

**Antibakteriell wirksame Additive in nanodisperser
Verteilung
zur permanenten Modifizierung von Polyamid 6**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl. Chem. Nicole Klose
geboren am 16.03.1981 in Saalfeld/Saale

Gutachter:

1. Prof. Dr. E. Klemm
2. Prof. Dr. B. Ondruschka

Tag der öffentlichen Verteidigung: 05.03.2008

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung	1
2 Aufgabenstellung	4
3 Allgemeiner Teil	7
3.1 Schichtsilikate	7
3.1.1 Aufbau	7
3.1.2 Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikateilchen	8
3.1.2.1 Flächen/Flächen- Wechselwirkungen	8
3.1.2.2 Wechselwirkungen mit Kanten	10
3.1.2.3 Kartenhausstrukturen	10
3.1.2.4 Bänderstrukturen	11
3.1.2.5 Thixotropie	11
3.1.3 Verwendete Schichtsilikate	12
3.1.4 Modifikation von Schichtsilikaten	12
3.2 Eigenschaften von Polyamid (PA 6)	14
3.3 Schichtsilikat-Nanokomposite	16
3.3.1 Kompatibilisierung und Haftvermittlung	16
3.3.2 Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen	17
3.3.3 Thermodynamik der Nanokomposit-Bildung	19
3.3.4 Methoden zur Morphologieaufklärung von Nanokompositen	20
3.4 Antibakterielle Ausrüstung von Kunststoffen und Fasern	23
4 Ergebnisse und Diskussion	26
4.1 Organophile Schichtsilikate	26
4.1.1 Herstellung organophiler Schichtsilikate (OSS)	26
4.1.2 Synthese adsorptiv beladener, organophiler Schichtsilikate (A-OSS)	28
4.1.3 Degradationsuntersuchungen von organophilen Schichtsilikaten	33
4.1.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	35
4.1.3.2 TGA gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie	39
4.1.3.3 Zusammenfassung	42
4.2 Folien und Filamente	44
4.2.1 Referenzproben	44

4.2.2	Schichtsilikat-Nanokomposite auf Basis von PA 6	45
4.2.2.1	Herstellung der Nanokomposit-Granulate	45
4.2.2.2	Eigenschaften der Nanokomposit-Granulate	46
4.2.2.3	Vergleich zwischen Einschnecken-Miniextruder und Zweischnecken- Technikumsextruder	48
4.2.3	Folien	49
4.2.3.1	Herstellung der Folien	49
4.2.3.2	Eigenschaften der Folien	50
4.2.3.3	Morphologische Untersuchungen an den Folien	51
4.2.3.4	UV-Bestrahlungstest	56
4.2.3.5	Langzeitschweißtest	58
4.2.4	Filamente	60
4.2.4.1	Herstellung der Filamente	60
4.2.4.2	Eigenschaften der Filamente	61
4.2.4.3	Einfluss der Additivkonzentration auf die textil-physikalischen Eigenschaften	65
4.2.4.4	Filamente für die antibakteriellen Untersuchungen	67
4.3	Antibakterielle Eigenschaften	69
4.3.1	Nanokomposit-Folien	71
4.3.1.1	Konzentrationsreihe und Versuche bis PA6-V89	72
4.3.1.2	PA6-V93 bis PA6-V108 (optimierte Versuchsreihe)	79
4.3.2	Textile Gewebe	88
4.3.3	Antibakterielle Wirksamkeit – zusammenfassende Diskussion	96
5	Zusammenfassung	99
6	Experimenteller Teil	103
6.1	Organophile Schichtsilikate	103
6.1.1	Verwendete Chemikalien	103
6.1.2	Geräte, Messbedingungen und Analytik der Versuchsmaterialien	105
6.1.3	Quarternierung von Substanzen	107
6.1.4	Herstellung organophiler Schichtsilikate	110
6.2	Folien und Filamente	111
6.2.1	Eingesetztes Polymer	111
6.2.2	Geräte, Messbedingungen und Analytik der Versuchsmaterialien	111
6.2.3	Kompositherstellung	114

6.2.4	Folienherstellung	114
6.2.5	Filamentherstellung	115
6.2.6	Kunstschweißlösung	117
6.3	Prüfung der antibakteriellen Wirksamkeit	118
7	Literaturverzeichnis	121
8	Abkürzungsverzeichnis	125
9	Anhänge	128
10	Publikationsliste	146
11	Danksagung	147
12	Lebenslauf	149
13	Selbstständigkeitserklärung	150

1 Einleitung

Die Entwicklung neuer funktioneller polymerer Werkstoffe und textiler Fasern ist eine der bedeutendsten Herausforderungen der Materialwissenschaftler im 21. Jahrhundert. Bei der Erfüllung der hohen Ansprüche an Hightech-Produkte, die mittlerweile generell an derartige Erzeugnisse, sowohl im Kunststoff- als auch im Textilbereich gestellt werden, steht neben der Funktionalität ebenfalls die Wirtschaftlichkeit der Herstellung und Verarbeitung neuer Polymerwerkstoffe und textiler Fasern im Vordergrund.

Materialeigenschaften können durch die Kombination polymerer Materialien mit organischen sowie anorganische Komponenten gezielt verändert werden. Folgende Möglichkeiten werden hierzu in der Literatur beschrieben [1, 2]:

- Mischungen mehrerer Polymere (Polymerblends), einschließlich der Kombination aus Thermoplasten und Elastomeren;
- Mischungen von Polymeren mit anorganischen bzw. organischen Füllstoffen und Fasern (Hybridverbunde; wie Komposite und Nanokomposite).

Da sich die Kunststoffbranche zunehmend ökonomisch orientieren muss, wird auch zukünftig der Entwicklungsschwerpunkt in der Modifizierung von bewährten bzw. klassischen Kunststoffen wie z.B. Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyester (PET, PBT) und Polyamid (PA) durch Herstellung so genannter Komposit-Materialien liegen.

In den letzten Jahren gewinnen neben den herkömmlichen Füllstoffen (zur Herstellung von "Bulk"-Polymeren) wie Talk, Ruß, Ton, Kreide (CaCO_3) und Quarz verstärkt nano-dimensionale Füllstoffe (sogenannte Nanofüllstoffe) an Bedeutung. Durch die Verwendung von Nanofüllstoffen, welche eine größere verfügbare und wirksame Oberfläche im Vergleich zu den klassischen Füllstoffen besitzen, werden zahlreiche Materialeigenschaften spezifisch verbessert. Hierzu gehören beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit, die Oberflächenchemie (die sich zum Beispiel auf die Dispergierbarkeit und das Reaktionsvermögen auswirkt), das photonische Verhalten (Eigenschaften, die sich durch Licht unterschiedlicher Wellenlängen verändern) und die katalytische

Aktivität [3]. Ein derart modifizierter Kunststoff wird nicht mehr als „Bulk“-Polymer sondern als „Grenzflächen“-Polymer bezeichnet.

Durch den Einsatz von funktionellen Nanofüllstoffen (in dieser Arbeit auch als Additive bezeichnet) können mechanische Eigenschaften [4, 5], Flammhemmung [6-13], thermische Stabilität [14, 15], Barrierewirkung [16- 18, 4], UV-Stabilität [19-21], Ionenleitfähigkeit [22, 23], bakterizide Wirkung [24], Alterungsprozesse [25] etc. um mehrere Größenordnungen verbessert werden.

Mit einer vergleichbar geringen Konzentration von Nanofüllstoffen (5 %) ergeben sich ähnliche Eigenschaften, wie sie erst durch Einsatz von ca. 30 % konventioneller Füllstoffe erreicht werden, was wiederum zu einer Verbesserung im Verarbeitungsprozess führt [26]. Dabei stellt die homogene, feinverteilte, aufgeschlossene und gerüstbildende Verteilung der Nanopartikel in der Kunststoffmatrix eine besondere Herausforderung dar.

Die Struktur von schichtartig aufgebauten Nanofüllstoffen in der Polymermatrix kann in drei verschiedene Typen eingeordnet werden (Abbildung 1-1). Die konventionellen Füllstoffe werden zum Großteil vom Polymer ummantelt, wobei hier von einer „Enkapsulierung“ gesprochen wird. Bei Nanokompositen liegt eine „Gast-Wirt“-Wechselwirkung vor, wobei die Füllstoffe durch die Polymere aufgeweitet bzw. interkaliert werden. Die zusätzliche nanodisperse Verteilung der Schichten, welche durch ein angelegtes äußeres Scherfeld bewirkt werden kann, führt zu einem exfoliierten Füllstoff.

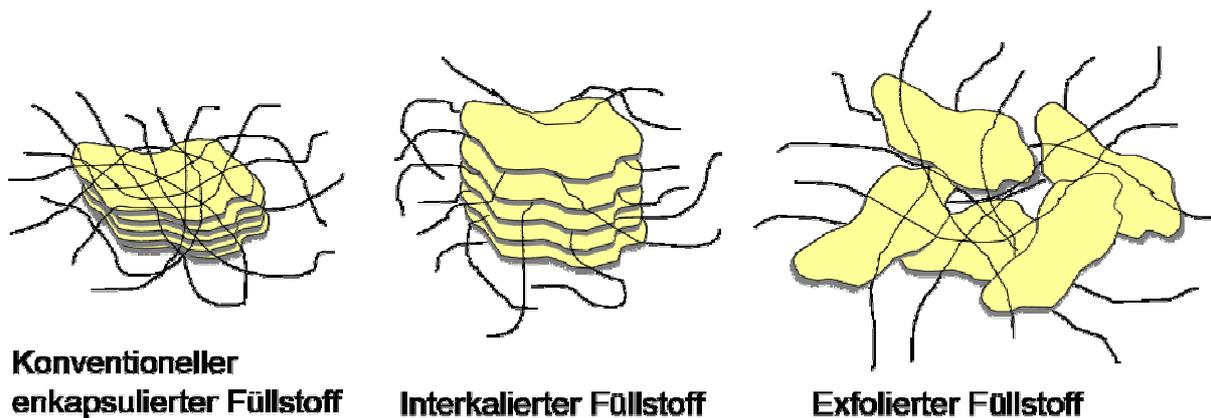


Abbildung 1-1: Darstellung verschiedenster Struktur-Typen von Kompositen mit schichtartigen Füllstoffen [34]

Es werden bevorzugt Füllstoffe eingesetzt, die ein großes Längen/Durchmesser-Verhältnis (L/D-Verhältnis (Aspektverhältnis)) besitzen, da dieses die Eigenschaften des gefüllten Polymers positiv beeinflusst. Ein Füllstoff mit größerem

Aspektverhältnis kann die durch mechanischen Stress verursachte Energie besser an die Polymermatrix abführen. In Tabelle 1-1 werden einige Füllstoffe mit dem jeweiligen Aspektverhältnis und der zugehörigen Partikelform aufgezeigt [27, 28]. Es wird deutlich, dass Schichtsilikate als Nanofüllstoffe ein sehr gutes Aspektverhältnis besitzen.

Tabelle 1-1: Füllstoffe und ihre Eigenschaften

Füllstoff	Partikelform	Aspektverhältnis (L/D)	Dimension [μm]	Dichte [g/cm^3]
Calciumcarbonat (Kalkstein, Kreide)	Würfel	~ 1	0,2 - 10	2,7
Talk	Plättchen	5 - 10	0,5 x 5	2,8
Glimmer (Schichtsilikat)	Plättchen	5 - 10		2,9
Wollastonit (Kettensilikat)	Nadeln	>10		
Glaskugeln	Kugeln	1	\varnothing 2,5	2,5
Glasfasern	Fasern	20	10 x 200	2,5
Bariumsulfat (Schwerspat)	Quader	1,4 - 4		4-5
Kaolin (Schichtsilikat)	Plättchen	5 - 10	0,5 x 5	2,6
Montmorillonit (Schichtsilikat)	Plättchen	100 - 500	0,001 x 0,2 (1x200 nm)	2,8

Erste Arbeiten zur Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen auf Polyamidbasis wurden Ende der achtziger Jahre in der Entwicklungsabteilung der Firma *Toyota* durchgeführt [29-33].

Es konnte gezeigt werden, dass sich mit Hilfe dieser Nanokompositfüllstoffe (2 Gew.-% in PA 6) der E-Modul und die Zugfestigkeit mehr als verdoppeln lassen. Des Weiteren fanden diese Materialien aufgrund der erhöhten Wärmeformbeständigkeit in Hochtemperatur-Aggregaten Anwendung.

Fortan folgten weiterführende Entwicklungen zu Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen, welche einige Vorteile gegenüber den herkömmlich gefüllten Polymersystemen haben. Geringeres Gewicht und gleiche Verstärkungsgrade bei niedrigerem Füllstoffgehalt wären hier zu nennen. Innerhalb der letzten Jahre kann

eine Intensivierung der Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite beobachtet werden. Um das enorme Potential der Schichtsilikate auszuschöpfen, besteht dennoch ein erheblicher Forschungsbedarf in diesem Bereich, woraus sich die Motivation dieser Arbeit ableitet. Die Ziele werden im Folgenden genauer formuliert.

2 Aufgabenstellung

Die einzigartige Funktionalität der Schichtsilikate und ihr Nutzen für Polymer-Nanokomposite ist, wie in Kapitel 3 dargestellt, in vielen Bereichen bekannt und mehrfach beschrieben [34-36]. Von den in dieser Arbeit aufgezeigten Lösungswegen zur Nutzung von Schichtsilikaten als Trägersubstanz für funktionelle Wirkstoffe ist in der Literatur bislang nicht berichtet worden. Somit wird ein hoher Grad an Neuheit und Innovation gewährleistet.

Ziel dieser Arbeit ist es, Polyamid 6 mittels der Funktionalität der Schichtsilikate permanent antibakteriell auszurüsten, ohne die positiven Eigenschaften des Kunststoffes zu verändern.

Hierzu sollen antibakterielle Substanzen, wenn kommerziell nicht erhältlich, quarterniert und mittels Ionenaustausch in das Schichtsilikat interkaliert werden. Durch diesen Herstellungsprozess soll sich gleichzeitig der Schichtabstand der Schichtsilikatplättchen vergrößern und das entstandene Organoclay hydrophob wirken, so dass eine Polaritätsverschiebung in Richtung des Polyamids resultiert. Weiterhin sollen die Auswirkungen einer Beladung mit antibakteriellen Substanzen über die Ionenaustauschkapazität der Schichtsilikate auf den antibakteriell ausgerüsteten Kunststoff untersucht werden. Hierbei spielen vor allem adsorptive Prozesse eine wichtige Rolle. Im Vordergrund dieser Untersuchung steht insbesondere die thermische Beständigkeit der antibakteriell wirksamen Substanz. Diese soll durch den Interkalationsschritt mit dem Schichtsilikat erhöht werden, so dass sich im späteren Extrusionsprozess die wirksamen Substanzen nicht thermisch zersetzen.

Die Exfolierung (Vereinzelung der Schichtsilikatplättchen) stellt die Basis für das zu untersuchende System dar, da die antibakteriellen Wirkstoffe mittels der Schichtsilikatplättchen nanoskalisch im Polymer verteilt werden sollen. Bei einer

geringen Konzentration an Additiv im Polymer soll so eine große Oberfläche von Schichtsilikat und somit eine große aktive Oberfläche erreicht werden.

Eine Untersuchung mittels Röntgenbeugung, TEM- und REM- Aufnahmen dient zur Sicherstellung der Exfolierung bzw. einer Nanovertelung der Schichtsilikate an ausgewählten Proben.

Die antibakteriell wirksamen Substanzen sind dabei mittels Van-der-Waals-Kräfte bzw. adsorptiv an das Schichtsilikat gebunden. Dies soll den Effekt hervorrufen, dass die antimikrobiellen Substanzen an der Oberfläche des Polymers wirken können, ohne aus der Polymermatrix durch Migration herausgelöst zu werden (Abbildung 2-1).

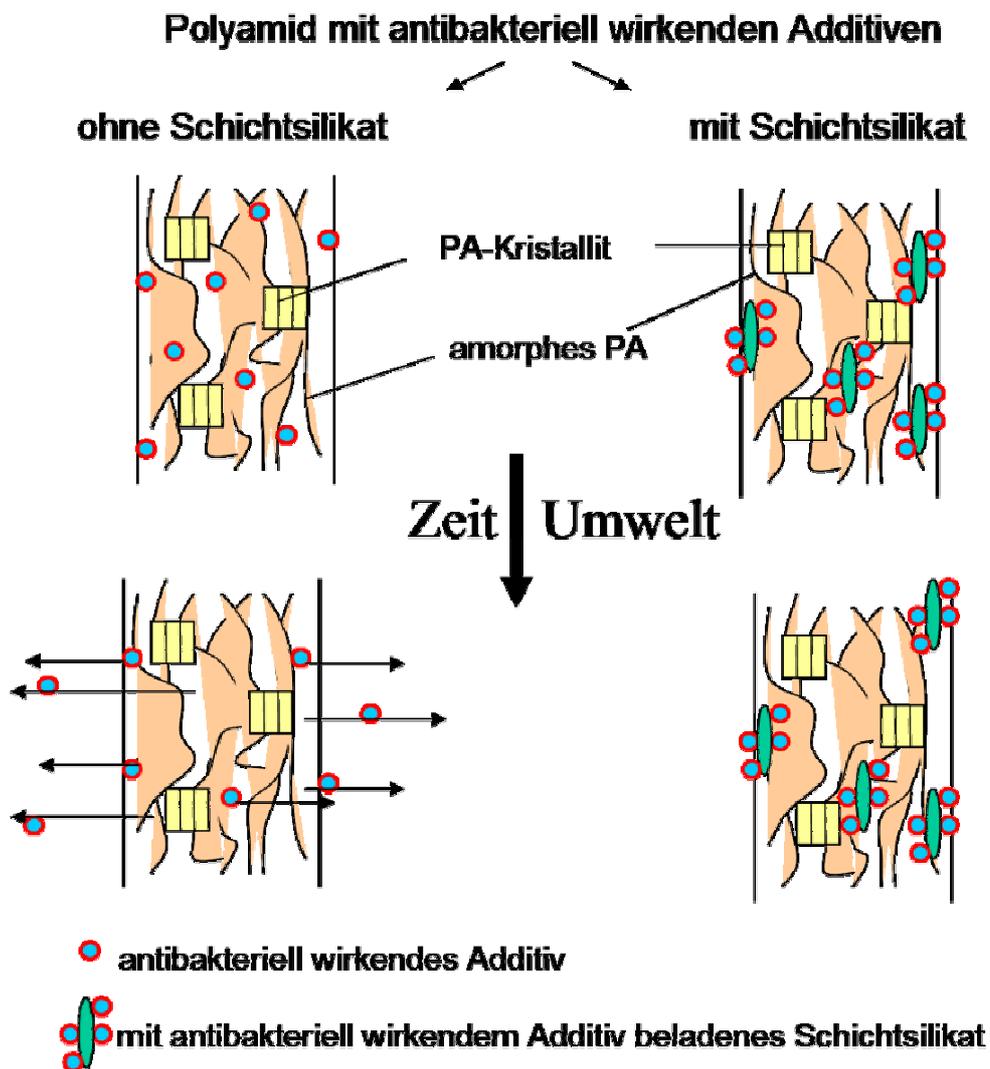


Abbildung 2-1: Darstellung der Wirkungsweise von Schichtsilikat als Trägersubstanz

Die entstandenen Eigenschaftsänderungen des Polyamids nach der Herstellung der Compounds, Folien bzw. Filamente sollen während der gesamten Versuchsreihe mittels Lösungsviskositäts- und Endgruppenbestimmung kontrolliert werden.

Da für die Faserherstellung spezielle Eigenschaftsparameter für den späteren Einsatz in der Textilindustrie notwendig sind, ist eine umfassende textil-physikalische Eigenschaftsprüfung der modifizierten Polyamidfilamente vorgesehen.

Um eine Aussage über den antibakteriellen Effekt der hergestellten Folien und Filamente/Gestricke zu erhalten, gilt es, ausgewählte Proben auf ihre antibakterielle Wirksamkeit hinsichtlich zweier Bakterienstämme zu untersuchen. Da hierbei noch keine Aussage über die Permanenz zu erwarten ist, sollen auch Proben nach einem Langzeitschweißtest auf ihre antibakterielle Wirkung getestet werden.

Abschließend sollen die innerhalb dieser Arbeit hergestellten Folien bzw. Filamente gegenüber den auf dem Markt befindlichen Produkten deutlich wirksamer sowie dauerhafter funktionieren.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Schichtsilikate

3.1.1 Aufbau

Zu der Gruppe der Schichtsilikate, bestehend aus schichtförmigen Polysilikat-Baueinheiten („*Phyllosilicate*“), gehören neben den bekannten Glimmer, Talk und Kaolin weitere Mineralien mit einem ähnlichen Aufbau.

Schichtsilikate sind aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder- und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaederschichten (M=Metall) aufgebaut. Sie werden nach folgenden Kriterien unterschieden: zum einen nach der Anzahl der Tetraeder- und Oktaederschichten, wobei zwischen den (1:1)-Zweischichtsilikaten (Kaolin, Serpentin) und (2:1)-Dreischichtsilikaten (Talk, Hectorit, Montmorillonit) differenziert wird, zum anderen nach der Besetzung der Oktaederplätze. Sind diese von zweiwertigen Kationen besetzt, so wird das Tonmineral als trioktaedrisch bezeichnet. Bei einer Besetzung der Oktaederplätze mit dreiwertigen Kationen wird von einem „dioktaedrischen“ Tonmineral gesprochen [37].

In dieser Arbeit wurde für die Herstellung von Nanokompositen, wegen der Verfügbarkeit, ausschließlich ein (2:1)-Dreischichtsilikat verwendet (Abbildung 1-1).

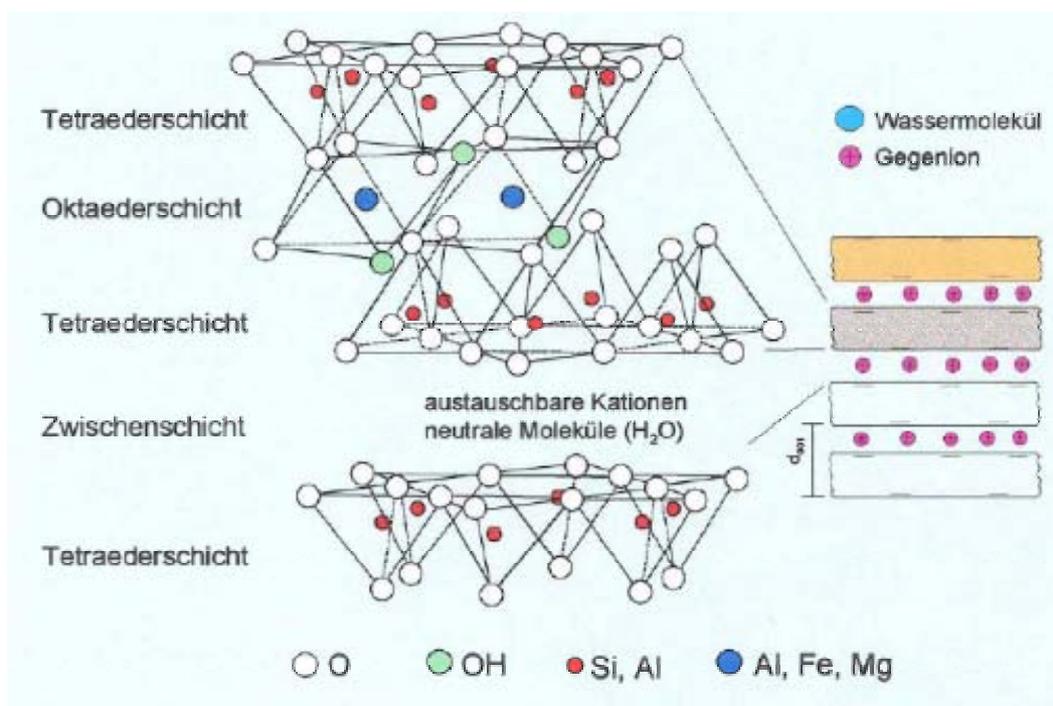


Abbildung 3-1: Schichtkombination der Grundbausteine eines Dreischichtsilikates [37]

Bei der dargestellten Struktur wird die Verknüpfung von zwei Tetraederschichten (T) mit einer Oktaederschicht (O) gezeigt. Der Großteil der T-O-T Dreischichtsilikate besitzt eine Negativladung, wobei auch unbeladene Dreischichtsilikate (z.B. Talk) bekannt sind. Diese negative Ladung entsteht z.B. bei Montmorillonit durch die Substitution von dreiwertigen mit zweiwertigen Kationen. Ein Beispiel für die Substitution von zweiwertigen durch einwertige Kationen ist Hectorit. Durch die negative Gesamtladung der Schichtsilikate werden im Zwischenschichtbereich Alkali- oder Erdalkalimetalle eingelagert.

3.1.2 Wechselwirkungen zwischen Schichtsilikateilchen

Schichtsilikate sind im Allgemeinen in wässrigen Lösungen dispergier- und quellbar. Das rheologische Verhalten solcher Dispersionen wird durch verschiedene Arten von Wechselwirkungen zwischen den Kanten und Flächen der Mineralteilchen bestimmt [38]:

<i>Flächen</i>	⇔	<i>Flächen</i>	
<i>Kante</i>	⇔	<i>Fläche</i>	
<i>Kante</i>	⇔	<i>Kante</i>	Wechselwirkungen.

Ein Überblick über die Aggregatsmöglichkeiten, die aus den unterschiedlichen Wechselwirkungen resultieren, wird in Abbildung 3-2 dargestellt.

3.1.2.1 Flächen/Flächen- Wechselwirkungen

Entscheidend für die Bildung einer Dispersion bzw. verdünnten Lösung ist das Vorliegen von Ionen in dem Silikat-Zwischenschichtverband [38].

Einwertige austauschfähige Kationen können aus dem Verband hinaus gespült werden und in verdünnten Elektrolytlösungen diffuse, kolloidale Dispersionen bilden. Diese Eigenschaft basiert auf den Wechselwirkungen zwischen den Flächen, welche von den elektrostatischen Abstoßungen und den Van-der-Waals-Kräften determiniert werden. Der Abstand zwischen den einzelnen Silikatplättchen kann daher in verdünnten Lösungen sehr groß werden.

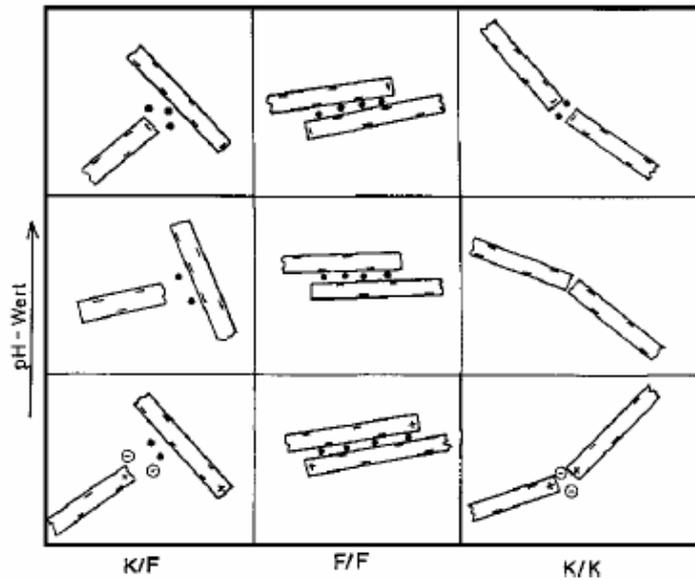


Abbildung 3-2: Aggregationsmöglichkeiten von Tonmineralplättchen [39]

Einen weiteren Einfluss auf die Ausbildung der jeweiligen Struktur haben Art und Konzentration der Salze bzw. Ionen in der Lösung (Tabelle 3-1). Werden beispielsweise einer verdünnten Lösung Na^+ -Ionen zugesetzt, führt dies zu einer Komprimierung der Schichtabstände:

Tabelle 3-1: Zusammenhang zwischen Konzentration der Lösung und dem Schichtabstand

Konzentration NaCl-Lösung [M]	Schichtabstand [nm]
10^{-5}	250,0
10^{-3}	25,0
10^{-1}	2,5

Wenn die Salzkonzentration über einen kritischen Wert angereichert wird, verringern sich die Abstände zwischen den Teilchen, wodurch die Van-der-Waals-Kräfte anteilig höher werden als die Abstoßungskräfte. Dies hat zur Folge, dass kolloidale Dispersionen instabil und neue Aggregate gebildet werden, die zu einer Koagulation der Dispersion führen [40, 41].

Eine Aufspaltung der Silikatschichten wird hingegen bei Vorhandensein zweiwertiger Ionen durch größere Zwischenschichtkräfte verhindert. Hierbei entstehen keine diffusen Ionenschichten sondern quasikristalline Strukturen. Daher können solche Tonminerale nur Wasser zwischen ihren Schichten aufnehmen (quellen), jedoch ohne eine homogene Dispersion zu bilden [39].

Zwischen den Flächen wird daher bei diesen Schichtsilikaten der Abstand nicht größer als 1 nm. Es kann durch teilweise Überlappung der Flächen zur Ausbildung von Bändern kommen [38].

3.1.2.2 Wechselwirkungen mit Kanten

Da die Kanten je nach pH-Wert entweder positive oder negative Ladungen tragen, sind die Wechselwirkungen in Verbindung mit den Nachbarkanten bzw. -flächen stark abhängig von der Konzentration und Art der Salze, der Art der Anionen sowie vom pH-Wert [38]. So entstehen im saueren Milieu positiv geladene Kanten, welche mit den negativ geladenen Flächen so genannte T-förmige Aggregate ausbilden (Abbildung 3-2). Bei steigendem pH-Wert zerfallen diese Strukturen, da die Kantenladung negativ wird. Bei Anwesenheit von Alkaliionen entstehen kolloidale Dispersionen.

Des Weiteren ist bei einer ansteigenden Konzentration der Salze ein Übergang von den vorwiegend vorliegenden Kanten/Flächen- zu den Flächen/Flächenwechselwirkungen zu beobachten [39].

3.1.2.3 Kartenhausstrukturen

Diese Art der Struktur ist nur bei einer Ausrichtung der Kanten/Flächenwechselwirkung zu beobachten und wurde erstmalig 1962 von WEISS [42] mittels Gefriertrocknung nachgewiesen. Die Plättchen streben aufgrund der Kanten/Flächen-Anordnung eine Gerüststruktur an, welche in ihren Hohlräumen die Flüssigkeit einschließt. Zudem ist die Stabilität dieses Gerüsts abhängig von der Geometrie der Plättchen, der Wertigkeit der austauschfähigen Ionen und dem Lösungsmittel. Hierbei bilden beispielsweise zweiwertige Ionen festere Kontakte aus, als einwertige Ionen, da sie keine diffusen Ionenschichten entwickeln. Die Kanten und die Flächen in diesen Struktureinheiten werden von mindestens vier Wasserschichten getrennt, so dass die Teilchen gegeneinander verschiebbar bleiben. Der Aufbau der Kartenhausstruktur wird in Abbildung 3-3 dargestellt. Da diese Art der Strukturausbildung nur im saueren Milieu auftritt, spielt sie aber für die meisten technischen Anwendungen keine Rolle [38].

3.1.2.4 Bänderstrukturen

Bänderstrukturen (Abbildung 3-3) bilden sich vor allem bei Vorliegen von Flächen/Flächen- Wechselwirkungen, welche durch eine hohe Ionenkonzentration und anschließender Verschiebung der Plättchen gegeneinander entstehen. Ein häufiges Auftreten dieser Struktur ist bei Ca^{2+} -Kaoliniten vorzufinden.

Allgemein fördern Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Plättchen die Ausbildung von Bändern [38].

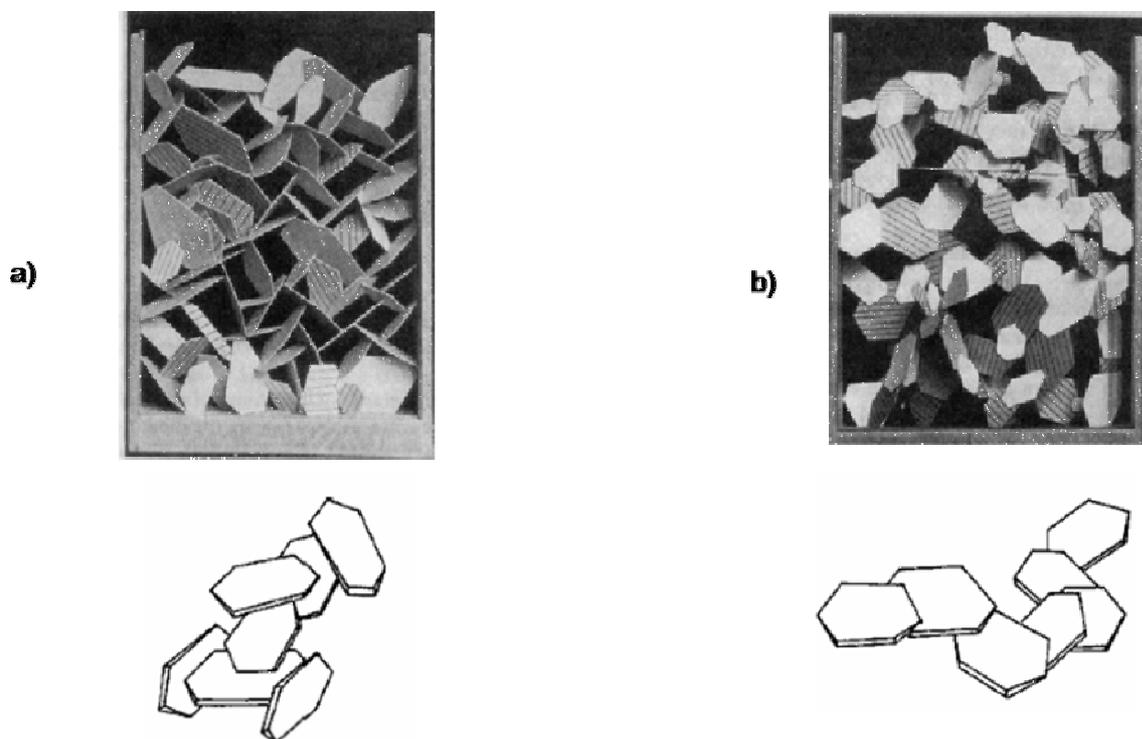


Abbildung 3-3: Darstellung eines plastischen Modells einer a) Kartenhausstruktur
b) Bänderstruktur nach HOFMANN [42] und WEISS [41]

3.1.2.5 Thixotropie

Tonminerale können bei einer Überschreitung einer kritischen Konzentration Gele ausbilden. Diese Netzwerkstrukturen (Kartenhaus- und Bänderstrukturen) können mittels mechanischer Kräfte, wie Rühren, Schütteln oder Scheren auseinander gerissen und zerstört werden. Es resultiert ein flüssiges System. Nach Beendigung der mechanischen Einwirkung kann sich das dreidimensionale Netzwerk regenerieren und sich erneut ausbilden. Dieser thixotrope Prozess ist reversibel [38].

3.1.3 Verwendete Schichtsilikate

In einer Vielzahl der Einsätze von Schichtsilikaten als Additiv wird das Bentonit verwendet, welches seinen Namen von dessen Fundstelle trägt; Fort Benton (Wyoming, USA). Die Haupteigenschaften dieses tonhaltigen Gesteins werden durch Montmorillonit (Hauptbestandteil des Bentonits) bestimmt. Dieses Tonmineral gehört als Aluminiumhydroxysilikat zur Gruppe der Phyllosilikate und ist der Hauptvertreter der Gruppe der Dreischichtsilikate (Smekтите).

Auf dem Markt gibt es verschiedene Unternehmen, die derartige Schichtsilikate anbieten: z.B. *Süd-Chemie AG* (Deutschland), *Southern Clay Products* (USA), *Nanocore* (USA), *CO-OP Chemical Co. Ltd.* (Japan) und *Laviosa* (Italien).

Die in dieser Arbeit eingesetzten Schichtsilikate wurden von der Firma *Süd-Chemie AG* bezogen. Hierbei wurden neben Na-Bentonit EXM 757 auch organophil eingestellte Schichtsilikate (Nanofil®) verwendet (Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2: Verwendete Nanofile der Firma Süd-Chemie AG [28]

Produkt	Mittlere Partikelgröße D50 [μm]	Interkalation	Glühverlust	Schichtabstand [nm]
Nanofil 5	8	Distearyldimethylammoniumchlorid	35 %	2,8
Nanofil 948	35		45 %	3,5
Nanofil 2	8	Stearylbenzoldimethylammoniumchlorid	30 %	1,8
Nanofil 32	30			

3.1.4 Modifikation von Schichtsilikaten

Die aus dem Tagebau gewonnenen Bentonite müssen für einen Einsatz als Nanokomposit-Füllstoff in der technischen Anwendung aufbereitet werden. Dies geschieht durch Abtrennung von Silikatverunreinigungen und durch den Austausch von Ca^{2+} gegen Na^{+} -Ionen, um die Quellfähigkeit zu erhöhen und den Abrieb an den Verarbeitungsmaschinen zu mindern.

Montmorillonit bzw. Bentonit sind in Wasser sehr gut quellbar, was aus der Hydrophilie der Tonminerale resultiert. Da für einen Einsatz als Nanofüllstoff im Polymer aber eine organophile Eigenschaft nötig ist, muss das Bentonit organophil eingestellt werden. Dies geschieht durch den Kationenaustausch von Natriumkationen, welche aufgrund der starken Hydratisierung bei der Quellung in

Wasser leicht austauschbar sind. Hierbei werden die Natriumionen mittels Alkylammoniumionen ausgetauscht (Abbildung 3-4), welche besonders fest gebunden werden und anschließend kaum noch durch anorganische Ionen verdrängt werden können. Bei Bentonit liegt die typische Kationenaustauschkapazität (CEC) bei 0,7-0,8 mÄq/g.

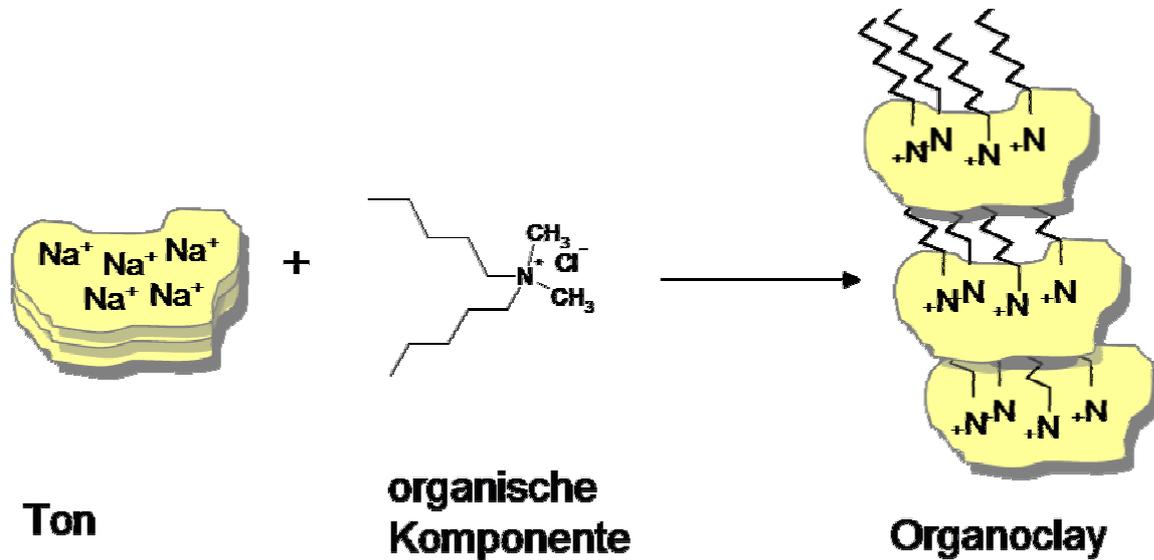


Abbildung 3-4: Funktionalisierung von Schichtsilikaten mit organischen Kationen

Durch den Kationenaustausch, wobei großvolumige Ionen in das Schichtsilikat eingebracht werden, vergrößert sich auch der Schichtabstand zwischen den Silikatplättchen. Je nach Alkylkettenlänge kann eine Abstandsvergrößerung von anfänglichen 1 nm (ungequollenes Silikat) auf bis zu 2,5 nm erfolgen.

Die Wahl des alkylierten Ammoniumions bezieht sich immer auf den späteren Einsatz als Nanofüllstoff und ist abhängig von dem zu modifizierenden Kunststoff.

3.2 Eigenschaften von Polyamid (PA 6)

Polyamid ist in der kunststoffverarbeitenden Industrie einer der facettenreichsten thermoplastischen Kunststoffe. Mitte der 30iger Jahre entwickelte W.H. Carothers bei *DuPont* (USA) die erste synthetische Faser durch Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diaminen [43]. 1937 wurde das Patent für die Herstellung von Polyamid 66 (Nylon®) erteilt.

Im gleichen Zeitraum (1938) gelang P. Schlack bei der *I.G. Farben AG* (Deutschland) die hydrolytische Polymerisation von ϵ -Caprolactam zu Polyamid 6 [44].

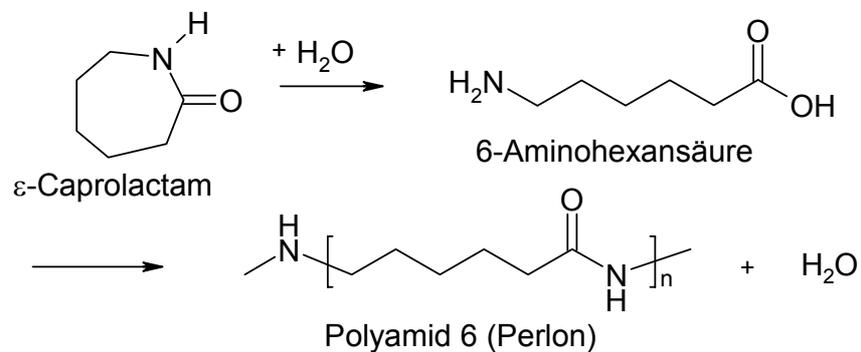


Abbildung 3-5: Herstellung von Polyamid 6 (Perlon) aus ϵ -Caprolactam

Polyamide werden daher, je nach Ausgangsmaterial, in zwei verschiedene Typen gegliedert. Der so genannte "Perlontyp" entsteht aus Aminocarbonsäuren, der "Nylontyp" aus Dicarbonsäuren und Diaminen. Die Säureamidbindungen bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen aus und verknüpfen so die Molekülketten miteinander. Die Kohlenwasserstoffketten zwischen der Säureamidbindung können sowohl aliphatischer als auch aromatischer Natur sein [45].

Von großer Bedeutung für die Eigenschaften des Polyamids ist dessen Morphologie bzw. die Bildung von kristallinen Bereichen bei der Abkühlung aus der Schmelze. Diese kristallinen Bereiche können in Polyamid anteilig max. 60 %, in der Regel aber meist unter 50 % betragen [46]. Durch rasches Abkühlen der Schmelze lassen sich die kristallinen Anteile bis auf ein Minimum reduzieren [46]. Der Schmelzzustand wird sozusagen "eingefroren".

Aliphatische Polyamide sind meist milchig weiß, aromatische wasserklar und können mit anorganischen Pigmenten beliebig eingefärbt werden. Die Glasübergangstemperatur der Aliphaten-PA liegt zwischen 49 °C (PA 11, 12) und 70 °C (PA 66), ihre Erweichungstemperatur meist zwischen 200 °C und 260 °C. Aromaten-PA haben höhere Glasübergangs- und Schmelztemperaturen. Polyamide

besitzen eine gute Beständigkeit gegen Witterungseinflüsse sowie gegen Schmierstoffe, Öle, Treibstoffe, schwache Laugen und andere Chemikalien. Jedoch werden sie von konzentrierten Säuren, Oxidationsmitteln, Lichtstrahlung und Phenolen stark angegriffen. Der temperaturabhängige Anwendungsbereich liegt von 0 °C bis 100 °C. Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C (Temperatur zwischen Glastemperatur (T_g) und Schmelztemperatur (T_m)) verlieren die Polyamide ihre Formbeständigkeit und oberhalb von 150 °C zusätzlich ihre thermooxidative Stabilität. Diese Eigenschaften können mittels Stabilisatoren und Weichmachern positiv beeinflusst und die Verarbeitungsgrenzwerte nach oben angehoben werden.

Polyamide verfügen über Verschleißfestigkeit, Zähigkeit und Festigkeit bei gleichzeitig gutem Gleitverhalten [35]. Diese mechanischen Eigenschaften hängen vom jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt des Materials ab. Ihre oft relativ hohe Wasseraufnahme wirkt sich negativ auf die oben genannten Eigenschaften aus und bewirkt zusätzlich eine Volumenänderung und daraus resultierend eine Dichteänderung. Bei Polyamid 6 und Polyamid 6.6 kann die aufgenommene Wassermenge bis zu 10 % betragen. Da die Wasseraufnahme von der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen abhängt, ist beispielsweise bei Polyamid 12 nur eine maximale Wasseraufnahme von 1,5 % möglich. Im trockenen Zustand sind alle Polyamide hart und spröde. Erst nach einer Konditionierung (normale Luftfeuchte) stellt sich der Wassergehalt bei 2-3 % ein, wodurch das Polyamid zäh und verschleißfest wird. Da das Wasser nur in den amorphen Bereichen aufgenommen wird, hängt die Wasseraufnahme auch vom Kristallisationsgrad des Polyamids ab.

Weiterhin begründet die Kristallinität die Neigung der Polyamide zur Faserbildung, wodurch der Hauptanwendungsbereich im Textilsektor liegt. Eine geringere Rolle spielt die Verarbeitung zu Spritzgussteilen, Rohren oder Profilen.

Trotz einer höheren Festigkeit des Polyamid 6.6 bei der Faserherstellung wurde in dieser Arbeit Polyamid 6 verwendet, da dieses über einen deutlich geringeren Schmelzpunkt verfügt und somit die Nanokomposite bei deren Herstellung einem wesentlich milderen Temperaturgefüge ausgesetzt waren.

Das Polyamid 6 kann durch hydrolytische, anionische und kationische Polymerisation dargestellt werden, wobei aber die kationische Polymerisation keine praktische Bedeutung erlangen konnte. Die gängigste Methode zur Darstellung von Polyamid 6 ist die hydrolytische Polymerisation des ϵ -Caprolactams. Technisch erfolgt diese kontinuierliche, hydrolytische Polymerisation mit aufgeschmolzenem ϵ -Caprolactam

und einer geringen Menge an Wasser oder einer Aminosäure sowie unter Ausschluss von Sauerstoff drucklos in einem vier bis sechs Meter hohen beheizbaren Stahlrohr (VK-Rohr: vereinfacht, kontinuierlich) bei 265 °C. Die Polymerisationszeit beträgt mehrere Stunden. Das am Boden des Rohres zähflüssige Polyamid wird ausgetragen, zu Strängen extrudiert, gekühlt und granuliert. Zur Entfernung der noch im Polymer verbleibenden monomeren Caprolactam-Anteile wird das Granulat mehrmals mit Wasser extrahiert.

Die anionische Polymerisation von Lactamen wird mit starken Basen wie Natriumhydroxid katalytisch und unter Stickstoffatmosphäre sowie unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Bei 150 °C bis 270 °C entsteht dabei in wenigen Minuten das bei diesen Temperaturen schmelzflüssige Polyamid (alkalische Schnellpolymerisation).

Für diese Arbeit wurde kommerziell verfügbares Polyamidgranulat der Firma *Borealis* verwendet. Auf die Durchführung eigener Polymerisationsversuche wurde verzichtet.

3.3 Schichtsilikat-Nanokomposite

3.3.1 Kompatibilisierung und Haftvermittlung

Damit die Herstellung eines homogenen Nanokomposites gesichert werden kann, muss eine Interkalation der Schichtsilikate in dem Polymer stattfinden. Dies kann jedoch nur geschehen, wenn die Komponenten Schichtsilikat und Polymer miteinander kompatibel sind bzw. die Polarität der Schichtsilikatoberfläche an die der Polymermatrix angeglichen wird [47]. Dabei muss die Oberflächenspannung der Schichtsilikate herabgesetzt und ein Polaritätsausgleich vorgenommen werden, damit die Schichtsilikatplättchen eine gute Benetzbarkeit erlangen. Ein weiteres Kriterium ist der Schichtabstand der Silikate, welcher vor einer Compoundierung aufgeweitet werden muss, da generell gilt, dass nur dann Polymerketten in die Schichtzwischenräume dringen können, wenn der Schichtabstand größer als der Gyrationradius (Maß für die Ausdehnung des Moleküles im Raum) des Polymers ist [48]. Damit die Schichtsilikate diesen Anforderungen gerecht werden können, müssen sie chemisch modifiziert werden, was im Detail bedeutet, dass die austauschfähigen Alkalimetallionen durch Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumionen mit langen aliphatischen Gruppen ausgetauscht werden (siehe

Kapitel 3.1.4). Diese Modifizierung soll bewirken, dass während des Compoundierprozesses in-situ Nanopartikel (exfolierte Schichtsilikate) entstehen.

