



TUM School of Engineering and Design

Antimikrobielle Wirksamkeit von photokatalytisch aktiven Nanopartikeln in Silikonelastomeren zur Herstellung von Kontaktflächen in Krankenhäusern

Theresa Ostermeier

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften (Dr.Ing.)

genehmigte Dissertation.

Vorsitzender:

Prof. Dr. Tim C. Lüth

Prüfende der Dissertation:

1. Prof. Dr. Petra Mela

2. Prof. Dr. Horst-Christian Langowski

Die Dissertation wurde am 19.08.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am 20.12.2022 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Medizintechnische Materialien und Implantate (ehem. Lehrstuhl für Medizintechnik) der Technischen Universität München. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich meiner Doktormutter Prof. Dr. Petra Mela für die Betreuung der Promotion. Weiterhin bedanke ich mich bei meinem Zweitprüfer Prof. Dr. Horst-Christian Langowski und bei Prof. Dr. Tim C. Lüth für den Prüfungsvorsitz.

Die ausgezeichneten Lehrstuhlatsmosphäre, die ich während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin genießen durfte, verdanke ich den Kolleginnen und Kollegen sowie Studentinnen und Studenten am Lehrstuhl. Besonderer Dank gilt hier meinen Bürokollegen, Sarah Burkhardt und Markus Ahrens, die stets für ein tolles Büroklima gesorgt haben, meine Launen ertragen haben, mir mit klugen Ratschlägen zur Seite standen und stets meine Veröffentlichungen, Präsentationen, Vorlesungen und auch diese Dissertation Korrektur gelesen haben. Ein herzliches Dankeschön gilt auch Katharina Hofmann, die mir immer eine Inspiration war und mir häufig aus vermeintlichen Sackgassen geholfen hat. Ihr verdanke ich auch die Motivation endlich mit dem Sport anzufangen - es hat bis heute angehalten. Auch meinen Studentinnen und Studenten, allen voran Susana Suttor, Salma Mansi und Lucas Osthues, danke ich sehr für die vielen Stunden im Labor. Ohne Sie alle wäre es nicht möglich gewesen.

Auch bei der Werkstatt bedanke ich mich für die praktischen Tipps und Soforthilfen, sowie das Ausrichten der Brotzeit - stets ein Highlight der Woche.

Mein größter Dank gilt meiner Familie. Zum einen meinen Geschwistern, Katharina Marsiglia und Christian Fischer, die mir den Weg vorgelebt und geebnet haben, zum anderen meinem Mann Peter Ostermeier, meiner Tochter und meiner Schwiegermama. Ihr seid für mich die größte Unterstützung und Freude in meinem Alltag.

München, Februar 2023

Abstract

The aim of this thesis was to develop an elastic, germ-reducing plastic composite that can be used as contact surfaces in hospitals. The modification of plastics to generate germ-killing surface materials is a promising strategy to decrease nosocomial infections in hygiene-sensitive areas. In this thesis, photocatalytically active nanoparticles were incorporated as additives, not as coating, into a high temperature vulcanizing silicone (HTV) rubber matrix material. Two types of titanium dioxide (P25 and Krono) and one zinc oxide were used as additives. Samples with 5 wt.% and 10 wt.% were successfully prepared by rolling and hot-pressing. The cross-linking reaction was investigated via differential scanning calorimetry and resulted in different reaction conditions depending on the various modifications. According to the results of the mechanical analysis of hardness, compression set and stress-strain curves, the modification of the HTV resulted in lower curing densities compared to the pure silicone rubber. In case of the composite Krono 10 wt.% the lowest curing density was achieved. The experiments concerning the germ-reducing effect against gramnegative bacteria *E.coli* and *P.fluorescens* demonstrated an optimized antimicrobial effect of the composites ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% and Krono 5 wt.% up to >99,999% (>5 log steps) at an irradiation (365 nm) period of 2 h. The germ reduction of these composites against grampositive bacteria *S.aureus* confirmed the titanium dioxide nanoparticles Krono as the additive with the highest germ reduction. With microbial tests in simulated use, application recommendations could be derived for the composite Krono 5 wt.%. It is essential to remove the dead microorganisms from the contact surface after causing the germ-reduction in order to still guarantee an antimicrobial surface. Furthermore, a lower transmittance of UV radiation by pure HTV silicone rubber after 50 h was observed. This result confirms the measured reduced antimicrobial effect on a 50 h irradiated Krono 5 wt.% composite. In application, it is therefore recommended to replace the potentially used contact surface after one month, as the germ reducing effect decreases after 25 days of daily use.

