um Titandioxid handelt, wurde zusätzlich zu den REM-Aufnahmen stichprobenartig EDX-Analysen durchgeführt. Abb. 57 stellt durch die gesteigerte Intensität der Titan-Maxima an den weißen Stellen einen Nachweis für TiO₂ dar. Neben Titan wurde auch Silizium detektiert, da im Füllstoff Anteile von Silizium enthalten sein können.

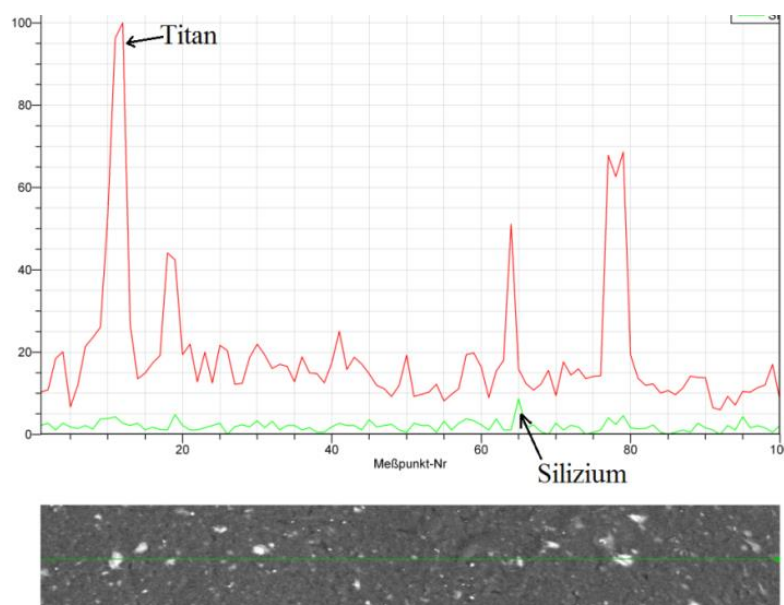


Abb. 57: EDX-Linienscan eines Bauteils aus 10 Gew.% TiO₂ in einer PP-Matrix. Die Elemente werden entlang einer ausgewählten Linie detektiert. Das Auftreten von TiO₂ äußert sich in der Darstellung von Maxima im Röntgenspektrum an der entsprechenden Stelle.

Nachweis von TiO_2 in elektrogesponnenen Fasern

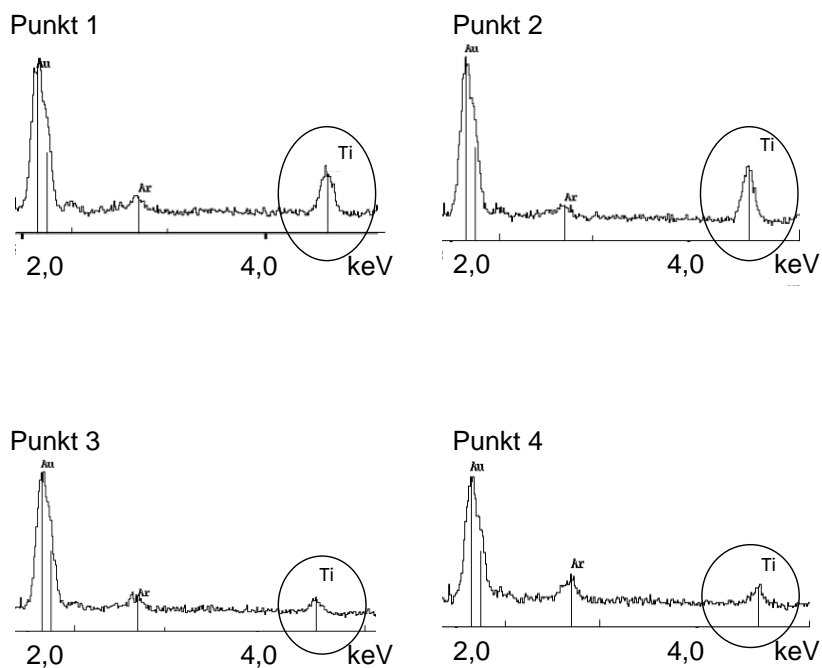
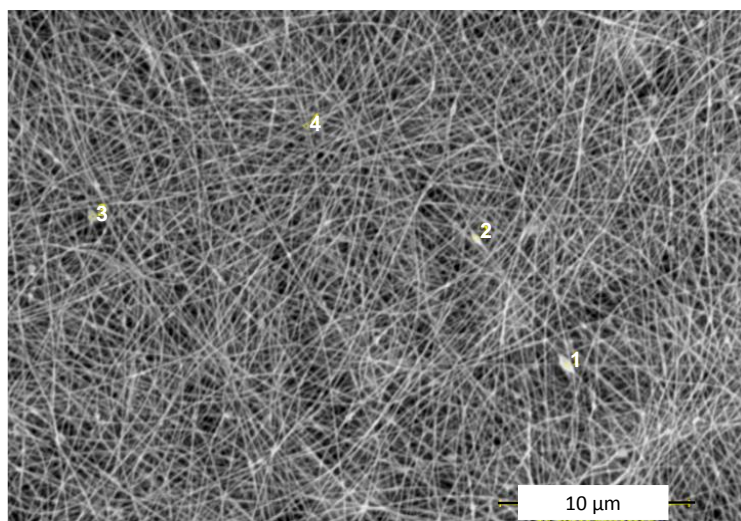


Abb. 58: EDX-Punktescan einer REM-Aufnahme (BSE, 3000-fach, 10 kV) von elektrogesponnenen PA6-Faserkompositen mit 10 Gew.% TiO_2 . Bei dieser Messung werden ausgewählte Elemente detektiert. Das Auftreten von Titandioxid äußert sich in der Darstellung von Peakmaxima im Röntgenspektrum an der jeweiligen Stelle.

Publikationsliste

Vollständige Liste der Publikationen aus vorveröffentlichten Teilen der Dissertation:

1. Huppmann, T., Yatsenko, S., Leonhardt, S., et al., *Antimicrobial polymers - The antibacterial effect of photoactivated nano titanium dioxide polymer composites*. AIP Conference Proceedings, 1593 (1), 2014, S. 440-443
2. Yatsenko, S., Huppmann, T., *Antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen unter Nutzung der photokatalytischen Wirkung oxidkeramischer Additive*. Abschlussbericht des AiF-Forschungsvorhabens (FV 359), 2014
3. Huppmann, T., Wintermantel, E.: *Geeignete Matrixsysteme für titandioxidbasierte antimikrobielle Kunststoffe*. VDI Kunststoffe in der Medizintechnik, 2014, 127-138
4. Huppmann, T., Wintermantel, E., Yatsenko, S., Krampe, E., Kretschmer, K., Bastian, M.: *Kampf dem Keim durch Sonnenkraft*. Kunststoffe 104 (5), 2014, 104-107
5. Huppmann, T., Wintermantel, E., Yatsenko, S., Krampe, E., Kretschmer, K., Bastian, M.: *Fighting Germs with Solar Energy*. Kunststoffe 104 (5), 2014, 60-63
6. Huppmann, T., Hanselmann, N., Haller, N., Leonhardt, S., Wintermantel, E.: *Antimikrobielle Wirkung von Bauteilen aus Titandioxid-Kunststoff-Kompositen*. Tagungsband 9. Thementage Grenz- und Oberflächentechnik, 2013, 194-199