Da es nicht bei allen Polymermatrizes möglich ist, eine geeignete Kompatibilisierung mittels Modifikation der einzusetzenden Schichtsilikate zu erreichen, ist es notwendig, auf Phasenvermittler zurückzugreifen. Vor allem bei unpolaren Polymeren (Polypropylen) treten diese Schwierigkeiten auf. Bei der Herstellung von Polypropylen-Nanokompositen ist teilweise ein Einsatz von Haftvermittlern für eine Steigerung der mechanischen Eigenschaften unumgänglich [49]. Hierbei finden häufig Polymere mit funktionalisierten Gruppen, beispielsweise Anhydridgruppen, ihre Anwendung. Im Fall des Maleinsäureanhydrids können diese polaren Moleküle durch Reaktiv-Extrusion auf das Matrixpolymer aufgepfropft werden. Für die Herstellung solcher Zweiphasensysteme (polar-unpolar-Polymermatrix) gibt es zwei verschiedene Lösungswege.

Zum einen kann ein Masterbatch aus dem polaren Polymer und einer hohen Konzentration an Schichtsilikat vordispersiert werden und anschließend mit dem unpolaren Matrixpolymer zum Compound extrudiert werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das Compound aus Polymer, Haftvermittlerpolymer und Schichtsilikat in einem Schritt hergestellt wird, was durch die Einsparung eines Verarbeitungsschrittes zeit- und kostengünstiger und damit für die Industrie lukrativer ist.

In letzter Zeit wird auch der Einsatz von Blockcopolymeren als Phasenvermittler in der Literatur diskutiert [50]. Diese Kompatibilisierung ist aber derzeit aus Kostengründen noch nicht auf industrielle Maßstäbe übertragbar.

3.3.2 Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen

Zur Darstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

Eine Möglichkeit zur Herstellung eines Nanokomposites ist die Lösungsinterkalation, welche von einer Polymer/Schichtsilikat/Lösungsmittel-Suspension ausgeht. Dieses Herstellungsverfahren ist gut für wasserlösliche Polymere wie z.B. Polyvinylalkohol [51, 52] geeignet. Polymersysteme, die nur in organischen Lösungsmitteln löslich sind, bedingen den Einsatz von organophilen Schichtsilikaten [53-56].

Der Nachteil an diesem Verfahren besteht in den hohen Kosten und in dem Vorkommen von Reagglomerationen innerhalb der Nanopartikel [57].

Ein weiterer Weg zur Erlangung von Nanokompositen besteht in der *In-situ*-Polymerisation, welche eine schonende Methode darstellt, da die Temperatureinflüsse während des Herstellungsprozesses auf die Schichtsilikate im Bereich der Temperaturstabilität liegen. Hierbei sollen sich die Monomere und Comonomere zwischen die Schichten schieben und diese anschließend durch die Polymerisation auseinander reißen. Anwendung findet dieses Verfahren bei einer Vielzahl von Polymersystemen wie Polymethylmethacrylat-, Polystyrol-, Polypyrrol und Polyamid-Nanokompositen, um hier die bekanntesten zu nennen [58, 34].

Die wohl gebräuchlichste und auch einfachste Methode zur Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen stellt die Schmelzinterkalation dar, da hierbei in einem kontinuierlichen Prozess große Mengen im Industriemaßstab herstellbar sind. Das Polymer wird in Anwesenheit von dem organophil ausgerichteten Schichtsilikat im Extrusionsprozess aufgeschmolzen. Diese Homogenisierung wird bei einem kontinuierlichen Verlauf im Extruder durchgeführt, wobei zwischen Einschneckenextruder und Zweisechneckenextruder unterschieden wird. Da mit dem Einschneckenextruder durch nicht ausreichende Scherwirkung die Schichtsilikate nicht vollständig dispergiert werden können, spielt dieser bei der Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen eine untergeordnete Rolle [59, 60]. In Kapitel 4.2.2.3 können die Resultate einer Komposit-Bearbeitung mit einem Einschneckenextruder nachvollzogen werden.

Aus diesem Grund kam bei den innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Versuchen hauptsächlich der Zweisechneckenextruder für die Herstellung von Nanokompositen zum Einsatz.

Neben der richtigen Wahl des Extruders müssen die Einsätze von speziellen Knet-, Dispergier-, Förder- und Rückförderelementen auf die zu exfolierenden Schichtsilikatagglomerate abgestimmt werden [61]. Bei der richtigen Einstellung der Extruderparameter muss jedoch auch darauf geachtet werden, dass die Scherkräfte einen kritischen Wert nicht überschreiten dürfen, da es sonst zu Schädigungen an den Schichtsilikaten sowie an den Polymerstrukturen kommen kann.

In dieser Arbeit sind folgende Extruder zum Einsatz gekommen, welche im Kapitel 4.2 näher beschrieben werden:

- HAAKE Rheomex PTW 16/25 p (Fa. *Thermo Scientific*)
- Doppelschneckenextruder ZSK 25 (Fa. *Werner&Pfleiderer*)
- Randcastle Miniextruder 1/2" (Fa. *Randcastle Extrusion Systems*).

3.3.3 Thermodynamik der Nanokomposit-Bildung

Da thermodynamische Aspekte sehr wichtig für den Ablauf einer Reaktion sind, ist es auch bei der Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen notwendig, Kenntnisse über die entropischen und enthalpischen Wechselwirkungen zu besitzen.

Vaia et al. bestätigten mittels thermodynamischer Untersuchungen die Auswirkungen verschiedener Parameter (Polarität des Polymers, Ionenaustauschkapazität des Schichtsilikates, Länge des Alkylrestes des organischen Ions (Tenside) etc.) auf die Bildung exfolierter Strukturen.

Durch Orientierung der Polymerketten bei dem Eindringen in die Silikatschichten nimmt die Entropie der Polymerketten ab. Dieser Entropieverlust kann teilweise durch die gleichzeitige Schichtaufweitung und die damit verbundene größere Beweglichkeit der Tenside kompensiert werden. *Vaia* et al. berechneten die Entropieveränderung beziehungsweise auf die Schichtabstände für die Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen (Abbildung 3-6) [62].

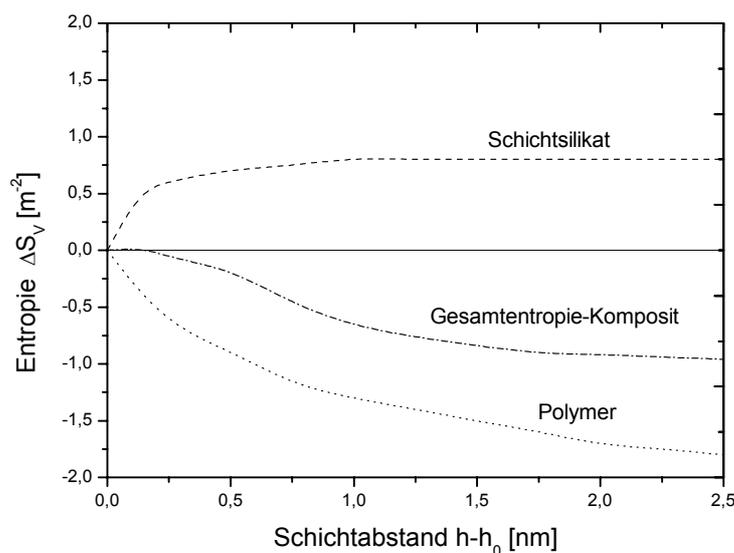


Abbildung 3-6: Schematischer Vergleich der Entropieänderung in Abhängigkeit vom Schichtabstand - thermodynamisches Modell nach *Vaia* et al. [62]

Wie aus der Abbildung 3-6 ersichtlich wird, ist die Gesamtentropie leicht negativ, was ein Eindringen der Polymerkette zwischen die Silikatschicht nicht begünstigt.

Um trotzdem eine Interkalation stattfinden zu lassen, muss die negative Entropie mit der thermodynamischen Größe der Enthalpie ausgeglichen werden. Folglich wird die freie Enthalpie (siehe Gleichung 3-1 nach *Gibbs*) negativ und der Prozess exergonisch.

Gleichung 3-1:
$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$$

Der Beitrag der Enthalpie wird von diversen Wechselwirkungen bestimmt [62]:

- Polymer \leftrightarrow Schichtsilikat
- Polymer \leftrightarrow an das Schichtsilikat gebundenes Tensid
- Tensidmolekül \leftrightarrow Silikatoberfläche.

Hinzu kommt der Einfluss der Mischungsenthalpie, die zusätzlich eine wichtige Rolle in der Herstellung der Nanokomposite spielt.

Die treibende Kraft für den Prozess der Exfolierung stellt die gute Verträglichkeit bzw. die vergleichbaren Polaritäten von Polymer und Schichtsilikat dar. Je größer die Affinität von Polymer-Silikatoberfläche ist, desto negativer ist die freie Enthalpie und umso besser erfolgt eine Exfolierung und Interkalation der Schichtsilikatteilchen [58]. Mit diesem Modell können viele Aspekte der Nanokompositherstellung besser verstanden werden. Dabei gilt aber zu beachten, dass es sich hierbei nur um ein idealisiertes Modell handelt. Bei einer zu geringen Organophilierung der Schichtsilikate bzw. zu kurzen Tensidmolekülen kann eine Abschätzung der Entropie nach *Vaia* zu falschen Ergebnissen führen.

3.3.4 Methoden zur Morphologieaufklärung von Nanokompositen

Für die Untersuchungen der Struktur von Polymer/Silikat-Nanokompositen werden zumeist folgende Methoden eingesetzt [63, 64]: XRD (X-Ray Defraction)- Messungen, speziell WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) und die Transmission Elektronen Mikroskopie (TEM). Da aufgrund der Periodizität der Schichtplättchen im Schichtsilikat (1-4 nm) die Röntgenbeugung als geeignet erscheint, erhielt diese Messmethode lange Zeit den Vorzug zur Strukturaufklärung. Es zeigte sich aber,

dass die Röntgenbeugung bei der Strukturaufklärung an ihre Grenzen stößt. So kann es zum Beispiel bei Spritzguss-gefertigten Proben mit hoher induzierter Ordnung vorkommen, dass durch Verstärkung des Signals von vereinzelt Taktoiden (Mehrschichtverbände von delaminierten Schichten) ein generelles Ausbleiben von Exfolierungen vorgetäuscht wird. Um eine gesicherte Information über die Struktur der Nanokomposite zu erhalten, ist es notwendig, zusätzliche TEM-Aufnahmen der zu untersuchenden Proben anzufertigen.

Während der Schmelzinterkalation können sich verschiedene Morphologien der Schichtsilikate ausbilden. Unterschieden wird hierbei zwischen nicht interkalierten Kompositen, inhomogen interkalierten Kompositen und homogen exfolierten Nanokompositen.

In den Abbildungen 3-7 bis 3-10 sind beispielhaft TEM-Bilder unterschiedlicher Strukturtypen zur Veranschaulichung dargestellt. Die Untersuchungen der Morphologie aller Strukturtypen standen nicht im Vordergrund dieser Arbeit, da diese bereits Stand der Technik sind. Alle Aufnahmen im Kapitel 2 stammen diesbezüglich aus der Literatur [34].

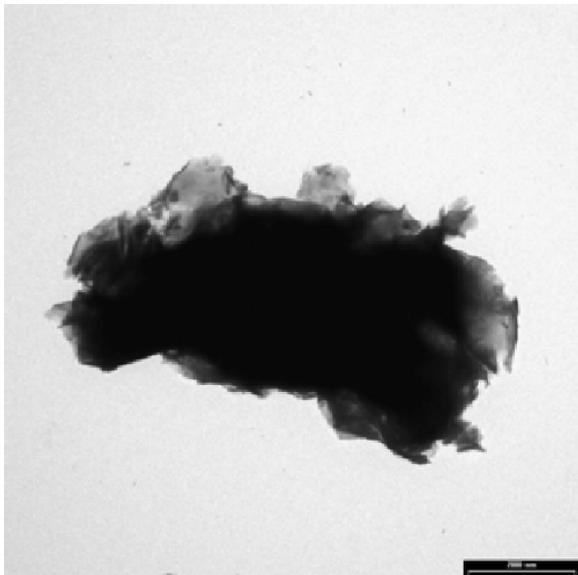


Abbildung 3-7: TEM-Aufnahme eines isolierten, nicht-interkalierten Schichtsilikatagglomerates (Maßstabsbalken: 2000 nm) [34]

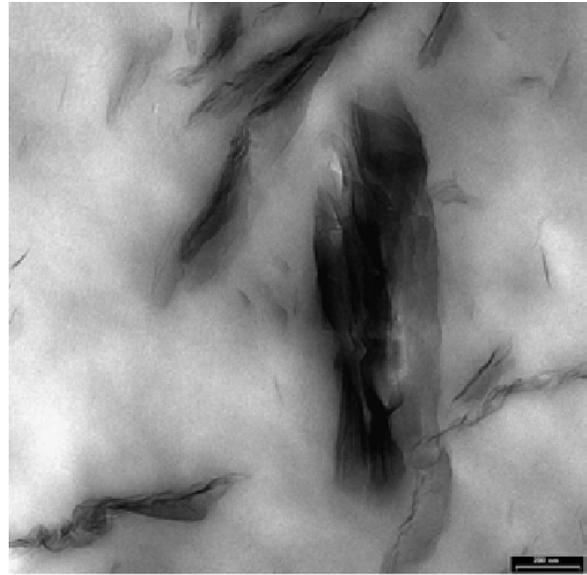


Abbildung 3-8: TEM-Aufnahme von Primärpartikeln – Probe PA 6.6 + 6 % EXM 757/ Fluowet (Maßstabsbalken: 200 nm) [34]

Bei der TEM-Aufnahme in Abbildung 3-7 handelt es sich um ein Natrium-Bentonit-Partikel, welches nicht organisch modifiziert wurde. Die Partikelgröße beträgt ca. 6 μm .

Schichtsilikatagglomerate (Größe ca. 0,1-1 mm), welche auch in der Polymermatrix vorkommen können, setzen sich aus organisch interkalierten Silikat-Primärpartikeln (Abbildung 3-8) zusammen. Diese können eine Größe von ca. 1-12 μm annehmen.

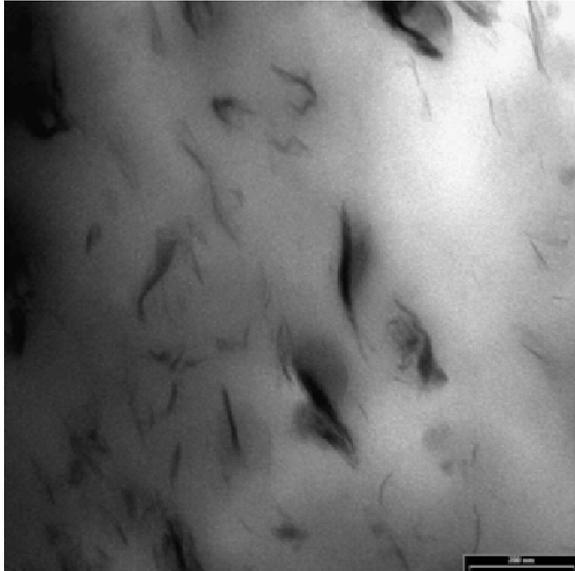


Abbildung 3-9: TEM-Aufnahme von Taktoiden - Probe: PA 6.6 + 6 % EXM 757/40 % Lucowax AR 504; (Maßstabsbalken: 200 nm) [34]

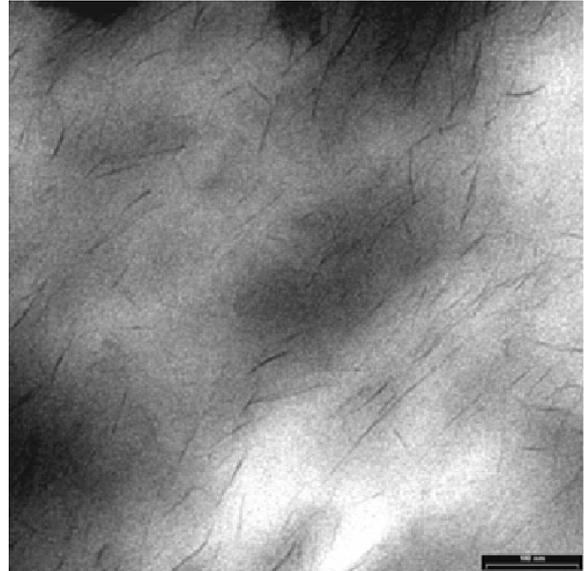


Abbildung 3-10: TEM-Aufnahme von exfoliierten Silikatschichten - Probe: PA 6.6 + 6 % EXM 757/ Genamin T020; (Maßstabsbalken: 100 nm) [34]

Nachdem Primärpartikel zu Kristalliten (0,01-0,001 μm) aufbrechen, existieren vor der kompletten Exfolierung und Homogenisierung so genannte Taktoiden (Abbildung 3-9). Diese sind mit ihrem Ausmaß von 30-200 nm genauso groß, wie die delaminierten Schichten (Abbildung 3-10), wobei bei den Taktoiden nur Mehrschichtverbände vorliegen.

Unterschiedliche Helligkeiten in den jeweiligen Proben sind auf die unterschiedlichen Probendicken in diesem Bereich zurückzuführen.

3.4 Antibakterielle Ausrüstung von Kunststoffen und Fasern

Kunststoffbauteile sowie synthetische Textilfasern sind aus dem heutigen Leben nicht mehr weg zu denken. Hierbei ist zu bedenken, dass viele Polymere durch ihre Oberflächenbeschaffenheiten Bakterien und Viren anziehen, die sich pathogen auf den Menschen auswirken können. Pathogene Bakterien konnten durch verschiedenste Untersuchungen an Gegenständen des täglichen Lebens (Telefonen, Stiften, etc.) nachgewiesen werden [65, 66]. Im Institut für Krankenhaushygiene in Erfurt wurde festgestellt, dass durch die Weitergabe von Krankenversicherten- oder Telefonkarten im Vergleich zu Geldscheinen doppelt so viele Keime in Umlauf kommen [67]. Diese Tatsache stellt ein erhöhtes Risiko zur Verbreitung von Krankheiten und Ansteckung anderer Personen dar. Nicht nur für medizinische, sondern auch für öffentliche Einrichtungen (z.B. Kindergärten, Schwimmbäder, etc.) sind bakterizide Werkstoffe von Bedeutung und stoßen auf großes Interesse.

Für die bakterizide Ausrüstung von Kunststoffen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die einfachste Bekämpfung der Bakterien ist die **Desinfektion der Oberfläche** mit Desinfektionsmittel vor dem Gebrauch. Diese Variante wird in vielen Einrichtungen (z.B. Krankenhäuser) angewendet, ist aber für den täglichen Gebrauch sehr kostspielig und zeitaufwendig.

Eine weitere, ebenfalls sehr häufig angewandte Variante, ist die **bakterizide Oberflächenbeschichtung** des jeweiligen Bauteiles bzw. des Textils. Hierbei kann es zu Verfärbungen auf der Oberfläche und teilweise auch zu einer erhöhten Biozidabgabe an die Umwelt durch unkontrollierte Abgabedosierung kommen. Dies kann bei einigen Menschen beispielsweise zu Hautirritationen führen [68]. Die Variante der Oberflächenbeschichtung ist durch hohe Herstellungskosten und aufwendige Prozessabläufe bestimmt.

Der Hauptanteil der antibakteriellen Ausrüstung von Kunststoffen stellt die Herstellung von **Compounds mit antibakteriellen Additiven** dar. Hierbei finden verschiedene Additive ihren Einsatz (siehe Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3: Auflistung von einigen antibakteriell wirkenden Substanzen [69]

Typ	Chemische Verbindung
Anorganische Chemikalien und Metallverbindungen	Silberzeolith (Kanedo), Silbersilikat, Silbersulfonat und Silbermetall, Titanoxid, lösliches Glaspulver mit Metallionen, Eisen-Phthalocyanat, Kupfersulfonat, Zink-Pyrrhion
Organosilikone	Organisches Silikon mit Ammoniumsalz: Octadecyldimethyl-(3-(trimethoxysilyl)-propyl)-ammoniumchlorid
Quarternisierte Ammoniumsalze	Didecyldimethylammoniumchlorid, Hexadecylpyridiniumchlorid, Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid, Polyoxyalkyltrialkylammoniumchlorid
Tensid	Amphoterer Tensid: Alkyldi(aminoethyl)glycin, nichtionogenes Tensid: Glycerinstearat
Guanidin	1,1-Hexamethylen-bis-5-(4-chlorphenyl)-biguanid-digluconat, Polyhexamethylenbiguanidhydrochlorid
Phenol	Biozol, Thymol, Alkylenbisphenol-Natriumsalz, p-Chlor-m-xylenol (PCMX), 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol (Triclosan)
Anilin	3,4,4-Trichlorcarbanilin
Imidazol	2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol, 2-(Thiocyanomethylthio)-benzothiazol (TCMTB)
Naturprodukte	Chitosan, Propolis, Hinokitol
Kohlenhydrat	Neomycinsulfat
Ester	Diethylphthalat, Parabene

Die Möglichkeit Bakterizide direkt in Kunststoff einzuarbeiten führt allerdings bei relativ hohen Konzentrationen nicht zum erwünschten Erfolg. Hinzu kommen schnelle Migrationsvorgänge der aktiven Substanzen, das so genannte "Ausbluten". Weiterhin führt eine hohe Additivkonzentration zu negativen Veränderungen bzw. zu schlechteren mechanischen Eigenschaften des Polymers.

In den letzten Jahren erlebte der Einsatz von Silber bzw. Nanosilber als antibakterielles Additiv einen sehr großen Aufschwung. Bei Verwendung von reinem Silber kommt es in den meisten Fällen zu einer unerwünschten Verfärbung des Polymers. Dieses Problem konnte bereits mittels Kopplung silberhaltiger Substanzen auf mineralischen Trägern, welche meistens aufhellende Effekte bewirken, behoben werden. Erfahrungsgemäß sind aber derartige mineralische Teilchen in der Polymermatrix zu träge, um die Oberfläche ständig mit antibakteriell wirkendem Material versorgen zu können.

Das Ziel eine antibakteriell wirkende Oberfläche auf einem Bauteil oder einer Faser darzustellen, welche permanent wirkt und für den Konsument bei dessen Kontakt ohne die Gefahr einer Hautirritationen verträglich ist, steht weiter im Fokus der anwendungsorientierten Forschungseinrichtungen, in Kooperation mit der Kunststoff- sowie Textilindustrie. Die hier aufgezeigten Möglichkeiten zur antibakteriellen Ausrüstung von Kunststoffbauteilen gelten gleichermaßen für die Darstellung von Ausgangsmaterialien für die Faserherstellung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Organophile Schichtsilikate

Bereits seit den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts ist die Verwendung von kationaktiven Ammoniumverbindungen (tensidartige Substanzen) als Desinfektionsmittel bekannt [70]. Eines der ersten erfolgreichen Produkte, welches auch heute noch eine Rolle spielt, ist ein Gemisch von Alkyl-dimethylbenzylammoniumchloriden, wobei die C-Zahl des geradkettigen Alkylrestes 8, 10, 12, 14, 16 und 18 beträgt [71].

Spätere eingehendere Untersuchungen haben ergeben, dass die Alkyl-dimethylbenzylammoniumchloride mit Alkylresten von C₁₂ und C₁₄ besonders antimikrobiell wirksam sind [72].

Aufbauend auf diese Vorkenntnisse bestand das Bestreben, neben den bekannten und kommerziell verfügbaren Ammoniumionen auch andere stickstoffhaltige Substanzen mit antibakteriellem Charakter in die Untersuchungen einzubeziehen.

4.1.1 Herstellung organophiler Schichtsilikate (OSS)

Wie bereits in Kapitel 3.1.4 beschrieben wurde, sind die Alkalimetallionen in den Schichtsilikaten sehr leicht durch organische, kationische Substanzen auszutauschen. Dadurch kann mit der Wahl eines geeigneten alkylierten Ammoniumions die Kompatibilität von organophilem Schichtsilikat und Polymermatrix aufeinander abgestimmt werden [73].

Die organophile Ausrüstung der unterschiedlichen Bentonite fand im Rahmen eines standardisierten Verfahrens statt, das eine homogene Modifizierung der Schichtsilikate gewährleistete. Dazu wurde der Bentonit in einem vorgelagerten Schritt in destilliertem Wasser gequollen, so dass eine feinverteilte Dispersion vorlag und keine Agglomerate mehr erkennbar waren. Die zu interkalierende antibakteriell wirksame Substanz (Tensid) wurde anschließend als wässrige Salz-Lösung zu der Dispersion hinzugetropft. Nach dem Hinzugeben des Tensides koagulierte das organophilierte Schichtsilikat. Der Niederschlag konnte im Anschluss über einen Filter abgesaugt und der Filterkuchen ausgiebig mit destilliertem Wasser bis zur

Chloridfreiheit gewaschen werden. Die Umsetzungsprodukte wurden im Umluft-Trockenschrank bei 80 °C vor- und im Vakuumtrockenschrank bei ebenfalls 80 °C bis auf einen Restwassergehalt von ca. 0,8 % getrocknet. Die trockenen Produkte sind anschließend in einer Zentrifugalmühle ZM 100 der Fa. *Retsch* gemahlen und das Mahlgut über einen Siebsatz (40µm) klassiert worden.

Dieser Herstellungsprozess erfolgt auch bei dem Einsatz von Tensidgemischen mit der Besonderheit der zeitlich unterschiedlichen Zugabe der einzelnen Tenside.

Ein ausführlicher Überblick über die in diesem Projekt eingesetzten antibakteriell wirkenden Substanzen wird im **Anhang 1** gegeben.

Die detaillierte Darstellung der Herstellung der einzelnen organophilen Schichtsilikate wird in Kapitel 6.1.4 beschrieben sowie in **Anhang 2** in einer Auflistung aufgezeigt.

Als bevorzugte Interkalationssubstanzen standen die antimikrobiell wirkenden Alkyldimethylbenzylammoniumchloride im Fokus. Des Weiteren wurden weitere quartäre Ammoniumverbindungen, die bisher lediglich als Desinfektions- oder Reinigungsmittel Anwendung fanden, zum Aufbau organophiler Schichtsilikate genutzt.

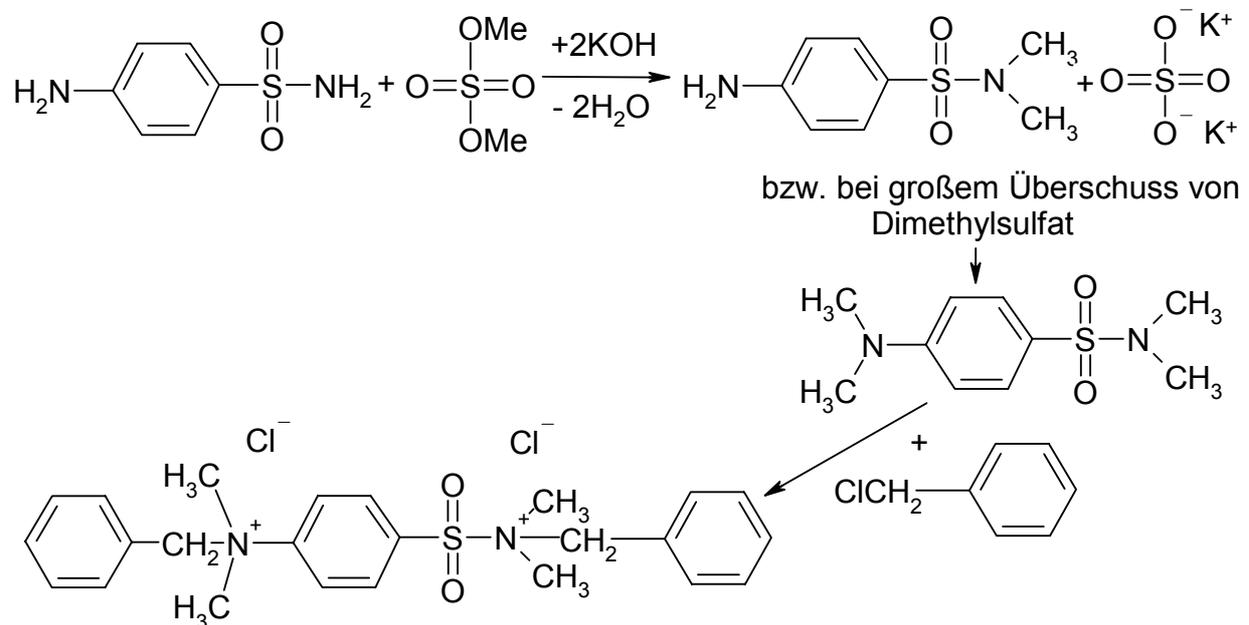


Abbildung 4-1: Schema zur Quarternierung von Sulfanilamid

Über die Quarternierung von stickstoffhaltigen, antibakteriell wirkenden Substanzen, wie verschiedenen Sulfonamidderivaten, bestand eine weitere Möglichkeit, funktionelle Substanzgruppen mittels Kationenaustausch in das Schichtsilikat zu

interkalieren. Eine Quarternierung mittels Dimethylsulfat (DMS) und Benzylchlorid konnte bei Sulfanilamid durchgeführt werden (Abbildung 4-1), jedoch war der anschließende Einsatz als Interkalationsmittel erfolglos.

Als Produkt entstand ein gelartiger Niederschlag, der aus der geringen Molekülgröße des modifizierten Sulfanilamids resultiert. Hierbei konnten die einzelnen Schichten des Silikates nicht weit genug aufgetrennt werden bzw. der Kationenaustausch fand nicht vollständig statt. Ähnliche Resultate sind bei dem Einsatz von quarternierten Thiabendazol (mit p-Toluolsulfonsäuremethylester quarterniert) sowie von Silber-Ionen erhalten worden. Bei den Versuchen mit Silber-Ionen war daher die Zugabe von einem langkettigen Alkylammoniumion unausweichlich (Mischinterkalation), da es durch seine chemischen Eigenschaften das Schichtsilikat nicht selber organophil ausrichten kann. Die starke Verfärbung der mit Silber-Ionen interkalierten Schichtsilikate war ein weiteres Problem, da eine spätere Anfärbung der Silber-Schichtsilikat-Compounds nicht mehr möglich war. Daher wurde im Weiteren von einer Lösungsvariante mit einer Silberkomponente abgesehen.

4.1.2 Synthese adsorptiv beladener, organophiler Schichtsilikate (A-OSS)

Wie aus den vorangegangenen Arbeitsschritten erkenntlich wurde, konnten keine antibakteriell wirkenden Substanzen, welche nicht quarterniert waren, in einer Weise modifiziert werden, damit sie für die Organophilierung der Schichtsilikate verwendbar gewesen wären. Aus diesem Grund kam es zur Nutzung einer, neben der Möglichkeit des Ionenaustausches, wichtigen Eigenschaft der Schichtsilikate: das Sorptionsverhalten [39].

Hierbei handelt es sich bei den Schichtsilikaten um Physisorption, welche maßgeblich durch Van-der-Waals-Kräfte gesteuert wird. Von den Schichtsilikaten ist bekannt, dass diese auch über ihre Ionenaustauschkapazität hinaus beladen werden können. Wenn die Ionenaustauschkapazität erreicht ist, werden die organischen Substanzen adsorptiv an das Schichtsilikat gebunden. Es resultiert eine zusätzliche Schichtaufweitung der OSS.

Als Ausgangsmaterialien für diese adsorptive Beladung wurden die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen organophil eingestellten Schichtsilikate der Firma *Süd-Chemie AG* verwendet. Für eine höhere Variationsvielfalt sind neben den kommerziell

erhältlichen Nanofilen spezielle OSS mittels Kationenaustausch, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, hergestellt worden.

Die zu adsorbierende Substanz wurde in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst (gesättigte Lösung). Hierbei wurde Wasser als bevorzugtes Lösungsmittel verwendet, da organische Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, etc.) durch Solvatationsvorgänge die adsorptive Beladung stören können. Dies begründet auch die Anwendung von gesättigten Lösungen.

Die hochkonzentrierte Lösung wurde mit dem entsprechenden OSS vereinigt und 24 Stunden konserviert. Die aufgeschlämmte Silikatverbindung ist durch zweimaliges Waschen und anschließendem Trocknen zur Weiterverarbeitung aufbereitet worden. Für die Verwendung als Additiv zur Kompositherstellung wurden in Analogie zu den OSS die A-OSS getrocknet, in einer Zentrifugalmühle ZM 100 gemahlen und anschließend über einem Siebsatz klassiert.

Zur Sicherstellung der adsorptiven Verankerung der antibakteriell wirkenden Substanz im und am OSS wurden Untersuchungen zur Bestimmung des Schwefelgehaltes bei den mit schwefelhaltigen Substanzen adsorptiv beladenen OSS durchgeführt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 4-1 dargestellt. Als organophiles Ausgangsschichtsilikat diente Nanofil 2 (Produkt der *Süd-Chemie AG*, siehe Tabelle 3-2).

Tabelle 4-1: Schwefelbestimmung nach adsorptiver Beladung mit schwefelhaltigen Substanzen

Adsorptive Beladung	Masse-% adsorptive Substanz im A-OSS	Schwefelgehalt	
		theor. [%]	gefunden [%]
Sulfanilamid	3,01	0,59	0,66
Thiabendazol	3,47	0,58	0,61
Sulfathiazol	4,40	1,16	1,08

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass unter Berücksichtigung der Messfehler, die wässrige Aufarbeitung nach der adsorptiven Beladung keine negativen Auswirkungen auf die adsorptive Aufnahme der funktionellen Substanzen hat.

Ausgelöst von den theoretischen und den bis dahin gewonnenen Erkenntnissen über die adsorptive Beladung von OSS, wurden auf ein mit Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid (100 % der CEC) organophil eingestelltes

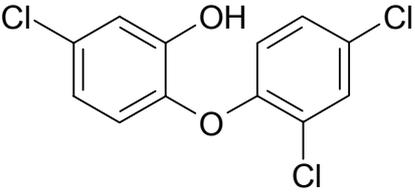
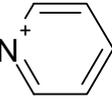
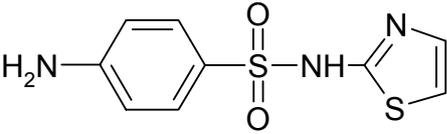
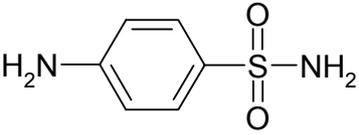
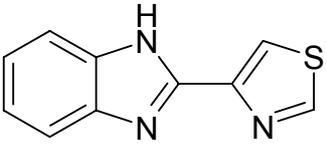
Schichtsilikat jeweils die 13 in der Tabelle 4-2 aufgelisteten antimikrobiellen Substanzen im Sinne einer indirekten Co-Interkalation adsorbiert.

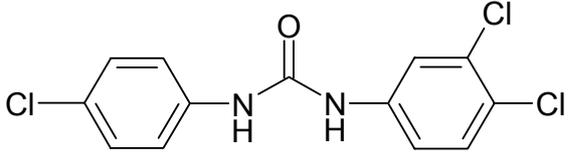
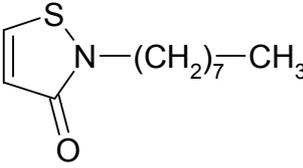
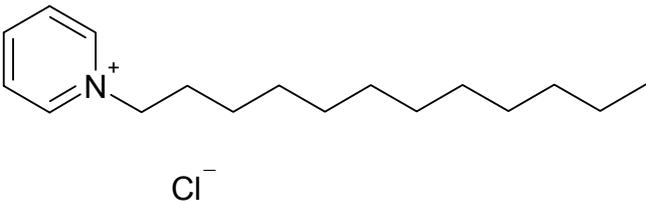
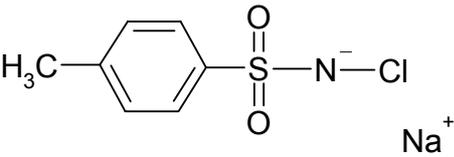
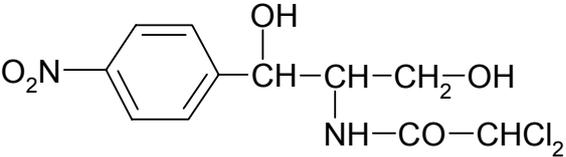
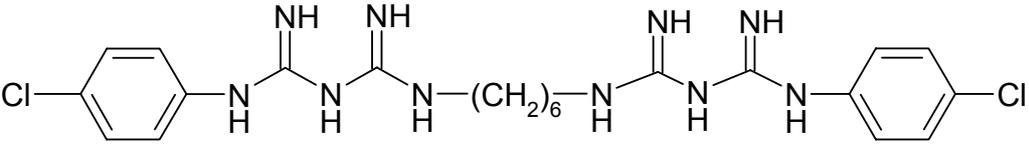
Die antibakteriellen Substanzen wurden aus einer Liste kommerziell verfügbarer Biozide [74] nach ihrer thermischen Beständigkeit und ihrer Zulässigkeit für den indirekten Lebensmittelkontakt ausgewählt.

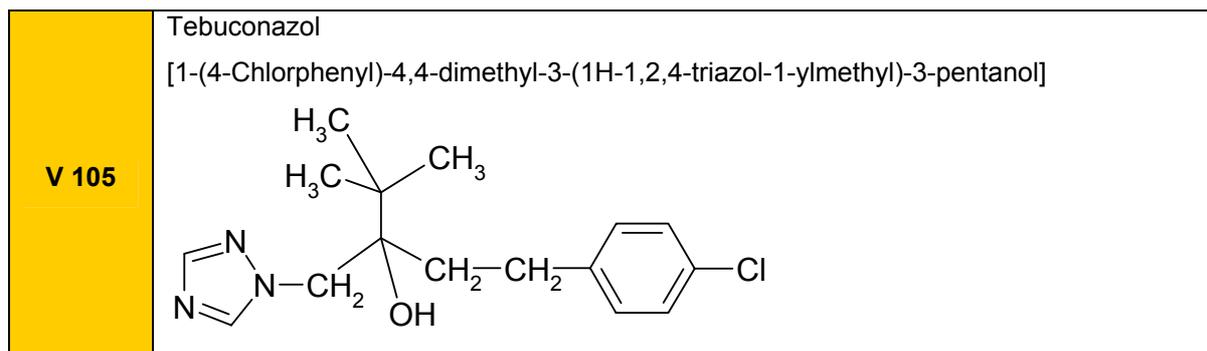
In der Tabelle 4-2 sind weiterhin die Versuchsnummern für die weiteren Verarbeitungsprozesse aufgezeigt.

Die Adsorption fand mit 20 Gew.-% bezogen auf das OSS nach dem oben beschriebenen Versuchsablauf statt.

Tabelle 4-2: Substanzen zur adsorptiven Beladung von OSS

Nr.	Antibakteriell wirkende Substanz und Struktur
V 93	Triclosan (Irgasan); [5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol] 
V 94	Cetylpyridiniumchlorid (CPC) [Hexadecylpyridiniumchlorid] $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+$  Cl^-
V 95	Sulfathiazol [N-(2-thiazolyl)-sulfanilamid] 
V 96	Sulfanilamid [4-Aminobenzolsulfonamid] 
V 97	Thiabendazol[2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol] 

V 98	<p>3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat (IPBC)</p> $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$
V 99	<p>Triclocarban [3,4,4'-Trichlorcarbanilid]</p> 
V 100	<p>Octhilinon (OIT) [2-Octyl-3(2H)-isothiazolon]</p> 
V 101	<p>Dodecylpyridiniumchlorid</p> 
V 102	<p>Chloramin T [N-Chlor-4-toluolsulfonsäureamid-Na-Salz]</p> 
V 103	<p>Chloramphenicol [2-(Dichloracetyl-amino)-1-(4-nitrophenyl)-1,3-propandiol]</p> 
V 104	<p>Chlorhexidin [1,1'-hexamethylenbis[5-(4-chlorphenyl)-biguanid]]</p> 



Die durch die zusätzliche organophile Beladung resultierende Schichtaufweitung der OSS wurde mittels WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) gemessen. Aus der Tabelle 4-3 ist zu entnehmen, dass das Ausgangsmaterial (EXM 757) eine geringe Schichtaufweitung besitzt. Mit der Interkalierung des Alkyl(C14)ammoniumions konnte eine Vergrößerung des Schichtabstandes erreicht werden, welche mit der adsorptiven Beladung antibakteriell wirkender Substanzen nochmals gesteigert wurde. Hierbei hat vor allem die chemische Struktur bzw. die Größe der organischen Substanzen einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtaufweitung.

Tabelle 4-3: Daten der WAXS-Messungen

Nr.	Organischer Anteil	WAXS [nm]
EXM 757	keiner	1,0
90	Benzyl dimethyl tetradecyl ammoniumchlorid	1,8
93	Triclosan*	3,4 und 1,5
94	Rona Care CPC*	2,0
97	Thiabendazol*	2,0
99	3,4,4-Trichlorcarbanilid*	1,9
100	2-Octyl-4-Isothiazolin-3-one*	3,5 und 1,7
101	Dodecylpyridinium-chlorid*	1,9

* enthält zusätzlich 22 Masse-% Benzyl dimethyl tetradecyl ammoniumchlorid

Die detaillierten Zusammensetzungen aller A-OSS sind im **Anhang 2** tabellarisch dargestellt.

Bei der Probe V93 und V100 treten bei den WAXS-Aufnahmen zwei Peaks auf, aus denen verschiedene Schichtabstände resultieren.

4.1.3 Degradationsuntersuchungen von organophilen Schichtsilikaten

Die Obergrenzen der thermischen Beständigkeit der eingesetzten organischen Schichtsilikate werden bei der Herstellung von polymeren Schichtsilikat-Nanokompositen in der Mehrzahl der Fälle weit überschritten, da die meisten tensidartigen Substanzen im Bereich von 150-200 °C einer Zersetzung unterliegen [75].

Im Extrusions- bzw. Spinnprozess existieren bei der Verarbeitung von Polyamid 6 Temperaturen von 250-275 °C. Die Zersetzungstemperaturen der zur Interkalation eingesetzten Tenside sowie der zur adsorptiven Beladung verwendeten Substanzen (Tabelle 4-2) liegen, bis auf wenige Ausnahmen, weit unter der Verarbeitungstemperatur von polymeren Nanokompositen.

Die organischen Substanzen können durch die erhöhten Temperaturen in niedermolekulare Segmente zerlegt werden. Neben gasförmigen sind auch flüssige und feste Komponenten Bestandteil der Zersetzungsprodukte. Diese können aus der Polymer-Kompositmatrix entweichen oder auf der Schichtsilikatoberfläche sowie auf der Polymermatrix chemisch oder adsorptiv gebunden werden. Durch die Existenz von niedermolekularen Segmenten in der Polymer-Kompositmatrix können sich die mechanischen Eigenschaften, in Analogie zu einem hohen Restmonomergehalt bei der Synthese eines Polymers, deutlich verschlechtern [76]. Diesen negativen Einflüssen kann während der Extrusionsprozesse mittels spezieller Hilfsmittel, wie beispielsweise einer Entgasungszone, entgegengewirkt werden.

Der Hauptanteil der eingesetzten organischen Substanzen, vor allem für die Interkalation der Schichtsilikate, besteht aus quarternären Ammoniumsalzen. Diese sind leicht zu interkalieren und bewirken eine hervorragende Kompatibilisierung zwischen Schichtsilikat und Polymer. Allerdings wird in der Literatur berichtet, dass Ammoniumsalze sich leicht unter *Hofmann-Eliminierung* zersetzen können [77].

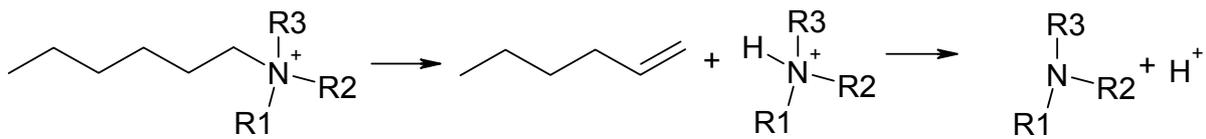


Abbildung 4-2: Reaktionsschema der thermischen Eliminierung nach *Hofmann*.

Das in Abbildung 4-2 dargestellte Reaktionsschema beschreibt den Zerfall eines quarternären Ammoniumions. Wie in der Literatur beschrieben, kann bei dem Abbau neben Aminen auch Ammoniak gebildet werden [75]. Diese Abbauprodukte können mittels messmethodischer Untersuchungen (TGA-FTIR) registriert werden. Es ist jedoch bei starkem Abbau der Aminverbindung auch der typische Amingeruch olfaktorisch wahrzunehmen. Durch das Fehlen einer Ladung sind die bei erhöhten Temperaturen gasförmigen Zerfallsprodukte zu einer Desorption begünstigt und können so leichter detektiert werden. Diese Kenntnis soll in Kapitel 4.1.3.2 bei der Aufklärung des Zersetzungsprozesses ausgewählter A-OSS als Grundlage dienen.

In den folgenden Kapiteln soll unter Nutzung der TGA und FTIR-Spektroskopie eine Beurteilung des Abbauverhaltens ausgewählter OSS und A-OSS erfolgen. Aus den erhaltenen Ergebnissen soll das Abbauverhalten während des Extrusionsprozesses postuliert werden.

4.1.3.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin, funktionelle organische Substanzen mittels der Ankerwirkung des Schichtsilikates in ein Polyamid einzuarbeiten und somit eine langzeitstabile wirksame Polymer-Komposit-Matrix zu schaffen. Die eigens dafür hergestellten organophilierten Schichtsilikate sollten einem für den Extrusionsprozess notwendigen Temperaturgefüge standhalten können. Die hohe thermische Beständigkeit ist notwendig, um auch im Polymer-Komposit die in diesem Falle antibakterielle Wirkung generieren zu können.

Für eine praxisnahe thermogravimetrische Untersuchung, analog den thermischen Umständen beim Extrusions- und Spinnprozess, wurde die reguläre TGA um ein weiteres Temperatur-Profil ergänzt. Im Folgenden wird dieses Temperaturprofil als extruderanalogue TGA bezeichnet. Dazu wurden die organophilen Schichtsilikate bei einer Temperatur von 250 °C in den Heizraum des Messgerätes gegeben, welches anschließend mit einer Heizrate von 10 K/min gestartet wurde. Nach einer erreichten Temperatur von 280 °C (nach 3 Minuten) wurde das Temperaturniveau für weitere 9 Minuten isotherm gehalten. Somit konnte der Gewichtsverlust zu verschiedenen Zeitpunkten der thermischen Einwirkung registriert werden.

Trotz dieser guten Annäherung an das Temperatur-Profil im Extrusions- und Spinnprozess geben die Ergebnisse nur einen Hinweis über die rein thermische Beanspruchbarkeit. Jedoch gilt zu beachten, dass im realen System weitere Faktoren (Scherkräfte, Strömungsprozesse, Einfluss des Polymers, etc.) eine Rolle spielen.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse aller hergestellten organophilen Schichtsilikate sind im **Anhang 2** aufgeführt. Für die Diskussion sind die für die antibakterielle Untersuchung erfolgsversprechendsten Proben analysiert worden.

In Tabelle 4-4 sind die TGA-Daten der ausgewählten A-OSS bzw. eines OSS zusammengefasst. Dabei stellt das OSS (V90) das Ausgangsmaterial für die adsorptive Beladung mit den antibakteriell wirkenden Substanzen (V93-V105) dar. Die dritte Spalte gibt den Masseprozentanteil des organischen Materials im Organoclay an. Dieser ergibt sich aus dem Glühverlust (bis 500 °C) der thermogravimetrischen Analyse, wobei die Annahme besteht, dass sich der komplette organische Anteil verflüchtigt und somit detektierbar wird. In der vierten

und fünften Spalte sind die Onset-Temperaturen der reinen Substanzen und der A-OSS bzw. OSS tabelliert, welche den Beginn der thermischen Zersetzung anhand des Glühverlustes widerspiegeln.