Inhaltsverzeichnis

1	Anwendung.....	1
2	Problemstellung	2
2.1	Biofilme	2
2.1.1	Biofilmbildung	2
2.1.2	Biofilme in Krankenhäusern	3
2.2	Multiresistente Erreger.....	4
2.3	Nosokomiale Infektionen.....	5
2.3.1	Häufigkeit nosokomialer Infektionen.....	5
2.3.2	Prävention gegen nosokomiale Infektionen	5
3	Stand der Technik und Forschung.....	7
3.1	Präventionsarten zur Vermeidung nosokomialer Infektionen	7
3.1.1	Bauliche Anforderungen	7
3.1.2	Infektionsprävention durch Surveillance.....	8
3.1.3	Händehygiene.....	9
3.1.4	Sterilisation, Desinfektion und Reinigung von Oberflächen.....	9
3.1.5	Keimreduzierende Kunststoffoberflächen.....	11
3.2	Nachteile am Stand der Technik und daraus resultierender Lösungsansatz	15
4	Theoretische Grundlagen.....	20
4.1	Silikonelastomere.....	20
4.1.1	Struktureller Aufbau und Eigenschaften	20
4.1.2	Produktklassen und Vernetzungsarten	21
4.1.3	Alterung von Silikonelastomeren	24
4.2	Metallbasierte Nanopartikel als antimikrobielle Additive.....	25
4.2.1	Zinkoxid	27
4.2.2	Titandioxid	28
4.3	Mikrobiologie	29
4.3.1	Bakterien: Aufbau und Vermehrung	30
4.3.2	Beschreibung verschiedener Bakterienarten	34
5	Material und Methoden	37
5.1	Herstellung keimreduzierender Komposite	37
5.2	Charakterisierung der entwickelten Komposite.....	40
5.2.1	Überprüfung der Vernetzungsreaktion	40
5.2.2	Mechanische Untersuchung der entwickelten Komposite	41
5.2.3	Oberflächenanalyse der entwickelten Kunststoffe	46
5.2.4	Nachweis der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite	48
6	Auswertung der Messergebnisse	59
6.1	Überprüfung der Vernetzungsreaktion	59
6.2	Mechanische Untersuchung der entwickelten Kunststoffe.....	63

6.2.1	Härteprüfung	63
6.2.2	Nachweis des Druckverformungsrest.....	64
6.2.3	Untersuchung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung	66
6.3	Oberflächenanalyse der entwickelten Kunststoffe.....	71
6.3.1	Kontaktwinkelmessung	71
6.3.2	Raman-Spektroskopie	72
6.3.3	Infrarot-Spektroskopie.....	75
6.4	Nachweis der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite.....	78
6.4.1	Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung auf unterschiedliche Bakterienarten.....	78
6.4.2	Testung der keimreduzierenden Komposite im simulierten Einsatz.....	83
7	Diskussion.....	92
7.1	Überprüfung der Vernetzungsreaktion	92
7.2	Mechanische Untersuchung der entwickelten Kunststoffe.....	92
7.2.1	Härteprüfung	92
7.2.2	Nachweis des Druckverformungsrest.....	93
7.2.3	Untersuchung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung	94
7.2.4	Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte und den mechanischen Eigenschaften.....	95
7.3	Oberflächenanalyse der entwickelten Kunststoffe.....	96
7.3.1	Kontaktwinkelmessung	96
7.3.2	Raman-Spektroskopie	97
7.3.3	Infrarot-Spektroskopie.....	99
7.4	Nachweis der keimreduzierenden Wirkung.....	100
7.4.1	Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung auf unterschiedliche Bakterienarten.....	100
7.4.2	Testung der keimreduzierenden Komposite im simulierten Einsatz.....	102
7.5	Anwendungsempfehlung	105
8	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Literaturverzeichnis.....	109
	Anhang: Beteiligte Studentinnen und Studenten	122