Tabelle 4-4: Übersicht über TGA- Daten ausgewählter OSS bzw. A-OSS

Nr.	Antibakterielle Substanz an EXM 757	Organischer Anteil des Organoclays [Masse-%]	Onset-Temperatur der reinen Substanz [°C]	Onset-Temperatur der OSS bzw. A-OSS [°C]
V90	Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid	22	192	240
V93	Triclosan*	35	185	235
V94	Rona Care CPC*	35	170	200
V95	Sulfathiazol*	28	250	262
V96	Sulfanilamid*	32	280	252
V97	Thiabendazol*	34	280	226
V98	3-Iod-2-Propionyl-N-Butylcarbanat*	33	185	190
V99	3,4,4-Trichlorcarbanilid*	38	250	190
V100	2-Octyl-4-Isothiazolin-3-on*	34	210	192
V101	Dodecylpyridiniumchlorid*	35	225	200
V102	Chloramin T*	28	170	230
V103	Chloramphenicol*	27	250	230
V104	Chlorhexidin*	33	195	185
V105	Tebuconazol*	37	245	235

* enthält zusätzlich 22 Masse-% Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid

Es ist festzustellen, dass sich die Onset-Temperatur einiger A-OSS gegenüber der reinen Substanz verringert hat. Dieses Phänomen war anhand von Berichten in der Literatur [34] nicht zu erwarten, da die organischen Substanzen durch die Bindung zu den Schichtsilikaten thermisch stabiler werden sollten. Es kann vermutet werden, dass durch die adsorptive Bindung der Substanzen an die Schichtsilikate sowie durch die Wechselwirkungen mit dem Benzyltrimethyltetradecylammonium ein anderer Abbaumechanismus vorliegt und somit die Degradationstemperatur herabgesetzt wird.

Die geringste thermische Stabilität besitzt die Probe V104 mit 185 °C. Hingegen wies die Probe V95 mit einer Onset-Temperatur von 262 °C eine höhere thermische Stabilität auf.

Da die eingesetzten Substanzen nicht nach ihrem strukturellen Aufbau sondern nach ihrer antibakteriellen Wirkungsweise ausgewählt wurden und somit teilweise sehr komplex aufgebaut sind, werden an dieser Stelle keine Struktur/Onset-Temperatur Beziehungsthesen aufgestellt.

Wie einleitend in diesem Kapitel beschrieben, können allein aus der thermogravimetrischen Analyse keine konkreten Schlüsse auf den thermischen Abbau des organophilen Schichtsilikats im Extrusionsprozess erfolgen. Unter Nutzung eines speziellen Temperaturprofils konnten jedoch die thermischen Einflüsse auf die Beständigkeit der A-OSS simuliert und die Gewichtsverluste nach definierten Zeiten, welche sich von den Verweilzeiten der Additive in den unterschiedlichen Extrudern ableiten, erfasst werden.

Tabelle 4-5: Gewichtsverluste bei TGA mit extruderanalogem Temperaturprofil

Nr.	Antimikrobielle Substanz an EXM 757	Gewichtsverlust nach 3 min [%] ¹	Gewichtsverlust nach 5 min [%] ¹	Gewichtsverlust nach 10 min [%] ¹	Gewichtsverlust reguläre TGA bis 500°C [%]
V93	Triclosan*	7,0	10,4	11,9	35
V94	Rona Care CPC*	1,8	2,5	3,4	35
V95	Sulfathiazol*	4,2	7,2	9,4	28
V96	Sulfanilamid*	4,4	6,7	10,0	32
V97	Thiabendazol*	5,8	7,4	8,3	34
V98	3-Iod-2-Propionyl-N-Butylcarbanat*	3,1	4,3	5,2	33
V99	3,4,4-Trichlorcarbanilid*	3,2	4,4	5,4	38
V100	2-Octyl-4-Isothiazolin-3-on*	0,9	1,6	2,7	34
V101	Dodecylpyridiniumchlorid*	1,6	2,1	2,7	35
V102	Chloramin T*	5,4	7,5	9,3	28
V103	Chloramphenicol*	3,6	4,6	5,5	27
V104	Chlorhexidin*	2,1	3,3	4,5	33
V105	Tebuconazol*	11,9	14,5	16,3	37

* enthält zusätzlich 22 Masse-% Benzoldimethyltetradecylammoniumchlorid
¹ extruderanaloges Temperaturprofil, 250 °C; 10 K/min; ab 280°C, isotherm

Eine graphische Veranschaulichung der unterschiedlichen thermogravimetrischen Analysen wird in Kapitel 6.1.2 gegeben.

Die Registrierzeiten ergeben sich aus folgenden Verweilzeiten:

- 3 Minuten \Rightarrow Doppelschneckenextruder (Compoundherstellung)
- 5 Minuten \Rightarrow Miniextruder (Folienherstellung)
- 10 Minuten \Rightarrow Extruder-Spinntester (Filamentherstellung).

In Tabelle 4-5 sind die untersuchten A-OSS und die dazugehörigen Gewichtsverluste tabelliert. Ein Vergleich zu den Gewichtsverlusten der regulären TGA (bis 500 °C) wird in Abbildung 4-3 aufgezeigt. Es war anzunehmen, dass der Glühverlust der extruderanalogen TGA weit unter der der regulären TGA bleibt, da hierbei der Glühverlust erst nach erreichten 500 °C (insgesamt 48 min) analysiert wird. Neben der Gewichtsverlustabnahme konnte jedoch festgestellt werden, dass der Gewichtsverlust während einer regulären TGA nicht im direkten Zusammenhang mit dem Gewichtsverlust des speziellen Temperaturprofiles steht.

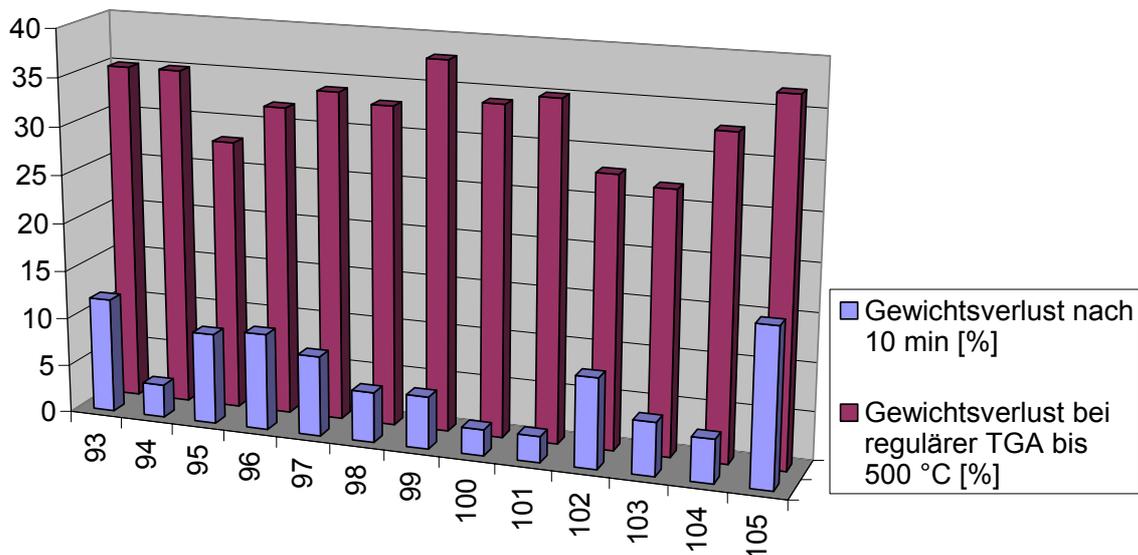


Abbildung 4-3: Vergleich der Gewichtsverluste während der thermogravimetrischen Analyse

Bei dem A-OSS V94 wird beispielsweise bei der regulären TGA ein Gewichtsverlust von 35 % registriert. Auch die Onset-Temperatur (Tabelle 4-4) der Probe V94 in Höhe von 200 °C ist als niedrig einzuschätzen. Das Ergebnis aus der extruderanalogen TGA ergibt jedoch nur einen Gewichtsverlust von 3,4 % nach 10 min thermischer Einwirkung. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass der thermische Abbau temperatur- und zeitabhängig ist.

Der größte Verlust an organischen Anteilen ist bei der Probe V105 mit 16,3 % (bei 10 Minuten) zu verzeichnen.

Generell zeigt jedoch der im Vergleich zu der regulären TGA geringere Gewichtsverlust, dass der Abbau der organischen Substanzen während des Extrusionsprozesses in einem vertretbaren Maß verläuft.

4.1.3.2 TGA gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie

Für ein besseres Verständnis, inwieweit die interkalierten bzw. adsorbierten organischen Substanzen während des Extrusions- und Spinnprozesses in gasförmige Bestandteile zerfallen, wurde von ausgewählten Organoclays ein gekoppeltes TGA-FTIR Spektrum aufgenommen und charakterisiert.

Die Messung erfolgte in einem *Nicolet* Nexus 470 FTIR Spektrometer, welches über einen beheizten Kanal mit der TGA verbunden ist. Die gasförmigen Abbauprodukte wurden von dem TGA-Heizraum über eine auf 200 °C temperierte Brücke durch konstanten Stickstofffluss von 30 ml/min in die IR-Messzelle mit KBr-Fenster transportiert und dort detektiert. Mit einer Heizrate von 10 K/min wurde die Organoclay-Probe von 25 °C auf 500 °C erhitzt.

Die erhaltenen Daten sind unter Nutzung der 3D-Software *GRAMS 3D* der Firma *Thermo Nicolet* ausgewertet worden. Die dreidimensionalen Spektren der ausgewählten A-OSS sind in Abbildung 4-4 bis Abbildung 4-6 dargestellt.

Bei fast allen Spektren trat ein starkes Signalrauschen in den spektralen Bereichen um 1600, 2100 und 4000 cm^{-1} auf, welche trotz eines Basislinienresets nicht eliminiert werden konnten. Die Auswertung der Spektren wurde hierdurch jedoch nicht beeinträchtigt, da die charakteristischen Bereiche nicht betroffen waren. Auffallend ist auch eine "pulsierende" Bande bei 2300 cm^{-1} , welche CO_2 zuzuordnen ist. Hierbei ist das CO_2 kein Abbauprodukt der organischen Substanzen (z.B. durch Pyrolyse). Da der Messbereich der Absorbanz sehr klein ist, wird auch das CO_2 aus der Atmosphäre bzw. aus dem Stickstofffluss detektiert.

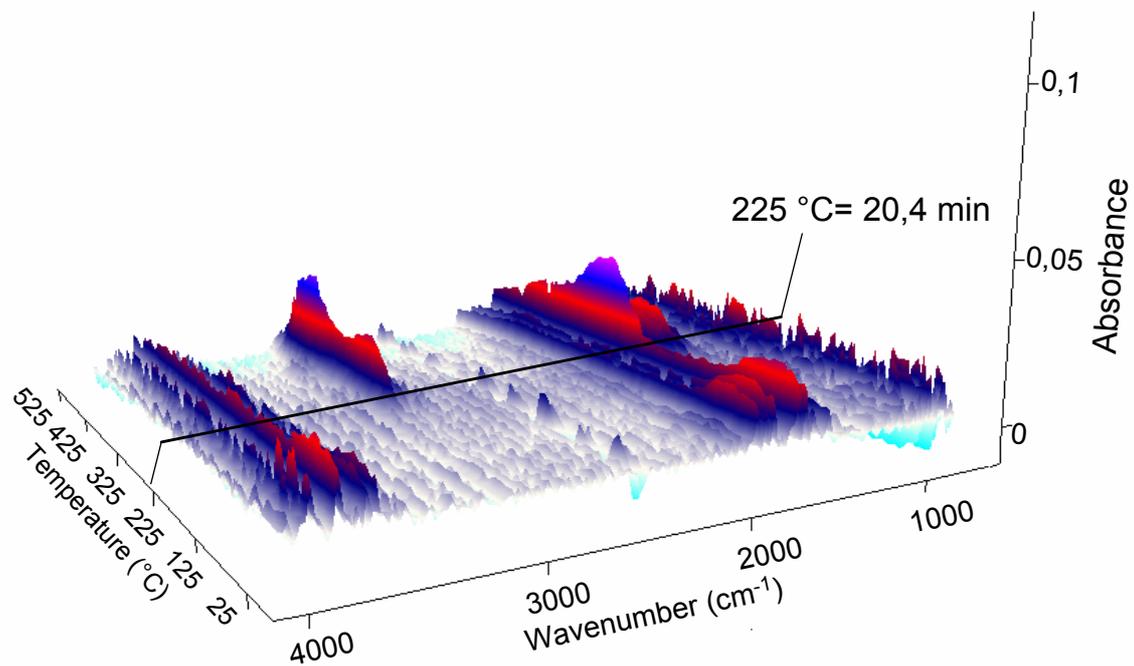


Abbildung 4-4: 3D-FTIR Spektrum der Probe V93 (Triclosan)

Bei der in Abbildung 4-4 untersuchten Probe handelt es sich um ein mit Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid interkaliertes Organoclay (V90), welches mit Triclosan nachträglich adsorbiert wurde. Wie die Grafik verdeutlicht, beginnt der Abbau der organischen Substanz bei ca. 225 °C (gekennzeichnet durch die schwarze Linie), wobei die Bande bei 2936 cm^{-1} und 1479 cm^{-1} markant hervortreten. Weiterhin treten Absorptionsbanden zwischen 3500-3600 cm^{-1} auf. Diese Ergebnisauswertung des dreidimensionalen Diagramms gibt Hinweise auf einen Abbau von Triclosan zu aromatischen Systemen mit Chlor- bzw. Hydroxylgruppen. Die Erhöhung des Signals bei 2936 cm^{-1} und das in Erscheinung treten eines neuen Signals bei 2970 cm^{-1} nach 31 min (entsprechen 335 °C) lassen sich mit dem Beginn des Zerfalls von Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid erklären. Hierbei sind die auftretenden Banden charakteristisch für Gemische aus Alkanen und Alkenen [77]. Es ist weiter darauf hinzuweisen, dass es bei Temperaturen über 300 °C zur Freisetzung von Wasser aus der Schichtsilikatstruktur kommen kann, was das Auftreten von Banden im Bereich von 1300-1800 cm^{-1} erklärt [78].

Die nachfolgenden Abbildungen enthalten, analog zu der Probe V93, das Organoclay V90 als Grundlage. Diese wurden anschließend mit der jeweiligen antibakteriell wirkenden Substanz adsorbiert.

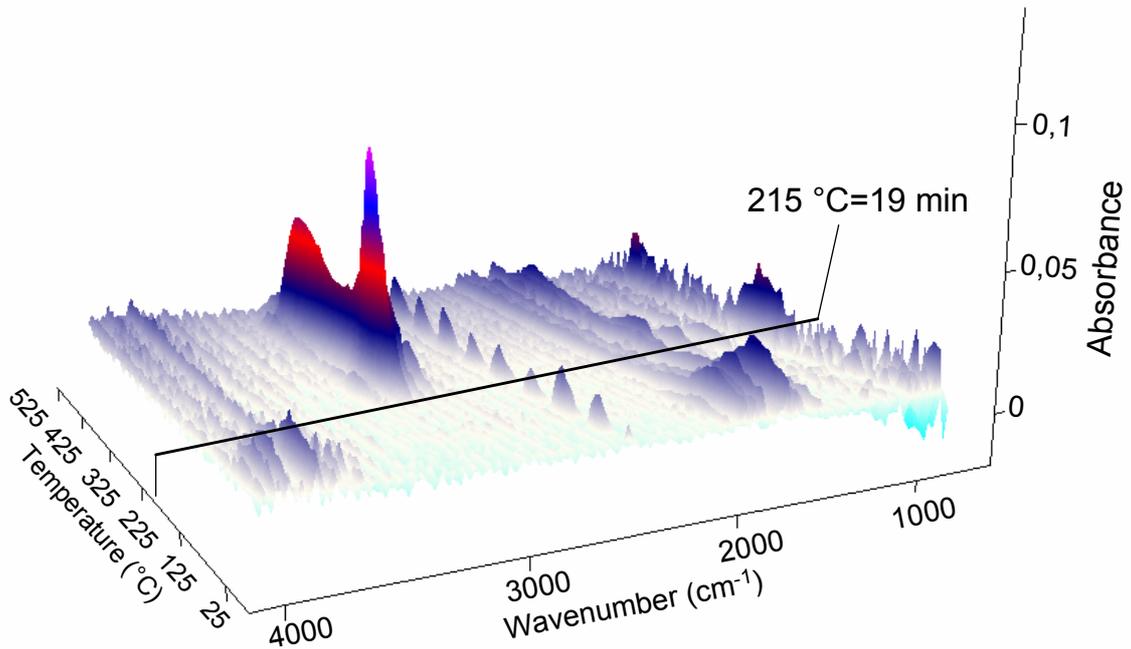


Abbildung 4-5: 3D-FTIR Spektrum der Probe V94 (RonaCare CPC)

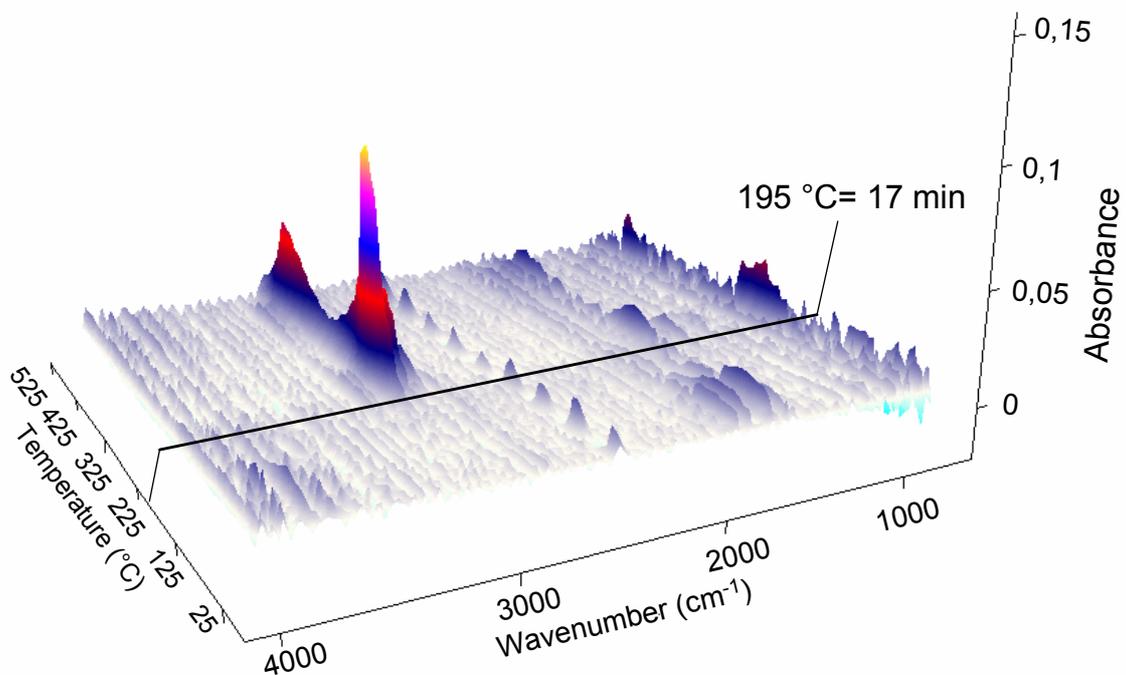


Abbildung 4-6: 3D-FTIR Spektrum der Probe V101 (Dodecylpyridiniumchlorid)

Sowohl das Rona Care CPC, als auch das Decylpyridiniumchlorid sind quarternäre Ammoniumionen mit langkettigen Alkylketten, wenngleich der Stickstoff Bestandteil eines Aromaten ist.

Bei der Probe V94 beginnt der Abbau bei ca. 215 °C wobei sich bei der Probe V101 durch Auftreten der Banden (bei 2950 cm^{-1}) ein Abbau bereits bei 195 °C abzeichnet. In der Abbildung 4-5 sowie Abbildung 4-6 sind die typischen Signale für die Alkane und Alkene erkennbar.

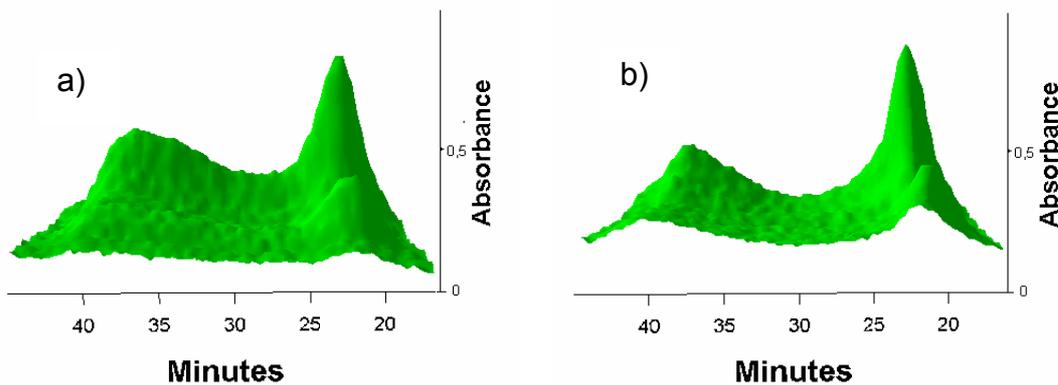


Abbildung 4-7: 2D Sicht- X= Minuten bzw. Temperatur; Y= Absorption (Z= 2910 bis 2950 cm^{-1}) von a) der Probe V94 und b) der Probe V101

Aus den in Abbildung 4-7 dargestellten 2D-Diagrammen kann vermutet werden, dass die adsorbierte Substanz zuerst abgebaut wird (erster Peak bei 22 min). Die interkalierte Substanz wird erst später zwischen 30 min und 40 min abgebaut. Die Tatsache, dass es sich bei dem ersten Peak (23 min) um die adsorptive Substanz handelt, kann durch den bevorzugten Abbau von Triclosan (Abbildung 4-4) und den späteren Abbau von Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid bestätigt werden. Hierdurch lässt sich annehmen, dass die interkalierten Substanzen eine festere Bindung zu dem Schichtsilikat besitzen und ihr thermischer Abbau erst bei höherer Temperatur von statten geht.

4.1.3.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Kapitel 4.1.3.1 und 4.1.3.2 geben Hinweise auf den thermischen Zerfall der organischen Substanzen, die direkt interkaliert oder indirekt physisorbiert mit dem Schichtsilikat verbunden sind.

Mittels thermogravimetrischer Analyse kann die thermische Stabilität der einzelnen OSS und A-OSS abgeschätzt werden. Wie sich jedoch durch die TGA mit extruderanalogem Temperaturprofil herausstellte, kann nicht grundsätzlich bei hoher thermischer Stabilität auf einen geringen Gewichtsverlust im Extrusionsprozess geschlussfolgert werden.

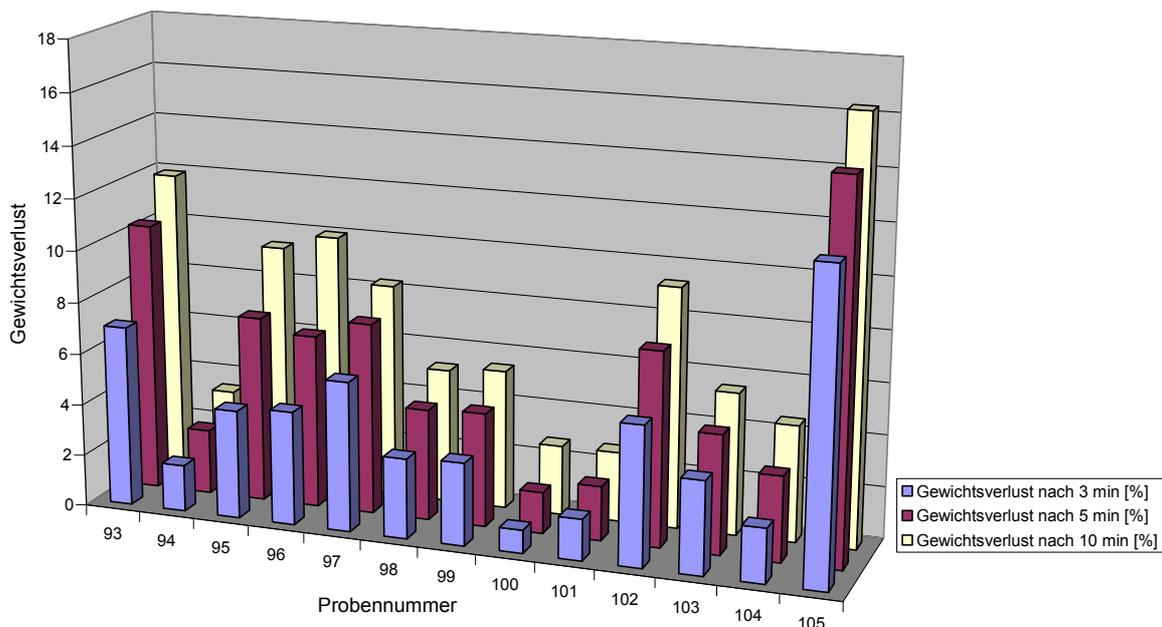


Abbildung 4-8: Gewichtsverluste der TGA mit extruderanalogem Temperaturprofil (Start 250 °C, 10 K/min bis 280 °C, ab 280 °C isotherm)

Daher ist vor allem die Aussage der TGA mit extruderanalogem Temperaturprofil und dem daraus zu entnehmendem Gewichtsverlust (Abbildung 4-8) für den späteren Einsatz zur Herstellung von Polymer-Kompositen relevant.

Trotz der zum Teil vorliegenden geringen Temperaturstabilitäten der OSS bzw. A-OSS in der regulären TGA wurden aufgrund der geringen Glühverluste bei der extruderanalogen TGA alle in Kapitel 4.1.3.1 dargestellten A-OSS zu einem Polymer-Komposit verarbeitet und auf ihre antibakterielle Eigenschaft getestet. Mittels der extruderanalogen TGA konnte herausgefunden werden, dass die auf die A-OSS einwirkenden Temperaturen im Extrusionsprozess zu keinem nennenswerten Abbau der organischen Substanzen führen.

Auf einen möglichen Zusammenhang zwischen antibakterieller Wirkung und thermischer Stabilität wird in Kapitel 4.3.1.2 näher eingegangen.

4.2 Folien und Filamente

In den folgenden Kapiteln wird die Herstellung der Folien (Kapitel 4.2.3) sowie der Filamente (Kapitel 4.2.4) beschrieben, welche bei der anschließenden antibakteriellen Prüfung zum Einsatz kamen. Sowohl die Folien als auch die Filamente wurden aus dem zuvor hergestellten Nanokomposit-Granulat (Kapitel 4.2.2) extrudiert.

4.2.1 Referenzproben

Um die eigenen Entwicklungsprodukte mit dem Stand der Technik vergleichen zu können, lag es nahe, drei verschiedene Silberadditive von renommierten Firmen als Referenzmuster in die Untersuchungen einzubeziehen. Folgende Referenzproben wurden verwendet:

1. SANITIZED BC A 21-41 (weißes Pulver)
2. Ciba® IRGAGUARD® B 7920 (bereits als Granulat vorhanden; Art Masterbatch)
3. BIO-GATE Nanosilber (Nanosilber 0,8 %ige Siliconöllösung).

Die ersten zwei Substanzen wurden wie auch die eigenen Proben bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Das herzustellende Compound enthielt die Menge an Additiv, die von den jeweiligen Firmen als Empfehlung angegeben war. Von dem "Sanitized"-Pulver ist zudem der Silbergehalt bestimmt worden, welcher bei 12,1 g/kg lag. Aufgrund dieses Wertes konnte der prozentuale Massenanteil der Nanosilberlösung (3.) für die Compoundierung berechnet werden (Tabelle 4-6).

Tabelle 4-6: Referenzproben-Beschriftung

Probennummer	antibakterielle Substanz	Gew.-% im Polymer
V106	SANITIZED BC A 21-41	0,50
V107	Ciba® IRGAGUARD® B 7920	2,00
V108	BIO-GATE Nanosilber	0,75

4.2.2 Schichtsilikat-Nanokomposite auf Basis von PA 6

4.2.2.1 Herstellung der Nanokomposit-Granulate

Für die Herstellung von antibakteriell wirkenden Folien und Filamenten war eine vorgeschaltete Compoundherstellung aufgrund der besseren Exfolierung der Schichtsilikate notwendig.

Bei der Darstellung der Nanokomposite mittels Schmelzextrusion wurden Polyamid 6 und organophiles Schichtsilikat in einem Doppelschneckenextruder verarbeitet. Das feinpulvrige OSS bzw. A-OSS wurde vor der Compoundherstellung auf das Polyamid zusammen mit n-Butylstearat als Haftvermittler "aufgepulvert". Anschließend wurde das Polymer-Additiv-Gemisch unter Nutzung eines Doppelschneckenextruders ZSK 25 (L/D=38) der Fa. *Werner&Pfleiderer*, ausgerüstet mit einer Schnecke für dispersives Mischen bei Temperaturen der Heizzonen von 230-250 °C und einer Drehzahl von 400 min^{-1} , compoundiert.

Abbildung 4-9 zeigt den schematischen Aufbau eines Doppelschneckenextruders mit nachgeschaltetem Granulator. Über einen Entgasungsstutzen im Düsenbereich wurden mittels Vakuumeinheit gasförmige bzw. niedermolekulare Abbauprodukte aus der Polymerschmelze entfernt.

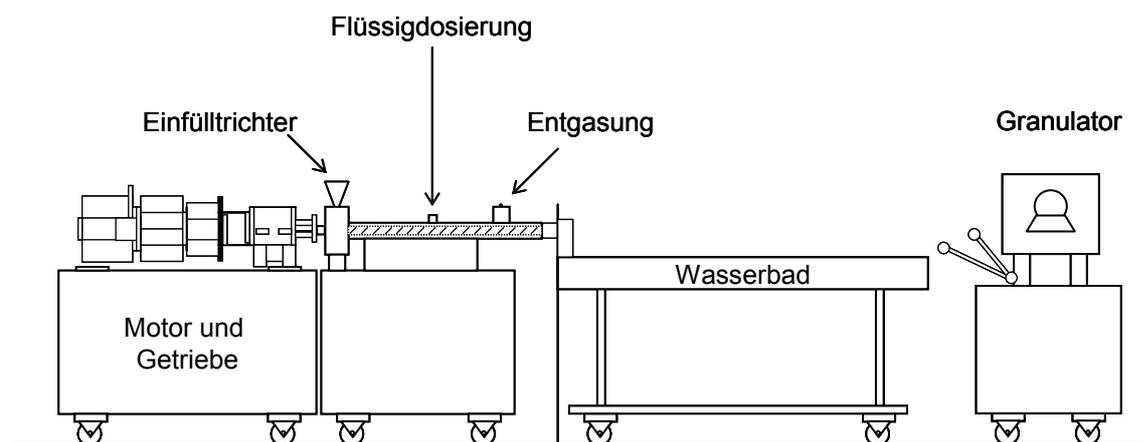


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung eines *Werner&Pfleiderer* ZSK 25 Doppelschneckenextruders mit Feststoffbefüllung, Flüssigkeitsdosierung und Entgasung

Abbildung 4-10 zeigt den schematischen Aufbau unterschiedlicher Misch- und Fördererlemente sowie Knetblöcke.

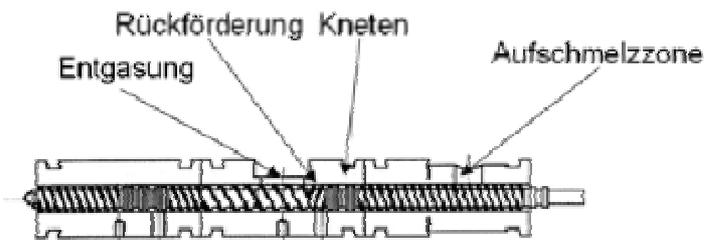


Abbildung 4-10: Schneckenkonfiguration eines Extruders

Von der Herstellung von Masterbatches wurde in dieser Arbeit abgesehen, da bei einem zu hohen Anteil an OSS im Polymer eine einheitliche Exfolierung nicht mehr gewährleistet werden kann.

Alle Polyamidgranulate wurden vor der Compoundierung getrocknet. Die Konzentrationen der Additive (OSS und A-OSS) im hergestellten Komposit variierten im Laufe der Forschungsarbeit, da diese sowohl einen Einfluss auf die antibakterielle Wirkung, als auch auf die textilphysikalischen Eigenschaften der aus den Compounds (Nanokomposit-Granulate) hergestellten Filamente haben (Kapitel 4.2.4.3).

In Tabelle 4-7 können die prozentualen Anteile der OSS bzw. A-OSS im Polymer entnommen werden.

4.2.2.2 Eigenschaften der Nanokomposit-Granulate

Da die thermische Analyse (Kapitel 4.1.3) ergab, dass sich die organischen Substanzen während des Extrusionsprozesses teilweise zersetzen können, wurden die hergestellten Nanokomposite analytisch kontrolliert. Aus den Resultaten kann entnommen werden, inwieweit bereits während der Kompositherstellung ein Polymerabbau stattfindet.

Diese analytische Prüfung bestand aus der Bestimmung der relativen Lösungsviskosität sowie der Amino- und Carboxylendgruppen. Als Bezugsbasis diente jeweils die eingesetzte Nullprobe.

Bis zur erfolgreichen Herstellung von antibakteriell wirkenden Additiven wurde eine Vielzahl an Vorversuchen durchgeführt. Ein Überblick über alle analytischen Ergebnisse der hergestellten Komposite (Granulate) werden im **Anhang 3** tabelliert dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der optimierten Versuchsreihe aufgezeigt (Tabelle 4-7), welche in den weiteren Kapiteln spezifisch analysiert und interpretiert werden.

Tabelle 4-7: Analytische Ergebnisse der optimierten Versuchsreihe

Versuchs-Nr.	Masse-% ¹ modifiziertes Organoclay bzw. Additiv	Masse-% ¹ von adsorptiven Material	Granulat		rel. LV η_{rel}
			Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino-	
PA6-V0/4*	0,0	0,0	59,2	32,1	2,80
PA6-V93	1,0	0,2	64,3	26,2	2,81
PA6-V94	1,0	0,2	65,6	25,3	2,78
PA6-V95	1,0	0,2	77,9	26,2	2,88
PA6-V96	1,0	0,2	62,7	28,7	2,76
PA6-V97	1,0	0,2	68,8	31,3	2,76
PA6-V98	1,0	0,2	69,1	24,5	2,92
PA6-V99	1,0	0,2	60,5	24,9	2,80
PA6-V100 hell	1,0	0,2	80,4	23,2	2,77
PA6-V100 dunkel	1,0	0,2	84,3	20,1	2,76
PA6-V101	1,0	0,2	64,7	27,2	2,72
PA6-V102	1,0	0,2	59,4	23,8	2,68
PA6-V103	1,0	0,2	74,5	13,3	2,77
PA6-V104	1,0	0,2	55,5	22,8	2,75
PA6-V105	1,0	0,2	74,9	28,4	2,77
PA6-V106	0,5	-	84,5	27,7	2,96
PA6-V107	2,0	-	115,5	20,5	3,24
PA6-V108	0,8	-	80,1	30,9	2,79

* Nullprobe, reines PA6, ohne OSS oder A-OSS
1 im Nanokomposit

Bei Betrachtung der Ergebnisse aus Tabelle 4-7 ist festzustellen, dass bis auf die Probe PA6-V107 alle Proben keine gravierenden Unterschiede im Vergleich zur Nullprobe aufweisen. Leichte Differenzen können von den eingesetzten Additiven stammen. Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, dass ein Polymerabbau ausbleibt und somit durch die Zugabe der Additive keine Veränderungen der Eigenschaften resultieren.

Bei der Probe PA6-V107 handelt es sich um das mit dem *Ciba*-Produkt additivierte Komposit. Da es sich bei dem *Ciba* Irgaguard um ein Masterbatch mit 20 % funktionell silberhaltigem Additiv handelt, können die teilweise stark von der Nullprobe abweichenden Werte von den Eigenschaften des Masterbatches

resultieren. Zusammenfassend sind keine Auffälligkeiten bei der Herstellung der Nanokomposite feststellbar gewesen.

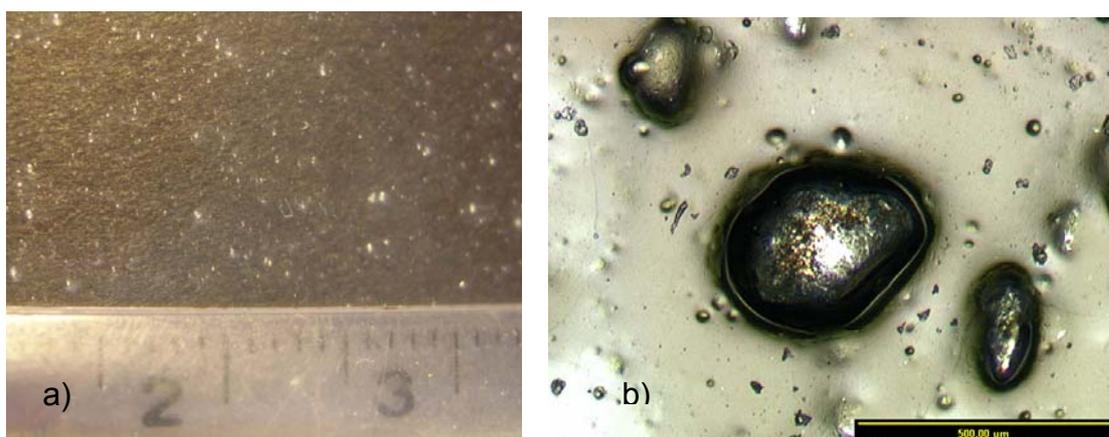
4.2.2.3 Vergleich zwischen Einschnecken-Miniextruder und Zweischnecken-Technikumsextruder

Da es sich bei dieser Arbeit um Grundlagenforschung handelte und damit verbunden eine Vielzahl an Additivvarianten erprobt wurden, entstand die Überlegung, die Additive mit dem Polyamid direkt in einem Einschnecken-Miniextruder der Fa. *Randcastle Extrusion Systems* zu compoundieren und durch die zugehörige Schlitzdüse zu Folien zu verarbeiten. Diese Variante ermöglichte den Einsatz von lediglich 200 g Polymer. Daraus resultierten ein geringerer Bedarf an Additiv sowie ein verringerter Herstellungsaufwand der Organoclays.

Bei dem Versuch der Compoundierung und Folienherstellung in einem Verarbeitungsschritt konnten jedoch keine Folien hergestellt werden, welche den Qualitätsanforderungen entsprachen.

Wie schon in Kapitel 3.3.2 beschrieben, kommen Einschneckenextruder zur Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen nur sehr selten zur Anwendung. Durch zu geringe Scherkräfte im Einschneckenextruder können die Organoclays nur schlecht exfoliiert werden.

Diese schlechte Exfoliierung konnte optisch und haptisch an den hergestellten Folien festgestellt werden (siehe Abbildung 4-11).



**Abbildung 4-11: a) Folie (weiße Punkte sind Schichtsilikat-Agglomerate)
b) Lichtmikroskopische Aufnahme der Folie (Maßstab 500 µm)**

Aus diesem Grund wurden alle Additive vor der Herstellung der Folien und Filamente mit Polyamid auf dem Doppelschneckenextruder zu einem Nanokomposit compoundiert.

4.2.3 Folien

4.2.3.1 Herstellung der Folien

Die aus Kapitel 4.2.2.1 erhaltenen Granulate wurden für die spätere antibakterielle Prüfung auf einem Miniextruder der Fa. *Randcastle Extrusion Systems* (New Jersey) zu Folien verarbeitet.

Die Apparatur ist in der Abbildung 4-12 schematisch dargestellt. Die Anlage verfügt über eine 1/2-Zoll-Extruderschnecke und ist mit einer Schlitzdüse der Abmessungen 2 Zoll Breite und 100-800 µm Schlitzdicke ausgerüstet.

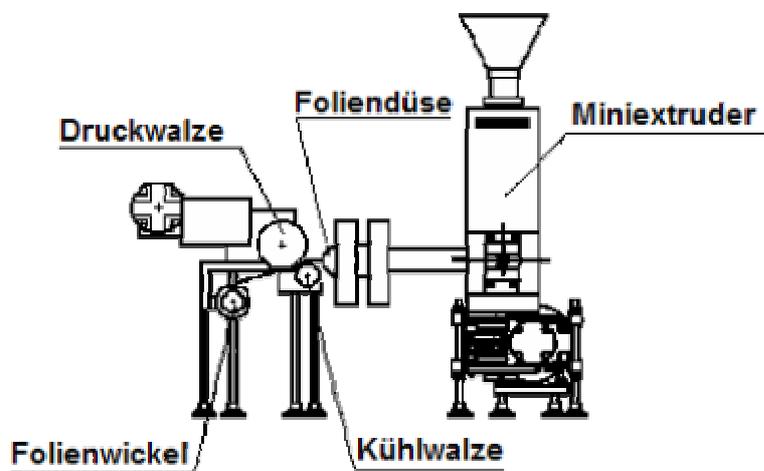


Abbildung 4-12: Miniextruder der Fa. *Randcastle Extrusion Systems*

Teilweise sind von den ausgewählten Nanokompositen unterschiedliche Foliendicken angefertigt worden, was aufgrund nachfolgender Untersuchungs- bzw. Beobachtungsanforderungen notwendig war. In Kapitel 6.2.4 ist das Versuchsprotokoll für die Folienherstellung von den Granulatproben PA6-V93 bis PA6-V108 beispielhaft dargestellt.

Die Lagerung der für die antibakterielle Prüfung hergestellten Folien fand unter Vakuum und Feuchtigkeitsausschluss statt bzw. die Folien wurden direkt nach deren Herstellung zu den jeweiligen Probekörpern verarbeitet und ins Institut für Bioprocess- und Analysenmesstechnik (IBA), Heiligenstadt zur antibakteriellen Prüfung gesendet.

4.2.3.2 Eigenschaften der Folien

Bei der Herstellung der Folien unter Nutzung des Miniextruders wurden die Nanokomposite einem weiteren Temperaturgefüge ausgesetzt. Dies kann aus dem Versuchsprotokoll (Kapitel 6.2.4) entnommen werden. Analog zur Herstellung der Nanokomposit-Granulate besteht durch die thermische Zersetzung der Additive die Möglichkeit, dass es zu einem Polymerabbau kommen kann.

Die Überprüfung der Eigenschaftserhaltung bestand wiederum aus der Bestimmung der relativen Lösungsviskosität sowie der Amino- und Carboxylendgruppen. Als Bezug diente die eingesetzte Nullprobe.

Da in den bisherigen Kapiteln nur spezifisch auf die Ergebnisse der optimierten Versuchsreihe eingegangen worden ist, soll auch an dieser Stelle der Fokus auf die in Tabelle 4-8 analysierten Proben gerichtet werden.

Tabelle 4-8: Analytische Ergebnisse der Folien der optimierten Versuchsreihe

Versuchs-Nr.	Masse-% ¹ modifiziertes Organoclay bzw. Additiv	Masse-% ¹ von adsorptiven Material	Folie		
			Carboxyl- Endgruppen [µäqu/g]	Amino-	rel. LV η_{rel}
PA6-V0/4*	0,0	0,0	54,4	27,4	2,65
PA6-V93	1,0	0,2	60,0	22,3	2,65
PA6-V94	1,0	0,2	65,5	25,1	2,61
PA6-V95	1,0	0,2	75,1	22,0	2,75
PA6-V96	1,0	0,2	75,0	27,3	2,63
PA6-V97	1,0	0,2	55,4	32,5	2,60
PA6-V98	1,0	0,2	66,5	20,6	2,78
PA6-V99	1,0	0,2	54,9	23,2	2,67
PA6-V100-hell	1,0	0,2	71,8	19,1	2,59
PA6-V100 dunkel	1,0	0,2	71,7	22,5	2,61
PA6-V101	1,0	0,2	79,0	22,7	2,58
PA6-V102	1,0	0,2	79,9	18,5	2,61
PA6-V103	1,0	0,2	67,5	23,2	2,60
PA6-V104	1,0	0,2	62,3	26,2	2,63
PA6-V105	1,0	0,2	68,7	23,5	2,78
PA6-V106	0,5	-	57,9	21,4	3,01
PA6-V107	2,0	-	57,6	28,0	2,65
PA6-V108	0,8	-	54,4	27,4	2,65

* Nullprobe, reines PA6, ohne OSS oder A-OSS ;
1 im Nanokomposit

Resultierend aus den Ergebnissen der Tabelle 4-8 ist festzustellen, dass es keinerlei Veränderungen im Hinblick auf einen Polymerabbau gibt.

Lediglich bei der Folie PA6-V106 ergibt sich eine etwas erhöhte Lösungsviskosität (analog dem Granulat), wobei diese Erhöhung in einem vertretbaren Maße stattfindet und daher keinen weiteren Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers ausübt.

Im Vergleich zu Tabelle 4-7, welche die analytischen Ergebnisse der Granulate darstellt, ist erkennbar, dass die Ergebnisse der Granulate und der Folien der Probe PA6-V107 sehr unterschiedlich sind. Bei der Betrachtung der Resultate der Granulate wurden deutliche Abweichungen zu der Nullprobe festgestellt, welche bei den Folien nicht erkennbar sind. Bei allen anderen Proben ist keine drastische Veränderung in den analytischen Ergebnissen von Granulaten und Folien zu verzeichnen.

Ein Überblick über alle analytischen Ergebnisse der hergestellten Komposite (Folien) wird im **Anhang 3** tabelliert dargestellt.

4.2.3.3 Morphologische Untersuchungen an den Folien

Damit von Nanokompositen gesprochen werden kann, ist es notwendig, dass die organophilen Schichtsilikate in der Polymermatrix exfoliert vorliegen. Des Weiteren ist es bei dem Einsatz geringer Additivzusätze erforderlich, eine möglichst große Grenzfläche mit dem Polymer zu erreichen.

Das Ziel, antibakterielle Wirkstoffe an den Schichtsilikaten zu verankern, welche dadurch nur gehemmt aus der Polymermatrix migrieren können, erfordert die Delaminierung der Schichtsilikatschichten und somit die Schaffung einer großen aktiven Oberfläche.

Die Untersuchungen zur Exfolierung der organophilen Schichtsilikate wurden anfänglich unter Nutzung einer WAXS-Messung durchgeführt und später mittels TEM-Aufnahmen komplettiert.

In Abbildung 4-13 werden die WAXS-Aufnahmen der Nullprobe (reines PA6), des A-OSS V93 und der daraus hergestellten Folie PA6-V93 (mit 1 % Additivgehalt) gegenübergestellt.