1 Anwendung

In Kliniken spielen saubere Oberflächen eine wichtige Rolle. Veröffentlichungen aus den letzten Jahren zeigen, dass kontaminierte Oberflächen zu einer vermehrten Verbreitung von Krankenhauskeimen führen [1]. Lax et al. (2017) untersuchte beispielsweise die Verteilung von Mikroorganismen in einer Klinik über ein Jahr hinweg. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Gesamtheit aller mikrobiellen Zellen eines Patienten innerhalb von 24 Stunden im Krankenzimmer verbreitet und somit Oberflächen kontaminiert. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass Mikroorganismen, die an Händen und Handschuhen des Personals gefunden wurden, mit Keimen auf Krankenhausoberflächen übereinstimmen [2]. Daraus lässt sich schließen, dass Keime innerhalb eines Krankenhauses, sogenannte nosokomiale Erreger, über Mitarbeiter und Patienten an Oberflächen gelangen, wieder an Patienten sowie auf weitere Oberflächen übertragen werden. Die Veröffentlichung von Otter et al. (2013) bestätigt dies, da nosokomiale Erreger an Handschuhen von Pflegepersonal, sowohl nach Patienten- als auch nach Oberflächenkontakt, nachgewiesen werden konnten. Abbildung 1-1 visualisiert die möglichen Übertragungswege nosokomialer Erreger innerhalb eines Krankenhauses.

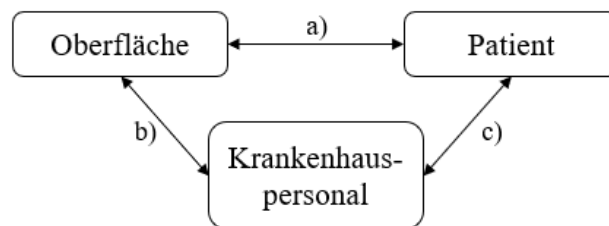


Abbildung 1-1: Potenzielle Übertragungswege nosokomialer Erreger innerhalb eines Krankenhauses.

In Abbildung 1-1 lassen sich drei Übertragungswege nosokomialer Erreger a-c identifizieren. Während einerseits die direkte Übertragung von Mikroorganismen zwischen Oberfläche und Patienten (Übertragungsweg a) stattfindet, ist andererseits auch eine indirekte Übertragung zwischen Oberfläche und Patient über das Krankenhauspersonal (Übertragungswege b und c) möglich. Hu et al. (2015) zeigte jedoch, dass Hände von Krankenhausmitarbeitern zweimal häufiger mit Keimen von Oberflächen kontaminiert sind als mit Patientenkeimen. Dadurch gilt es vor allem die Übertragungsrate zwischen Krankenhauspersonal und Oberflächen zu verringern.

Untersuchungen zu Folge sind vor allem Kontaktflächen wie beispielsweise Telefone oder Lichtschalter kontaminationsgefährdete Oberflächen in Krankenhäusern [3,4]. Laut einer Studie konnte in 100% der untersuchten Fälle potenziell pathogene Bakterien auf Computertastaturen nachgewiesen werden [5]. Durch den Einsatz keimreduzierender Bedienoberflächen können somit die Übertragungsraten zwischen Oberfläche und Patient sowie zwischen Oberfläche und Krankenhauspersonal verringert und so die Zahl nosokomialer Infektionen reduziert werden.