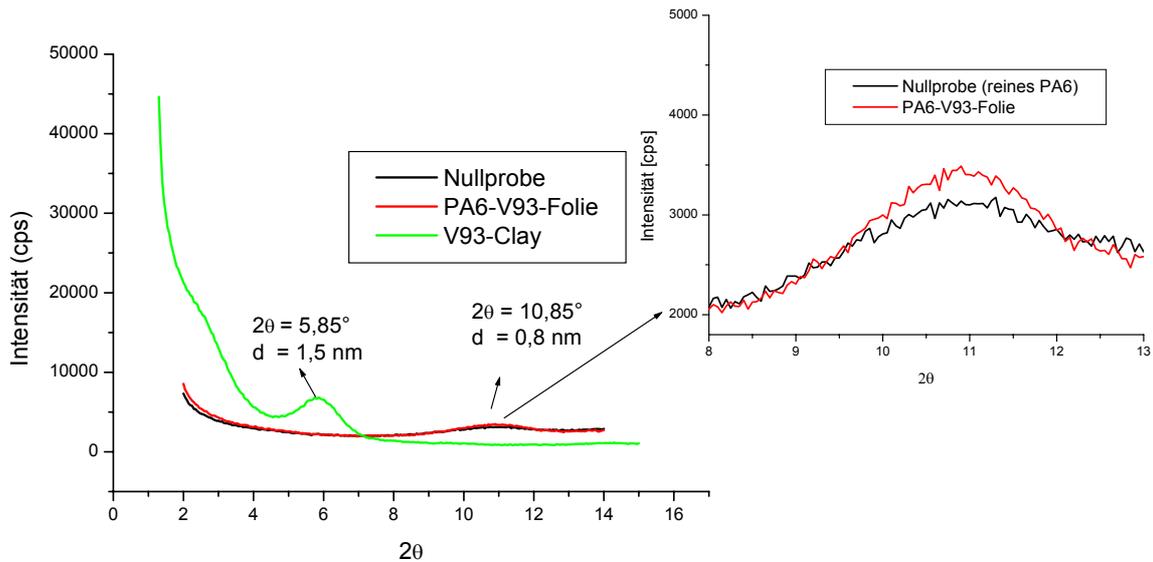


Abbildung 4-13: WAXS- Aufnahme von reinem PA6, A-OSS V93 und der Folie PA6-V93

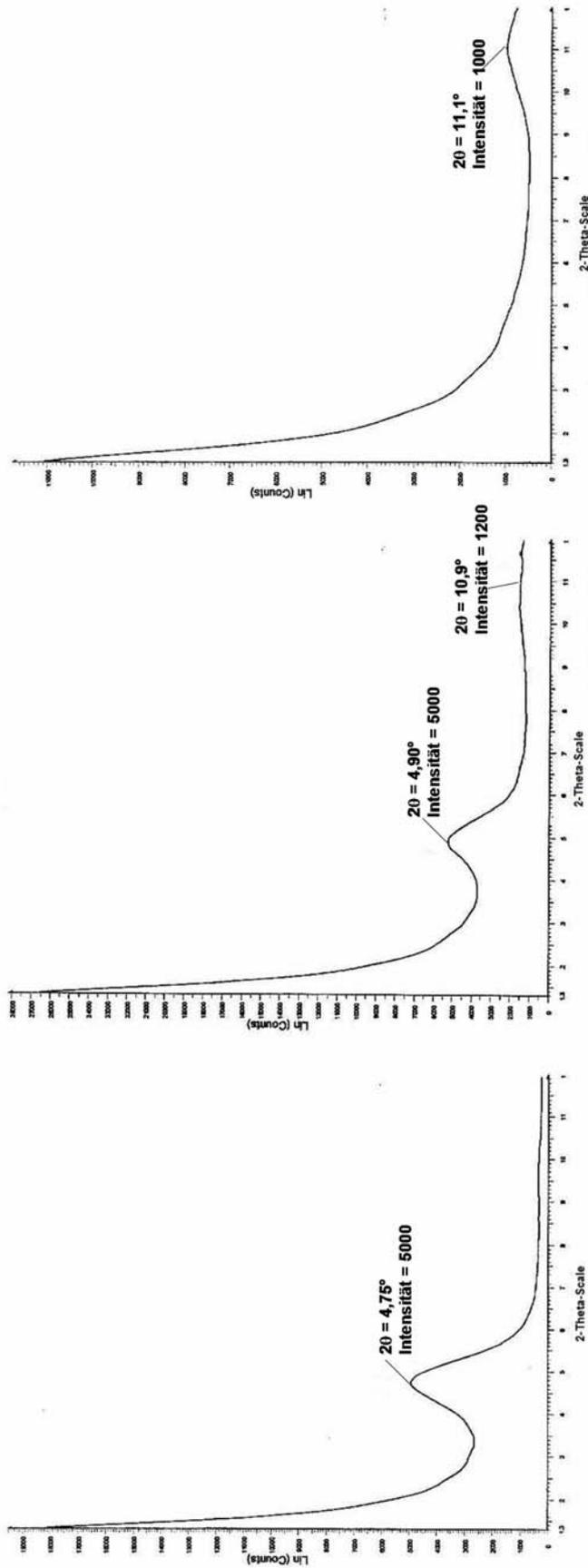
Es ist erkennbar, dass der Netzebenenabstand von V93-Clay=1,5 nm sowohl bei der Nullprobe, als auch bei dem Komposit PA6-V93 nicht mehr vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass eine Exfolierung der Schichtsilikatschichten erfolgt ist.

Der breite Peak von PA6-V93 bei $2\theta=10,85^\circ$ tritt bei allen Nanokomposit-Folien auf. Dieser Peak resultiert aus dem Strukturzusammenhang des Polyamids, da bei einer Aufnahme von reinem PA6 dieser Peak ebenso auftritt.

Um das Fehlen des Netzebenenabstandes bei $2\theta=5,85^\circ$ in den Kompositen durch den geringen Additiveinsatz nicht fehl zu interpretieren, wurde eine feinpulvrige Mischung von mechanisch vermischtem Polyamid 6 und einem Organoclay vermessen.

Die mechanische Mischung enthält analog dem Nanokomposit ein Masseprozent des jeweiligen Additives. In der Abbildung 4-14 sind die WAXS-Diagramme von dem Organoclay, der mechanischen Mischung Polymerpulver/Organoclay und dem Nanokomposit dargestellt, aus denen die Netzebenenabstände der einzelnen Proben hervorgehen.

Die durch die Interkalation von organischen Substanzen aufgeweiteten Schichtsilikatschichten werden durch das Eindringen der Polymerketten zwischen die Schichten nochmals aufgeweitet bzw. in der Polymermatrix delaminiert. Die dargestellten Ergebnisse bestätigen daher die theoretischen Kenntnisse aus Kapitel 3.3.



1a: Nanoclay
(organophiles Schichtsilikat)

1b: Mischung aus Nanoclay und
Polymerpulver

1c: Nanokomposit aus Nanoclay
wie 1a und Polymer wie in 1b

Abbildung 4-14: Vergleich der Netzebenenabstände von 1a Nanoclay (Organoclay), 1b mechanische Mischung aus Nanoclay und Polymerpulver und 1c Nanokomposit

Da die WAXS-Daten kein absolutes Maß für den Grad der Exfolierung darstellen (siehe Kapitel 3.3.4), wurden von einigen Proben zusätzlich TEM-Aufnahmen angefertigt.

Die in Abbildung 4-15 gezeigte TEM-Aufnahme bestätigt das durch die WAXS-Daten nahe liegende Ergebnis, dass die Schichtsilikate in der Polymermatrix exfoliert sind. In dieser Aufnahme ist darüber hinaus ersichtlich, dass die Schichten durch die Folienherstellung in Verarbeitungsrichtung orientiert sind.

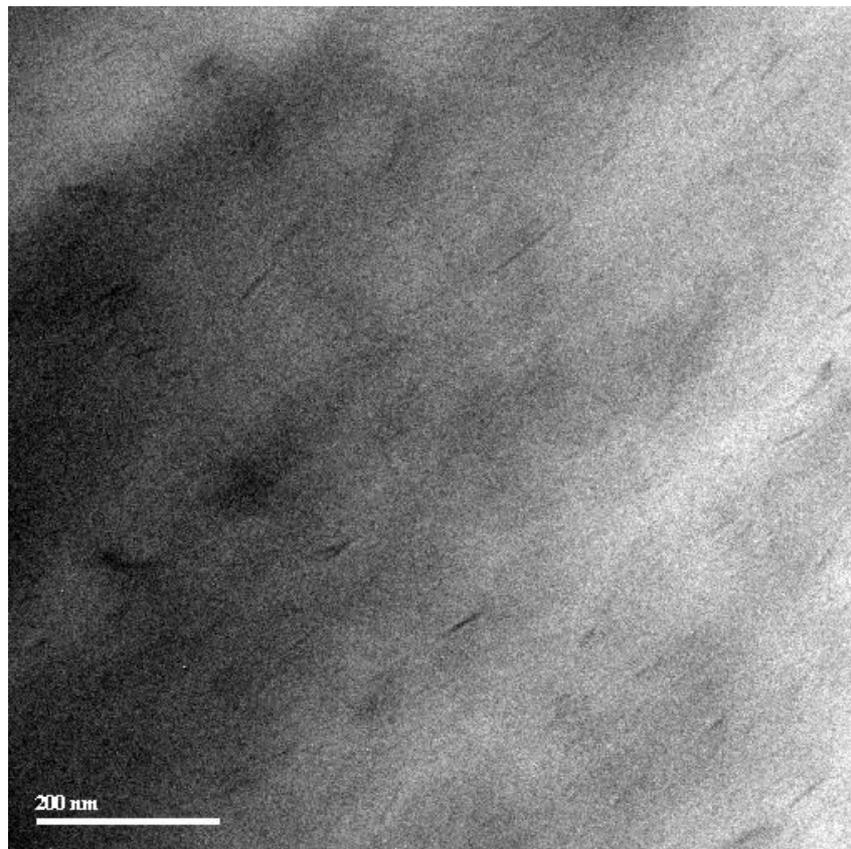


Abbildung 4-15: TEM-Aufnahme von Schichtsilikat-Nanokomposit PA6-V93 (Folie); Maßstabsbalken: 200 nm

Auch die in Abbildung 4-16 dargestellte TEM-Aufnahme lässt eine Exfolierung der Schichtsilikate erkennen.

Von der Probe PA6-V101 sind zwei TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-17 dargestellt. Hier liegt keine Ausrichtung der Schichten vor, da es sich hierbei um eine Aufnahme an der Schnittkante der Probe handelt. Durch die wirkende Kraft beim Schneiden wurden die Schichten in eine andere Richtung gebracht.

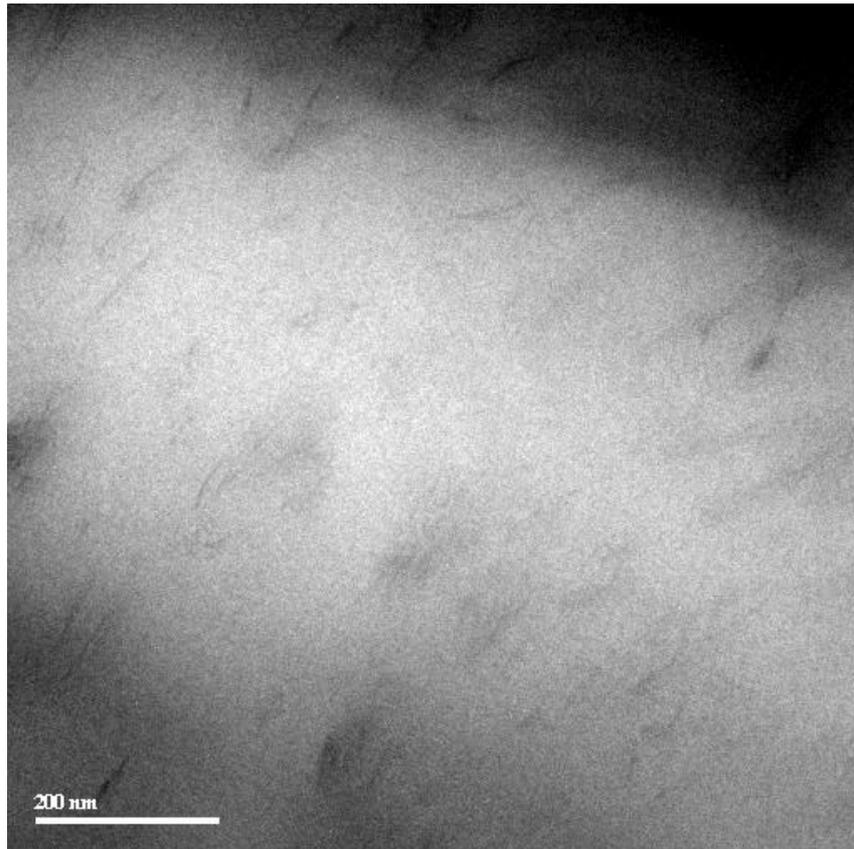


Abbildung 4-16: TEM-Aufnahme von Schichtsilikat-Nanokomposit PA6-V94 (Folie); Maßstabsbalken: 200 nm

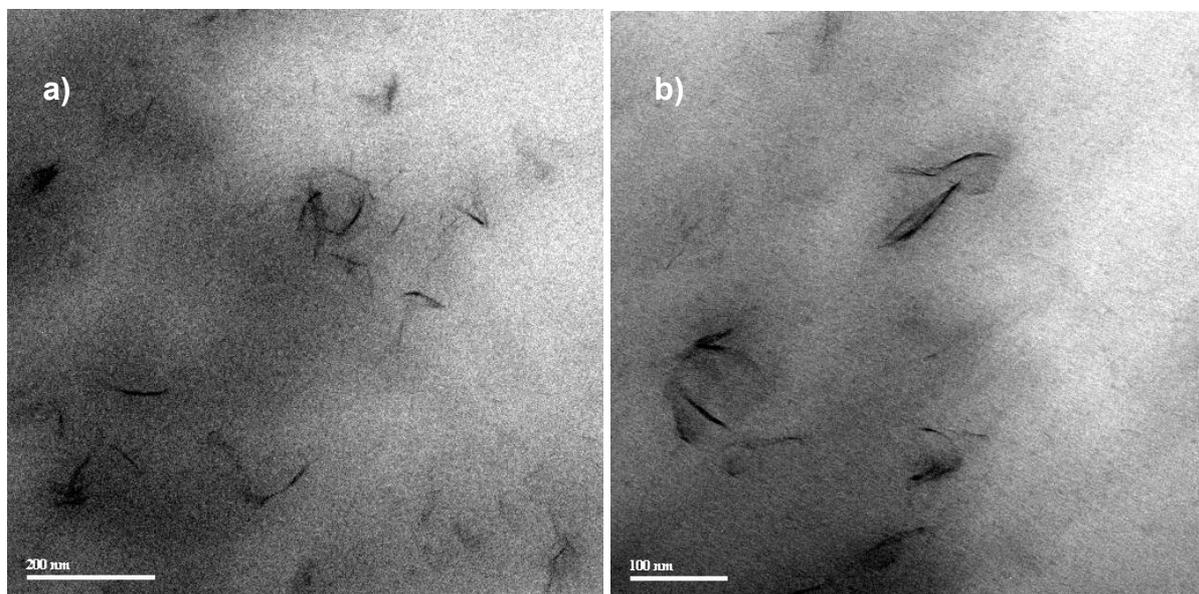


Abbildung 4-17: TEM-Aufnahme von Schichtsilikat-Nanokomposit PA6-V101 (Folie); a) Maßstabsbalken: 200 nm; b) Maßstabsbalken: 100 nm

In Abbildung 4-17 sind Mehrschichtverbände erkennbar (Taktoide). Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sowohl Mehrschichtverbände als auch delaminierte Schichten vorliegen.

Mittels WAXS-Messungen und TEM-Aufnahmen konnte die Exfolierung der organophilen Schichtsilikate bewiesen werden.

Da es sich bei den hergestellten Proben um nahezu vergleichbare Stoffgemische handelte, wurden bei den morphologischen Untersuchungen, im Speziellen bei den TEM-Aufnahmen, auf die für die späteren antibakteriellen Prüfungen relevanten Proben zurückgegriffen. Die erhaltenen Ergebnisse können aufgrund der vergleichbaren organophilen Eigenschaften der Schichtsilikate auf alle Proben übertragen werden.

4.2.3.4 UV-Bestrahlungstest

Aus der Literatur [79] ist bekannt, dass bei einem Einsatz von Silber in Polymeren, diese bei Prüfungen der UV-Beständigkeit mangelhafte Ergebnisse erzielen. Eine Verfärbung durch UV-Strahlen kann neben der Entstehung von kolloidalem Silber auch auf eine Eigenschaftsänderung des Polymers hinweisen (eventuell Polymerabbau). Um dies an den hergestellten Folien untersuchen zu können, wurden die Folien der Proben PA6-V93 bis PA6-V108 einem UV-Bestrahlungstest über tausend Stunden in dem Gerät Suntest CPS der Fa. *Heraeus* unterzogen. Die untere Hälfte eines jeden Teststreifens unterlag einer UV-Bestrahlung, während die obere Hälfte, auf der sich die Nummerierung befand, abgedeckt war (Abbildung 4-18). Es lässt sich feststellen, dass keine wesentlichen bzw. deutlichen Verfärbungen eingetreten sind. Nur vereinzelte Proben zeigen eine geringe Farbveränderung, welche aber nicht als UV-Unbeständigkeit zu deuten ist. Bei den kommerziell erhältlichen Silberproben (PA6-V106 bis PA6-V108) ist nur die Folie PA6-V108 etwas dunkler gefärbt. Dabei ist zu erwähnen, dass es sich hierbei um eine Direktcompoundierung von Nanosilber in PA6 handelt, welches in Verbindung mit Sauerstoff zu grau/schwarzem Silberoxid reagieren kann. Bei PA6-V106 bzw. PA6-V107 lagen die Additive als weiße pulvrige Verbindung vor. Somit ist anzunehmen, dass das Silber von Mineralien umgeben ist, welche die optischen Erscheinungen der Compounds prägen (z.B. TiO_2).

Abschließend ist zu bemerken, dass die in dieser Arbeit hergestellten Proben durchweg gute Ergebnisse in diesem Test aufwiesen.

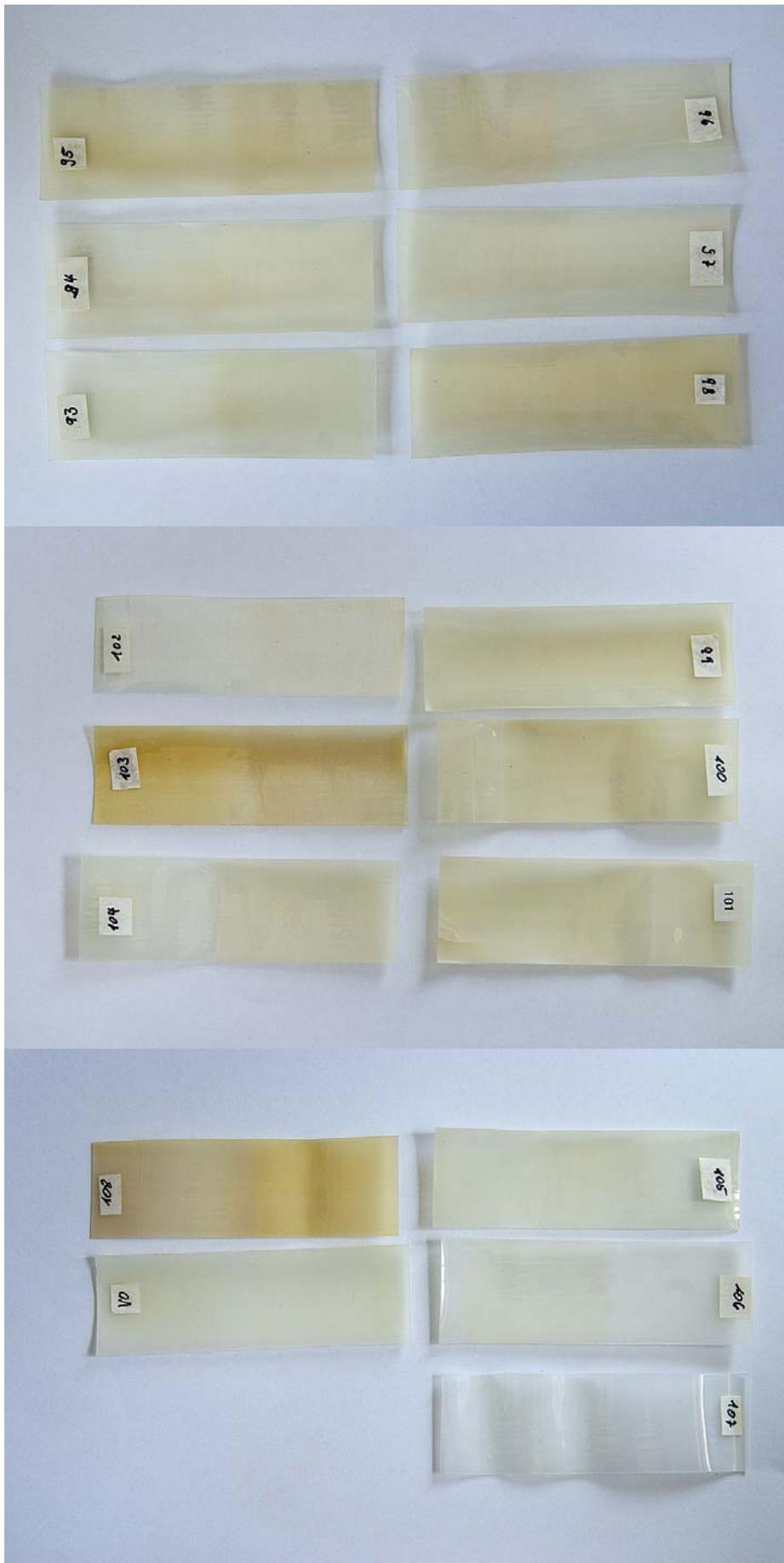


Abbildung 4-18: UV- Beständigkeitsergebnisse der Folien PA6-V93 bis PA6-V108

4.2.3.5 Langzeitschweißtest

Um eine Einschätzung der antibakteriellen Wirkung der eigenen Proben im Vergleich zu den Silberreferenzproben auf längere Sicht treffen zu können, wurde ein Langzeitversuch durchgeführt, welcher über einen Zeitraum von einem Monat andauerte. Hierbei sollten die Folien Bedingungen unterliegen, welche den täglichen Gebrauch simulieren. Es wurde dabei von einem täglichen Berühren von Körperteilen ausgegangen, wodurch Feuchtigkeit (Hautschweiß) auf die Oberflächen der Materialien gelangt.

Für diesen Langzeitversuch wurde eine künstliche Schweißlösung nach EU DIN EN 1811 (siehe Kapitel 6.2.6) hergestellt. Abschnitte der Folien sind auf einem eigens für diesen Versuchsvorgang konstruierten Gestell angebracht (Abbildung 4-19) und täglich einen Monat lang mit der künstlichen Schweißlösung ausreichend besprüht worden. Zwischen den Kunstschweißbehandlungen wurden die Folien in einer Box (Abbildung 4-20) aufbewahrt, so dass diese während des Behandlungszeitraums konstanten Feuchtigkeits- bzw. Klimabedingungen ausgesetzt waren.

Die haftende Vortagsfeuchtigkeit wurde jeweils mit der neuen Besprühung abgetragen. Nach einer derartigen 14tägigen Behandlung sind alle Proben mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend weitere 14 Tage beschweißt worden.



Abbildung 4-19: Versuchsaufbau zur Besprühung der Folien



Abbildung 4-20: Aufbewahrungsbox für die zu behandelnden Folien

Nach dem einmonatigen Langzeittest wurden die Folien zu Probekörpern verarbeitet und wie in Kapitel 4.3 beschrieben auf ihre antibakterielle Wirkungsweise geprüft.

4.2.4 Filamente

4.2.4.1 Herstellung der Filamente

Die Erzeugung von textilen Filamenten auf Basis von Polyamid 6 und den hergestellten Additiven erfolgte durch Schmelzextrusion von den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Nanokompositen auf einer Spinnanlage im kleintechnischen Maßstab unter klimatisierten Bedingungen.

Dabei wurden die Filamente aus den Nanokompositen auf einem Hochtemperatur-Spinntester der Fa. *Fourné Polymertechnik GmbH Alfter* hergestellt. Der schematische Aufbau dieses Spinnstandes ist in Abbildung 4-21 dargestellt.

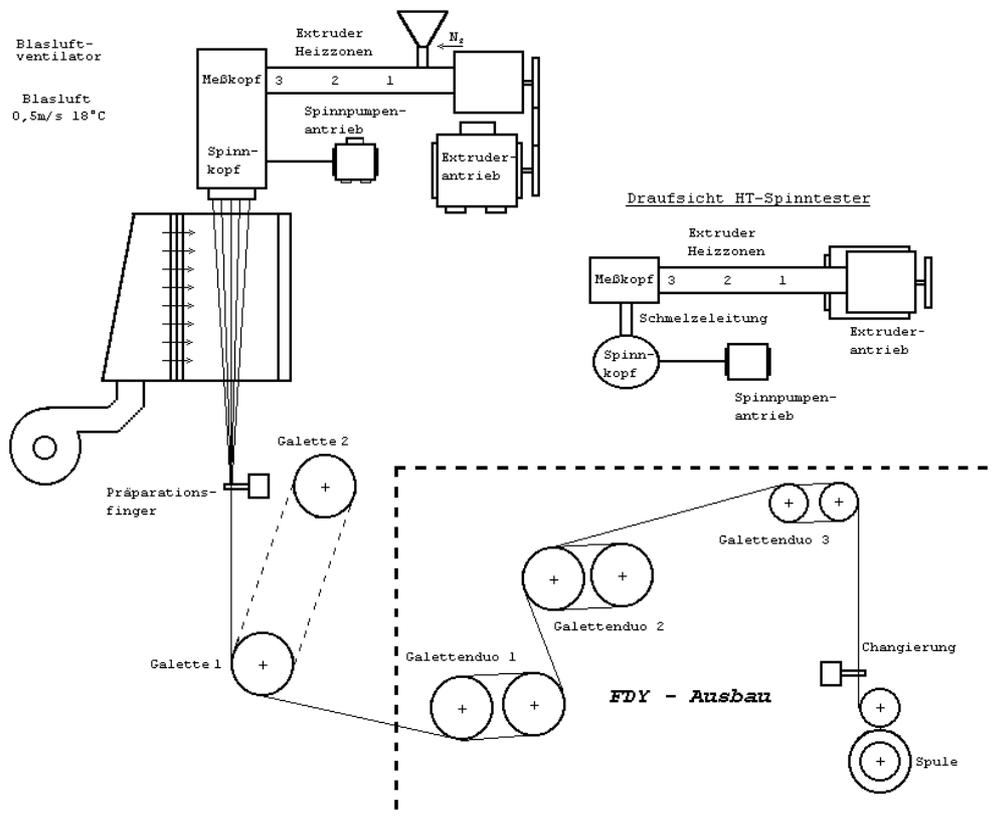


Abbildung 4-21: Spinntester der Fa. *Fourné Polymertechnik* (schematisch)

Die Nanokomposit-Granulate wurden über einen Hopper in den Extruder eingespeist, in diesem nach einem voreingestellten Temperaturprofil aufgeschmolzen und die gebildete Schmelze homogenisiert. Über eine beheizte Schmelzleitung wurde das Material dem Spinnkopf zugeführt, dort mittels einer Zahnradpumpe durch ein Düsenpaket, welches mit einer Düsenplatte abschließt, gedrückt und die aus den jeweiligen Düsenbohrungen gebildeten Schmelzestrahlen durch Abkühlung zu Filamenten verformt. Am Ende der Abkühlstrecke wurden die Filamente mit einer

Öl-in-Wasser-Präparation (Avivage) (Ausnahme siehe Kapitel 4.2.4.4) zur Verbesserung des Fadenschlusses beim Aufspulen überzogen. Der Spinnprozess wurde durch Einstellen einer konstanten Abzugsgeschwindigkeit des Filamentbündels über ein erstes Galettenpaar gesteuert. Danach erfolgte in einer zweiten Prozessstufe die Verstreckung der Filamente durch Abziehen der Filamente über ein zweites Galettenduo mit höherer Arbeitsgeschwindigkeit. Durch diesen Reckprozess werden die textil-physikalischen Eigenschaften textiler Filamente in entscheidendem Maße geprägt. Ein drittes Galettenpaar wird mit Nachlauf gefahren und führt die ausgeformten Filamente einem Wickler zu, der das Material auf Spulen speichert. Die im experimentellen Teil (Kapitel 6.2.5) aufgeführten Maschinenparameter wurden für alle verarbeiteten Polymerproben eingestellt.

4.2.4.2 Eigenschaften der Filamente

Da neben antibakteriell ausgerüsteten Kunststoffkörpern auch neue antibakteriell wirkende Textilien hergestellt werden sollten, wurden in dieser Arbeit von ausgewählten Nanokompositen Multifilamente hergestellt.

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln werden auch an dieser Stelle nur die Ergebnisse der optimierten Versuchsreihe dargestellt (Tabelle 4-9). Die Überprüfung der Eigenschaftserhaltung von allen hergestellten Filamenten können aus **Anhang 3** entnommen werden. Wiederum wurde die Veränderung der relativen Lösungviskosität sowie der Amino- und Carboxylendgruppen der Nullprobe zu den einzelnen Proben bewertet.

Es ist erkennbar, dass sich bereits bei der Nullprobe die Anzahl der Carboxylendgruppen erhöht hat. Es ist möglich, dass bei der Carboxylgruppenbestimmung mittels KOH ein erhöhter Verbrauch durch zusätzliche Esterspaltung (Verseifung) der Avivage gemessen wurde. Da aber die relative Lösungviskosität sowie die Anzahl der Aminogruppen keine Veränderungen zu den Ergebnissen der Granulate und Folien aufzeigen, kann die Abweichung der Carboxylendgruppen vernachlässigt werden.

Alle Proben zeigen im Vergleich zu der Nullprobe keine wesentlichen Abweichungen (Carboxylendgruppen ausgenommen). Es kann daher davon ausgegangen werden,

dass bei der Herstellung der Filamente aus den jeweiligen Nanokompositen kein Polymerabbau stattgefunden hat.

Tabelle 4-9: Analytische Ergebnisse der Filamente der optimierten Versuchsreihe

Versuchs-Nr.	Masse-% ¹ modifiziertes Organoclay bzw. Additiv	Masse-% ¹ von adsorptiven Material	Filament		
			Carboxyl- Endgruppen [µäqu/g]	Amino-	rel. LV η_{rel}
PA6-V0/4*	0,0	0,0	91,8	25,7	2,73
PA6-V93	1,0	0,2	95,2	23,9	2,66
PA6-V94	1,0	0,2	77,4	24,4	2,67
PA6-V95	1,0	0,2	78,2	27,7	2,75
PA6-V96	1,0	0,2	75,4	25,3	2,63
PA6-V97	1,0	0,2	71,0	34,3	2,67
PA6-V98	1,0	0,2	72,2	22,3	2,77
PA6-V99	1,0	0,2	66,1	24,1	2,74
PA6-V100-hell	1,0	0,2	85,6	24,1	2,60
PA6-V100 dunkel	1,0	0,2	75,0	19,4	2,52
PA6-V101	1,0	0,2	76,3	18,8	2,58
PA6-V102	1,0	0,2	91,3	13,9	2,60
PA6-V103	1,0	0,2	62,5	22,2	2,60
PA6-V104	1,0	0,2	66,6	25,2	2,70
PA6-V105	1,0	0,2	82,3	31,5	2,57
PA6-V106	0,5	-	79,1	25,6	2,80
PA6-V107	2,0	-	67,9	30,0	2,65
PA6-V108	0,8	-	91,8	25,7	2,73

* Nullprobe, reines PA6, ohne OSS oder A-OSS
1 im Nanokomposit

Neben den allgemeinen Polymereigenschaften sind bei der Herstellung bzw. Verwendung der Filamente die textil-physikalischen Charakteristika von großer Bedeutung, da diese Hinweise auf die spätere Beanspruchbarkeit der Filamente als textile Flächengebilde geben können.

Daher wurden die hergestellten Filamente auf ihre textil-physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Gerätekonfiguration zu diesem Test ist im experimentellen Teil (Kapitel 6.2) beschrieben.

In Tabelle 4-10 sind die Ergebnisse der textil-physikalischen Prüfung tabellarisch dargestellt.

Tabelle 4-10: Textil-physikalische Prüfung der PA6-Nanokomposit-Filamente

Reck-Temperatur RT 140 °C	Feinheit [dtex]	Reißkraft [N]	Reißdehnung [%]	Anfangsmodul [MPa]	feinheitsbez. Reißkraft [cN/tex]
PA6-V0/4	40,0	2,55	21,6	4200	63,8
PA6-V93	40,5	2,35	17,2	3950	58,0
PA6-V94	44,2	2,51	24,8	3520	56,7
PA6-V95	46,2	2,40	27,6	2790	51,9
PA6-V96	39,7	2,54	20,4	4760	63,9
PA6-V97	40,5	2,47	20,4	4440	61,1
PA6-V98	45,8	2,29	22,3	2570	50,1
PA6-V99	44,8	2,27	20,5	3450	50,7
PA6-V100	40,4	2,08	17,8	3730	50,9
PA6-V101	41,6	2,20	23,9	2630	53,0
PA6-V102	41,7	2,14	21,4	2610	51,4
PA6-V103	44,6	2,02	21,1	2300	45,4
PA6-V104	40,3	2,06	18,5	2540	51,2
PA6-V105	43,6	2,24	20,3	2540	51,4
PA6-V106	36,0	2,14	12,2	3240	59,3
PA6-V107	36,4	2,44	13,5	3040	66,9
PA6-V108	41,1	2,33	24,0	2770	56,7

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einigen Materialien Abweichungen im Vergleich zu der Nullprobe vorliegen. Die Abweichungen können einerseits durch die Anwesenheit der Füllstoffe (Additive) bzw. durch unterschiedliche Reckzeiten (siehe nächste Seite) entstehen.

Bei der nachträglichen Verstreckung der Filamente (Reckung) werden bei reinen Polymeren die Molekülketten zur Faserachse ausgerichtet, wodurch es zu Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindung) zwischen den Polymerketten kommt.

Es werden teilkristalline Bereiche gebildet und die Festigkeit wird erhöht. Durch die Einlagerung der Additive kann es vorkommen, dass die Bildung dieser kristallinen Bereiche gestört wird.

Auch die unterschiedlichen Feinheiten, welche beim Reckprozess entstehen, haben großen Einfluss auf die weiteren Prüfergebnisse. Die feinheitsbezogene Reißkraft hat durch die Einbeziehung der Feinheit eine wesentliche Bedeutung für die Auswertung der textil-physikalischen Ergebnisse. Es kann festgestellt werden, dass sich die

feinheitsbezogene Reißkraft bei allen Proben (Ausnahme PA6-V103) zwischen 50 cN/tex und 67 cN/tex bewegt. Diese Abweichungen liegen im Toleranzbereich.

Da durch die Vielzahl der Versuche nicht alle Proben im gleichen zeitlichen Abstand gesponnen, gereckt und gemessen werden konnten, ist es möglich, dass durch differierende Lagerzeiten Unterschiede in den Ergebnissen vorhanden sind.

Um die Auswirkung der Lagerung besser einschätzen zu können, wurden Reckversuche und Messungen an einer Probe an verschiedenen Tagen durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 4-11 aufgezeigt.

Tabelle 4-11: Beziehung Reckung und Prüfung

Reckung	Prüfung	Feinheit [dtex]	Dehnung [%]	Ausgangsmodul [MPa]	Reißkraft [N]	Feinheit [dtex]	Feinheitsbezogene Reißkraft [cN/tex]
1. Tag	1. Tag	38,6	22,5	4285	2,55	38,3	66,6
1. Tag	2. Tag	38,6	21,0	4209	2,5	38,3	65
2. Tag	2. Tag	35,7	15,7	3959	2,7	35,7	76,2

Es wird deutlich, dass nach dem Recken keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Messzeiten vorhanden sind. Jedoch besteht eine Abweichung zwischen den Ergebnissen der unterschiedlichen Reckzeiten. Die Dehnung ist bei der Reckung am 2. Tag um 5 % gemindert. Die Reißkraft ist jedoch nur um ein geringes Maß erhöht worden. Die verringerte Dehnung kann einerseits durch die kleiner werdende Feinheit, andererseits durch die längere Lagerung im ungereckten Zustand erklärt werden. Auch im ungereckten Zustand können sich in den kristallinen Bereichen Wasserstoffbrücken ausbilden, welche zu einer höheren Festigkeit führen. Gleichzeitig bedeutet jedoch eine erhöhte Festigkeit eine Abnahme der Dehnungskapazität.

Dieser exemplarische Versuch zeigt, dass auch zeitliche Unterschiede zwischen Verspinnung und Verstrecken Auswirkungen auf die Messungen der textilphysikalischen Parameter haben können.

Abschließend ist festzustellen, dass trotz der Varianzen der erhaltenen Ergebnisse, alle Filamente mit positiven Resultaten auf ihre textilphysikalischen Eigenschaften getestet werden konnten und somit für die Herstellung von textilen Gebilden geeignet sind.

4.2.4.3 Einfluss der Additivkonzentration auf die textil-physikalischen Eigenschaften

Zu Beginn dieser Arbeit wurde dem Polyamid bei der Herstellung der Nanokomposite 5 Masseprozent Additiv zugesetzt, um eine hohe antibakterielle Wirkung zu erzielen (siehe auch **Anhang 3**).

Nach den ersten Herstellungsprozessen der Filamente und der anschließenden Prüfung der textil-physikalischen Parameter (Tabelle 4-12) bestätigte sich jedoch die Annahme, dass der relativ hohe Grad an Additivzusatz einen negativen Einfluss auf die textil-physikalischen Eigenschaften der Filamente bewirkt.

Tabelle 4-12: Textil-physikalische Prüfungsergebnisse der ersten Versuchsreihe

Vers.-Nr.	Feinheit [dtex]	Reißkraft [N]	Reißdehnung [%]	Anfangsmodul [MPa]	feinheitsbez. Reißkraft [cN/tex]
V0/1	35,1	2,52	14,5	3988,6	66,14
PA6-V3	36,4	1,99	10,7	3307,5	54,56
PA6-V4	35,9	1,93	11,1	3322,1	53,72
PA6-V5	37,6	1,86	12,5	3382,7	49,40
PA6-V7	37,6	1,87	9,2	3096,3	49,71

Die Reißkraft verschlechterte sich enorm, was wiederum einen Einfluss auf die feinheitsbezogene Reißkraft hatte, da die erhaltenen Feinheiten in gleicher Größenordnung vorlagen. Bei diesem Versuch ist ein zeitlicher Unterschied der Reckversuche nicht vorhanden, da durch die geringe Anzahl der Versuche (im Gegensatz zu Tabelle 4-10) alle Proben dem gleichen zeitlichen Ablauf unterlagen. Daher kann nur der hohe Additivgehalt ein Grund für die verschlechterten textil-physikalischen Eigenschaften sein.

Um einen geeigneten Grad an Additivgehalt zu bestimmen, wurde eine Konzentrationsreihe aufgestellt. Dabei war es das Ziel, eine Additivkonzentration zu ermitteln, welche die textil-physikalischen Eigenschaften nicht verschlechtert und eine ausreichende antibakterielle Wirkung liefert.

Für die Versuchsreihe mit unterschiedlichen Additivgehalten wurde das Compound von PA6-V3 (Interkalierung des Schichtsilikates durch Benzyl-dimethyldodecylammoniumchlorid) als Masterbatch eingesetzt.

Die Tabelle 4-13 enthält die Ergebnisse der Konzentrationsversuchsreihe.

Tabelle 4-13: Konzentrationsversuchsreihe

Additivgehalt* in Polyamid [%]	Feinheit [dtex]	Reißkraft [N]	Reiß- dehnung [%]	Anfangsmodul [MPa]	feinheitsbez. Reißkraft [cN/tex]
0	35,1	2,52	14,5	3988,6	66,14
0,5	31,0	2,17	13,1	3327,3	70,37
1,0	38,4	2,48	13,4	3607,1	64,61
2,0	37,9	2,37	13,7	3905,8	62,44

* Additiv=V3 (Interkalierung des Schichtsilikates durch Benzyl-dimethyldodecyl-ammoniumchlorid)

Aus den Ergebnissen in der Tabelle 4-13 wird deutlich, dass für eine Erhaltung der textil-physikalischen Eigenschaften ein Additivgehalt von 0 bis 1 Masse-% empfehlenswert ist, da sich bei einem Additivgehalt von 2 Masse-% die Messwerte aus der textil-physikalischen Prüfung (vor allem die feinheitsbezogene Reißkraft) verschlechtern.

Ausgehend von dieser Kenntnis wurde eine Konzentrationsreihe von Folien mit 0,1-1 Masse-% Additivgehalt hergestellt, um diese auf ihre antibakterielle Wirkung zu testen. Die einzelnen Resultate dieser antibakteriellen Prüfung können dem Kapitel 4.3.1.1 entnommen werden.

Die Ergebnisse der Polymereigenschaftsuntersuchungen (relative Lösungsviskosität, Bestimmung der Amino- und Carboxylendgruppen) können dem **Anhang 3** entnommen werden. Es ist festzustellen, dass der unterschiedliche Additivgehalt im Polyamid (im Bereich 0-5 Masse-%) keinen relevanten Einfluss auf die allgemeinen Polymereigenschaften hat.

Zusammenfassend konnte durch die Versuche mit unterschiedlicher Additivkonzentration herausgefunden werden, dass der für die Nanokomposite optimale Grad an Additivgehalt bei 1 Masse-% liegt. Hierbei konnte eine optimale antibakterielle Wirkung erzielt und die textil-physikalischen Eigenschaften auf reinem Polyamid 6-Niveau gehalten werden.

Die Nanokomposite, welche nach den Konzentrationsversuchen hergestellt wurden, enthalten jeweils einen Additivgehalt von 1 Masse-% (**Anhang 3**).

4.2.4.4 Filamente für die antibakteriellen Untersuchungen

Die aus der antibakteriellen Prüfung der Folien (Kapitel 4.3.1) hervorgegangenen bestwirkenden Nanokomposite sowie die Silberreferenzproben sollten für weitere Prüfungen der antibakteriellen Wirksamkeit zu textilen Geweben verarbeitet werden. Die in Tabelle 4-14 dargestellten Nanokomposite wurden, wie in Kapitel 4.2.4.1 beschrieben, zu Filamenten extrudiert. Dabei bestand jedoch zu den bisher hergestellten Filamenten der Unterschied, dass keine Avivagebehandlung stattfand. Der Hintergrund hierfür war, dass bei der späteren antibakteriellen Prüfung die Oberfläche der Filamente nur auf die Wirkung der Additive getestet werden sollte. Durch das Vorhandensein zusätzlicher oberflächenaktiver Substanzen besteht die Möglichkeit, nicht kalkulierbare Störfaktoren in die Prüfung mit einzubringen.

Tabelle 4-14: Nanokomposite zur Herstellung von textilen Geweben

Nr.	Versuchs-Nr.	Antibakterielle Substanz	Masse-% ¹ modifiziertes Organoclay	Masse-% ¹ von adsorptivem Material
1	PA6-V0/4*	-	0,0	0,0
4	PA6-V93	Triclosan*	1,0	0,2
5	PA6-V94	Rona Care CPC*	1,0	0,2
6	PA6-V101	Dodecylpyridinium-chlorid*	1,0	0,2
7	PA6-V106	SANITIZED BC A 21-41	0,5	-
8	PA6-V107	Ciba® IRGAGUARD® B 7920	2,0	-
9	PA6-V108	BIO-GATE Nanosilber	0,8	-

* Nullprobe, reines PA6, ohne OSS oder A-OSS ;
1 im Nanokomposit

Für die Untersuchung der antibakteriellen Wirksamkeit von textilen Geweben war es erforderlich, aus den durch Schmelzspinnen erzeugten Polyamidfilamenten entsprechende Textilproben herzustellen. Für diese Arbeiten wurde eine Kleinrundstrickmaschine der Feinheit 18E¹ der Fa. *Alwin Groschop, Thum/Erzg.* genutzt. Die Maschine lief technisch gedrosselt mit einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 200 Reihen/min. Eine Auswahl dieser Gewebeproben ist in der Abbildung 4-22 dargestellt:

¹ 18E = 18 Nadeln auf ein Zoll (2,54 cm)

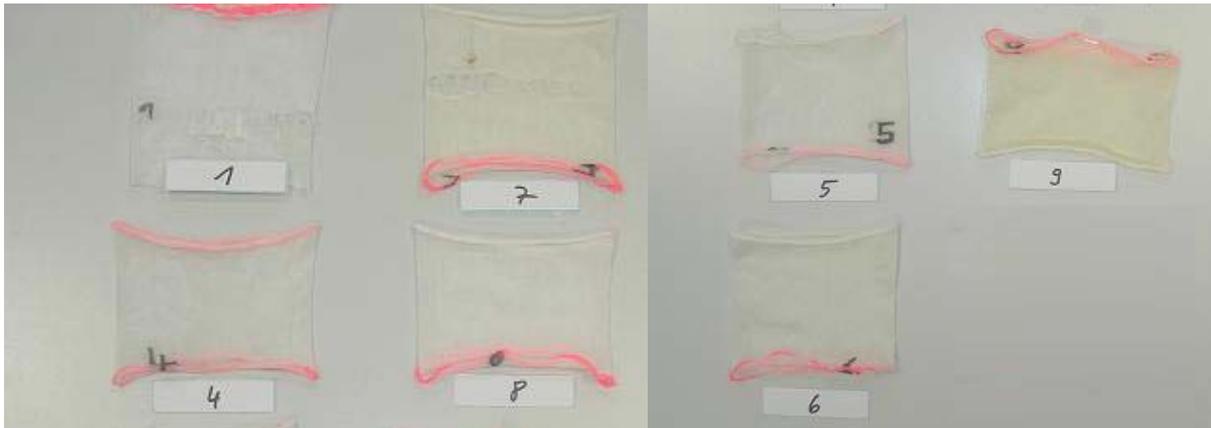


Abbildung 4-22: Gewebeprouben aus PA6-Nanokomposit-Filamenten für die antibakterielle Prüfung

Die einzelnen Nummerierungen der Proben sind in der Tabelle 4-14 definiert.

Der Zuschnitt der Gewebe zu den jeweiligen Probekörpern erfolgte direkt vor der antibakteriellen Prüfung (im IBA Heiligenstadt).

Auf eine Überprüfung der textil-physikalischen Eigenschaften wurde aufgrund der besonderen Herstellung der Filamente (ohne Avivage) abgesehen.

4.3 Antibakterielle Eigenschaften

Das Ziel dieser Arbeit war, Polyamid unter Nutzung von nanoverteilten Additiven permanent antibakteriell auszurüsten. Das antibakteriell modifizierte Polyamid soll sowohl als Kunststoffbauteil als auch als textiles Gewebe Anwendung finden. Daher wurden antibakterielle Prüfungen an Folien und textilen Geweben durchgeführt. Es wird angenommen, dass die A-OSS enthaltenen antibakteriell wirkenden Substanzen durch die Wechselwirkungen mit dem Schichtsilikat nicht aus dem Polymer migrieren können. Die Wirkung soll durch die A-OSS in der Oberfläche des jeweiligen Gebildes generiert werden.

Daher war es nötig, die antibakterielle Wirkung der Oberfläche zu prüfen. Da ein Agardiffusionstest nur die Wirkung der aus dem Gebilde diffundierenden Substanzen bestimmt, war es erforderlich, eine spezielle Prüfung durchzuführen.

Es wurde daher eine Untersuchung der Wirksamkeit antibakterieller Gebilde (Folien und textile Gewebe) durch Prüfung der Bakterienadhäsion an den jeweiligen Oberflächen mit selektiver Quantifizierung lebender und toter Bakterien durchgeführt. Zusätzlich zu der Analyse des Biofilmes auf die Lebensform der Bakterien wurde der Biofilm mittels eines WST-1-Testes auf die enzymatische Aktivität (zytoplasmatische Dehydrogenaseaktivität) der Bakterien geprüft.

Die Präparation der Folien und textiler Gewebe zu Probekörper wird in den folgenden einzelnen Kapiteln näher beschrieben. Vor der Exposition der Probekörper in den Bakteriensuspensionen zur Generierung von Biofilmen im statistischen Verfahren wurden diese unter Nutzung einer UV-Lampe 15 Minuten sterilisiert. Die Folien wurden zusätzlich vor der Prüfung durch Spülen in phosphatgepufferter Lösung (PBS) gereinigt und unter Laminarflow-Bedingungen luftgetrocknet.

Für die Analyse der antibakteriellen Wirksamkeit von Additiven in Polymeren wurden folgende Bakterien-Reinkulturen (Arbeitskonzentration 10^7 Bakterien/ml) eingesetzt:

- *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, Gram-positiv)
- *Escherichia coli* (*E. coli*, Gram-negativ).

Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Prüfmethode ist im experimentellen Teil dargestellt.

Bewertungsparameter, basierend auf Messbericht IBA Heiligenstadt [80]

Die quantitative Bestimmung der Zellzahl nach Ablösen der Bakterien von den Materialoberflächen stellt einen indirekten Test dar. Dem gegenüber definiert sich die quantitative Analyse der Aktivität von Biofilmen über die Dehydrogenaseaktivität als eine direkte Bestimmungsmethode, da der enzymatische Umsatz direkt an adhärierten Bakterienpopulationen bestimmt wird.

Die vergleichende Bewertung der Ergebnisse der quantitativen Bakterienbestimmung und der zytoplasmatischen Dehydrogenaseaktivität für die einzelnen Materialmodifikationen erscheint auf den ersten Blick teilweise widersprüchlich. Für eine Beurteilung der möglichen Materialoberflächeneffekte können die im Folgenden genannten Effekte Tendenzen darstellen, wenn der enzymatische Umsatz an WST-1 (Zellvermehrungsreagens) pro Bakterium mit einbezogen wird.

Prinzipiell können drei Effekte auf Bakterien an den Materialoberflächen auftreten:

- a) antiadhäsiv
- b) bakteriostatisch
- c) bakterizid.

Antiadhäsive Effekte zeichnen sich durch die Störung der Bindung der Bakterien an der Oberfläche aus und werden im Prinzip durch physiko-chemische Interaktionsprozesse der Zellwand mit Oberflächenparametern bestimmt. Diese Effekte treten durch die direkte Wechselwirkung eines Bakteriums mit der Oberfläche auf, können aber auch z.B. durch Veränderungen der bakteriellen Zellwandeigenschaften infolge der Abtötung von Bakterien während der Inkubationsphase hervorgerufen werden.

Bakteriostatische Effekte hemmen das Bakterienwachstum (Zunahme der Zellzahl) töten jedoch die Bakterien nicht ab.

Bakterizide Effekte wirken dagegen keimtötend. Treten die Effekte frühzeitig auf, ist eine deutlich reduzierte Gesamtbakterienzahl nach Inkubation zu beobachten.

Werden die Bakterien erst nach deren Etablierung auf den Oberflächen abgetötet, bewirkt dies eine Zunahme des Anteils toter Keime in der Gesamtbakterienpopulation. Wenn infolge der Abtötung adhäsionsbeeinflussende Veränderungen (s.o.) auftreten, so kann dann auch die Gesamtzahl an Bakterien durch Abscherung in bewegten/fließenden Medien reduziert werden.

Aufgrund der Zellzahlbestimmung und der Bestimmung der Stoffwechselaktivität sollen in den nächsten Kapiteln Tendenzen für die genannten prinzipiellen Effekte abgeleitet und diskutiert werden.

Hierbei ist zu erwähnen, dass die Daten der antibakteriellen Prüfung nur bedingt direkt miteinander vergleichbar sind, da nicht alle Varianten gleichzeitig untersucht wurden. Daher empfiehlt es sich, nur die Proben direkt miteinander zu vergleichen, die sich auch in einem Abschnitt befinden bzw. die in einem Messzeitraum lagen. Vor jeder neuen Messung wurde die Nullprobe erneut gemessen (in den Tabellen grün). Die darunter befindlichen Daten gehören zu der jeweiligen Messreihe. In den Diagrammen werden die Abschnitte durch Balken gekennzeichnet.

4.3.1 Nanokomposit-Folien

Alle Folien wurden, wie in Kapitel 4.2.3.1 beschrieben, gleichermaßen hergestellt. Lediglich die Dicke der Folien variierte im Laufe der Arbeiten, da bei der optimierten Versuchsreihe eher die Prüfung an dickeren Probekörpern im Vordergrund stand. Spritzgusskörper wurden nicht hergestellt, da es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, die Probekörper für die antibakterielle Prüfung gemäß den geforderten Parametern anzufertigen. Die Prüfkörper wurden mit einem 15 mm Stanzeisen aus den zu prüfenden Folien geschlagen.

Im Kapitel 4.3.1.1 werden die Ergebnisse der Konzentrationsreihe sowie der Versuche bis PA6-V89 erläutert und ausgewertet. Im Anschluss daran werden im Kapitel 4.3.1.2 die Resultate der optimierten Versuchsreihe, welche in den vorhergehenden Kapiteln mehrfach analysiert wurden, ausgewertet und diskutiert.

4.3.1.1 Konzentrationsreihe und Versuche bis PA6-V89

Ein Überblick über die Zusammensetzung der untersuchten Folien-Probekörper wird in Tabelle 4-15 sowie in **Anhang 4** zusätzlich mit den Konzentrationen gegeben.

Tabelle 4-15: Zusammensetzung der untersuchten Folien

Versuch	Clay	Direkte Interkalation	Physisorption
PA6-V0/1	-	-	-
PA6-V3	EXM 757	Benzyl dimethyl dodecyl ammoniumchlorid (BDDAC)	
PA6-V4	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammoniumchlorid	
PA6-V5	EXM 757	Benzyl dimethyl hexadecyl ammoniumchlorid	
PA6-V7	EXM 757	Distearyl dimethyl ammoniumchlorid	BDDAC
PA6-V 0/2	-	-	-
PA6-V5/1	EXM 757	Benzyl dimethyl hexadecyl ammoniumchlorid	
PA6-V5/3	EXM 757	Benzyl dimethyl hexadecyl ammoniumchlorid	
PA6-V5/5	EXM 757	Benzyl dimethyl hexadecyl ammoniumchlorid	
PA6-V15	EXM 757	Rona Care CPC	
PA6-V18	EXM 757	Dodecyl trimethyl ammoniumchlorid	
PA6-V42	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Irgasan (Triclosan)
PA6-V50	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammoniumchlorid (60%)+Rona Care CPC (40%)	
PA6-V53	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammoniumchlorid (60%)+Rona Care CPC (60%)	
PA6-V0/3	-	-	-
PA6-V79	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	3-Jodo-2-propynyl N-butylcarbamate
PA6-V80	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	3,4,4-Trichlorcarbanilid
PA6-V81	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Chloramphenicol
PA6-V82	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Chlorhexidin
PA6-V83	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Sulfanilamid
PA6-V84	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Thiabendazol
PA6-V85	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Sulfathiazol
PA6-V86	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Chloramin T
PA6-V87	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	2-Octyl-4-Isothiazolin-3-on
PA6-V88	EXM 757	Silbernitrat (40%)+Benzylmethyltetradecylammoniumchlorid (60%)	
PA6-V89	EXM 757	Stearyl benzyl dimethyl ammoniumchlorid	Tebucanazol

In der Tabelle 4-16 und Tabelle 4-17 sind die Daten der antibakteriellen Prüfung abgebildet.

Tabelle 4-16: Daten aus der antibakteriellen Prüfung (Staphylococcus aureus)

Probe	Lebend/Tot-Verhältnis	Gesamtzahl adhärierender Bakterien [%]	Dehydrogenaseaktivität [%]
PA6-V0/1	1,0	0,0	0,0
PA6-V3	8,2	-67,0	-100,0
PA6-V4	5,3	-66,0	-100,0
PA6-V5	0,7	-52,0	-100,0
PA6-V7	4,7	-61,0	-100,0
PA6-V0/2	5,9	0,0	0,0
PA6-V5/1	5,9	-7,5	-61,8
PA6-V5/3	2,8	-60,0	-96,1
PA6-V5/5	4,9	-64,0	-90,8
PA6-V15	6,8	-55,1	-90,5
PA6-V18	4,6	-47,5	-86,2
PA6-V42	2,3	-67,5	-91,8
PA6-V50	4,2	-27,9	-95,6
PA6-V53	9,9	-29,8	-97,6
PA6-V0/3	9,9	0,0*	0,0
PA6-V79	3,3	-79,4	-17,1
PA6-V80	7,6	-87,1	-34,5
PA6-V81	10,8	-94,4	5,9
PA6-V82	15,6	-90,9	-32,8
PA6-V83	9	-87,4	-43
PA6-V84	7,5	-87,9	-23,4
PA6-V85	4,5	-88,3	-26,8
PA6-V86	5,3	-89,9	-13,6
PA6-V87	3,3	-91,7	-37,6
PA6-V88	2,3	-83,0	-2,5
PA6-V89	1,7	-84,5	29,2

* entspricht $1,1 \times 10^7$ adhärenzte Bakterien/cm²

Bei den Resultaten der Gesamtzahl adhätierender Bakterien und der Dehydrogenaseaktivität werden die Nullproben mit ihren Werten als Nullpunkt dargestellt. Alle anderen Proben werden prozentual zu diesem Wert angegeben.

Tabelle 4-17: Daten aus der antibakteriellen Prüfung (Escherichia coli)

Probe	Lebend/Tot-Verhältnis	Gesamtzahl adhätierender Bakterien [%]	Dehydrogenaseaktivität [%]
PA6-V0/1	5,2	0,0	0,0
PA6-V3	16,4	5,0	-82,0
PA6-V4	5,3	8,0	-82,0
PA6-V5	4,1	-17,0	-51,0
PA6-V7	5,3	-13,0	-46,0
PA6-V0/2	8,6	0,0	0,0
PA6-V5/1	8,6	-24,4	-16,2
PA6-V5/3	8,5	-37,3	22,3
PA6-V5/5	9,7	-35,5	5,7
PA6-V15	5,2	43,6	-26,4
PA6-V18	16,4	48,5	-30,3
PA6-V42	5,3	17,3	0,8
PA6-V50	4,1	16,5	23,5
PA6-V53	5,3	-9,1	-32,5
PA6-V0/3	7,5	0,0*	0,0
PA6-V79	4,3	32,4	4,9
PA6-V80	1,8	21,3	6,3
PA6-V81	3,0	-26,5	144,7
PA6-V82	6,0	-33,1	87,0
PA6-V83	1,9	71,3	226,1
PA6-V84	1,7	-41,6	82,9
PA6-V85	3,3	-60,0	148,6
PA6-V86	2,1	-58,0	146,2
PA6-V87	1,6	-39,6	161,4
PA6-V88	3,3	11,8	247,5
PA6-V89	3,5	126,5	26,7

* entspricht $1,8 \times 10^6$ adhätierte Bakterien/cm²

In Abbildung 4-23 bis Abbildung 4-25 sind die in den vorangegangenen Tabellen aufgezeigten Daten graphisch dargestellt, um die Resultate besser zu veranschaulichen.

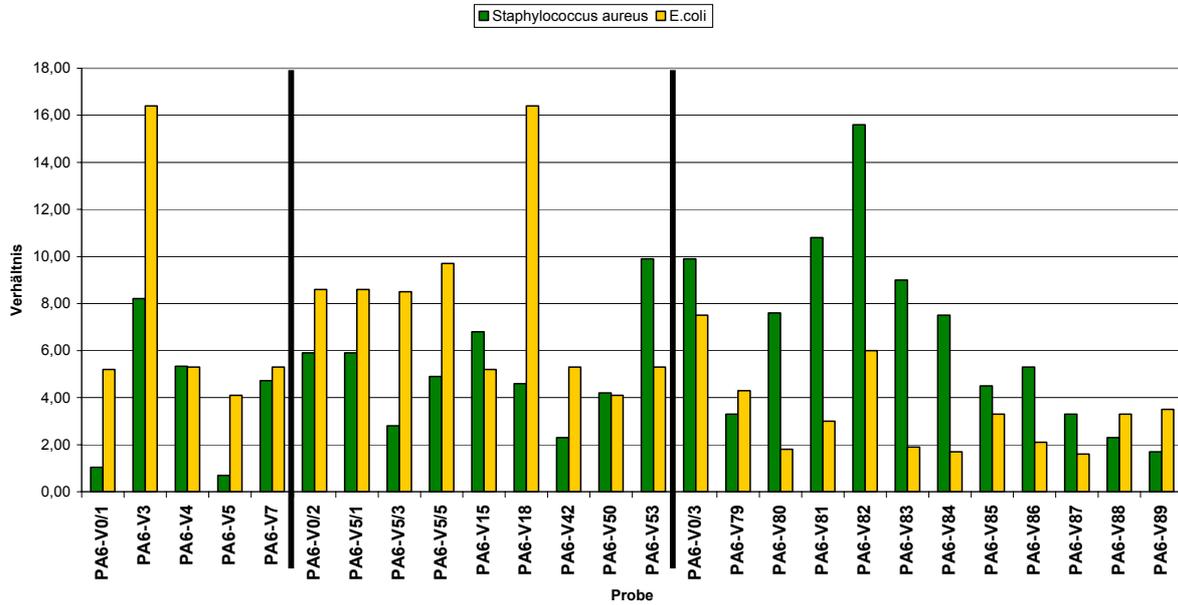


Abbildung 4-23: Diagramm Lebend/Tot-Verhältnis der Folien bis PA6-V89

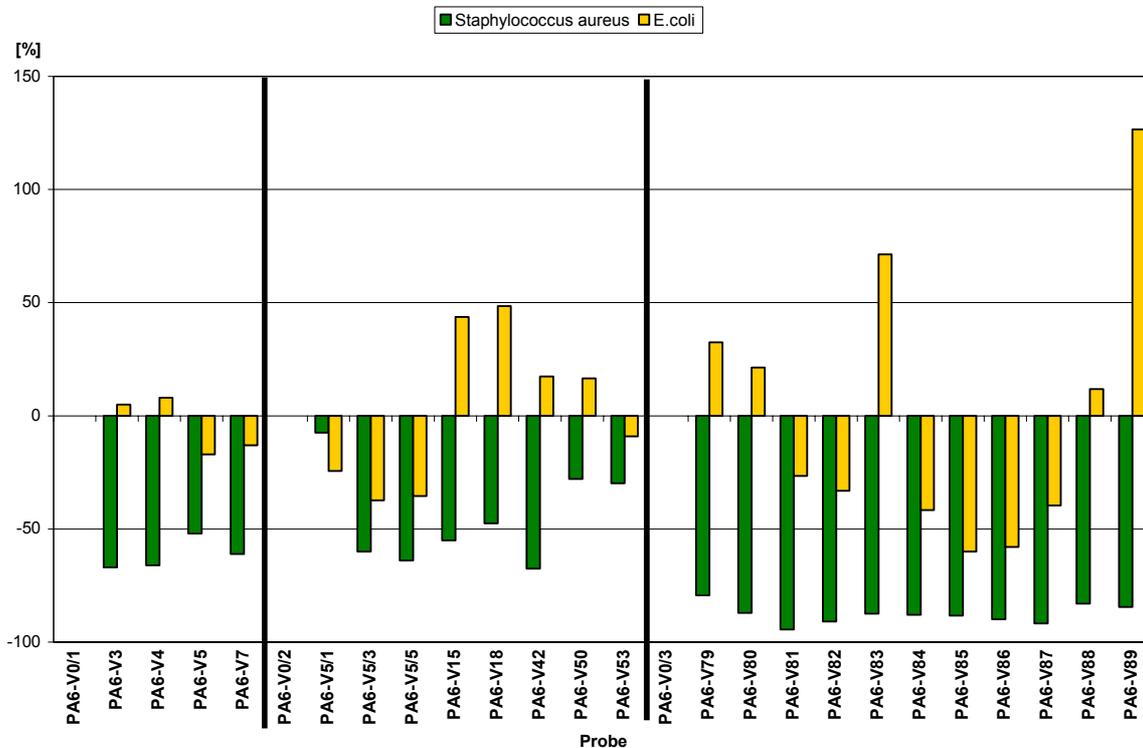


Abbildung 4-24: Diagramm Gesamtzahl adhären der Bakterien [%] der Folien bis PA6-V89

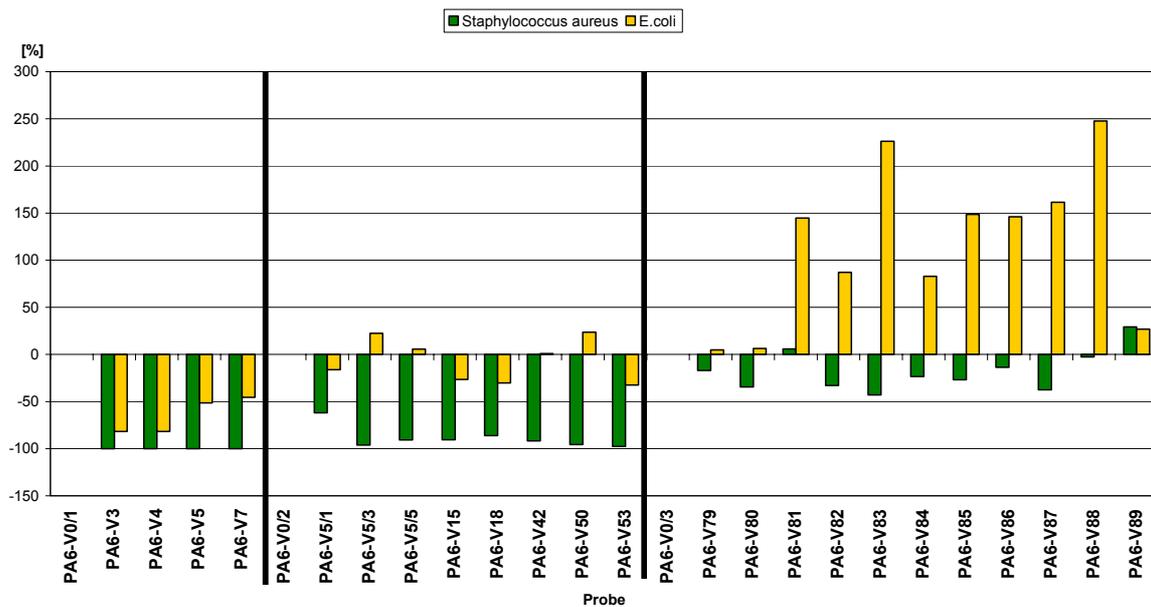


Abbildung 4-25: Diagramm Dehydrogenaseaktivität [%] der Bakterien der Folien bis PA6-V89

Die folgenden Auswertungen enthalten lediglich die Beurteilungen der für den weiteren Verlauf der Arbeit relevanten Proben.

Auswertung Konzentrationsreihe

Wie bereits im Kapitel 4.2.4.3 beschrieben, wurden für die Bestimmung des notwendigen Additivgehaltes sowohl textil-physikalische Eigenschaftsbestimmungen als auch die Ergebnisse aus der antibakteriellen Prüfung herangezogen.

Tabelle 4-18: Zusammenhang Probenbeschriftung und Additivgehalt

Probe	Additivgehalt [Masse-%]
PA6-V5/1	0,1
PA6-V5/3	0,5
PA6-V5/5	1,0

Bei der Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse dieser Analyse und der Daten der ersten Materialien (PA6- V3, V4, V5, V7) ist auffällig, dass durch die Modifizierung der Polymere mit antibakteriellen Agenzien die Gram-positiven Bakterien des verwendeten Stammes *S. aureus* stets stärker beeinflusst werden.

Die Inhibierung der Dehydrogenaseaktivität fällt bei *E. coli* stets schwächer aus. Die Adhäsion der *E. coli* Bakterien auf den modifizierten Materialoberflächen wird zwar reduziert, wobei aber bei der Gesamtbetrachtung gegenüber *S. aureus* die

Reduzierung eher als gering einzuschätzen ist. Der Anteil lebender Bakterien in den adhätierenden Populationen wird auch im Vergleich zu *S. aureus* nur unwesentlich bzw. gar nicht vermindert.

Ausgehend von grundlegenden Mechanismen der Bakterienadhäsion (Oberflächenenergie, Oberflächenladung) sowie der Berücksichtigung des Testprinzips der Dehydrogenaseaktivität lässt sich schlussfolgern, dass für die antibakteriellen Effekte insbesondere adhäsionsbestimmende Mechanismen eine Rolle spielen [80].

Die Analyse des Lebend-Tot-Verhältnisses der verschiedenen Bakterienpopulationen auf den Materialoberflächen lässt bakterizide Effekte für einzelne Materialmodifikationen (insbesondere bei der Probe PA6-V5/3) erkennen. Jedoch scheinen die bakteriziden Einflüsse nicht generell, sondern wie in diesem Fall, auf die Gram-positiven Bakterien beschränkt zu sein. Somit ist vorerst eine oberflächensensitive Wirkung der antibakteriellen Modifikationen zu vermuten.

Speziell für die Materialien PA6-V5/3 und PA6-V5/5 konnte eine antibakterielle Wirksamkeit detektiert werden. Das Material PA6-V5/1 zeigt zwar ebenfalls antibakterielle Effekte sowohl bezüglich der Bakterienadhäsion als auch der Dehydrogenaseaktivität, diese sind jedoch im Vergleich zu den Materialien PA6-V5/3 und PA6-V5/5 weniger stark ausgeprägt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Materialien PA6-V5/3 und PA6-V5/5 die stärksten antibakteriellen Effekte aller getesteten Proben (Konzentrationsreihe) aufweisen, vor allem hinsichtlich der Gram-positiven Bakterien (*S. aureus*).

Aufgrund dieses Ergebnisses und der Resultate aus Kapitel 4.2.4.3 wurde in den auf diese Konzentrationsreihe folgenden Nanokompositherstellungen der Grad des Additivgehaltes auf 1 Masseprozent festgelegt.

Auswertung Proben PA6-V79 bis PA6-V89

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bilden die wesentliche Grundlage für die Herstellung der Additive der optimierten Versuchsreihe (Kapitel 4.1.2).

Die verschiedenen Additive zeigen differenzierte antiadhäsive, antibakterielle sowie metabolische Effekte auf die Bakterienpopulationen. In Tabelle 4-16 und Tabelle 4-17 sind die antibakteriellen Effekte der Materialmodifikationen PA6-V79 bis PA6-V89 bezogen auf das Kontrollmaterial V0/3 bezüglich der

Adhäsionsverminderung, des Lebend/Tot-Verhältnisses sowie der metabolischen Aktivität vergleichend gegenübergestellt.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eine hohe Wirksamkeit auf Gram-positive Bakterien und unterstreichen die Daten der vorangegangenen Untersuchungen, bei denen die Adhäsion vor allem der Gram-positiven *S. aureus*-Kokken minimiert werden konnte. Die Bestätigung dieser Ergebnisse erfolgt durch die Resultate zur Aktivität der Dehydrogenasen.

Im Vergleich dazu gestalten sich die Auswertungen der Ergebnisse des Tests mit *E. coli* diffiziler. Die Adhäsion wird teilweise stark reduziert, allerdings ist dies nicht für alle Probekörper (PA6-V79, PA6-V80, PA6-V83 und PA6-V89) der Fall. Hinzu kommen teilweise hohe Standardabweichungen. Als Grund kann hier nur angenommen werden, dass in Folge einer inhomogenen Materialmodifikation die Gram-negativen *E. coli*-Bakterien verglichen mit *S. aureus* sensibler auf Oberflächenveränderungen reagieren.

Des Weiteren kann festgestellt werden, dass trotz Reduzierung des Lebend/Tot-Verhältnisses adhärirter *E. coli*-Bakterien hohe metabolische Umsätze hinsichtlich der Dehydrogenaseaktivität zu verzeichnen sind. Die Dehydrogenierung stellt einen wesentlichen Prozess der Bildung von Redoxäquivalenten für die oxidative Phosphorylierung und somit der Energiegewinnung dar [80]. Es ist daher möglich, dass *E. coli* trotz Verringerung der Zellzahl mit einem erhöhten Grundumsatz als Antwort auf eine Stress-Situation, ausgelöst durch eine funktionalisierte Materialoberfläche, reagiert. Eine geschlossene Bewertung dieser möglichen intrazellulären Prozesse in Abhängigkeit der jeweiligen Additive kann hier jedoch nicht vorgenommen werden.

Es bleibt jedoch festzuhalten, dass einige der hier untersuchten Additive im Prinzip einen antibakteriellen Effekt auf die Gram-negativen *E. coli*-Bakterien ausüben, wenn auch nicht so deutlich verglichen zu *S. aureus*.

Die auftretenden bakteriziden Effekte in Verbindung mit der Reduzierung der Zahl adhärirender Bakterien sind ein klarer Beweis für die Wirkungsweise der hier geprüften modifizierten Folien.

Werden alle Ergebnisse vergleichend zusammengefasst, so ist die Materialmodifikation PA6-V87 (Nanofil 2 adsorptiv beladen mit 2-Octyl-4-Isouthiazolin-3-Chlorid) unter den hier getesteten Proben die vergleichsweise am stärksten wirkende antibakterielle Modifikation.

4.3.1.2 PA6-V93 bis PA6-V108 (optimierte Versuchsreihe)

Um die antibakterielle Wirksamkeit und die positiven Ergebnisse aus der vorherigen Versuchsreihe noch zu verbessern, wurden in der optimierten Versuchsreihe die Schichtsilikate mit einem höheren Anteil an antibakteriell wirkenden Substanzen adsorptiv beladen (siehe **Anhang 2**). Somit konnte der Additivgehalt im Komposit bei gleichzeitiger Steigerung des Wirkungsanteils konstant gehalten werden.

Um die antibakterielle Wirksamkeit im Hinblick einer Konkurrenzfähigkeit zu den auf dem Markt befindlichen antibakteriell wirkenden Additiven zu überprüfen, enthält die optimierte Versuchsreihe drei verschiedene Referenzproben (Kapitel 4.2.1) bzw. – folien (PA6-V106 bis PA6-V108).

Im **Anhang 4** und in Tabelle 4-19 wird ein Überblick über die Zusammensetzung der einzelnen Proben gegeben.

Tabelle 4-19: Zusammensetzung der Folien der optimierten Versuchsreihe

Versuch	Clay	Direkte Interkalation	Physisorption
PA6-V0/4	-	-	-
PA6-V93	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Triclosan
PA6-V94	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Rona Care CPC
PA6-V95	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Sulfathiazol
PA6-V96	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Sulfanilamid
PA6-V97	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Thiabendazol
PA6-V98	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	3-Iod-2-Propionyl-N-Butylcarbanat
PA6-V99	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	3,4,4-Trichlorcarbanilid
PA6-V100	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	2-Octyl-4-Isotiazolin-3-on
PA6-V101	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Dodecylpyridinium-chlorid
PA6-V102	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Chloramin T
PA6-V103	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Chloramphenicol
PA6-V104	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Chlorhexidin
PA6-V105	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Tebuconazol
PA6-V106	-	SANITIZED BC A 21-41	-
PA6-V107	-	Ciba® IRGAGUARD® B 7920	-
PA6-V108	-	BIO-GATE Nanosilber	-

Zusätzlich wurden die zu untersuchenden Folien (inklusive der Silberreferenzproben) einem Langzeitschweißtest (Kapitel 4.2.3.5) unterzogen.

In der Tabelle 4-20 und der Tabelle 4-21 werden die einzelnen Daten der antibakteriellen Prüfung dargestellt. Die Werte bezüglich der Gesamtzahl adhärerender Bakterien und der Dehydrogenaseaktivität werden prozentual zu den erhaltenen Werten der Nullproben dargestellt. Der Wert der Nullprobe wird somit als null Prozent angegeben.

Tabelle 4-20: Daten aus der antibakteriellen Prüfung (Staphylococcus aureus)

Probe	Lebend/Tot-Verhältnis	Gesamtzahl adhärerender Bakterien [%]	Dehydrogenaseaktivität [%]
PA6-V0/4a	73,4	0,0	0,0
PA6-V93	6,7	-96,8	-100,0
PA6-V94	2,3	-96,3	-100,0
PA6-V95	100,0	-96,8	127,7
PA6-V96	6,6	-97,3	144,0
PA6-V97	8,4	-90,8	206,1
PA6-V98	13,3	-55,0	104,6
PA6-V99	7,7	-49,6	45,9
PA6-V100	13,8	-0,7	86,4
PA6-V0/4b	29,4	0,0	0,0
PA6-V101	12,4	-93,9	-97,0
PA6-V102	26,6	-14,1	-18,8
PA6-V103	18,0	-23,5	6,5
PA6-V104	120,8	33,7	-1,7
PA6-V105	59,3	-11,7	41,4
PA6-V106	55,5	-38,0	-98,7
PA6-V107	62,8	-0,8	62,1
PA6-V108	151,3	-44,3	-96,2

Tabelle 4-21: Daten aus der antibakteriellen Prüfung (Escherichia coli)

Probe	Lebend/Tot-Verhältnis	Gesamtzahl adhärierender Bakterien [%]	Dehydrogenaseaktivität [%]
PA6-V0/4a	7,3	0,0	0,0
PA6-V93	7,0	-20,0	-36,1
PA6-V94	9,2	1,1	0,3
PA6-V95	5,0	53,7	3,6
PA6-V96	5,4	-11,9	-23,0
PA6-V97	4,4	-31,8	-47,5
PA6-V98	7,5	-34,7	-7,9
PA6-V99	4,7	-6,3	-61,0
PA6-V100	3,8	-16,8	-49,3
PA6-V0/4b	5,8	0	0
PA6-V101	3,9	-2,7	-20,1
PA6-V102	4,8	-16,7	-10,2
PA6-V103	2,4	-16,3	-18,7
PA6-V104	3,0	3,9	16,4
PA6-V105	5,3	-15,5	31,0
PA6-V106	6,9	-2,1	66,8
PA6-V107	10,7	-31,8	-16,1
PA6-V108	5,2	-14,6	-13,2

Zur besseren Veranschaulichung sind die Daten aus den vorangegangenen Tabellen in Diagrammen zusammengestellt. Zusätzlich enthalten die dargestellten Werte die Fehlerindikatoren bzw. Standardabweichungen um einen Eindruck über die Genauigkeit der Werte zu erhalten.

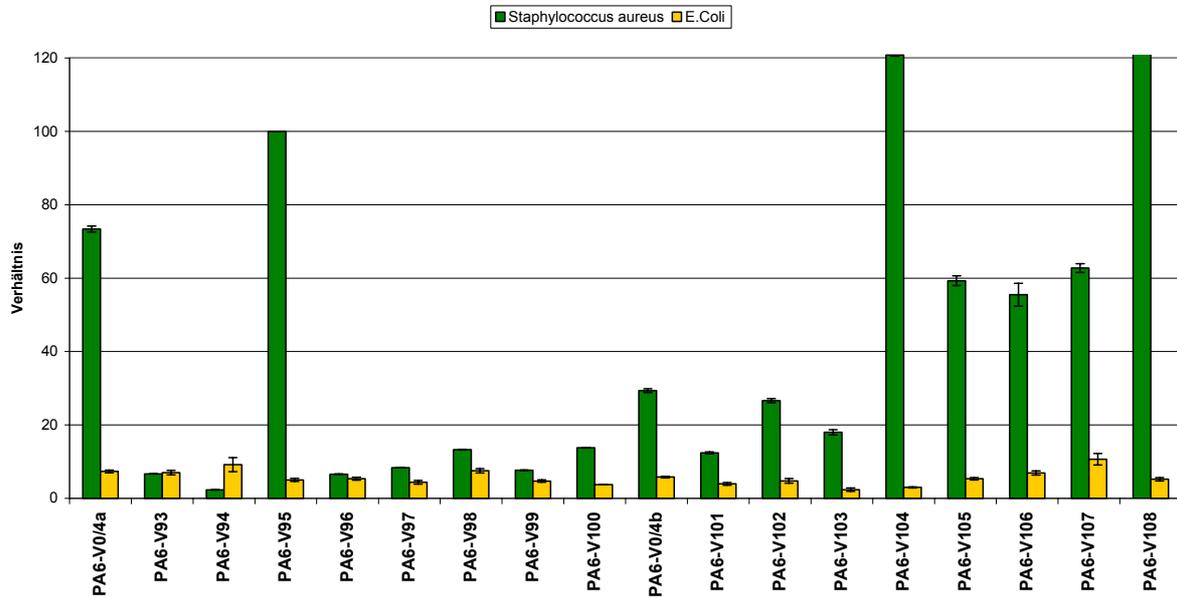


Abbildung 4-26: Darstellung des Lebend/Tot Verhältnis und der Fehlerbetrachtung der optimierten Versuchsreihe

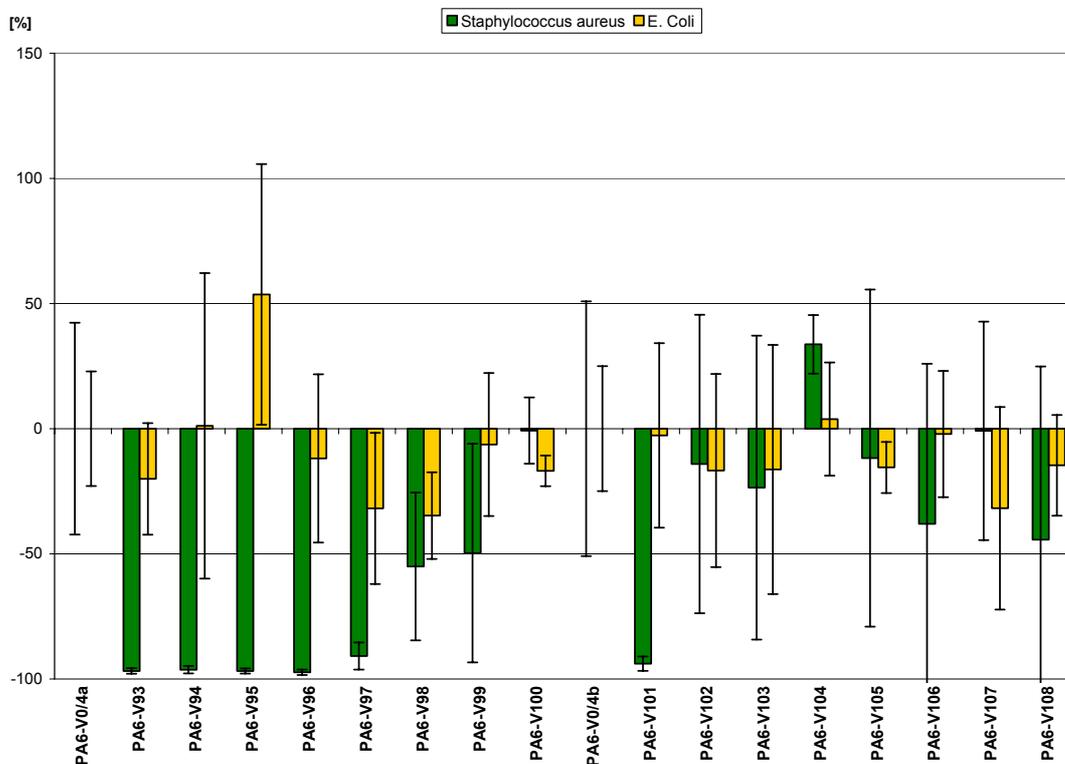


Abbildung 4-27: Diagramm Gesamtzahl adhärerender Bakterien [%] und Fehlerbetrachtung der optimierten Versuchsreihe

Es konnten deutliche Verringerungen (bis zu 96,8 %) der Bakterienzahlen bei Versuchen mit *S. aureus* auf den Materialmodifikationen PA6-V93 bis PA6-V97 und PA6-V101 erzielt werden. Für die Modifikationen PA6-V98, PA6-V99, PA6-V106 und PA6-V108 wurde eine Reduktion von ca. 50 % nachgewiesen. Graphisch gehen diese Ergebnisse aus der Abbildung 4-27 hervor. Die weiteren Modifikationen zeigen keine signifikanten Unterschiede zur Nullprobe PA6-V0/4.

In den Versuchen mit *E. coli* konnten keine signifikanten Unterschiede der Bakterienzahl im Vergleich zur Nullprobe detektiert werden. Für die Modifikationen PA6-V97, PA6-V98 und PA6-V107 wurde eine tendenziell geringere Bakterienzahl ermittelt.

Die Standardabweichungen der Daten sind jedoch teilweise sehr hoch. Auf die möglichen Ursachen hierfür wird später in der Diskussion noch eingegangen.

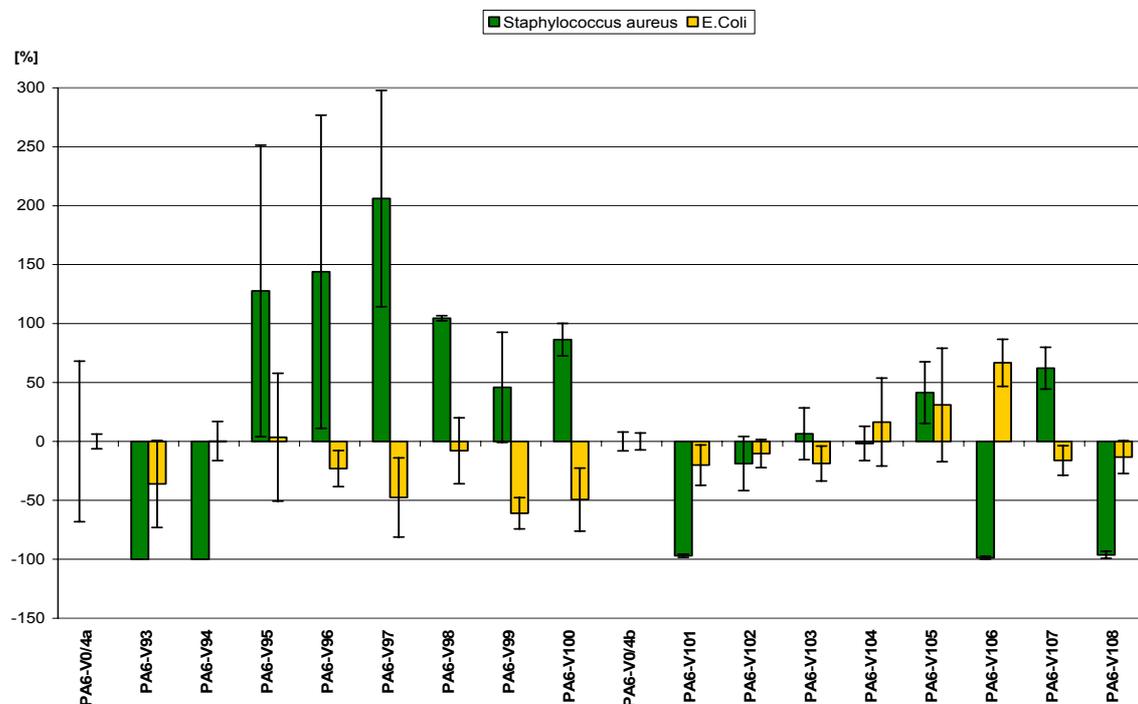


Abbildung 4-28: Diagramm Dehydrogenaseaktivität [%] der Bakterien und Fehlerbetrachtung der optimierten Versuchsreihe

Der Umsatz von WST-1 als künstliches Substrat für zytoplasmatische Dehydrogenasen ist bei den Versuchen mit *S. aureus* auf den Materialmodifikationen PA6- V93, V94, V101, V106 sowie PA6-V108 deutlich reduziert bzw. gleich null. Dies korreliert mit den Ergebnissen der quantitativen Bakterienbestimmung. Auffällig ist, dass für die Modifikationen PA6-V95 bis PA6-V97 ein deutlich höherer Umsatz im WST-1 Test zu verzeichnen ist. Eine erklärende Bewertung wird in der Diskussion vorgenommen.

Die Modifikationen PA6-V98 und PA6-V100 sowie PA6-V107 weisen einen erhöhten WST-1-Umsatz auf. Die weiteren Modifikationen zeigen keine deutlichen Unterschiede zur Nullprobe PA6-V0/4.

Für die Versuche mit *E. coli* wurde für keine Materialmodifikation ein deutlicher Unterschied des Umsatzes an WST-1 im Vergleich zur Nullprobe detektiert. Lediglich für die Modifikationen PA6-(V93, V97, V99 und V100) ist eine tendenzielle Verringerung sowie für die Modifikation PA6-V106 eine tendenzielle Erhöhung des Umsatzes ermittelt worden.

Auswertung und Diskussion:

In der Auswertung der Ergebnisse traten mehrfach erhebliche Standardabweichungen (insbesondere für die Ergebnisse der quantitativen Bakterienbestimmung) auf. Diese erschweren eine sichere und vergleichende Bewertung antibakterieller Effekte für alle Materialmodifikationen. Der Grund für die Varianzen können experimentell bedingte Unterschiede der Materialoberflächeneigenschaften, welche durch die simulierten praxisrelevanten Vorbehandlungen der Materialien mittels Besprühung resultieren können, sein. Die Vorbehandlungsprozedur (Kapitel 4.2.3.5) wurde jedoch bewusst an die zu erwartende große Bandbreite möglicher Beanspruchungen der Materialoberflächen angepasst und spiegelt dementsprechend auch die sich daraus ableitenden Varianzen der Oberflächeneigenschaften nach längerer Beanspruchung in der Praxis wider. Insofern lassen sich aus den ermittelten Tendenzen für die antibakteriellen Effekte der einzelnen Materialmodifikationen Rückschlüsse auf den Praxiseinsatz ziehen [80].

Anhand der Auswertung der folgenden Diagramme sollen anschließend die Ergebnisse nochmals aufgeschlüsselt und näher erläutert werden.

In der Abbildung 4-29 wird die Vitalität in Beziehung zu der Gesamtzahl adhärierender Bakterien dargestellt. Die Vitalität ergibt sich aus dem Verhältnis der Anzahl der lebenden Bakterien zu der Gesamtzahl der Bakterien. Aus der Abbildung 4-29 kann demzufolge entnommen werden, wie viele vitale Bakterien auf den Oberflächen haften. Des Weiteren kann diese Abbildung zur Beurteilung der Oberflächeneffekte der einzelnen Folien herangezogen werden.

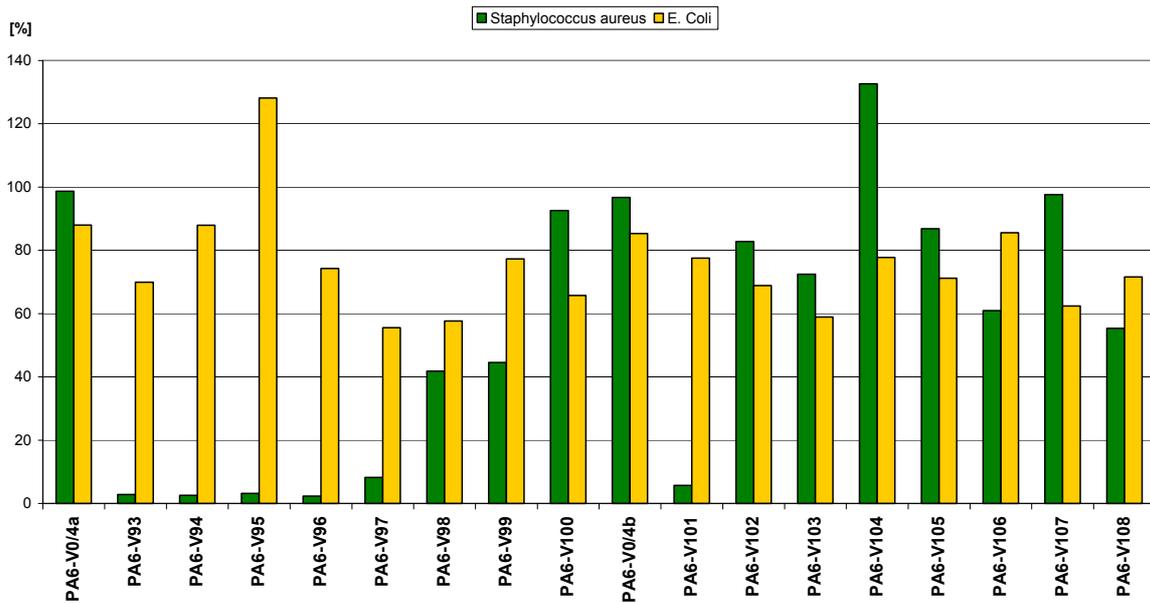


Abbildung 4-29: Darstellung der Vitalität im Bezug auf die prozentuale Gesamtzahl der adhärenierenden Bakterien (optimierte Versuchsreihe)

Auch das in Abbildung 4-30 dargestellte Diagramm unterstützt die Auswertung zur Beurteilung der antibakteriellen Wirkung der Folienoberflächen.

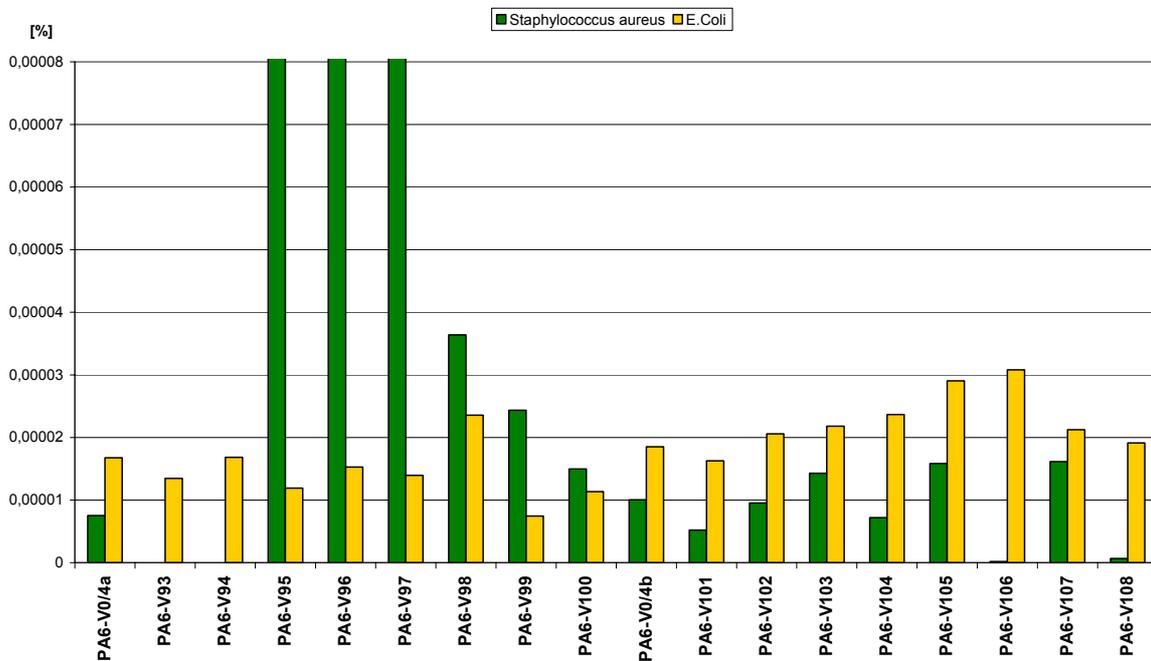


Abbildung 4-30: Darstellung der Dehydrogenaseaktivität pro lebendes Bakterium (optimierte Versuchsreihe)

Da insgesamt die Ergebnisse der antibakteriellen Prüfung der beiden Bakterienstämme *S. aureus* und *E. coli* nicht miteinander vergleichbar sind, werden deshalb nachfolgend die Effekte der einzelnen Proben getrennt diskutiert.

Versuche mit *S. aureus*:

PA6-V93, PA6-V94 und PA6-V101

Diese Probekörper besitzen eine deutlich reduzierte adhärierende Zellzahl sowie einen deutlich reduzierten Umsatz an WST-1, was auf bakterizide Effekte hindeutet. Dies ist für die Modifikation PA6-V101 jedoch nur eingeschränkt gültig, da der metabolische Umsatz gegenüber der Nullprobe nicht drastisch gesenkt wurde (siehe Abbildung 4-30).

PA6-V95 bis PA6-V97

Die reduzierten Bakterienzahlen bei hohem Umsatz an WST-1 weisen auf antiadhäsive Effekte hin. Da die enzymatische Dehydrogenierung ein wesentlicher Prozess der Bildung von Redoxäquivalenten für die oxidative Phosphorylierung und somit der Energiegewinnung darstellt [80], kann davon ausgegangen werden, dass die Bakterien trotz Verringerung der Zellzahl mit einem erhöhten Grundumsatz als Antwort auf diese Stresssituation reagieren.

PA6-V106 und PA6-V108

Trotz der relativ hohen Zahl an adhärierenden Bakterien ist der Umsatz an WST-1 bei diesen Probekörpern drastisch reduziert. Daraus lassen sich bakteriostatische Effekte der Materialoberflächen ableiten.

Alle weiteren Proben zeigen bei relativ hohen Bakterienzahlen tendenziell leicht erhöhte Umsätze an WST-1, was wiederum auf Stressreaktionen der Bakterien ohne ausgeprägte bakterizide Effekte hindeutet.

Versuche mit *E. coli*:

Für die Ergebnisse mit *E. coli* sind die bei *S. aureus* detektierten ausgeprägten bakteriziden Effekte für **PA6-V93, V94 und V101** nicht nachweisbar.

Auch die als starke Stressreaktion zu wertende Erhöhung des WST-1-Umsatzes bei *S. aureus* in Kontakt mit **PA6-V95 bis PA6-V97** werden durch die Daten bei *E. coli* nicht bestätigt. Die Materialien zeigen hier im Vergleich mit der Nullprobe PA6-V0/4

keine Beeinflussung der Bakterien. Es sind lediglich leichte antiadhäsive Effekte nachweisbar.

PA6-V98

Der erhöhte WST-1-Umsatz sowie die verringerte Bakterienzahl weisen auf antiadhäsive Effekte, verbunden mit einer Stressantwort hin. Bakterizide Effekte treten dabei nicht auf.

PA6-(V104-106)

Diese Materialmodifikationen führen bei *E. coli* offensichtlich zu erhöhten Stressreaktionen ohne bakterizide Effekte, da die Adhäsion der Bakterien im Vergleich zum Referenzmaterial nicht beeinflusst wird.

PA6-V99

Obwohl hier keine Verringerung der Bakterienzahl nachweisbar ist, ist die Stoffwechselaktivität deutlich reduziert, was auf bakterio-statische Effekte hinweist. Dies gilt tendenziell auch für die Modifikationen PA6- V93, V95, V97, V100 und V101.

PA6-V97

Die verringerte Bakterienzahl und ein leicht verringerter WST-1-Umsatz weisen auf antiadhäsive und leicht bakterizide Effekte hin.

Alle weiteren Proben PA6- V94, V96, V102, V103, V107 und V108 zeigen gegenüber der Kontrolle eher unbeeinflusste Bakterienpopulationen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für die Materialmodifikationen PA6- V93, V94 sowie V101 die deutlichsten Effekte hinsichtlich bakterizider Wirkungen auf *S. aureus* nachgewiesen werden konnten. Die Effekte auf das Gram-negative Bakterium *E. coli* sind nur tendenziell vorhanden.

Es wird ersichtlich, dass der Langzeitschweißtest Einfluss auf die Wirksamkeit der hergestellten Folien hat. Während bei dem vorangegangenen Versuch noch PA6-V87 (2-Octyl-4-Isothiazolin-3-on) die beste antibakterielle Wirkung erzielte, konnte dies nach dem Langzeitschweißtest bei PA6-V100 (2-Octyl-4-Isothiazolin-3-on) nicht bestätigt werden.

Es ist zusätzlich zu erwähnen, dass keine direkten Zusammenhänge zwischen der thermischen Belastbarkeit der Additive und der bewirkten antibakteriellen Effekte im Komposit bestehen. Diese Vermutung wurde eingangs (in Kapitel 4.1.3.3) erwähnt.

4.3.2 Textile Gewebe

Aufgrund der positiven Ergebnisse (vgl. Kapitel 4.3.1.2) sind von den wirksamsten Proben und den Silberreferenzproben textile Gewebe hergestellt worden (Kapitel 4.2.4.4).

Als Proben für die antibakterielle Prüfung wurden Ronden mit einem Durchmesser von 15 mm eingesetzt. Hierfür sind die entsprechenden Ronden mittels Stanzformen aus dem textilen Gewebe ausgestanzt worden. Aufgrund der gewebten textilen Struktur rollten sich dabei die Probekörper ein und konnten somit nicht mehr fixiert werden. Daher wurden die flächigen Textilien übereinander gefaltet und als doppellagige Ronden ausgestanzt. Somit behielten sie ihre Form. Die Fixierung in den 24-er-Wells (Probebehältnis) erfolgte durch Silikonringe (O-Ring12x2).

Tabelle 4-22: Daten aus der antibakteriellen Prüfung (Staphylococcus aureus)

Probe	Lebend/Tot-Verhältnis	Gesamtzahl adhärierender Bakterien [%]	Dehydrogenaseaktivität [%]
PA6-V0	0,8	0	100,0
PA6-V93	1,8	45	80,0
PA6-V94	4,3	-1	83,5
PA6-V101	2,4	-6	100,5
PA6-V106	2,6	-32	82,9
PA6-V107	3,8	82	77,6
PA6-V108	1,1	615	97,9

Tabelle 4-23: Daten aus der antibakteriellen Prüfung (Escherichia coli)

Probe	Lebend/Tot-Verhältnis	Gesamtzahl adhärierender Bakterien [%]	Dehydrogenaseaktivität [%]
PA6-V0	3,6	0	100
PA6-V93	2,5	30	119,2
PA6-V94	0,5	186	183,1
PA6-V101	1,4	69	90,3
PA6-V106	1,3	-3	101,2
PA6-V107	1,4	2	92,0
PA6-V108	1,0	79	122,0

Die in Tabelle 4-22 und Tabelle 4-23 dargestellten Werte sind in Abbildung 4-31 bis Abbildung 4-33 graphisch dargestellt.

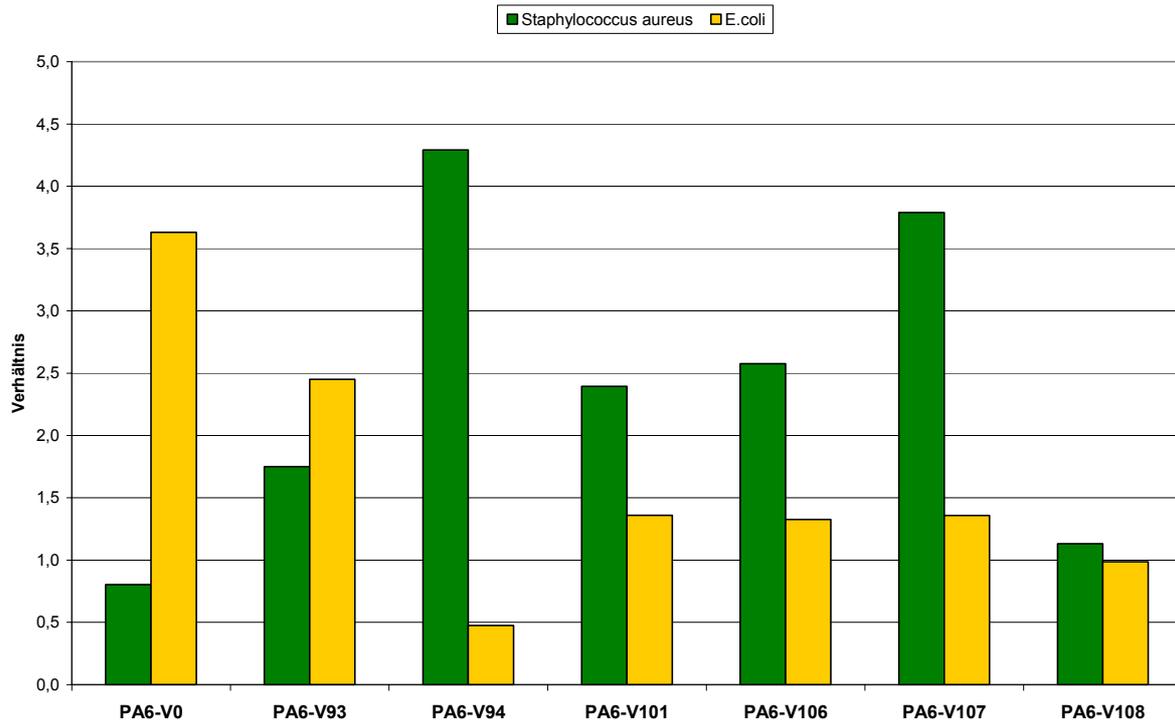


Abbildung 4-31: Darstellung des Lebend/Tot-Verhältnisses ausgewählter Versuche aus textilem Gewebe

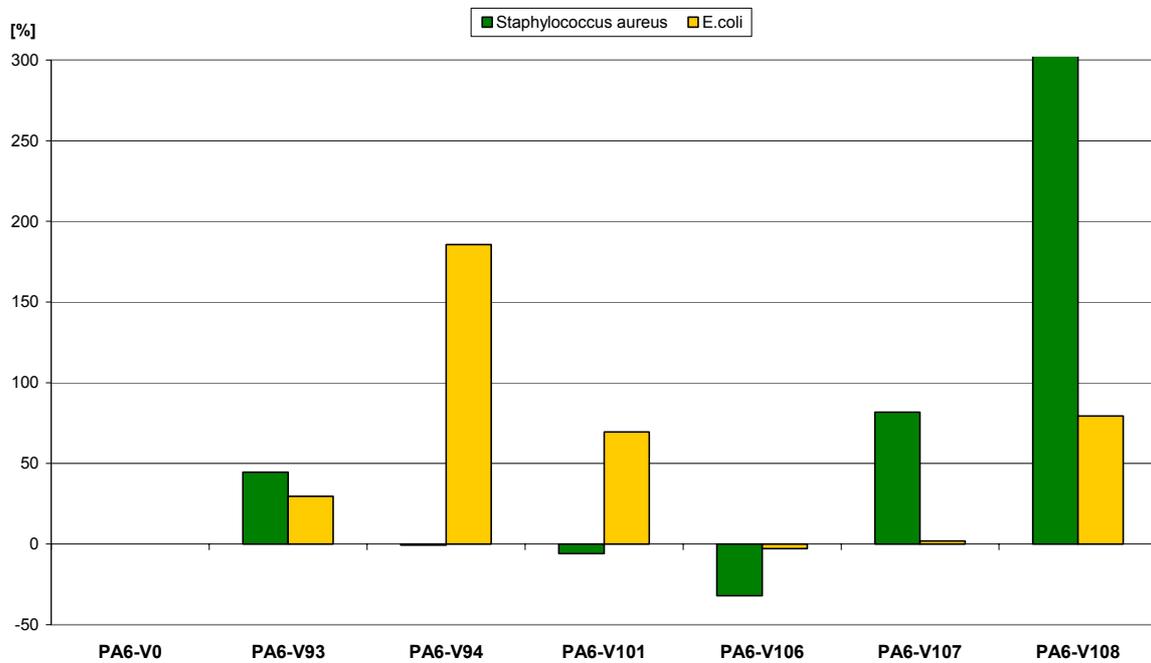


Abbildung 4-32: Diagramm Gesamtzahl adhärerender Bakterien [%] ausgewählter Versuche aus textilem Gewebe

Im Vergleich mit der Referenz PA6-V0 zeigten die textilen Gewebe mit Ausnahme von Material PA6-V106 nur tendenziell eine Verringerung der Bakterienadhäsion. Das textile Gewebe von PA6-V108 zeigte hingegen eine erhöhte Bakterienadhäsion, wobei hier auffallend ist, dass der Anteil der toten Bakterien hoch ist. Es ist bekannt, dass ein hoher Anteil toter Bakterienmasse zur vermehrten Bakterienadhäsion beitragen kann [81].

Ein hoher Anteil toter Bakterien ist ebenfalls auf der Nullprobe und PA6-V94 detektiert worden. Die quantitative Bestimmung adhärierter Bakterien innerhalb dreidimensionaler textiler Geflechte kann jedoch aufgrund der ungenügenden Rückgewinnung nach einer Ultraschallablösung aus dem 3D-Geflecht fehlerbehaftet sein. Insbesondere bei tatsächlich niedrigen Zahlen adhärierter Bakterien kann der durch die Zählung bestimmte Wert der toten Bakterien einen systematischen Fehler aufweisen. Insofern ist der bestimmte Anteil toter Bakterien auf der Nullprobe nicht bedeutsam.

Die Zahl der adhärierten Gram-negativen Bakterien (*E. coli*) war bei fast allen Proben gegenüber den von *S. aureus* erhöht. Die textilen Gewebe zeigten jedoch keine Verringerung der Bakterienadhäsion im Vergleich zu der Nullprobe (PA6-V0). Auf nahezu allen Materialien war dagegen ein erhöhter Anteil toter Bakterien nachweisbar, was den oben beschriebenen Effekt toter Biomasse auf die Biofilmbildung unterstreicht.

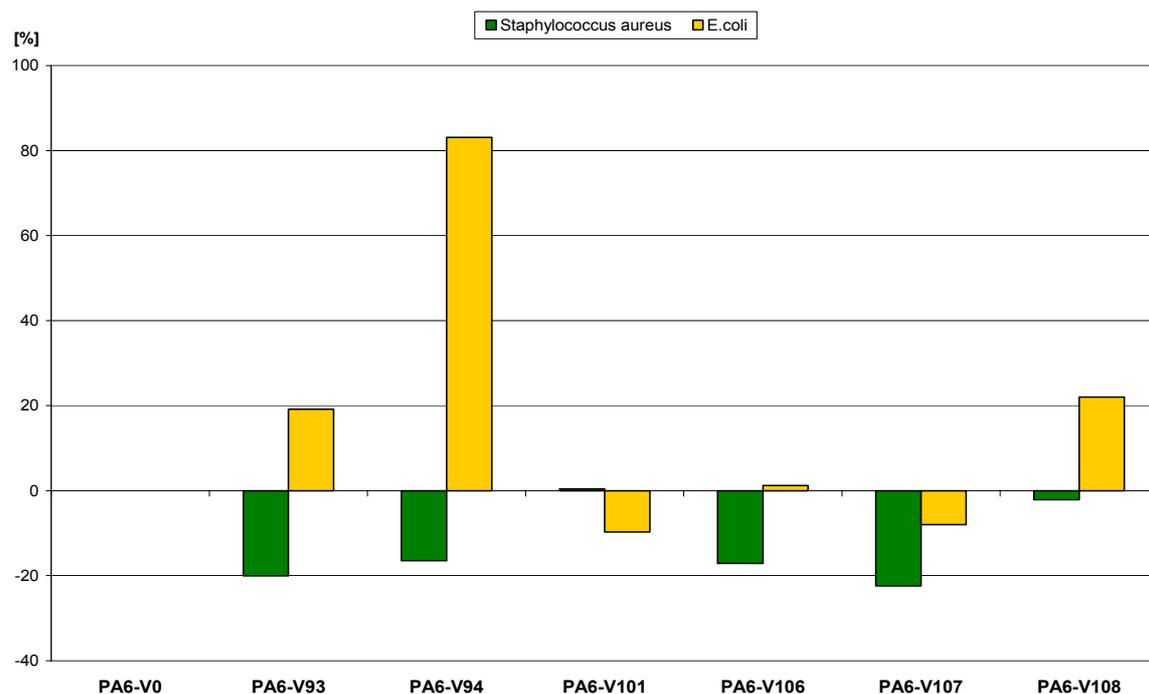


Abbildung 4-33: Diagramm Gesamtzahl Dehydrogenaseaktivität [%] ausgewählter Versuche aus textilem Gewebe

Die Daten der Stoffwechselaktivität der adhären (lebenden) Bakterien innerhalb der Biofilmpopulationen zeigten bei *S. aureus* eine tendenzielle Verringerung auf fast allen Materialien in Bezug auf das Referenzmaterial PA6-V0 (Abbildung 4-33). Die Aktivität der adhären Coli-Bakterienpopulationen scheint dagegen gegenüber der Referenz nicht beeinflusst. Die Ergebnisse der Aktivitätsbestimmung zytoplasmatischer Dehydrogenasen korrelieren damit in der Grundaussage mit den Ergebnissen der quantitativen Bakterienbestimmung.

Eine geschlossene Bewertung der Daten der quantitativen Zellzählung und der Aktivitätsmessung wird in der späteren Diskussion vorgenommen.

Zur optischen Bewertung antibakterieller Wirkungen textiler Gewebe sowie zu der exemplarischen Dokumentation der Effekte antibakterieller Additive auf die Materialoberflächen wurden REM-Aufnahmen von den textilen Geweben angefertigt. Die Darstellung der Ergebnisse (Abbildung 4-34 und Abbildung 4-35) enthält repräsentative Aufnahmen aller Probenmaterialien in 1.000-facher Vergrößerung. Die Ergebnisse bestätigten die bestehenden Unterschiede der Zahl adhären Bakterien auf den verschiedenen Probenmaterialien.

Zur besseren Beurteilung, inwieweit es sich bei den in den REM-Aufnahmen ersichtlichen Bakterien um tote oder lebende Bakterien handelt, wurde eine direkte laserscannende Mikroskopie (CLSM = Konfokale Laser Raster Mikroskopie) durchgeführt. Durch die Laserscanning Microscopy können adhären Bakterienpopulationen nach einer Fluoreszenzanfärbung unverändert und direkt an den textilen Geweben nachgewiesen werden.

In der Abbildung 4-36 ist das Ergebnis der CLSM von der Probe PA6-V0 exemplarisch dargestellt.

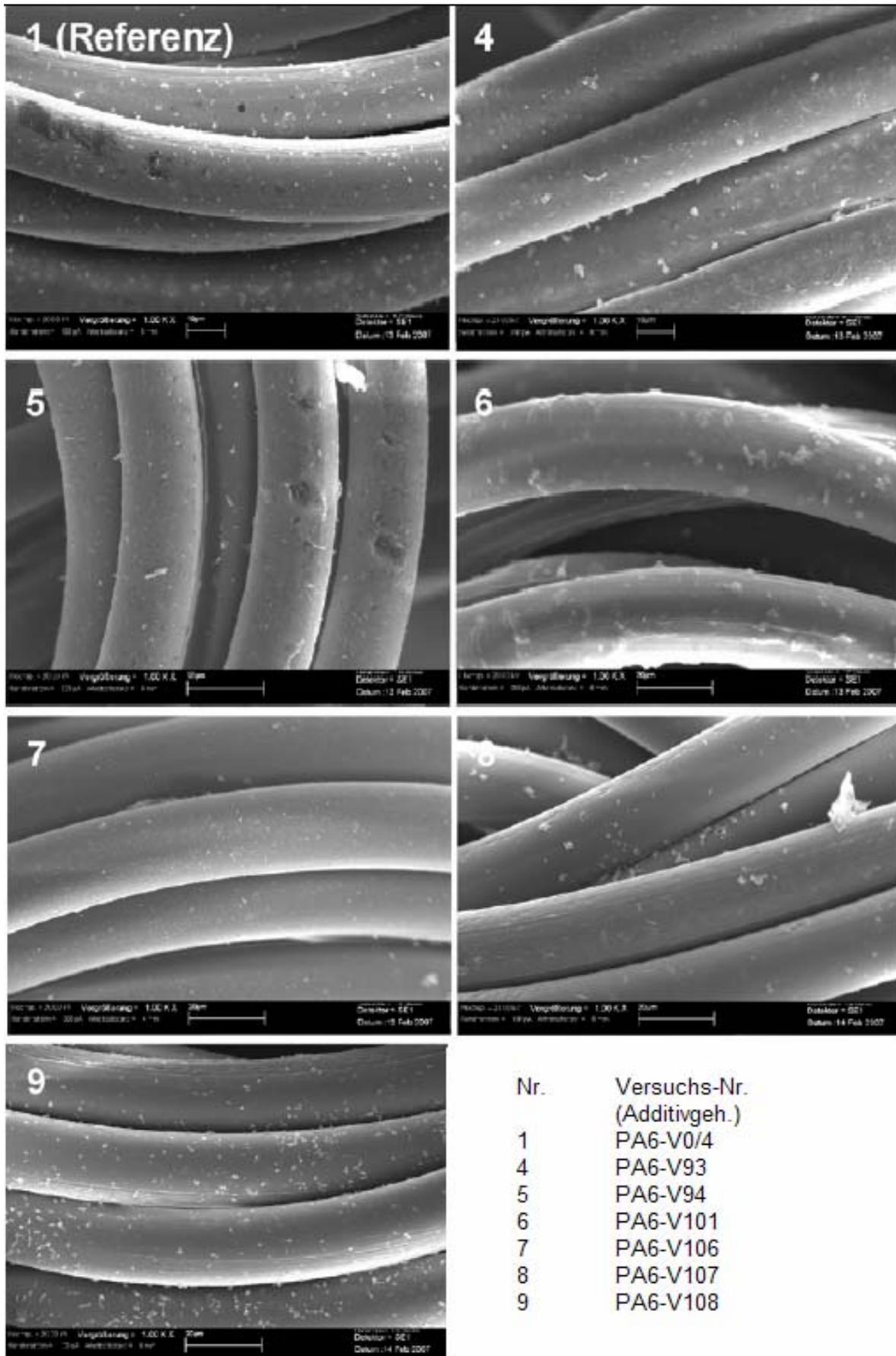


Abbildung 4-34: *Staphylococcus aureus* auf textilen Geweben nach 48 h statischer Inkubation (REM)

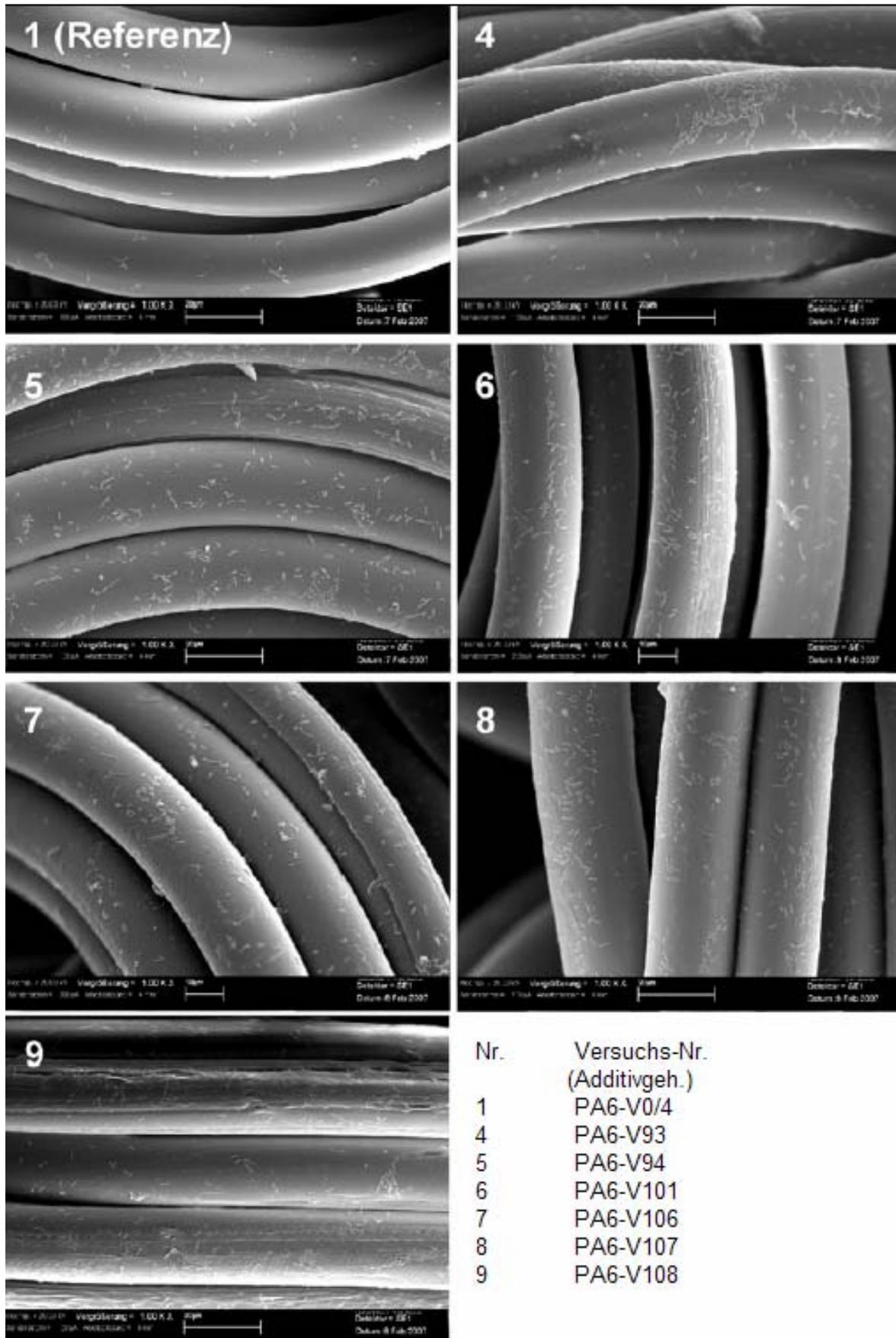


Abbildung 4-35: *Escherichia coli* auf textilen Geweben nach 48 h statischer Inkubation (REM)

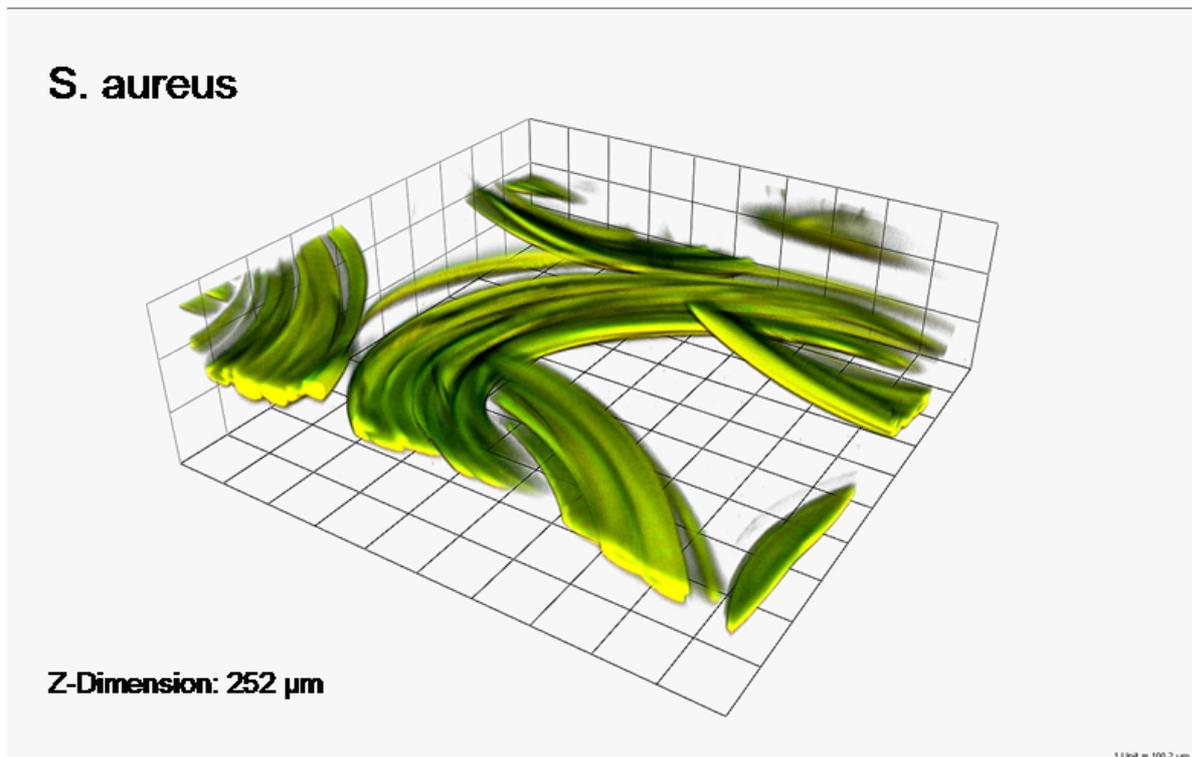


Abbildung 4-36: CLSM-Stacks mit 3D-Rendering der Probe PA6-V0 (grün = lebend)

Die CLSM-Analyse der mittels BacLight-gefärbten Bakterienpopulationen direkt an den Faseroberflächen lieferte nur sehr eingeschränkt interpretierbare Ergebnisse, da die Materialien eine sehr hohe Eigenfluoreszenz nach Anfärbung mit dem Färbe-Kit aufwiesen. Aufgrund der Überlagerung der Eigenfluoreszenz mit der der adhäreren Bakterien, konnten diese nicht bakterienspezifisch ausgewertet werden, d.h. die vorhandene Fluoreszenz ist nicht gleichzusetzen mit der Anzahl an adhäreren Bakterien. In Abbildung 4-36 ist ein typischer 3D-dargestellter Stack gezeigt. Die verwendeten Fluorophore (SYTO 9 und Propidiumjodid) binden sich offensichtlich sehr stark an die textilen Fasern. Daher sind die markierten Bakterien nicht mehr selektiv analysierbar. Die Analyse ungefärbter Textilien mit unveränderten Parametern der Laseranregung (Laserenergie, Verstärkung und Offset der verwendeten Photomultiplier tubes) lieferte keinerlei Fluoreszenzsignale, so dass der Eigenfluoreszenzanteil der Fasern zweifelsfrei auf eine Bindung der Fluorophore zurückgeführt werden kann.

Auswertung und Diskussion

Die Zahl adhätierender Bakterien wird bei *S. aureus* wie auch bei *E. coli* nur tendenziell bzw. gar nicht verringert. Auf dem Material PA6-106 sind für *S. aureus* jedoch tendenziell antiadhäsive Effekte detektiert worden.

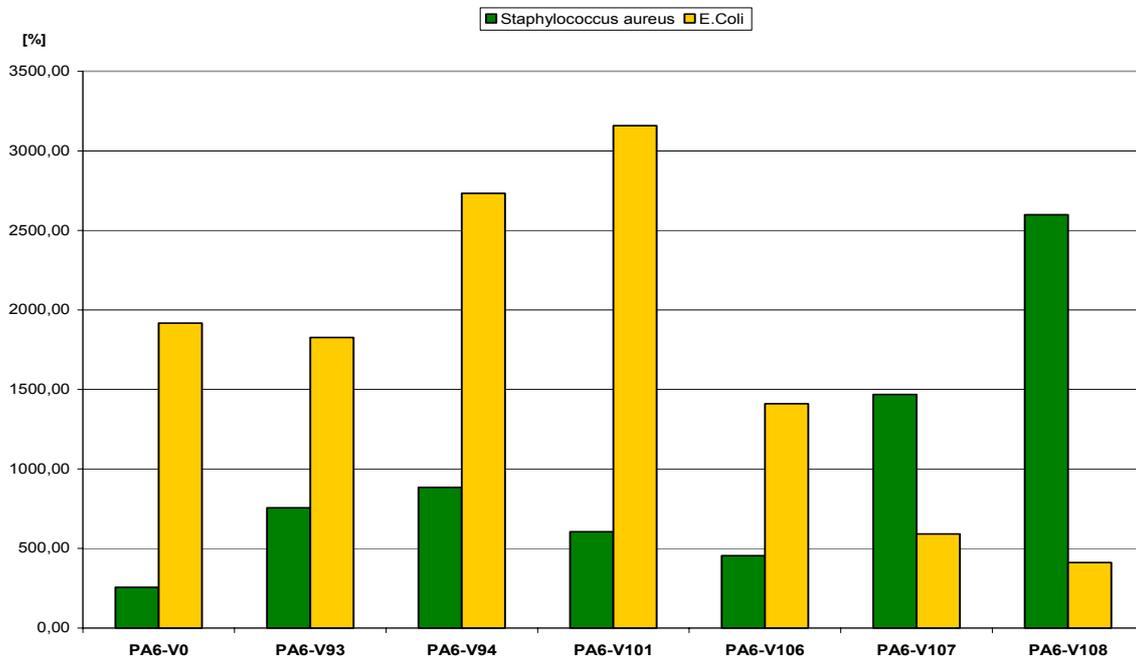


Abbildung 4-37: Darstellung der Vitalität der Bakterien bezogen auf die Gesamtzahl adhätierender Bakterien (textiler Gewebe)

Wie in Abbildung 4-37 dargestellt, ist auch die Vitalität der Bakterien bezogen auf die Gesamtzahl der adhätierenden Bakterien bei nahezu allen textilen Geweben im Vergleich zu der Nullprobe für beide Bakterienpopulationen erhöht, was auf ein Ausbleiben einer verbesserten antiadhäsiven Wirkung hinweist.

Da bei einer Materialmodifikation gesteigerte Anteile an toten Bakterien detektiert wurden, sind allenfalls bakterizide Effekte denkbar (Material PA6-V94).

Dagegen deutet die Kalkulation des spezifischen, enzymatischen Umsatzes an WST-1 pro lebendem (stoffwechselaktiven) Bakterium bei *S. aureus* darauf hin, dass eine deutliche Hemmung (im Vergleich zur Nullprobe) der Stoffwechselaktivität (=bakteriostatischer Effekt) bei fast allen Materialien, aber insbesondere für die Materialkonfigurationen PA6-V107 und PA6-V108 stattfindet (Abbildung 4-38). Bei der Inkubation mit *E. coli* weist das Material PA6-V101 trotz einer relativ hohen Vitalität bezogen auf die Gesamtzahl adhätierender Bakterien (siehe Abbildung 4-37) keine gesteigerte Stoffwechselaktivität auf (Abbildung 4-38), so dass auch hier für die Materialkonfiguration auf eine Hemmung der Stoffwechselaktivität geschlossen werden kann.

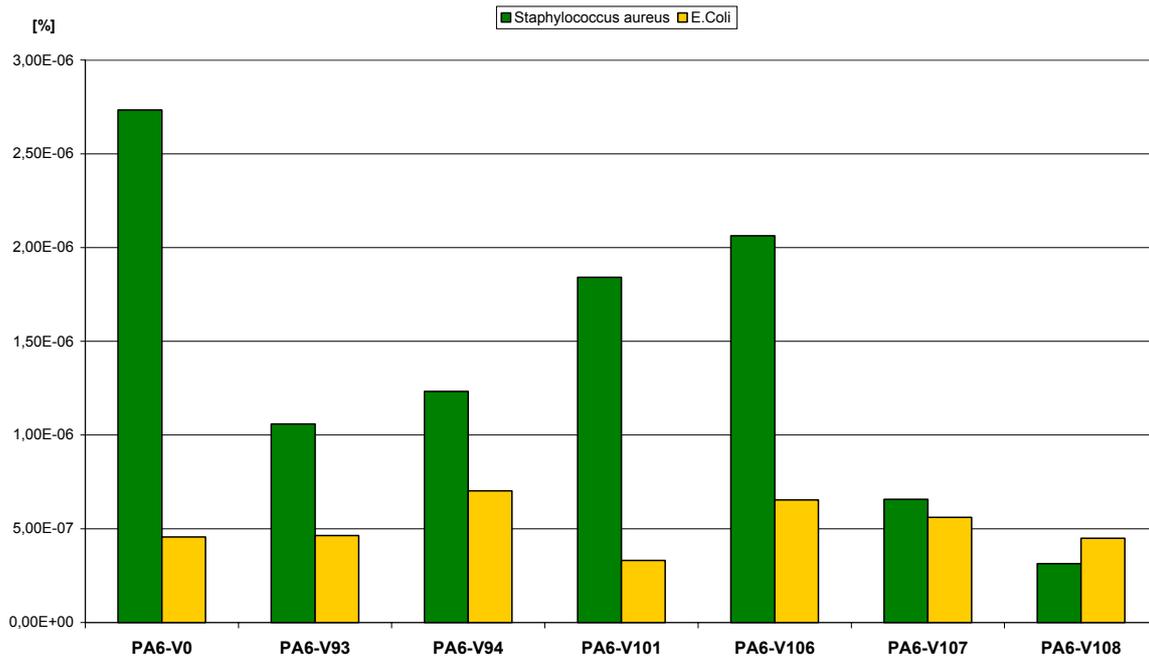


Abbildung 4-38: Darstellung der Dehydrogenaseaktivität pro lebendem Bakterium (textile Gewebe)

Die REM- sowie in eingeschränktem Maße die CLSM-Analysen bestätigen die quantitativen Daten der Prüfung der antibakteriellen Wirksamkeit.

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass für einzelne textile Materialien (PA6-V101, PA6-V107 und PA6-V108) tendenziell eine antibakterielle Wirksamkeit nachgewiesen werden konnte, wobei die detektierten Effekte im Vergleich zu Effekten antibakterieller Oberflächen/Agenzien (z.B. Kupfer) nicht sehr deutlich ausgeprägt sind.

4.3.3 Antibakterielle Wirksamkeit – zusammenfassende Diskussion

Die antibakterielle Wirksamkeit der einzelnen Folien und textiler Gewebe wurde in den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 detailliert beschrieben. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Bei den mit A-OSS ausgerüsteten Folien zeigen einige Proben (Tabelle 4-24) nach einem Langzeitschweißtest gute bakterizide Effekte auf *S. aureus*. Die in Tabelle 4-24 dargestellten Proben waren gleichzeitig antibakteriell wirksamer als die geprüften Silberreferenzen.

Tabelle 4-24: Proben (Folien) mit höchster antibakterieller Wirksamkeit

Probe	Indirekte Interkalation
PA6-V93	Triclosan
PA6-V94	Rona Care CPC
PA6-V101	Dodecylpyridiniumchlorid

Der Versuch, die antibakteriellen Effekte von den modifizierten Folien auf textile Gewebe zu übertragen, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg. Obwohl die Folien und die textilen Gewebe die gleichen Kompositursprünge besitzen, konnten lediglich bei der Probe PA6-V101 antibakterielle Effekte festgestellt werden.

Da vor allem die indirekte Zellzahlbestimmung große Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Folien und der textilen Gewebe aufweist, kann angenommen werden, dass die Analyse sehr stark von der Struktur der Oberfläche abhängig ist. Wie bereits in Kapitel 4.3.2 beschrieben, kann eine ungenügende Rückgewinnung der Bakterienpopulation nach der Ultraschallablösung aus dem 3D-Geflecht fehlerbehaftete Werte erzeugen. Ein Hinweis für diese Fehlerbetrachtung ergibt sich aus den Ergebnissen der Dehydrogenaseaktivitätsbestimmung, wobei die textilen Gewebe vergleichbare Tendenzen wie die Folien aufzeigten (Abbildung 4-39).

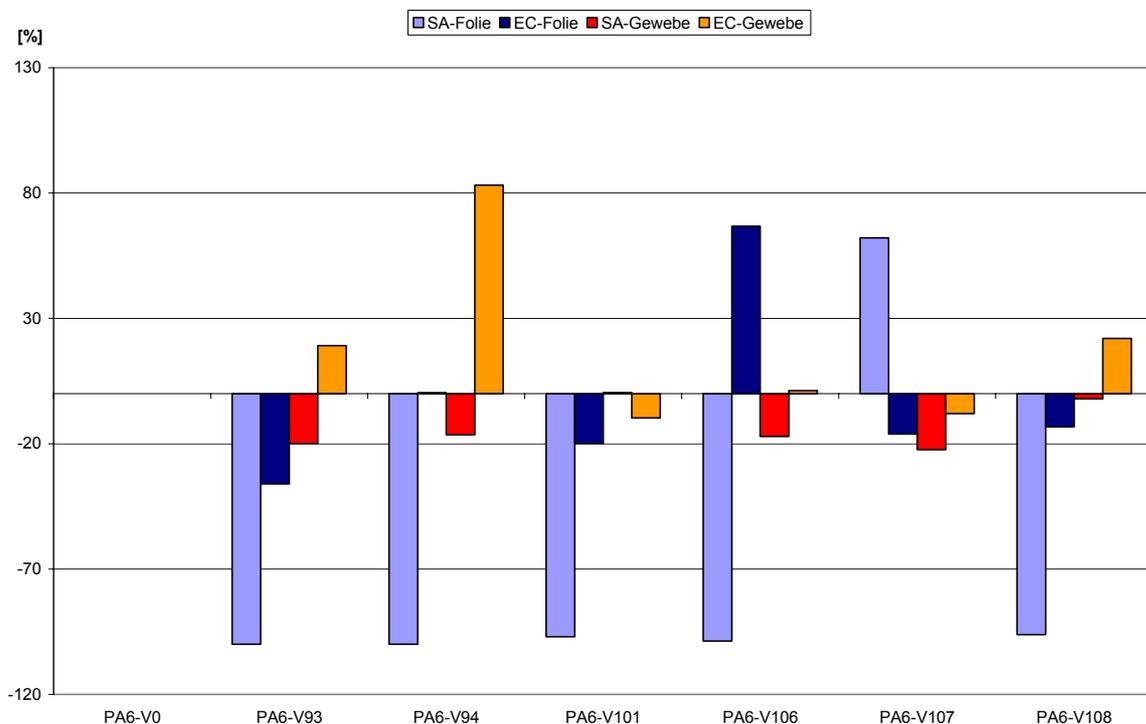


Abbildung 4-39: Vergleich der prozentualen Dehydrogenaseaktivität der Folien und der textilen Gewebe (SA= *S. aureus*; EC= *E. coli*)

Ein weiterer Grund für die geringere Wirksamkeit kann in der längeren Temperaturbeanspruchung (im Vergleich zu der Folienextrusion) und dem damit verbundenen Substanzabbau im Spinnprozess postuliert werden, wobei jedoch die extruderanaloge TGA (Kapitel 4.1.3) einen geringen Abbau der organischen Substanz während einer 10 minütigen Temperatureinwirkung ergab.

Weiterhin kann durch eine ungünstige Verteilung der Schichtsilikate im Filament eine optimale Wirkungsweise verhindert werden. Verschiedene Möglichkeiten der Schichtsilikatverteilung im Filament werden in Abbildung 4-40 dargestellt.

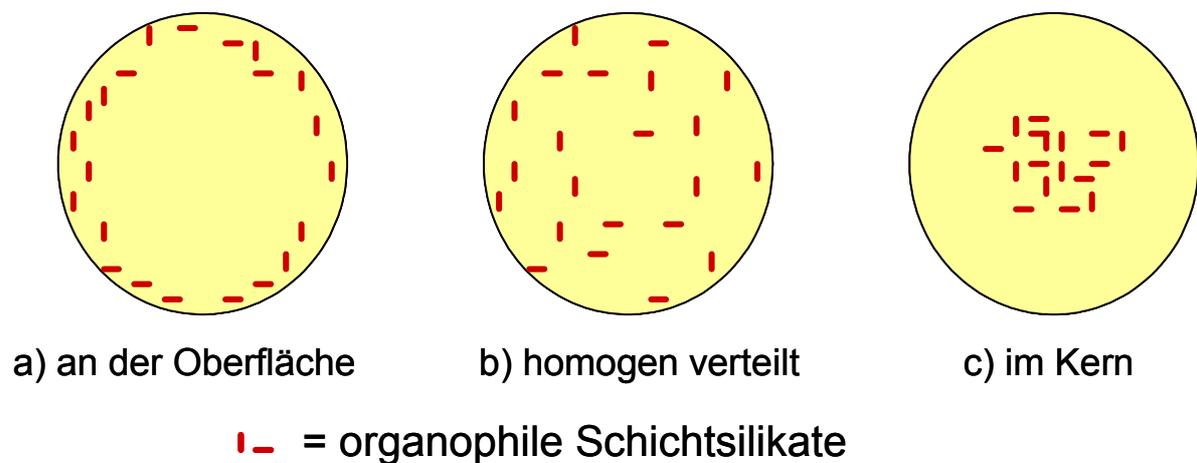


Abbildung 4-40: Schichtsilikatverteilung im Filamentquerschnitt

Liegen die Schichtsilikate zum Großteil im Kern ist eine antibakterielle Wirkung nicht zu erwarten. Da bei den Folien durch TEM-Aufnahmen eine homogene Verteilung nachgewiesen wurde, ist jedoch anzunehmen, dass auch bei der Verteilung der organophilen Schichtsilikate im Filament eher eine homogene Verteilung vorhanden ist.

Anhand der hier diskutierten Möglichkeiten der Gründe für die geringe antibakterielle Wirksamkeit der Filamente im Gegensatz zu den Folien, wird der Fehlerbetrachtung der antibakteriellen Untersuchungen die größte Gewichtung gegeben.

Für weitere Untersuchungen an textilen Geweben sollten daher auch alternative Prüfungsmethoden einbezogen werden. Weiterhin ist es ratsam, für folgende Versuche die Ergebnisse der Folien als Grundlage zu verwenden, da die Ergebnisse einen geringen Fehlerwert aufweisen und eine antibakterielle Wirksamkeit gewährleistet werden kann.

5 Zusammenfassung

Um Anwendungsbereiche von technischen Polymeren zu erweitern und Materialeigenschaften von Polymerformulierungen für das jeweils geforderte Anforderungsprofil dauerhaft zu bewahren, werden Polymere mit verschiedenen Zusatzstoffen versehen.

Eines dieser Anforderungsbereiche ist die antibakterielle Ausrüstung von Polymeren mit Langzeitwirkung sowohl für den textilen Sektor als auch für den Bereich der Kunststoffbauteile.

Ziel dieser Arbeit war daher die Herstellung antibakteriell wirksamer Additive, die sich im Polymer während des Verarbeitungsprozesses nanoskalig verteilen lassen, ohne Agglomerate zu bilden. Durch die Wahl eines geeigneten Wirkstoffträgermaterials sollte zudem die Immobilisierung solcher Additive im Polymer bei gleichzeitig hoher Oberflächenaktivität erreicht werden.

Als polymere Matrix wurde Polyamid 6 gewählt, da es unter anderem die Herstellung von Kompositen bei milden Temperaturen ermöglicht und nahezu in allen Kunststoffsektoren vertreten ist.

Als Trägermaterialien für die antibakteriellen Substanzen dienten von der *Süd-Chemie AG* bereitgestellte, teilweise organophile Schichtsilikate (Montmorillonit). Das Bentonit EXM 757 wurde mit verschiedenen alkylierten Ammoniumionen interkaliert. Hierbei erfolgte ein Austausch der ursprünglich vorhandenen Alkaliionen durch teilweise langkettige alkylierte Ammoniumionen. Die Schichtsilikate wurden auf diesem Wege organophil eingestellt und der Schichtabstand der Silikatplättchen aufgeweitet. Dies konnte mittels einer WAXS-Messung bestätigt werden.

Durch eine adsorptive Zusatzbeladung (indirekte Interkalierung) war es möglich, auch antibakteriell wirkende, ungeladene und niedermolekulare Substanzen an das Schichtsilikat zu binden. Durch diesen Adsorptionsprozess wurden die Schichtsilikatplättchen, abhängig von der Molekülgröße der zu adsorbierenden Substanz, zusätzlich aufgeweitet.

Mittels Degradationsuntersuchungen konnte die thermische Beständigkeit der hergestellten organophilen Schichtsilikate ermittelt werden. Bei einigen A-OSS konnte der Degradationsbeginn der antibakteriell wirkenden Substanz erhöht werden. Eine dem Temperaturprofil extruderanaloge thermogravimetrische Analyse ergab im Vergleich mit der regulären TGA, dass der Gewichtsverlust der OSS bzw. A-OSS (bis

auf zwei Ausnahmen) bei dem im Extruder auftretenden Temperaturen und 10 minütiger Verweilzeit unter 10 % liegt.

Zur Aufklärung des thermischen Abbaus der an die Schichtsilikate gebundenen organischen Substanzen wurde eine TGA gekoppelt mit einer FTIR-Analyse durchgeführt. Diese Untersuchung bestätigte die Annahme, dass vorrangig die adsorptiv gebundenen Substanzen thermisch abgebaut werden.

Basierend auf den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse wurden thermisch geeignete OSS und A-OSS als Additiv zur Kompositherstellung ausgewählt.

Die Kompositherstellung der einzelnen Nanokomposite (Compoundierung zu Granulat) wurde auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 25 realisiert. Eine anschließende analytische Polymeruntersuchung der Schichtsilikat-Nanokomposite ergab keine Eigenschaftsveränderungen (Polymerabbau). Der Versuch die organophil eingestellten Schichtsilikate unter Nutzung eines Einschneckenextruders im Polymer zu exfolieren, zeigte, dass die wirkenden Scherkräfte keine Delaminierung der Schichten bewirken.

Für den späteren Vergleich der antibakteriellen Wirksamkeit mit auf dem Markt befindlichen antibakteriell wirkenden Additiven wurden bei der Kompositherstellung kommerziell erhältliche silberhaltige Additive mit Polyamid zu Granulaten (Referenzproben: PA6-V106 bis PA6-V108) verarbeitet. Diese wurden mit den Granulaten der optimierten Versuchsreihe (PA6-V93 bis PA6-V105) im Randcastle Extruder zu Folien und anschließend zu Prüfkörpern für die antibakterielle Prüfung geformt. Bei dem Vorgang der Folienherstellung konnte wiederum durch analytische Prüfungen eine thermisch bedingte Polymereigenschaftsänderung ausgeschlossen werden.

Zur Beurteilung der morphologischen Zusammenhänge im Komposit bzw. in der Folie wurden an den Folien röntgendiffraktometrische Untersuchungen und TEM-Aufnahmen durchgeführt. Es konnte hierbei bestätigt werden, dass die Schichtsilikate im Polymer überwiegend delaminiert vorliegen und eine nanodisperse Verteilung der Additive im Polymer vorhanden ist.

Neben dem thermischen, von den Additiven abhängigen Polymerabbau, können UV-Bestrahlungen ebenso zu einer Eigenschaftsänderung der Polymere führen, wenn die Additive unter UV-Strahlen Reaktionen eingehen oder sich chemisch verändern.

Unter Nutzung eines UV-Bestrahlungstestes konnte jedoch festgestellt werden, dass weder die Referenzproben (silberhaltig) noch die Schichtsilikat-Nanokomposite Vergilbungen bzw. Polymereigenschaftsänderungen aufzeigten.

Für die Anwendung der Schichtsilikat-Nanokomposite in der Textilindustrie wurden Filamente hergestellt, die auf Polymer- und textil-physikalische Eigenschaften untersucht worden sind. Mittels einer Konzentrationsreihe und den daraus resultierenden Ergebnissen der antibakteriellen und textil-physikalischen Eigenschaftsprüfungen wurde ein Additiveinsatz von einem Masseprozent festgelegt. Hierbei konnten die besten antibakteriellen Effekte erzielt werden, ohne die textil-physikalischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Im weiteren Verlauf blieben die textil-physikalischen Eigenschaften der Filamente durch den Einsatz der Additive unbeeinflusst.

Die Probekörper für die antibakterielle Prüfung wurden im Laufe der Arbeit empirisch bis zu der optimierten Versuchsreihe ausgewählt.

Die antibakterielle Wirkung konnte mit der zusätzlichen adsorptiven Beladung der organophilen Schichtsilikate gesteigert werden. Eine erhöhte adsorptive Beladung (optimierte Versuchsreihe) führte zu einem gesteigerten Anteil an antibakteriellen Wirkstoff im Polymer, ohne Zunahme der Additivkonzentration.

Die Oberflächen der Folien der optimierten Versuchsreihe (PA6-V93 bis PA6-V108) wurden innerhalb eines Langzeitschweißtestes den Beanspruchungen in der Praxis ausgesetzt. Es ist nachvollziehbar, dass sich durch die Vorbehandlungsprozedur (in diesem Falle ein Langzeitschweißtest) die antibakterielle Wirkungsweise der modifizierten Folien im Vergleich zu den unbehandelten Probekörpern verändert.

Die Resultate der antibakteriellen Prüfung besitzen daher einen besonderen Stellenwert, da diese die Wirkungsweise bei einem Praxiseinsatz widerspiegeln.

Bei dem Einsatz zweier verschiedener Bakterienstämme (Gram-positiv und Gram-negativ) konnten unterschiedliche Effekte der Materialproben der optimierten Versuchsreihe generiert werden.

Generell wurden bessere antibakterielle Effekte auf *S. aureus* als auf *E. Coli* erzeugt. Bei den Folien der optimierten Versuchsreihe wiesen die Materialmodifikationen PA6-V93, PA6-V94 sowie PA6-V101 die deutlichsten Effekte hinsichtlich bakterizider Wirkungen auf *S. aureus* auf. Die Effekte auf das Gram-negative Bakterium *E. coli* sind nur tendenziell vorhanden.

Die genannten Materialmodifikationen enthalten neben Polyamid 6, adsorptiv beladene organophile Schichtsilikate zu je einem Masseprozent. Die direkte Interkalierung zur Herstellung von organophilen Schichtsilikaten basierte auf einem Ionenaustausch der Alkaliionen mit Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid.

Die Organoclays wurden anschließend mit den Substanzen:

PA6-V93 = Triclosan

PA6-V94 = Rona Care CPC

PA6-V101 = Dodecylpyridiniumchlorid adsorptiv beladen.

Weiterhin sei zu erwähnen, dass die oben genannten Additive im Nanokomposit eine effektivere antibakterielle Wirkungsweise aufweisen, als die parallel dazu geprüften Silber-Nanokomposite, welche dem aktuellen Stand der Technik entsprechen.

Ein Zusammenhang zwischen der thermischen Beständigkeit der Additive und der antibakteriellen Wirkung konnte nicht festgestellt werden.

Die Implementierung der antibakteriellen Effekte der Folienoberflächen auf textile Gebilde konnte nicht in dem gewünschten Umfang realisiert werden. Tendenzielle antibakterielle Effekte konnten generiert werden, welche aber im Vergleich mit den Ergebnissen der Folien und antibakterieller Agenzien (z.B. Kupfer) in keinem Verhältnis stehen.

Die Übertragung des Einsatzes der Additive in weitere Polymersysteme ist vorstellbar. Wie einleitend bereits beschrieben, müssen jedoch die Eigenschaften der Schichtsilikate auf die jeweils benötigten Parameter abgestimmt werden.

6 Experimenteller Teil

6.1 Organophile Schichtsilikate

6.1.1 Verwendete Chemikalien

Antibakteriell wirkende Substanz	Hersteller	Reinheit
Acriflavin 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid CAS 8048-52-0; Hydrochlorid: 8063-24-9	<i>SIGMA ALDRICH</i>	32 % (Gemisch)
4-Aminomethylbenzenesulfonamide hydrochlorid Mafenid, Marfanil, 4-Homosulfanilamid CAS 138-37-4	<i>SIGMA ALDRICH</i>	95 %
Chloramin T <i>N</i> -Chlor-4-toluolsulfonsäureamid – Na-Salz CAS 7080-50-4	<i>MERCK</i>	reinst
Chloramphenicol, Chloromycetin, Leukomycin 2-(Dichloracetyl-amino)-1-(4-nitrophenyl)-1,3-propandiol CAS 56-75-7	<i>FLUKA</i>	99 %
5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol (Triclosan, Irgasan) CAS 3380-34-5	<i>FLUKA</i>	> 97 %
Chlorhexidin 1,1'-Hexamethylenbis[5-(4-chlorphenyl)-biguanid] CAS 55-56-1	<i>SIGMA ALDRICH</i>	98 %
3-Iodo-2-propinyl-<i>N</i>-butylcarbammat CAS 55406-53-6	<i>SIGMA ALDRICH</i>	97 %
2-Octyl-4-isothiazolin-3-on OIT, Octhilonon; 2-Octyl-3(2H)-isothiazolon CAS 26530-20-1	<i>IMUR GmbH, SPEYER</i>	100 %

Sulfadiazin 4-Amino-(2-pyrimidinyl)-benzolsulfonamid CAS 68-35-9	<i>SIGMA ALDRICH</i>	99 %
Sulfanilamid 4-Aminobenzolsulfonamid CAS 63-74-1	<i>MERCK</i>	reinst
Sulfathiazol <i>N</i> -(2-thiazolyl)-sulfanilamid CAS 72-14-0	<i>SIGMA ALDRICH</i>	98 %
Tebuconazol 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-3-pentanol CAS 107-534-96-3	<i>SIGMA ALDRICH</i>	reinst
Thiabendazol 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol CAS 148-79-8	<i>SIGMA ALDRICH</i>	min. 99 %
Triclocarban <i>N</i> -(4-Chlorphenyl)- <i>N'</i> -(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff; 3,4,4'-Trichlorcarbanilid CAS 101-20-2	<i>SIGMA ALDRICH</i>	99 %
Kationische Ammoniumverbindungen	Hersteller	Reinheit
Dodecyltrimethylammoniumchlorid Lauryltrimethylammoniumchlorid CAS 112-00-5	<i>FLUKA</i>	purum
RonaCare® Cetrimoniumbromid Hexadecyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB CAS 57-09-0	<i>MERCK</i>	98 – 101 %
Dodecylpyridiniumchlorid Laurylpyridiniumchlorid CAS 104-74-5	<i>MERCK</i>	z. Synthese
RonaCare® CPC Hexadecylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid CAS 6004-24-6	<i>MERCK</i>	99 – 101 %

Dimethyldioctadecylammoniumchlorid Distearyldimethylammoniumchlorid CAS 3700-67-2	<i>SÜD - CHEMIE</i>	10 % H ₂ O
Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid CAS 139-07-1	<i>FLUKA</i>	> 99 %
Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid CAS 139-08-2	<i>MERCK</i>	> 98 %
Benzyldimethylhexadecylammoniumchlorid Cetalkoniumchlorid CAS 122-18-9	<i>FLUKA</i>	> 97 %
Benzyldimethyloctadecylammoniumchlorid Stearylbenzyldimethylammoniumchlorid Dimethylbenzylstearylammoniumchlorid CAS 206752-43-4	<i>SÜD - CHEMIE</i>	57 % H ₂ O

Die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsilikate wurden von der Firma *Süd-Chemie AG* bezogen. Hierbei wurden neben Na-Bentonit EXM 757 auch organophil eingestellte Schichtsilikate (Nanofil®) verwendet (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: Verwendete Nanofile der Firma *Süd-Chemie AG* [28]

Produkt	Mittlere Partikelgröße D50 [µm]	Interkalation	Glühverlust	Schicht- abstand [nm]
Nanofil 5	8	Distearyldimethyl- ammoniumchlorid	35 %	2,8
Nanofil 948	35		45 %	3,5
Nanofil 2	8	Stearylbenzyldimethyl- ammoniumchlorid	30 %	1,8
Nanofil 32	30			

Als Lösungsmittel kamen dest. Wasser und Ethanol (zur Synthese) zur Anwendung.

6.1.2 Geräte, Messbedingungen und Analytik der Versuchsmaterialien

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät VarioEL der Fa. *Elementar Analysensysteme Hanau* vorgenommen. Erfasst wurde das Element S (Schwefel).

TGA (Thermogravimetrische Analyse)

Alle Proben (bis auf das spezielle Zeit-Temperatur-Profil) hatten folgende Parameter: Die Messung erfolgte mit einer simultanen Thermoanalyseapparatur (*Mettler-Toledo* TGA/SDTA 851e) im Temperaturbereich von 25 °C bis 500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Es wurden jeweils 8–12 mg einer Substanz in Korundtiegel eingewogen, die zuvor zehn Stunden bei 1000 °C ausgeglüht worden waren. Es wurden Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, dabei wurde die Apparatur evakuiert und mit Stickstoff befüllt. Die Stickstoffatmosphäre ist dabei verwendet worden, um den oxidativen Abbau zu vermeiden. Um das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern, wurde während der Messung weiterer Stickstoff mit einer Durchflussrate von 30 cm³/min durch die Apparatur geführt.

Bei dem extruderanalogen Temperaturprofil (Abbildung 6-1) wurde die Substanz bei einer Temperatur von 250 °C in den Heizraum des TGA-Messgerätes gegeben, welches anschließend mit einer Heizrate von 10 K/min gestartet wurde. Nach einer erreichten Temperatur von 280 °C (nach 3 Minuten) wurde das Temperaturniveau für weitere 9 Minuten isotherm gehalten.

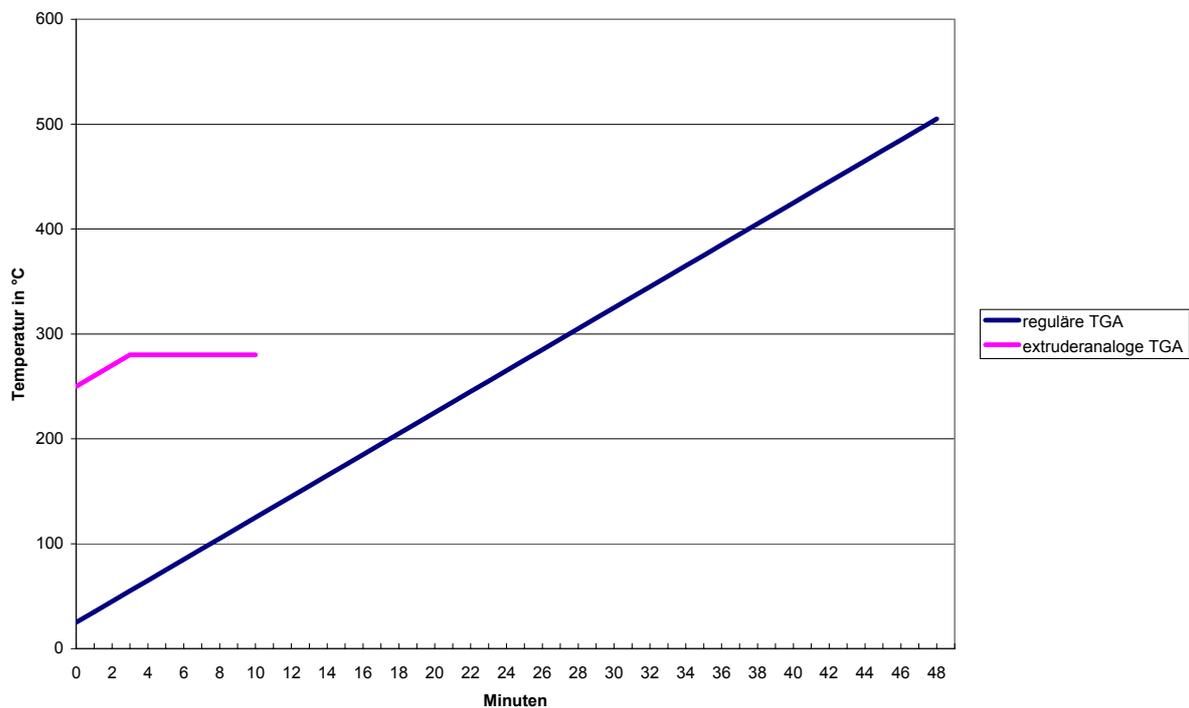


Abbildung 6-1: Graphische Darstellung der regulären TGA und der extruderanalogen TGA

TGA-FTIR-Analyse

Ein *Nicolet* Nexus 470 FTIR Spektrometer war über einen beheizten Kanal mit einem Analysator (TGA/SDTA 851e) der Firma *Mettler-Toledo* verbunden. Durch einen konstanten N₂-Fluss von 30 ml/min wurden die gasförmigen Abbauprodukte von dem TGA-Heizraum über die temperierte Verbindung in die IR-Messzelle mit KBr-Fenster transportiert. Die A-OSS-Proben wurden mit einer Heizrate von 10 K/min von 25 °C auf 500 °C unter N₂-Atmosphäre erhitzt.

Die IR-Spektren konnten mittels Software Grams 3D (*OMNIC*) in Abhängigkeit der Zeit bzw. Temperatur dargestellt werden.

Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)

Es wurde ein Röntgengerät verwendet, das Röntgenstrahlung der Wellenlänge 0,15418 nm (Cu-K α -Strahlung) erzeugt. Die WAXS-Messungen wurden an dem Röntgendifraktometer Advance D8 der Firma *Bruker* durchgeführt. Es ist mit einer Kupferanode als Strahlenquelle und einem Proportionalzählrohr als Detektor ausgestattet. Es sind Messungen ab einem Winkel von $2\Theta = 2^\circ$ möglich.

Chloridbestimmung

Die Chloridbestimmung erfolgt mittels potentiometrischer Titration am TitroLine alpha der Fa. *Schott*. Die Titration wird mit einer 0,1 normaler AgNO₃-Lösung und einer AgCl-Elektrode durchgeführt.

NH₂-Bestimmung

Erfolgt in Anlehnung an die Aminoendgruppen-Bestimmung von PA6 (siehe 6.2.2).

6.1.3 Quarternierung von Substanzen

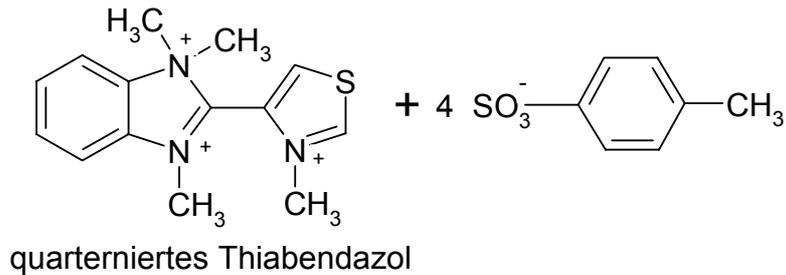
Quarternierung von Thiabendazol

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 0,1 mol (20,1 g) Thiabendazol eingewogen und bei 95 °C in einem Ölbad unter Rückfluss 15 Minuten gerührt.

Über einen Tropftrichter wurden 0,4 mol (75 g) Methyl-4-toluolsulfonat innerhalb von 10 Minuten und anschließend in einer Zeit von 30 Minuten 100 ml Nitromethan zugetropft. Das Gemisch wurde danach noch eine Stunde gerührt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde anschließend das Reaktionsgemisch tropfenweise mit 50 %iger KOH-Lösung versetzt, bis sich ein pH-Wert von extrem sauer (pH-Wert 1) zu pH-Wert = 6 einstellte.

Der angefallene Niederschlag wurde über eine Nutsche abgesaugt und mit Nitromethan gewaschen. Der Niederschlag ist über Nacht an der Luft getrocknet worden. Die Resttrocknung erfolgte anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C.

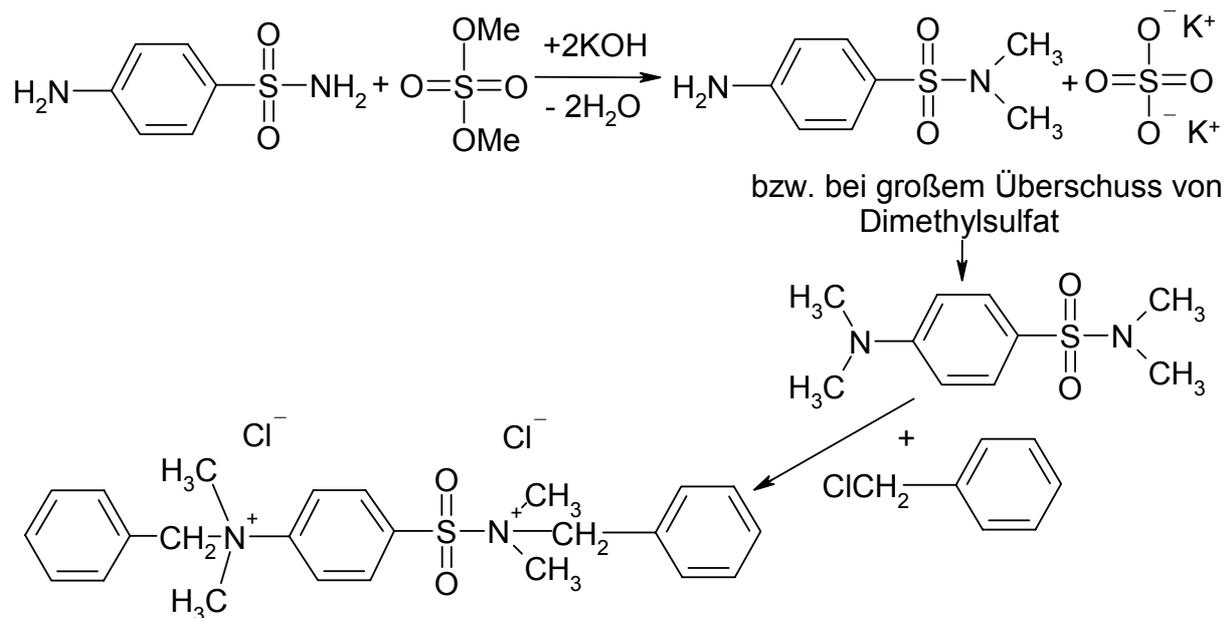


Smp. 271–280 °C

Ausbeute: 7,63 g (entspricht 28 % d.Th.)

Quarternierung von Sulfanilamid

Die Quarternierung von Sulfanilamid wurden über zwei Reaktionsstufen realisiert.



1. Reaktionsstufe

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 0,1 mol (17,22 g) Sulfanilamid eingewogen und 100 ml Nitromethan hinzugefügt. Das Gemisch wurde in einem Ölbad bei 95 °C eine Stunde unter Rückfluss gerührt. In einem Zeitraum von 2 Stunden erfolgte die Zugabe von 0,8 mol (76 ml) Dimethylsulfat über einen Tropftrichter.

Anschließend rührte die Lösung 2 Tage bei 95 °C.

Danach wurde im Wasser- bzw. Eisbad gekühlt und über einen Tropftrichter langsam 56 g einer 50 %-igen KOH-Lösung zugegeben.

Nach kurzer Zeit fiel ein Niederschlag aus, der anschließend über eine Nutsche abgesaugt wurde.

Das anfallende wässrige Filtrat wurde viermal mit je 60 ml Diethylether ausgeschüttelt. Der Filterkuchen und die Etherphasen wurden in einem 500 ml Kolben vereinigt und mit Ätzkali getrocknet.

Der Diethylether wurde anschließend abdestilliert und das erhaltene Produkt (Antibac) an der Luft getrocknet.

NH₂- Gehalt: 0 µäqu/g (entspricht 0 µäqu/g)
Smp.: 90–105 °C
Ausbeute: 12,7 g (entspricht: 55,6 % d.Th.)

2. Reaktionsstufe

In einen 500 ml Dreihalskolben werden 10 g (0,04 mmol) Antibac (aus der ersten Reaktionsstufe) und 100 ml Nitromethan gegeben. Die Lösung wird im Ölbad für 30 Minuten bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Über einen Tropftrichter wird eine Lösung aus 10 ml Benzylchlorid und 10 ml Nitromethan hinzugegeben und anschließend noch weitere 3 Stunden bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Niederschlag über eine Nutsche abgesaugt und mit Nitromethan gewaschen.

Der Filterkuchen wird bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Cl-Gehalt: 3856 µäqu/g (entspricht 4020 µäqu/g d.Th.)
Smp.: 205-210 °C
Ausbeute: 5,34 g (entspricht 27 % d.Th.)

6.1.4 Herstellung organophiler Schichtsilikate

Für die Herstellung der organophilen Schichtsilikate wurden verschiedene Herstellungsmethoden angewandt. Im **Anhang 2** ist jeweils der zu dem Organoclay gehörende Arbeitsschritt angegeben (A, B, C oder D).

Arbeitsvorgang A:

Das Nanofil (NF) 757 wurde in (600 ml/10 g NF) destilliertem Wasser vorgelegt und eine Lösung der zu interkalierenden Substanz (8- 9,5 mmol/10 g NF; c= 40-45 mmol/l) langsam hinzugegeben. Die Suspension wurde im Anschluss 4 Stunden gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit jeweils 50 ml je 10 g NF dest. Wasser gewaschen und danach erst im Umlufttrockenschrank später im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Arbeitsvorgang B:

Die antimikrobielle Verbindung (1,5-1,8 mmol/10 g NF) wurde in 15 ml/10 g NF eines geeigneten Lösungsmittels vollständig gelöst und zu dem trocknen Nanofil gegeben. Mit einem Hornspatel wurde solange verrührt bis eine homogene schlammige Mischung entstand. Die feuchte Masse wurde zwei Nächte stehen gelassen und anschließend mit warmem 100 ml/10 g NF Wasser aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde zweimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen und anschließend erst im Umlufttrockenschrank und danach im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Arbeitsvorgang C:

Dieser Arbeitsvorgang ähnelt dem Arbeitsvorgang A. Der Unterschied lag in dem Einsatz zweier unterschiedlicher antimikrobiell wirkender Substanzen (zusammen: 8-9,7 mmol/10g NF). Die Substanzen wurden entweder gleichzeitig (als Gemisch) oder nacheinander (als Lösung) in die NF-Wasser Suspension gegeben.

Arbeitsvorgang D:

Die zu untersuchende Substanz wurde in einem Becherglas in Wasser suspendiert (500 ml/10g NF). Es wurde auf 80 °C erhitzt und kräftig gerührt. Nach 4 Stunden wurde der Feststoff abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

6.2 Folien und Filamente

6.2.1 Eingesetztes Polymer

Als polymeres Ausgangsmaterial wurde PA6 Bonamid Typ BS 300 der Fa. *Plastomid GmbH* (Guben) eingesetzt, das in Versuchsmengen auch unstabilisiert zur Verfügung gestellt werden konnte. Das Material wurde vor seiner Verarbeitung bei einer Temperatur von 80 °C und einem Vakuum < 0,5 mbar auf eine Feuchte unter 0,04 Masse-% getrocknet und wies nach der Analytik folgende Kenndaten auf:

Relative Lösungsviskosität (LV):	2,83 (in Schwefelsäure)
Schmelzindex (MVR):	19,4 cm ³ /10min (230 °C/2,16 kg)
Carboxylendgruppen:	64,9 µäqu/g
Aminoendgruppen:	37,1 µäqu/g
Feuchtegehalt:	0,039 %
Schmelzpunkt (DSC):	223,8 °C.

6.2.2 Geräte, Messbedingungen und Analytik der Versuchsmaterialien

Bestimmung funktioneller Polymerendgruppen

Die Bestimmung von Carboxyl- und Aminogruppen erfolgte durch acidimetrische Titration in Anlehnung an die Vorschrift von *Tänzer, Schmidt und Ludwig* [82]. Für COOH-Endgruppen wurden je Material 0,5-1,0 g Probe in einem 25 ml-Schliffenmeyerkolben eingewogen. Zu der Einwaage wurde Benzylalkohol hinzugegeben und das Polymer bei 170 °C unter Rühren gelöst. Danach wurden drei Tropfen Indikator Phenolrot in das abgekühlte Lösegefäß zugegeben und anschließend erfolgte die Titration auf einem Magnetührwerk mit 0,1 normaler benzylalkoholischer KOH-Lösung. Analog wurde ohne Polyamid ein Blindversuch durchgeführt. Der COOH-Endgruppengehalt errechnet sich wie folgt:

$$\text{COOH}[\mu\text{äqu} / \text{g}] = \frac{(a - b) * F * 100}{E}$$

a: KOH-Verbrauch der Titration [ml]

b: Blindverbrauch an KOH [ml]

F: Faktor der Lauge

E: Einwaage [g].

Gleichung 6-1: Berechnung der Carboxylendgruppen

Für die Bestimmungen der Aminoendgruppen wurden jeweils 0,5 g Probe eingewogen und in 20 ml eines Lösemittelgemisches aus Phenol/Methanol über Nacht gelöst. Nach Zugabe von 5 Tropfen Indikator wurde auf einem Magnetrührwerk mit 0,02 normaler methanolischer HCl gegen einen Mischindikator aus Methylenblau/Dimethylgelb titriert. Ohne PA 6 wurde der Blindwert ermittelt.

Der NH₂-Gehalt ergibt sich aus:

$$NH_2 [\mu\text{eg} / \text{g}] = \frac{(a-b) * F * 20}{E}$$

a: Verbrauch an HCl [ml]

b: Blindverbrauch HCl [ml]

F: Faktor der Säure

E: Einwaage Probe [g].

Gleichung 6-2: Berechnung der Aminoendgruppen

Bestimmung der relativen Lösungsviskosität

Herstellung der Lösung:

0,2 g Probenmaterial wurde in einem 50 ml Probefläschen mit Schliffstopfen eingewogen und sofort verschlossen. Aus einer Bürette wurden langsam 20 ml konz. Schwefelsäure zugegeben. Zur Erleichterung wurde mit dem TITRONIC (Fa. Schott), welches mit einer Analysenwaage gekoppelt ist, eingewogen und die entsprechende Menge dazu dosiert.

Zum Lösen wurden die Probeflaschen im vorher aufgeheizten Trockenschrank bei 80 °C 2 Stunden lang belassen. Es ist darauf zu achten, dass die Flaschen gut verschlossen sind. Anschließend wurden die gelösten Proben 20 Minuten auf der Schüttelmaschine gut durchmischt.

Nach dem Abkühlen ist die Lösung über eine G3-Fritte filtriert und in das Viskosimeter gefüllt worden.

Es ist zu beachten, dass die Viskosimeter sauber und trocken sind.

Zur Bestimmung des Blindwertes bzw. Eichwertes wurde die konz. Schwefelsäure in die sauberen und trockenen Viskosimeter gefüllt.

Messung:

Das gefüllte Viskosimeter wurde mindestens 15 Minuten auf genau 25,00±0,05 °C temperiert. Im Anschluss sind die Durchlaufzeiten (Eichwerte waren bereits vorhanden) der Probelösung zwischen den Markierungen am Viskosimeter gemessen worden. Die Messung wurde mindestens dreimal wiederholt.

Trat zwischen der 1. und der 2. Messung eine größere Differenz auf, so war die Temperierung zu verlängern. Das Hochsaugen der Lösung wurde mit einer Wasserstrahlpumpe vorgenommen.

Sind bei mehrmaliger Messung unterschiedliche Werte gefunden worden, war zu überprüfen, ob die Lösung glatt durch die Kapillare fließt oder ob doch eventuelle Schmutzteilchen festsaßen. In diesem Fall wurde nochmals filtriert und in neue saubere Viskosimeter gefüllt. Die Messung war beendet, wenn 3–4 gleiche Werte ermittelt wurden (Zulässigkeit: 0,4 sec.).

Berechnung:

Die relative Lösungsviskosität ($\eta_{rel.}$) wird als Quotient aus der Auslaufzeit der Lösung (d.h.: Probe + Schwefelsäure) und der des Lösungsmittels (d.h.: nur Schwefelsäure) angegeben.

$$\eta_{rel.} = \frac{\text{Auslaufzeit (sec) der Lösung (LM + Polymer)}}{\text{Durchlaufzeit (sec) des Lösungsmittels}}$$

Gleichung 6-3: Gleichung zur Bestimmung der relativen Lösungsviskosität

Feuchtebestimmung von Polymerproben

Die Restfeuchtegehalte der Polymerproben als ein Entscheidungskriterium für die Freigabe zur thermoplastischen Verarbeitbarkeit wurden automatisch mit einem Gerät Aquatra AT der Fa. *Brabender* ermittelt. Eine eingewogene Probe wurde in einem abgeschlossenen Probenraum erhitzt und das ausgetriebene Wasser mit Kalziumhydrid zur Reaktion gebracht. Der entstandene Wasserstoff wurde über Druckmessung im Probenraum erfasst und auf die eingewogene Probenmenge als Wassergehalt zurückgerechnet.

Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Untersuchungen an Folien zur visuellen Beurteilung von Additivverteilungen wurden mit einem Polarisationsmikroskop Olympus BX 50 der Fa. *Olympus* mit gekoppelter Digitalkamera JVC 3-CCD bei wahlweise 40- oder 100-facher Vergrößerung vorgenommen. Mittels Picture-Montage-Software der Fa. *Syncroscopy* konnten tiefenscharfe Abbildungen der Proben erzeugt werden.

UV-Bestrahlung

Die UV-Beständigkeit der Komposit-Folien wurde durch einen UV-Bestrahlungstest über tausend Stunden in dem *Gerät Suntest CPS* der Fa. *Heraeus* überprüft.

TEM-Aufnahmen

Die Proben wurden mittels OsO_4 kontrastiert (6 Stunden unter OsO_4 -Dämpfen). Es wurde ein Transmissionselektronenmikroskop TEM 3010 der Fa. *Jeol (Japan)* mit 300 kV Beschleunigungsspannung verwendet. Die Bildaufnahme erfolgte mittels Slowscan Kamera (CCD) der Firma *Gatan*.

6.2.3 Kompositherstellung

Die Komposite wurden auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 25 (L/D=38) der Fa. *Werner&Pfleiderer* hergestellt. Es wurde eine Schnecke für dispersives Mischen eingesetzt. Die Temperaturzonen konnten separat beheizt und kontrolliert werden. Es wurden vorwiegend Temperaturen der Heizzonen von 230-250 °C verwendet und bei einer Drehzahl von 400 min^{-1} compoundiert.

Um niedermolekulare Komponenten und Abbauprodukte aus der Polymerschmelze zu entfernen, ist ein Vakuum (0 bis 0,3 mbar) verwendet worden.

Der Durchsatz lag bei 5 kg/Stunde.

Die modifizierten Schichtsilikate wurden vor der Kompositherstellung auf das Polyamid zusammen mit n-Butylstearat als Haftvermittler aufgepulvert.

6.2.4 Folienherstellung

Die Erzeugung von PA-Folien für analytische Folgeuntersuchungen und antibakterielle Prüfungen erfolgte auf einem Miniextruder der Fa. *Randcastle Extrusion Systems*, New Jersey. Die Anlage verfügt über eine ½-Zoll-Extruderschnecke und ist mit einer Schlitzdüse der Abmessungen 2 Zoll Breite und 100-800 μm Schlitzdicke ausgerüstet. Die jeweiligen Schmelzetemperaturen wurden den Zumischungen angepasst und lagen im Bereich zwischen 240 °C und 255 °C.

Tabelle 6-2: Protokoll-Parameter der Folienherstellung für die Proben PA6-V93 bis PA6-V108

Datum:	Dez. 05	Uhrzeit:	0,3 ccm/U
Material	PA6 BS300 V0/4 + 93 bis 108 (17 Proben)		
Düse	Foliedüse 800 µm x 50 mm (ca. 2")		
Filter	ohne		
Extruder	Starteinst	7 8 9	Maßeinheit
Zone 1	245		°C
Zone 2	250		°C
Zone 3	255		°C
Dosierpumpe	250		°C
Adapter	250		°C
Schmelzeleitung	245		°C
Foliedüse	250		°C
Kühlwalze	50		°C
Extruderschnecke	30-50		U/min
Spinnpumpe	1500 Skalent.	⇒ 50	U/min
Präparationsp.	entfällt		U/min
Kühlwalze	1,1 Skalenteile	⇒ 0,50	m/min
Changierung	entfällt		DH/min
W. Reibwalze	entfällt		m/min
Druck Messkopf	500/36		psi/bar
Druck Spinnkopf	entfällt		bar

Granulatvorbereitung: Trockner T=80 °C, p<0,5 mbar, t>8 h

konstante Parameter:

variierte Parameter:

Ablauf:

Alle Proben i.O., Dicke zwischen 800 und 1000 µm.

6.2.5 Filamentherstellung

Die Spinnversuche zur Herstellung textiler Filamente aus den additivierten PA 6-Materialien wurden auf einem Hochtemperatur-Spinntester der Fa. *Fourné Polymertechnik GmbH, Alfter* durchgeführt. Die wesentlichsten Leistungsdaten der Spinnanlage sind:

- Extruderschnecke D = 18 mm, L = 25*D = 450 mm
- Kompressionsverhältnis der Schnecke 1:3,4
- 12 Lochdüse Düse 300 µm

- max. Arbeitstemperatur 275 °C
- max. Arbeitsdruck 300 bar
- Abzug 1000 m/min
- max. Abschmelzleistung für PA 3,0 kg/h.

Die angewandten Prozessparameter für die Filamenterspinnung auf dieser Spinnereinrichtung gehen aus der Tabelle 6-3 hervor.

Tabelle 6-3: Prozessparameter für die Filamenterspinnung

Prozessparameter	Sollwert	Istwert
Temperaturen [°C]		
- Extruder Zone 1	255	253-256
Zone 2	260	260-263
Zone 3	260	260-263
- Messkopf	265	264-265
- Schmelze (Extruderausgang)	265	
- Schmelzeleitung u. Spinnkopf	275	
- Galettenduo 1/2	RT ¹⁾ /140 ²⁾	138-140
Drehzahlen [U/min]		
- Spinnpumpe (1,2 ml/U)	10,3	10,3
- Präparationspumpe (0,05 ml/U)	14,4	14,4
Geschwindigkeiten [m/min]		
- Galetten 1+2	1000	1000
- Wickler (Fabrikat Sahm)	1050	990-1040
Drücke [bar]		
- Messkopf	40	15-20

1) Raumtemperatur

2) Recktemperatur beheizte Galette

Zur Schmelzefiltration enthielt das eingesetzte Düsenpaket zwei Siebe mit einer Maschenweite von 19.200 Ma/cm², zwei zusätzliche Stützsiebe sowie eine 20 mm starke Schüttung aus Stahlkies. Die Bohrungsdurchmesser der Spinndüse mit 12 Einzelbohrungen betragen 300 µm bei relativen Bohrungslängen von 600 µm.

Die Abkühlung der Filamente erfolgte durch Anblasen mit laminar strömender und klimatisierter Luft (Temp. 18,0 °C, rel. Feuchte 60-65 %). Die Steuerung der Abzugsgeschwindigkeiten erfolgte über die Galetten 1 und 2.

Nach mindestens 24-stündiger Zwischenlagerung unter definiertem Klima (18,5 °C und 65 % rel. Luftfeuchte zwecks Ausbildung eines ausgeglichenen Feuchtehaushaltes) wurden die Filamente auf einem zweistufigen Reckwerk mit Heizgalette und Heizschiene gereckt. In der ersten Reckstufe wurden 5 %

„Vorreckung“ und in der zweiten Stufe die „Hauptreckung“ realisiert. Die Heizgalette zwischen erster und zweiter Reckstufe wurde auf 80 °C aufgeheizt, während die Temperatur der Heizschiene in der zweiten Reckstufe auf den in Tabelle 6-3 angegebenen Temperaturen gehalten wurde. Die Abbildung 6-2 zeigt die Prinzipdarstellung des Reckwerks.

Der Fadenspeicherung dienende Wickler Fabrikat SAHM 330 wurde wegen einer sicheren Fadenübergabe auf einen Sollwert von 1.000 m/min eingestellt. Die in der Tabelle 6-3 aufgeführten Maschinenparameter wurden für alle verarbeiteten Polymerproben eingestellt.

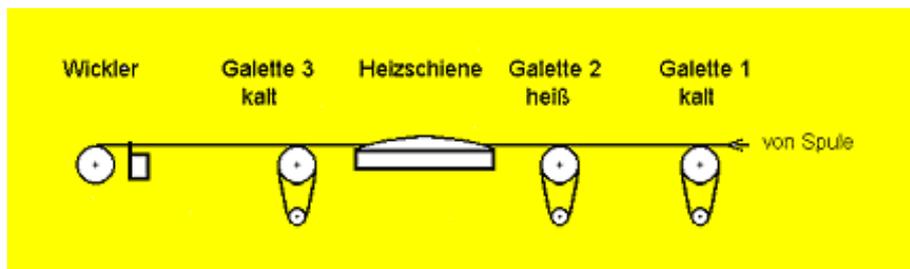


Abbildung 6-2: Prinzipdarstellung Reckwerk

Prüfung textil-physikalischer Parameter der Filamente

Die Ermittlung der textil-physikalischen Kennwerte der Filamente erfolgte nach DIN EN ISO 2060 für die Faserfeinheiten, DIN EN ISO 2062 für Reißkraft und Reißdehnung und für den Anfangsmodul in Anlehnung an DIN EN ISO 2062. Eingesetzt wurde eine Werkstoffprüfmaschine *TIRA*test 2151 R 48/90 Industriewerk Raunstein.

6.2.6 Kunstschweißlösung

Die Kunstschweißlösung wurde nach EU DIN EN 1811 (verwendet zur Testung der Freisetzung von Nickelionen in Schmuck) hergestellt [83].

Die Kunstschweißlösung enthält:

- 0,5 % NaCl [5 g/l]
- 0,1 % Harnstoff [1 g/l]
- 0,1 % Milchsäure [1 g/l]
- dest. Wasser.

pH-Wert = 6,6 (Einstellung mittels NH_4OH)

6.3 Prüfung der antibakteriellen Wirksamkeit [80]

Folgende Prüfmethode und Analyseverfahren wurden für die quantitative sowie qualitative Bewertung der antibakteriellen Wirksamkeit eingesetzt:

1. Exposition von Probekörpern in Bakteriensuspensionen zur Generierung von Biofilmen im statischen Verfahren;
2. Quantitative Analyse der Biofilme mittels Fluoreszenzfärbung und selektiver Bestimmung des Anteils lebender und toter Bakterien in den Biofilmen;
3. Quantitative Analyse der Biofilme auf ihre Aktivität mittels WST-1-Test;
4. Exemplarische Dokumentation der adhätierenden Bakterienpopulation sowie der Effekte antibakterieller Additive auf Materialoberflächen mittels REM (nur textiles Gewebe);
5. Direkte laserscannende Mikroskopie adhätierender Bakterienpopulationen an fluoreszenzmarkierten Proben mittels CLSM (nur textiles Gewebe).

zu 1.

Für die Testung der antibakteriellen Wirksamkeit textiler Gewebe und Folien wurden die folgenden Bakterien-Reinkulturen (Arbeitskonzentration 10^7 Bakterien/ml) verwendet:

- *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, Gram-positiv)
- *Escherichia coli* (*E. coli*, Gram-negativ).

Die Gram-Färbung (nach H.C. Gram) ist eine Methode zur differenzierenden Färbung von Bakterien. Sie beruht auf der unterschiedlichen Anfärbbarkeit von Bakterien in Abhängigkeit ihrer Zellwandstruktur, die wiederum wichtige Prozesse (u.a. auch die Adhäsion der Bakterien) beeinflusst. Aufgrund dieser Unterschiede wurde je ein Modellorganismus aus jeder Gruppe für die Untersuchungen eingesetzt. Für die Analyse wurde je Probekörper 1 ml der entsprechenden Bakteriensuspension auf die Probe gegeben und für 48 h bei 37 °C ohne Schütteln (statisch) inkubiert. Nach Inkubationsende wurden die Probenoberflächen zur Entfernung nicht adhätierter Bakterien vorsichtig mit PBS gespült. Anschließend wurde die Zahl der adhätierten Bakterien sowie ihre Stoffwechselaktivität

(Dehydrogenaseaktivität) mittels quantitativer Zählung und WST-1-Test (s.u.) bestimmt. Weiterhin wurden die an den Oberflächen der textilen Gewebe adhärirten Bakterienpopulationen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Konfokaler Laserscan-Mikroskopie (CLSM) dokumentiert.

zu 2.

Die quantitative Bestimmung der Gesamtzahl adhärirter Bakterien sowie der Anteile lebender und toter Keime in der Biofilmpopulation erfolgte nach vollständigem Ablösen der Plaqueschicht mittels Ultraschall. Die erhaltene Bakterienpopulation pro Materialoberfläche wurde mit dem LIVE/DEAD BacLight-Fluoreszenzkit (*MoBiTec GmbH, Göttingen*) markiert und unter einem Fluoreszenzmikroskop (BX50, *Olympus*) unter Nutzung einer Blutzählkammer (*Thoma*) ausgezählt. Die Gesamtbakterienzahl wurde rechnerisch aus diesen Einzelwerten gewonnen. Die Tests wurden für jede Materialprobe in 3-fach-Bestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der adhärirten Bakterien wurden prozentual in Bezug auf die Nullprobe (=0 %) bezogen, um interspezifische Varianzen der Zahl adhärirter Bakterien beider Stämme zu normieren.

zu 3.

Die Aktivität intrazellulärer Enzyme (z.B. Dehydrogenasen) kann als Maß für die Stoffwechselaktivität (in Verbindung mit der Zahl stoffwechselaktiver Bakterien) herangezogen werden. Gut etablierte Tests basieren auf der Anwendung von Tetrazoliumsalzen (hier: WST-1) und deren Umsatz durch dehydrogenierende Reaktionen im Zytoplasma in Formazane. Der damit verbundene Farbumschlag wird photometrisch bestimmt. Die Höhe der optischen Dichte bei 450 nm ($OD_{450 \text{ nm}}$) korreliert mit der Menge an gebildetem Formazan und somit mit der enzymatischen Aktivität intrazellulärer Dehydrogenasen.

Die Testung der Bakterienaktivität liefert einen zusätzlichen Parameter zur Bewertung antibakterieller Agenzien bzw. Oberflächen, da die Stoffwechselaktivität (und somit die Dehydrogenaseaktivität) trotz Lebensfähigkeit der Bakterien beeinflusst sein kann. Diese möglichen antibakteriellen Effekte werden allein durch die quantitative Bestimmung der Zahl lebender Bakterien nicht erfasst.

Nach Inkubationsende wurden die Proben nach vorsichtiger Spülung mit PBS gespült (=Entfernung nicht adhärirter Bakterien von der Probenoberfläche), mit 1 ml frischem WST-1-Reagens supplementiertem Medium versetzt und über Nacht bei

37 °C inkubiert. Abschließend wurde die optische Dichte des Medienüberstandes von 450 nm bis 690 nm am Spektrophotometer bestimmt und prozentual gegen die Nullprobe (=0 %) aufgetragen. Die Untersuchungen wurden in 3-fach-Bestimmung durchgeführt (Ausnahme: Filament PA6-V108: n=1).

zu 4.

Zur optischen Bewertung antibakterieller Wirkungen textiler Gewebe mittels REM wurden die Probekörper nach statischer Inkubation mit PBS gespült, die Biofilme auf den Oberflächen fixiert, mittels kritischer Punkttrocknung präpariert, mit Gold besputtert und am REM analysiert. Die Untersuchungen wurden an jeweils einer Probe einer Materialkonfiguration durchgeführt.

zu 5.

Durch die laserscannende Mikroskopie können adhärierende Bakterienpopulationen nach Fluoreszenzanfärbung nativ direkt an den textilen Geweben dokumentiert werden. Für die Untersuchungen wurden die inkubierten Proben mit PBS gespült und mit dem LIVE/DEAD BacLight-Fluoreszenzkit (*MoBiTec GmbH, Göttingen*) gefärbt. Für die Fluoreszenzanalyse wurden die Proben am CLSM (*Leica, TCSPC, Objektiv: HC PL Fluotar 20x, 0,50*) mit 488 und 543 nm angeregt und die emittierte Fluoreszenz bei 510 nm (SYTO 9) und 620 nm (Propidiumjodid) detektiert (Abbildung 6-3). Die Untersuchungen wurden an jeweils zwei Proben einer Materialkonfiguration durchgeführt.

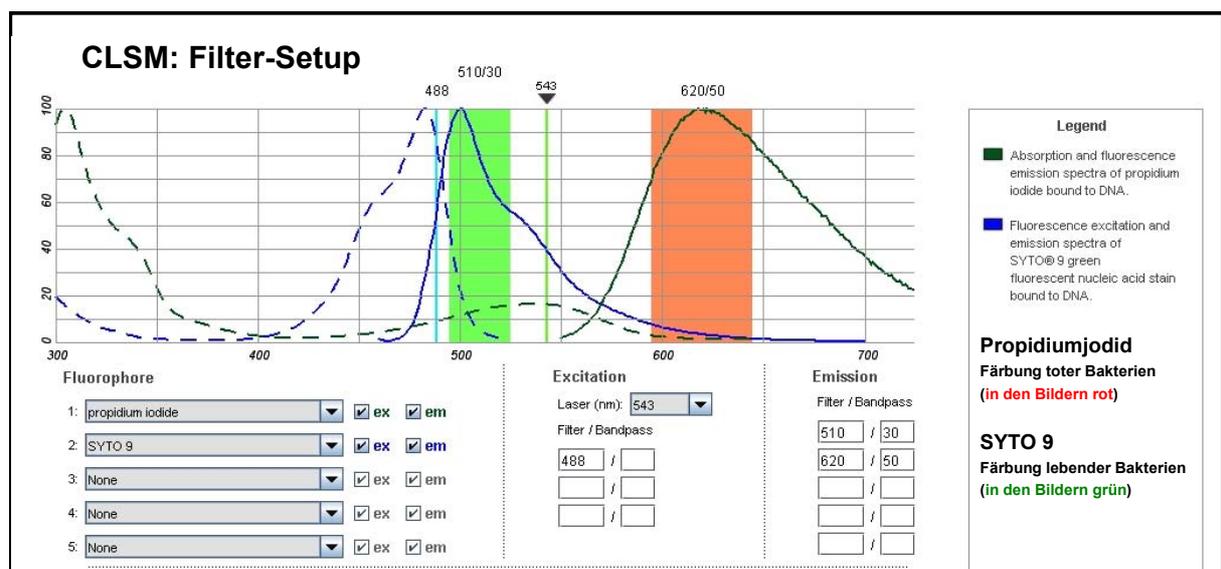


Abbildung 6-3: CLSM-Setup: Laseranregung und Detektionsfilter

7 Literaturverzeichnis

- 1 H. S. Katz; J. V. Meilwsky „*Handbook of Fillers*“ **1987**, Van Nostrand Reinhold, New York.
- 2 G. Aumayr *Kunststoffberater* **1989**, 4, 63.
- 3 www.dechema.de/19_nanotechnologie.html (Betrachtungsdatum: 20.April 2007)
- 4 Peter C. LeBaron; Zhen Wang; Thomas J. Pinnavaia; *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 11-29.
- 5 Gerhard Lagaly; *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 1-9.
- 6 F. Dietsche, R. Mülhaupt; *Polymer Bulletin* **1999**, 43, 395-402.
- 7 J. W. Gilman, C. L Jackson, A. B. Morgan, R. Harris Jr; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1866-1873.
- 8 D. Porter, E. Metcalfe, M. J. K. Thomas; *Fire and Materials* **2000**, 24, 45-52.
- 9 R. Mülhaupt, T. Engelhardt, N. Schall; *Kunststoffe* **2001**, 91(10), 178-190.
- 10 M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 881-887.
- 11 R. A. Vaia, G. Price, P. N. Ruth, H. T. Nguyen, J. Lichtenhan; *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 57-92.
- 12 J. W. Gilman; *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 31-49.
- 13 F. Dabrowski, S. Bourbigot, R. Delobel, M. LeBras; *European Polymer Journal* **2000**, 273-284.
- 14 J. W. Gilman; *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 31-49.
- 15 S. V. Levchik, E. D. Weil, M. Lewin; *Society of Chemical Industry Polym. Int.* **1999**, 48, 532-557.
- 16 M. Alexandre, P. Dubois; *Mat. Sci. Eng.* **2000**, 28, 1-63.
- 17 R. K. Bharadwaj; *Macromolecules* **2001**, 34, 9189-9192.
- 18 WO 00/34180 (1999), Eastman Chemical Company, invs.: J. W. Gilmer, J. C. Matayabas, R. B.Barbee; *Chem. Abstr.* **2000**.
- 19 Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito; *J. Appl. Sci.* **1993**, 49, 1259-1264.
- 20 J. C. Huang, Z. K. Zhu, J. Yin, X. F. Qian, Y. Y. Sun; *Polymer* **2001**, 42(3), 873-877.
- 21 D. M. Lincoln, R. A. Vaia, J. H. Sanders, S. D. Philips, J. N. Cutler, C. A. Cerbus *Polym. Mater.: Sci. Engng.* **2000**, 82, 230-231.
- 22 M. B. Armand; *Adv. Mater.* **1990**, 2, 278-284.
- 23 R. A. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, E. P. Giannelis *Adv. Mater.* **1995**, 4, 154-159.
- 24 N. S. Plachkov; *Dissertation* **2006**, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät III, Universität des Saarlandes

- 25 N. S. Murthy; M. K. Akkapeddi; *Macromolecules* **1998**, 31, 142-152.
- 26 M. K. Akkapeddi; *Polymer* **2000**, 21, 576-585.
- 27 H. P. Schlumpf; *Kunststoffe* **1987**, 77, 1092
- 28 T. Engelhardt; *Technische Anwendung von Kunststoff Nanocompositen*, Produkt CD
- 29 A. Usuki; M. Kawasumi; Y. Kojima; T. Kurauchi; O. Kamigaito; *J. Mat. Res.* **1993**, 3, 1174-1179.
- 30 K. Yano; A. Usuki; T. Kurauchi; O. Kamigaito; *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2493-2500.
- 31 Y. Kojima; A. Usuki; M. Kawasumi; A. Okada; T. Kurauchi; O. Kamigaito; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31; 983-994.
- 32 Schutzrecht US 4,810,734, *Toyota*, **1988**.
- 33 Schutzrecht US 4,739,007, *Toyota*, **1986**.
- 34 D. C. Glombowski; *Dissertation* **2002**, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.
- 35 J. Erler; *Dissertation* **2005**, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br
- 36 B. Hoffmann; *Dissertation* **2000**; Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br
- 37 Römpp Chemie-Lexikon, Thieme-Verlag, **8. Aufl.**, Stuttgart - New York, Bd. 4, S. 2669
- 38 W.-M. Kulicke „*Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*“, Hüthig & Wepf Verlag Basel, **1986**, Heidelberg, New York, S.147ff.
- 39 K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, Steinkopf Verlag Darmstadt, **1993**
- 40 Frey, E.; Lagaly, G; *J. Colloid Interf. Sci.* **1979**, 70, 46-55
- 41 Welzen, J. T. A. M.; Stein, H. N.; Stevels, J. M.; Siskens, C. A. M.; *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, 81, 455-467
- 42 Weiss, A.; *Rheol. Acta*; **2** **1962**, 292-304
- 43 W. H. Carothers, Schutzrecht US 2,130,523, *DuPont* **1935**
- 44 H. Domininghaus; *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften* **6. Aufl.**, Springer Verlag, S. 912-914
- 45 W. Nielinger; *Polyamide, Kunststoff Handbuch* **1998**, Carl Hanser Verlag, S. 1 - 21
- 46 W. Bergmann; *Werkstofftechnik* **2000**, 347 – 350
- 47 E. P. Giannelis; R. Krishnamoorti; E. Manias; *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 138, 107-147.
- 48 C. K. Koo; M. J. Kim; M. H. Choi; S. O. Kim; I. J. Chung; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 1526.

-
- 49 D. R. Paul, S. Newman; „*Polymer Blends*“ **1979**, vol. 1, New York: Academic Press.
- 50 M. Aulbach; F. Küber; *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 28(4), 197.
- 51 D. J. Greenland; *J. Colloid Sci.* **1963**, 18, 647.
- 52 N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 573.
- 53 Y. Yang, Z. Zhu, J. Yin, X. Wang, Z. Qi; *Polymer* **1999**, 49, 4407.
- 54 A. Oya, Y. Kurokawa, H. Yasuda; *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 1045.
- 55 K. E. Strawhecker, E. Manias; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2943.
- 56 H. Ishida, S. Campbell, J. Blackwell; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1260.
- 57 R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis; *Chem. Mater* **1996**, 8, 2628-2635.
- 58 D. Kaempfer, ; *Dissertation* **2004**; Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br
- 59 H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul; *Polymer* **2001**, 42, 9513-9522.
- 60 J. W. Cho, D. R. Paul; *Polymer* **2001**, 42, 1083-1094.
- 61 T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, D. R. Paul; *Polymer* **2001**, 42, 9929-9940.
- 62 R. A. Vaia, E. P. Giannelis; *Macromolecules* **1995**, 30, 7990-8001.
- 63 E. P. Gianellis; V. Mehrotra; O. K. Tse; R. A. Vaia; T. Sung; “Synthesis and Processing of Ceramics”, in *Scientific Issues* **1992**, W. E. Rhine; M. T. Shaw; R. J. Rottshall, Y. Chen; eds MRS Proceedings: Pittsburg, PA, 294, 547.
- 64 M. S. Wang; T. J. Pinnavaia; *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2216-2225.
- 65 Dadd A. H., Dagnall V. P., Everall P. H., Jones A. C.; *J. Medical Microbiology* **1970**, 3, 561.
- 66 Rusin P., Gerba C., Maxwell S., American Society for Microbiology, funded by Procter and Gamble, University of Arizona, Tucson, *100 th General Meeting in Los Angeles*, May 22 th **2000**.
- 67 <http://www.learn-line.nrw.de/angebote/agenda21/archiv/01/01/VT010129.HTM> (30.04.2007)
- 68 H. Hofmann; *Bedeutung von antimikrobiellen Textilien bei der Therapie von Hauterkrankungen*, Kooperationsforum Funktionelle Textilien, Augsburg, **2006**.
- 69 A. Böhringer, J. Rupp, A. Yonenaga; *Antimikrobielle Textilien*, ITB International Textile Bulletin **2000**, 5, 12
- 70 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **5. Aufl.**, **1985**; Vol A8, 558ff.
- 71 Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, **4. Aufl**, **1975**, Bd. 10, 53
-

- 72 Cutler, A. et al.; *Soap Chem. Spec.* **1967**, 43, 74, 84
- 73 N. M. Soule, S. E. Burns; *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* **2001**, 127(4), 363-370.
- 74 D. Ochs; *Antimicrobials Plastics Additives Handbook* **5th Ed. 2001**, S. 647ff
- 75 J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3774-3780.
- 76 A. Wollny; *Dissertation* **2002**, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.
- 77 W. Xie, Z. Gao, W. P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Sigh; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2000**, 83, 284.
- 78 R. Green-Kelly, "The montmorillonite minerals", in: R.C. Mackenzie (Ed.), *The Differential Thermal Investigation of Clays*, Mineralogical Society, London, **1957**, 140ff.
- 79 Dean Nichols; *Biocides in Plastics, Rapra Review Report* **2005**, Vol.15, No.12, Report 180
- 80 Persönliche Korrespondenz mit dem Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik, Heiligenstadt
- 81 L. Netuschil, E. Reich, G. Unteregger, A. Sculean, M. Brex; *Archives of Oral Biology* **1998**, 43 4, 277-285
- 82 W. Tänzer, S. Schmidt, I. Ludwig; *J. prakt. Chem.* **1996**, 338, 311-319
- 83 Korrespondenz mit Dr. S. Schliemann-Willers, Uni-Hautklinik Jena, Jena

8 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	Grad Celsius
2 Θ	2 Teta
3D	dreidimensional
AgJ	Silberjodid
A-OSS	adsorptiv beladene organophile Schichtsilikate
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CEC	Kationenaustauschkapazität (cation exchange capacity)
CLSM	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie
cm ⁻¹	reziproke Zentimeter
cN/tex	Zentinewton pro Tex (feinheitsbezogene Reißkraft)
CPC	Cetylpyridiniumchlorid
Cu	Kupfer
D	Durchmesser
DMS	Dimethylsulfat
dtex	Garnfeinheit; dezitex
d.Th.	der Theorie
E. Coli	Escherischia Coli
et al.	und andere
Fa.	Firma
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
g	Gramm
g/cm ³	Gramm pro Kubikzentimeter
g/kg	Gramm pro Kilogramm
g/mol	Gramm pro mol
Gew.%	Gewichtsprozent
HCl	Salzsäure
$\eta_{rel.}$	relative Lösungsviskosität
IBA	Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V.

K/min	Kelvin pro Minute
KM	Kugelmühle
KOH	Kaliumhydroxid
L	Länge
L/D	Verhältnis Länge zu Durchmesser
m/min	Meter pro Minute
Masse-%	Masseprozent
μäqu/l	Mikroäquivalent pro Liter
min.	Minute
ml	Milliliter
ml/min	Milliliter pro Minute
μm	Mikrometer
mmol/l	Millimol pro Liter
mol	Mol
MPa	Megapascal
N	Newton
NaCl	Natriumchlorid
NF	Nanofil
NH ₂ -Gehalt	Ammoniumgehalt
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid
nm	Nanometer
O	oktaedrisch
OD	optische Dichte
OSS	organophiles Schichtsilikat
PA	Polyamid
PA6	Polyamid 6
PBS	phosphatgepufferte Lösung
PBT	Polybutylenterephthalat
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie

RSM	Ringsiebmühle
S	Schwefel
S. aureus	Staphylococcus aureus
sec	Sekunde
Smp.	Schmelzpunkt
SYTO	Nucleinsäure-Markierer
T	tetraedrisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrie
theor.	theoretisch
TiO ₂	Titandioxid
TOT	Dreischichtsilikate
UV	Ultraviolett
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (wide angle X-Ray scattering)
WST-1	Zellvermehrungsreagens
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray deffraction)

9 Anhänge

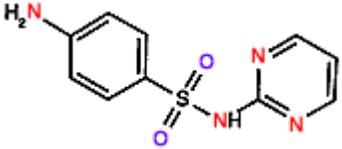
Anhang 1

Übersicht antimikrobiell wirksamer Substanzen und deren Eigenschaften

Grau unterlegte Substanzen bereits zur Herstellung von Nanoclays eingesetzt

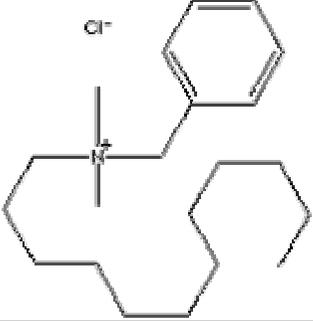
Pink unterlegte Substanzen mikrobiologisch getestet

Substanz	Schmelzpunkt	Löslichkeit	Sonstige Eigenschaften
Acriflavin 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid CAS 8048-52-0; Hydrochlorid: 8063-24-9	240-247 °C Thermische Zersetzung: >130 °C	Löslichkeit in Wasser: 380 kg/m ³ (20 °C)	Einsatz bei lokalen Infektionen und als Wundantiseptikum
4-Aminomethylbenzenesulfonamide hydrochloride Mafenid, Marfanil, 4-Homosulfanilamid CAS 138-37-4	151-152 °C aus Ethanol; 256 °C	löslich in Wasser, in verdünnten Alkalilösungen und Säuren (Merck Index 11)	Mafenid ist ein Sulfonamid und wirkt biozid, es ist bakteriostatisch für viele Gram-negative and Gram- positive Organismen,
Chloramin T N-Chlor-4-toluolsulfonsäureamid – Na-Salz CAS 7080-50-4	167-170 °C, Flammpunkt: 192 °C	gut löslich in Wasser [150g/l (25 °C)] und Ethanol	Chloramin T besitzt eine hohe bakterizide Wirksamkeit und ist ein kräftiges Oxidationsmittel
Chloramphenicol, Chloromycetin, Leukomycin 2,2-Dichlor-N-[(aR,bR)-b-hydroxy-a- hydroxymethyl-4-nitrophenethyl]- acetamid; 2-(Dichloracetyl-amino)-1-(4-nitrophenyl)-1,3- propandiol CAS 56-75-7	149 - 153 °C	schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Ethanol und Propylenglycol, schwer löslich in Diethylether	weißes bis grauweißes oder gelblichweißes, feines kristallines Pulver oder feine, nadelförmige, oder länglich-flache Kristalle Breitband-Antibiotikum

5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol Triclosan, Irgasan CAS 3380-34-5	56-58 °C Flammpunkt: 223 °C Zersetzungspkt.: >280 °C	in Wasser bei 20 °C: prakt. unlöslich (0,01 g/l) in Ethanol bei 20 °C: leicht löslich	Desinfektions- und Konservierungsmittel in Körperpflegemitteln (max. 0,2 %)
Chlorhexidin 1,1'- hexamethylenbis[5- (4- chlorphenyl)- biguanid] CAS 55-56-1	134 °C	Löslichkeit in Wasser: 19 - 20 g/l (at 20 °C)	Antiseptikum, besonders für Mund- und Rachenraum
3-Iodo-2-propinyl N-butylcarbamate CAS 55406-53-6	64-68 °C (lit.)	in Wasser: 1 mg/l; in org. LM Alcohol (20)	
2-Octyl-4-isothiazolin-3-one OIT, Oocthilonon; 2-Octyl-3(2H)-isothiazolon CAS 26530-20-1	bei RT flüssig, Boiling point: 120 °C at 0.01 mm Hg	löslich in Wasser, Methanol, Ethanol und niederen organischen Säuren	Aufgrund ihrer starken bakteriziden und fungiziden Wirkung können Isothiazolone in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt werden und sind in einer breiten Palette von Produkten zu finden, darunter Kosmetika, Dispersionsfarben, Befeuchterwasser von Klimaanlagen, wässrige Sanierlösungen und Flüssig- und Tubenwaschmittel.
Sulfadiazin 4-Amino-(2-pyrimidinyl)-benzolsulfonamid CAS 68-35-9	263 °C	quillt in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser	

Sulfanilamid 4-Aminobenzolsulfonamid CAS 63-74-1	163-167 °C	Löslichkeit in Wasser: 7,5g/l (25 °C)	antibakteriell, wirksam gegen Streptokokken, Staphylokokken, Coli-Bakterien
Sulfathiazol N-(2-thiazolyl)-sulfanilamid CAS 72-14-0	199-202 °C	Löslichkeit in Wasser: 0.5 g/l (25 °C)	wirksam gegen Kokken
Tebuconazol 1-(4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-3-pentanol CAS 107534-96-3	105 °C 102,4 °C	Löslichkeit in Wasser 36 mg/l (pH 5-9, 20 °C). in Dichloromethan >200, Isopropanol, Toluol 50-100, Hexan <0.1 (all in g/l, 20°C)	systemisches Fungizid
Thiabendazol 2-(4-Thiazolyl)-benzimidazol CAS 148-79-8	304-305 °C	in saurer Umgebung gut wasserlöslich, wenig löslich in Alkohol	Thiabendazol ist ein in saurer Umgebung gut wasserlöslicher Konservierungsstoff, der vor allem gegen Schimmelpilze wirkt (besonders: Penicillium, zur äußerlichen Konservierung von Zitrusfrüchten und Bananen zugelassen).
Triclocarban N-(4-Chlorphenyl)-N'-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff; 3,4,4'-Trichlorcarbanilid CAS 101-20-2	250 – 256 °C	in Wasser unlöslich	Triclocarban ist ein Analogum zu Triclosan. Es wird verwendet in Kunststoffen (Kinderspielzeug) und Textilien, in Deoseifen (0,2-1,5 %) u. Deodorantien.

Kationische Substanzen	Schmelzpunkt	Löslichkeit	Sonstige Eigenschaften
Dodecyltrimethylammoniumchlorid Lauryltrimethylammoniumchlorid CAS 112-00-5	237 °C (Zersetzung)	in Wasser löslich	antibakteriell
RonaCare® Cetrimoniumbromid Hexadecyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB CAS 57-09-0	237-243 °C	Löslichkeit in Wasser: 3g/l (20 °C)	zur Desinfektion des Mund- und Rachenraumes
Dodecylpyridiniumchlorid Laurylpyridiniumchlorid CAS 104-74-5	87-89 °C, Flammpkt.: 160 °C, Zersetzung: oberhalb mp	Löslichkeit in Wasser: 600g/l (20 °C); löslich in Chloroform u. Ethanol	bakterizid, fungizid
RonaCare® CPC Hexadecylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid CAS 6004-24-6	77-83 °C	in Wasser: 50g/l (20 °C) (unlöslich in Acetone, Acetic acid, Ethanol)	Antiseptikum, wird zur Desinfektion der Mund- und Rachenhöhle verwendet.

Dimethyldioctadecylammoniumchlorid Distearyldimethylammoniumchlorid CAS 3700-67-2	~160 °C		
Benzyl dimethyldodecylammoniumchlorid CAS 139-07-1	60 °C	gut löslich in Wasser	
Benzyl dimethyltetradecylammoniumchlorid CAS 139-08-2	53-56 °C	gut löslich in Wasser	antibakteriell
Benzyl dimethylhexadecylammoniumchlorid Cetalkoniumchlorid CAS 122-18-9	55-65 °C	gut löslich in Wasser	
Benzyl dimethyloctadecylammoniumchlorid Stearylbenzyl dimethylammoniumchlorid Dimethylbenzylstearyl ammoniumchlorid CAS 206752-43-4	67-69 °C, Flammpunkt: 77 °C		

Anhang 2

Herstellung der Organophile

Versuchsnummer	Nanofil (A)	m[g]	Antibac (A)	m [g]	Masse % von [A]	Sonstiges (B)	m [g]	Masse% von [B]	Arbeitsvorgang	Lösungsmittel	Ergebnis	TGA (Rückstand) [%]	TGA (Glühverlust) [%]	TGA Abspaltung [°C]	Aschegehalt [%]	Schwefelgehalt
1	757		Versuch1						A		verworfen					
2	757		Cetrimonium bromide (Rona Care)						A	H ₂ O	90,70%					
2a	757		Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid						A	H ₂ O	12,38 g					
3	757	30	Benzyltrimethylammoniumchlorid (BDDAC)	9,18	23,43				A	H ₂ O		76	24	185	70,3	
4	757	30	Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid	10,92	26,69				A	H ₂ O		74	25,8	195	71,4	
5	757	30	Benzyltrimethylhexadecylammoniumchlorid	11,2	27,18				A	H ₂ O	94,61%	73	27	200	70,4	
6	948	50	BDDAC	15	23,08				A	H ₂ O		42	58	160	41,4	
7	15	270	BDDAC	41	13,18				A	H ₂ O		57	43	165	54,2	
8	757	30	Rona Care	9,84	24,70				A	H ₂ O	90,61%		100			
9	757	30	Rona Care	14,76	32,98				A	H ₂ O	91%	68	32	197		
10	757	30	Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid	10,5	25,93				A	H ₂ O	92,50%		100			
11	757	30	Benzyltrimethylammoniumchlorid (BDDAC)	9,18	23,43				A	H ₂ O	93,80%		100			
12	757	10	Mafenid (4-Aminomethylbenzolsulfonamid)	2,11	17,42				A	H ₂ O	verworfen (gelartig)		100			
13	15	10	Mafinid	1	9,09				A	H ₂ O	96,27%	62	38	205		
14	757	10	Dodecylpyridiniumchlorid	2,7	21,26				A	H ₂ O	91,40%	81	19	213		
15	757	10	Rona Care CPC	3,4	25,37				A	H ₂ O	91,79%	76	24	226		
16	757	10	Acriflavine	2,3	18,70				A	H ₂ O	89,43%		100			
17	757	10	Versuch A3	3	23,08				A	H ₂ O	gelartig		100			
18	757	10	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	2,4	19,35				A	H ₂ O	84,68%	86	14	289		
19	757	10	Acriflavine	2,7	21,26				A	H ₂ O	88,50%		100			
20	757	10	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	2,9	22,48				A	H ₂ O	82,56%	86	14	275		
21	757	10	Antibac V. A9	4	28,57				A	H ₂ O	9,60g		100			
22	757	10	Antibac V. A10	5,2	34,21				A	H ₂ O	10,67g		100			
23	757	10	Antibac V.A11	5,2	34,21				A	H ₂ O	10,29g		100			
24	757	10	Arquad (Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid)	3,7	27,01				A	H ₂ O		76	24	170		
25	757	10	Rona Care CPC	0,64	6,02				A	H ₂ O	12,55g	81	19	173		
26	757	10	Arquad (Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid)	3,7	27,01	Dodecylpyridiniumchlorid (0,46g)	0,46	4,40	A+B	H ₂ O	12,24g	75	25	190		
27	2	10	Rona Care CPC	0,64	6,02				B	H ₂ O	10,35g	67	33	173		
28	2	10	Dodecylpyridiniumchlorid (0,51g)	0,51	4,85				B	H ₂ O	10,2g	68	33	177		

Versuchsnummer	Nanofil (A)	m[g]	Antibac (A)	m [g]	Masse % von [A]	Sonstiges (B)	m [g]	Masse% von [B]	Arbeitsvorgang	Lösungsmittel	Ergebnis	TGA (Rückstand) [%]	TGA (Glühverlust) [%]	TGA Abspaltung [°C]	Aschegehalt [%]	Schwefelgehalt
29	2	10	Dodecylpyridiniumchlorid (0,95g)	0,95	8,68				B	H ₂ O	10,2g	67	33	176		
30	2	10	Rona Care	0,65	6,10				B	H ₂ O	10,35g	66	34	179		
31	2	10	Acriflavine	0,45	4,31				B	H ₂ O	10,09g	71	29	176		
32	2	10	Sulfadiazine	0,45	4,31				B	H ₂ O	Sulfazine lies sich nicht in EtOH oder H2O lösen		100			
33	2	10	Sulfathiazol	0,46	4,40				B	H ₂ O	10,19g	70	31	192		
34	2	10	Sulfanilamid	0,31	3,01				B	H ₂ O	10,06g	70	31	183		
35	2	10	Mafenid	0,4	3,85				B	H ₂ O	10,22g	69	31	183		
36	2	10	Thiabendazol	0,36	3,47				B	H ₂ O	9,84g	71	29	190		
37	2	10	Acriflavine	0,45	4,31				B	H ₂ O	10,15g	71	29	179		
38	2	10	Sulfanilamid	0,31	3,01				B	H ₂ O	9,68g	71	29	190		
39	2	10	Mafenid		0,00				B	Ethanol	in Ethanol nicht durchführbar		100			
40	757	10	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	3,9	28,06				A	H ₂ O	11,18g	83	17	210		
41	757	10	Rona Care	4	28,57				A	H ₂ O	12,46g	72	28	183		
42	2	10	Irgasan (Triclosan)	0,44	4,21				B	Lösung: H2O-EtOH/ 1:1	10,22g	68	33	191		
43	2	10	Chloramphenicol	0,49	4,67				B	H2O-EtOH Gemisch	10,31g	70	30	191		
44	32	10	Rona Care CPC	0,64	6,02				B	H ₂ O	10,33g	69	32	175		
45	32	10	N-Dodecylpyridinium chlorid	0,51	4,85				B	H ₂ O	10,2g	69	31	174		
46	32	10	Irgasan (Triclosan)	0,44	4,21				B	H ₂ O	10,18g	70	30	182		
47	32	10	Chloramphenicol	0,49	4,67				B	H ₂ O	10,24g	72	28	185		
48	757	10	Benzyl-dimethyl-tetradecylammoniumchlorid (50%)	1,9	15,97				C	H ₂ O	Niederschlag war schleimig, nt alles ausgefallen		100			
49	757	10	Benzyl-dimethyl-tetradecylammoniumchlorid (70%)	2,7	21,26	Rona Care CPC (30%)	0,9075	8,32	C	H ₂ O	12,27g	75	25	194		

Versuchsnummer	Nanofil (A)	m[g]	Antibac (A)	m [g]	Masse % von [A]	Sonstiges (B)	m [g]	Masse% von [B]	Arbeitsvorgang	Lösungsmittel	Ergebnis	TGA (Rückstand) [%]	TGA (Glühverlust) [%]	TGA Abspaltung [°C]	Aschegehalt [%]	Schwefelgehalt
50	757	10	Benzyl-dimethyl-tetradecyl-ammoniumchlorid (60%)	2,28	18,57	Rona Care CPC (40%)	1,21	10,79	C	H ₂ O		76	24	200		
51	757	10	Benzyl-dimethyl-tetradecyl-ammoniumchlorid (60%)	2,28	18,57	Rona Care CPC (60%) (2.Tag zugegeben)	1,815	15,36	C	H ₂ O		72	28	182		
51w	V51	2			0,00				D	H ₂ O		87	13	208		
52	757	10	Benzyl-dimethyl-tetradecyl-ammoniumchlorid (60%)	2,28	18,57	Rona Care CPC (60%) (mit B.zusammenzugegeben)	1,815	15,36	C	H ₂ O		72	28	182		
53	757	10	Benzyl-dimethyl-tetradecyl-ammoniumchlorid (60%)	2,28	18,57	Rona Care CPC (60%) (nach B.zugeg.)	1,815	15,36	C	H ₂ O		72	28	182		
54	V49	5			0,00	Rona Care CPC (20%)	0,3025	5,70	B	H ₂ O		71	30	179		
55	V50	5			0,00	Rona Care CPC (20%)	0,45375	8,32	B	H ₂ O		71	29	177		
55w	V55	2			0,00				D	H ₂ O	1,88g	86	14	205		
56	15	5	Rona Care CPC	0,28	5,30				B	H ₂ O	4,74g	63	37	230		
57	15	5	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	0,21	4,03				B	H ₂ O	5g	63	37	220		
58	948	5	Rona Care CPC	0,22	4,21				B	H ₂ O	Verworfen		100			
59	948	5	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	0,16	3,10				B	H ₂ O	5,02g	56	44	212		
60	757	15	Rona Care CPC (50%)	2,28	13,19	Dodecyltrimethylammonium (50%)	1,68	10,07	A	H ₂ O	17,27	80	20	225		
61	V 60	5	Rona Care CPC	0,6	10,71				B	H ₂ O		70	30	210		
62	V 60	5	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	0,44	8,09				B	H ₂ O		71	29	200		
63	V 60	5	Rona Care CPC	0,28	5,30				B	H ₂ O		72	28	190		
63w1	V 63	19,44	kurz waschen, nur spülen		0,00				D	H ₂ O		67	33	208		
63w2	V 63	18,5	lang waschen (4h)		0,00				D	H ₂ O		67	33	202		
64	948	5	Rona Care CPC	0,22	4,21				B	H ₂ O		55	45	219		
65 > 15	757	60	Rona Care CPC	20,4	25,37				A	H ₂ O		74	26	218		
66 > 18	757	60	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	14,8	19,79				A	H ₂ O		80	20	202		
67 > 42	2	60	Irgasan (Triclosan)	2,64	4,21				Nano-antibac+absorptiv	Lösung: H ₂ O-EtOH/ 1:1		68	32	198		
68 > 50	757	60	Benzyl-dimethyl-tetradecyl-ammoniumchlorid (60%)	13,66	18,54	Rona Care CPC (40%)	6,72	10,07	C	H ₂ O		76	25	192		
69 > 53	757	60	Benzyl-dimethyl-tetradecyl-ammoniumchlorid (60%)	13,68	18,57	Rona Care CPC (60%) (nach B. zugegeben)	10,1	14,41	C	H ₂ O		73	27	192		

Versuchsnummer	Nanofil (A)	m[g]	Antibac (A)	m [g]	Masse % von [A]	Sonstiges (B)	m [g]	Masse% von [B]	Arbeitsvorgang	Lösungsmittel	Ergebnis	TGA (Rückstand) [%]	TGA (Glühverlust) [%]	TGA Abspaltung [°C]	Aschegehalt [%]	Schwefelgehalt
70>66>18										H ₂ O						
71 b	2	5	Chloramin T	0,2	3,85				B	H ₂ O		70	30	190		
72	2	5	3-Jodo-2-propynyl N-butylcarbammat	0,21	4,03				B	Ethanol		69	31	185		
73	2	5	3,4,4-Trichlorcarbanilid	0,2	3,85				B	Ethanol		68	32	205		
74	2	5	Chloramphenicol	0,245	4,67				B	Ethanol		70	30	202		
75	2	5	Chlorhexidin	0,38	7,06				B	H ₂ O/Ethanol (1:1)		66	34	185		
76	2	5	Tebocanazol	0,234	4,47				B	H ₂ O/Ethanol (4:6)		68	32	170		
77 a	757	10	Silbernitrat	0,638	6,00	Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid-Dihydrat (2,078g)	2,078	17,20	C	H ₂ O		83	17	222		
77 b	757	10	Silbernitrat	0,638	6,00	Benzyltrimethyltetradecylammoniumchlorid-Dihydrat (2,078g)	2,078	17,20	C	H ₂ O		83	17	220		
78	2	5	2-Octyl-4-Isothiazolin-3-one	0,162	3,14				B	Ethanol		70	30	195		
79	2	60	3-Jodo-2-propynyl N-butylcarbammat	2,52	4,03				B	Ethanol		70	30	175		
80	2	60	3,4,4-Trichlorcarbanilid	2,88	4,58				B	Ethanol		68	32	193		
81	2	60	Chloramphenicol	2,94	4,67				B	Ethanol		71	29	198		
82	2	60	Chlorhexidin	4,56	7,06				B	H ₂ O/Ethanol (1:1)		67	33	182		
83	2	60	Sulfanilamid	1,86	3,01				B	H ₂ O		71	29	195		0,92
84	2	60	Thiabendazol	2,16	3,47				B	Ethanol		71	29	200		0,79
85	2	60	Sulfathiazol	2,76	4,40				B	Ethanol		71	29	195		1,08
86	2	60	Chloramin T	2,4	3,85				B	H ₂ O		70	30	200		
87	2	60	2-Octyl-4-Isothiazolin-3-on	1,44	2,34				B	Ethanol		70	30	205		
88	757	60	Silbernitrat	3,82	5,99	Benzylmethyltetradecylammoniumchlorid (12,468g)	12,468	17,20	C	H ₂ O		84	16	220		
89	2	60	Tebucanazol	2,8	4,46			0,00	B	H ₂ O/Ethanol (4:6)		70	30	170		
90	757	30	Benzyltrimethyltetradecylammonium-chlorid (8,832g) 100%	8,832	22,74			0,00	A	H ₂ O		78,5	22	200		
91	757	30	Benzyltrimethyltetradecylammonium-chlorid (11,48g) 130%	11,48	27,68			0,00	A	H ₂ O		74,5	26	195		
92	757	30	Benzyltrimethyltetradecylammonium-chlorid 60%	5,3	15,01	Rona Care CPC (60%)	5,15	14,65	C	H ₂ O		75,8	24	200		
93	V 90	60	Triclosan	15	20,00				B	Lösung: H ₂ O-EtOH/ 1:1		65	35	184		
94	V 90	60	Rona Care CPC	15	20,00				B	H ₂ O		65	35	179		
95	V 90	60	Sulfathiazol	15	20,00				B	Ethanol		72	28	230		
96	V 90	60	Sulfanilamid	15	20,00				B	H ₂ O		68	32	228		
97	V 90	60	Thiabendazol	15	20,00				B	Ethanol		67	34	212		
98	V 90	60	3-Iod-2-Propionyl-N-Butylcarbanat	15	20,00				B	Ethanol		67	33	170		
99	V 90	60	3,4,4-Trichlorcarbanilid	15	20,00				B	Ethanol		62	38	180		

Versuchsnummer	Nanofil (A)	m[g]	Antibac (A)	m [g]	Masse % von [A]	Sonstiges (B)	m [g]	Masse% von [B]	Arbeitsvorgang	Lösungsmittel	Ergebnis	TGA (Rückstand) [%]	TGA (Glühverlust) [%]	TGA Abspaltung [°C]	Aschegehalt [%]	Schwefelgehalt
100	V 90	60	2-Octyl-4-Isothiazolin-3-on	15	20,00				B	Ethanol		66	34	179		
101	V 90	60	Dodecylpyridinium-chlorid	15	20,00				B	H ₂ O		66	35	183		
102	V 90	60	Chloramin T	15	20,00				B	H ₂ O		72	28	214		
103	V 90	60	Chloramphenicol	15	20,00				B	Ethanol		73	27	215		
104	V 90	60	Chlorhexidin	15	20,00				B	H ₂ O/Ethanol (1:1)		67	33	180		
105	V 90	60	Tebuconazol	15	20,00				B	H ₂ O/Ethanol (4:6)		63	37	205		

Anhang 3

Analysenergebnisse von antibakteriell ausgerüsteten PA6-Schichtsilikat Nanokompositen

Versuchs-Nr. (Additivgeh.)	Masse% modifiziertes Organofil	<i>Granulat</i>			<i>Folie</i>			<i>Filament</i>		
		Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}
PA6-V 0	0	56,3	39,5	2,70				-	-	-
PA6-V 1	5	65,1	32,0	2,41*				-	-	-
PA6-V 2	5	53,3	40,8	2,53*				-	-	-
PA6-V 0/1	0	57,3	33,8	2,73	56,5	33,2	2,65	60,8	31,8	2,64
PA6-V 3	5	62,6	35,7	2,38*	67,1	38,9	1,83*	81,4	33,1	2,25/2,30*
PA6-V 4	5	64,4	35,5	2,31*	70,7	37,1	2,31*	91,6	35,1	2,23*
PA6-V 5	5	67,4	36,4	2,34*	68,1	35,1	2,24*	89,3	32,5	2,39/2,36*
PA6-V 7	5	66,5	30,0	2,48*	71,5	31,3	2,49*	111,8 (?)	37,3	2,35*
PA6 BS 300		62,5	34,6	2,69	-	-	-	-	-	-
PA6-V 8	0,5	-	-	-	-	-	-	49,5	32,8	2,69
PA6-V 9	1,0	-	-	-	-	-	-	61,3	33,7	2,64/2,58
PA6-V 10	2	-	-	-	-	-	-	51,7	34,7	2,54/2,66

* ungelöste Teilchen in der Lösung

Analysenergebnisse von antibakteriell ausgerüsteten Nanokompositen (Fortsetzung)

Versuchs-Nr. (Additivgeh.)	Masse% modifiziertes Organofil	Masse % von adsorptiven Material	Granulat			Folie			Filament		
			Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}
PA6-V 0/2	0	-	59,3	33,6	2,77	60,7	32,4	2,62	55,6/ 54,4	34,0/ 30,3	2,82/ 2,78 2,81/ 2,80
PA6-V5/1	0,1	-	-	-	-	57,4	33,0	2,65/2,66	54,6/ 54,2	33,4/ 31,3	2,79/ 2,80/ 2,79/ 2,80
PA6-V5/2	0,25	-	-	-	-	-	-	-	50,2/ 50,6	34,8/ 31,8	2,81/ 2,79/ 2,79/ 2,77
PA6-V5/3	0,5	-	-	-	-	59,9	31,8	2,62/2,61	59,1/ 51,1	32,6/ 31,5	2,81/ 2,80/ 2,78/ 2,77
PA6-V5/4	0,75	-	-	-	-	-	-	-	59,0/ 61,5	33,9/ 33,0	2,80/ 2,76/ 2,74
PA6-V5/5	1	-	-	-	-	59,9	33,4	2,60	-	-	-
PA6-V15	1	-	58,6	34,5	2,76	64,8	32,8	2,62	-	-	-
PA6-V18	1	-	hell:55,5 dunkel:59,1	hell: 34,0 dunkel:36,5	hell: 2,75 dunkel:2,77	55,4	31,2	2,65/2,66	-	-	-
PA6-V42	1	0,042	56,1	32,4	2,76/2,77	58,2	31,4	2,66/2,65	-	-	-
PA6-V50	1	-	58,2	33,3	2,78	64,9	30,7	2,62/2,64	-	-	-
PA6-V53	1	0,056	53,7	34,5	2,78/2,79	57,9	32,4	2,64/2,65	-	-	-

Analysenergebnisse von antibakteriell ausgerüsteten Nanokompositen (Fortsetzung)

Versuchs-Nr. (Additivgeh.)	Masse% modifiziertes Organofil	Masse % von adsorptiven Material	Granulat			Folie			Filament		
			Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	rel. LV η_{rel}
PA6-V0/3	0	0	56,0	30,4	2,8						
PA6-V79	1	0,0458	70,8	30,0	2,8						
PA6-V80	1	0,0467	68,2	29,2	2,77						
PA6-V81	1	0,0706	73,3	25,9	2,79						
PA6-V82	1	0,0301	64,8	30,9	2,79						
PA6-V83	1	0,0347	68,5	30,8	2,75						
PA6-V84	1	0,0440	66,3	31,7	2,74						
PA6-V85	1	0,0400	61,6	31,2	2,77						
PA6-V86	1	0,0234	66,7	32,5	2,78						
PA6-V87	1	0,0599	60,8	30,4	2,79						
PA6-V88	1	-	59,8	30,3	2,79/2,8						
PA6-V89	1	0,0403	62,7	37,5	2,78						

Analysenergebnisse von antibakteriell ausgerüsteten Nanokompositen (Fortsetzung)

Versuchs-Nr. (Additivgeh.)	Masse% modifiziertes Organofil bzw. Additiv	Masse % von adsorptiven Material	<i>Granulat</i>			<i>Folie</i>			<i>Filament</i>		
			Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}	Carboxyl- Endgruppen [$\mu\text{äqu/g}$]	Amino- rel. LV η_{rel}	rel. LV η_{rel}
PA6-V0/4	0	0	59,2	32,1	2,8	54,4	27,4	2,65	91,8	25,7	2,73
PA6-V93	1	0,2	64,3	26,2	2,81	60	22,3	2,65	95,2	23,9	2,66
PA6-V94	1	0,2	65,6	25,3	2,78	65,5	25,1	2,61	77,4	24,4	2,67
PA6-V95	1	0,2	77,9	26,2	2,88	75,1	22	2,75	78,2	27,7	2,75
PA6-V96	1	0,2	62,7	28,7	2,76	75	27,3	2,63	75,4	25,3	2,63
PA6-V97	1	0,2	68,8	31,3	2,76	55,4	32,5	2,6	71	34,3	2,67
PA6-V98	1	0,2	69,1	24,5	2,92	66,5	20,6	2,78	72,2	22,3	2,77
PA6-V99	1	0,2	60,5	24,9	2,8	54,9	23,2	2,67	66,1	24,1	2,74
PA6-V100- hell	1	0,2	80,4	23,2	2,77	71,8	19,1	2,59	85,6	24,1	2,6
PA6-V100 dunkel	1	0,2	84,3	20,1	2,76	71,7	22,5	2,61	75	19,4	2,52
PA6-V101	1	0,2	64,7	27,2	2,72	79	22,7	2,58	76,3	18,8	2,58
PA6-V102	1	0,2	59,4	23,8	2,68	79,9	18,5	2,61	91,3	13,9	2,6
PA6-V103	1	0,2	74,5	13,3	2,77	67,5	23,2	2,6	62,5	22,2	2,6
PA6-V104	1	0,2	55,5	22,8	2,75	62,3	26,2	2,63	66,6	25,2	2,7
PA6-V105	1	0,2	74,9	28,4	2,77	68,7	23,5	2,78	82,3	31,5	2,57
PA6-V106	0,5	-	84,5	27,7	2,96	57,9	21,4	3,01	79,1	25,6	2,8
PA6-V107	2	-	115,5	20,5	3,24	57,6	28	2,65	67,9	30	2,65
PA6-V108	0,83	-	80,1	30,9	2,79	54,4	27,4	2,65	91,8	25,7	2,73

Anhang 4

Zusammensetzung der Nanokomposite

Versuch	Clay	direkte Interkalation	adsorptive Interkalation	Organischer Anteil im Nanoclay [%]	Anteil antibac im Polymer [%]	Additiv im Polymer [m%]
PA6-V0/1	-	-	-	-	-	0
PA6-V3	EXM 757	Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid (BDDAC)		24	1,20	5
PA6-V4	EXM 757	Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid		25,8	1,29	5
PA6-V5	EXM 757	Benzyldimethylhexadecylammoniumchlorid		26,7	1,34	5
PA6-V7	EXM 757	Distearyldimethylammoniumchlorid	BDDAC	43	2,15	5
PA6-V 0/2	-	-	-	-	-	0
PA6-V5/1	EXM 757	Benzyldimethylhexadecylammoniumchlorid		26,7	0,03	0,1
PA6-V5/3	EXM 757	Benzyldimethylhexadecylammoniumchlorid		26,7	0,13	0,5
PA6-V5/5	EXM 757	Benzyldimethylhexadecylammoniumchlorid		26,7	0,27	1
PA6-V15	EXM 757	Rona Care CPC		24,2	0,24	1
PA6-V18	EXM 757	Dodecyltrimethylammoniumchlorid		13,8	0,14	1
PA6-V42	EXM 757	Stearylbenzyldimethylammoniumchlorid	Irgasan (Triclosan)	32,5	0,33	1
PA6-V50	EXM 757	Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid (60%)+Rona Care CPC (40%)		24,4	0,24	1
PA6-V53	EXM 757	Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid (60%)+Rona Care CPC (60%)		27,8	0,28	1

Versuch	Clay	direkte Interkalation	adsorptive Interkalation	Organischer Anteil im Nanoclay [%]	Anteil antibac im Polymer [%]	Additiv im Polymer [m%]
PA6-V0/3	-	-	-	-	-	0
PA6-V79	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	3-Jodo-2-propynyl N-butylcarbammat	30,2	0,30	1
PA6-V80	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	3,4,4-Trichlorcarbanilid	31,8	0,32	1
PA6-V81	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	Chloramphenicol	29,4	0,29	1
PA6-V82	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	Chlorhexidin	33,4	0,33	1
PA6-V83	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	Sulfanilamid	29,2	0,29	1
PA6-V84	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	Thiabendazol	28,8	0,29	1
PA6-V85	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	Sulfathiazol	29,4	0,29	1
PA6-V86	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	Chloramin T	30,2	0,30	1
PA6-V87	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	2-Octyl-4-Isotiazolin-3-Chloride	30,2	0,30	1
PA6-V88	EXM 757	Silbernitrat (40%)+Benzylmethyltetradecylammoniumchlorid (60%)		16,1	0,16	1
PA6-V89	EXM 757	Stearylbenzyltrimethylammoniumchlorid	Tebucanazol	30,3	0,30	1

Versuch	Clay	direkte Interkalation	adsorptive Interkalation	Organischer Anteil im Nanoclay [%]	Anteil antibac im Polymer [%]	Additiv im Polymer [m%]
PA6-V0/4	-	-	-	-	0	-
PA6-V93	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Triclosan	20	0,2	1
PA6-V94	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Rona Care CPC	20	0,2	1
PA6-V95	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Sulfathiazol	20	0,2	1
PA6-V96	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Sulfanilamid	20	0,2	1
PA6-V97	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Thiabendazol	20	0,2	1
PA6-V98	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	3-Iod-2-Propionyl-N-Butylcarbanat	20	0,2	1
PA6-V99	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	3,4,4-Trichlorcarbanilid	20	0,2	1
PA6-V100	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	2-Octyl-4-Isotiazolin-3-one	20	0,2	1
PA6-V101	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Dodecylpyridinium-chlorid	20	0,2	1
PA6-V102	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Chloramin T	20	0,2	1
PA6-V103	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Chloramphenicol	20	0,2	1
PA6-V104	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Chlorhexidin	20	0,2	1
PA6-V105	EXM 757	Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium chlorid	Tebuconazol	20	0,2	1
PA6-V106	-	SANITIZED BC A 21-41	-			0,5
PA6-V107	-	Ciba® IRGAGUARD® B 7920	-			2
PA6-V108	-	BIO-GATE Nanosilber	-			0,83

10 Publikationsliste

- **WO 2006/136397**, Schall, N.; Engelhardt, T.; Heinemann, K.; Klose, N.; Müller, W.; Verfahren zur antimikrobiellen Ausrüstung von Polymeren
- Kompetenzzentrum „Neue Materialien“, Bayreuth, 19. Juli 2006; Heinemann, K.; Meusel, E; Strubl, R; Müller, W; Gottlöber, R.-P.; Klose, N; Funktionalisierte Nanomaterialien – Innovativer Nutzen für textile Anwendungen
- 46. Chemiefasertagung Dornbirn 19. - 21. September 2007; Heinemann, K.; Meusel, E; Strubl, R; Müller, W; Gottlöber, R.-P.; Klose, N; Funktionalisierte Nanoadditive: Ein Weg zu neuen Garneigenschaften, nicht nur für Polyamid 6

Poster

- GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007 Ulm, 16. - 19. September 2007; Klose, N.; Heinemann, K.; Engelhardt, T.; Schade, R.; Antimikrobiell wirksame Additive in Nanoverteilung zur permanenten Modifizierung von Polyamid 6

11 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. habil. E. Klemm für das stetige Interesse an meiner Arbeit sowie die Diskussionsbereitschaft und die Betreuung während des Fortgangs der Arbeit.

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum von Oktober 2004 bis Januar 2008 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff- Forschung Rudolstadt entstanden. Ich bedanke mich bei der Leitung des Institutes für die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können. Besonders hilfreich waren die Diskussionen mit Herrn Prof. Dr. Heinemann, wofür ich mich herzlich bedanke.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei Herrn Dr. T. Engelhardt und Herrn Dr. Schall von der *Süd-Chemie AG* bedanken, die mich sehr in meiner Arbeit unterstützt haben. Besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. T. Engelhardt für sein Interesse sowie die fachliche Unterstützung.

Herrn Dr. Liefeith und insbesondere Herrn Dr. Schade vom *IBA Heiligenstadt* danke ich für die Prüfung der antibakteriellen Wirksamkeit der Folien und Filamente, sowie für die detaillierten Erläuterungen der Prüfungsmethoden und die anschließende Diskussion der Ergebnisse.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Ing. Gottlöber und seinem Mitarbeiter Herrn Schubert für die Herstellung der Polyamidfolien und –filamente.

In gleicher Weise möchte ich mich bei Herrn Dipl. Ing. Hempel vom Institut für Materialwissenschaften und Werkstofftechnologie der Universität Jena für die TEM-Aufnahmen bedanken. Weiterhin danke ich allen meinen Kolleginnen und Kollegen in den chemischen Laboratorien für die gute Zusammenarbeit und ihren Einsatz bei der Synthese, Analyse und Verarbeitung der zahlreichen Polymeradditive. Dankbar bin ich den Mitarbeitern der Ostthüringischen Materialprüfgesellschaft Rudolstadt unter Leitung von Herrn Dr. Kolbe, die mit ihrer umfangreichen analytischen Unterstützung durch TGA und TGA-FTIR-Messungen, Infrarotspektroskopie sowie Elementaranalysen wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Herrn Dr. T. Schulze danke ich für die WAXS-Aufnahmen.

Mein Dank gilt dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWT) für die finanzielle Förderung des Forschungsvorhabens (69/04), in dessen Rahmen

wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit entstanden sind. Weiterhin bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung seitens der *Süd-Chemie AG*.

Herrn Dr. Blankenburg, Herrn Pohl und Herrn Dr. Strubl möchte ich meinen Dank für hilfreiche Anmerkungen bezüglich meiner Arbeit aussprechen.

Meinen Eltern danke ich sehr herzlich für die Ermöglichung meines Studiums und die fortwährende Unterstützung.

Nico und meinen Freunden danke ich für den Rückhalt während der ganzen Arbeit.

12 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name, Vorname: Klose, Nicole
Geburtsdatum/-ort: 16.03.1981, Saalfeld/Saale
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

September 1987 - Juli 1991 Hans-Beimler-Oberschule, Saalfeld
August 1991 - Juli 1992 Staatliche Regelschule III, Saalfeld
August 1992 - Juni 1999 Erasmus-Reinhold-Gymnasium, Saalfeld

Studium

Oktober 1999 - September 2004 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena; Abschluss: Diplom-Chemikerin
Oktober 2003 - September 2004 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für organische und makromolekulare Chemie mit dem Thema: "Untersuchungen zur Synthese von alt-Pyrimidin bzw. Bipyrimidin/Fluoren Copolymeren und deren niedermolekularen Verbindungen"

Beruflicher Werdegang:

seit Oktober 2004 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., Rudolstadt

Nicole Klose

13 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Ort, Datum

Nicole Klose