2 Problemstellung

Oberflächen in medizinischen Einrichtungen gelten generell als mikrobiell kontaminiert. Aus diesen Oberflächenkontaminationen bilden sich häufig Biofilme, in denen sich Mikroorganismen gegenseitig stabilisieren und so eine Dekontamination erschweren. Über den Kontakt der Hände des Krankenhauspersonals werden die so entstehenden Kontaminationen weiterverbreitet und führen zu Krankenhausinfektionen, sogenannten nosokomialen Infektionen. Häufig beinhalten diese Kontaminationen auch multiresistente Keime, die auf diesem Weg an Patienten weitergegeben werden und zu Infektionen führen können, deren Behandlung nur schwer möglich ist.

2.1 Biofilme

Unterschiedliche Arten von Mikroorganismen können in einer synergetischen Gemeinschaft, sogenannten Biofilmen, auch unter erschwerten Bedingungen überleben. Dies kann zu einer Verbreitung von Infektionskeimen führen. Das folgende Kapitel beschreibt die Entstehung von Biofilmen und die damit auftauchende Problematik, vor allem in Krankenhäusern.

2.1.1 Biofilmbildung

Als Biofilme werden Ansammlungen von Keimen unterschiedlicher Arten bezeichnet, die an eine Oberfläche adhäsiv gebunden sind. In dieser Lebensgemeinschaft befinden sich die einzelnen Organismen in unmittelbarer Nähe zueinander und können sich dabei gegenseitig stabilisieren. Die Biofilmbildung lässt sich in drei Stufen beschreiben (siehe Abbildung 2-1) [6,7].



Abbildung 2-1: Stufen der Biofilmbildung

Im ersten Schritt werden die Mikroorganismen überwiegend durch Konvektion an eine Oberfläche transportiert und lagern sich an dieser an. Zu diesem Zeitpunkt ist der Kontakt zwischen Zelle und Oberfläche noch reversibel. Durch elektrostatische Anziehung, sich ausbildende van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Substratoberfläche und Zellen binden sich Mikroorganismen nach der Anlagerung an die Oberfläche. Innerhalb weniger Stunden ist somit die Adhäsion der Mikroorganismen an das Substrat abgeschlossen. Im Anschluss an diese Immobilisierung der Mikroorganismen erfolgt das Wachstum und damit die Bildung sogenannter Mikrokolonien. Während dieser Phase scheiden Mikroorganismen extrazelluläre

polymere Substanzen (EPS) aus, welche die Mikrokolonien vor äußeren Einflüssen wie Bioziden (Wirkstoff zur Bekämpfung von bspw. Krankheitserregern) und Antibiotika schützen und gleichzeitig Nährstoffe speichern. Im dritten Schritt, der Reifung, wächst der Biofilm mehrschichtig auf. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Neubildung und Ablösung des Biofilms ein [6,7].

2.1.2 Biofilme in Krankenhäusern

Eine Veröffentlichung von Lindsay and von Holy (2006) beschreibt bereits 2006, dass Biofilme an Oberflächen in Krankenhäusern vorkommen, dadurch Infektionskeime stabilisiert werden und somit ein gesteigertes Infektionsrisiko in Krankenhäusern vorliegt. In dieser Studie stehen Oberflächen im Fokus, die einem wässrigen Milieu ausgesetzt sind, wie beispielsweise Oberflächen von Wasserversorgungssystemen, Endoskopen, Dialysegeräten oder Wunden der Patienten [8]. Dies kann damit begründet werden, dass im Jahr 2006 davon ausgegangen worden ist, dass Mikroorganismen eine feuchte Umgebung zur Ausbildung von Biofilmen benötigen. Weiterführende Analysen von Biofilmen in Krankenhäusern beweisen jedoch, dass Mikroorganismen, umgeben von einer stabilisierenden EPS-Matrix, auch an trockenen Oberflächen überleben können und gängige Desinfektionsmittel in Krankenhäuser dagegen wirkungslos sind [9]. Nach Untersuchungen von Hu et al. (2015) sind 93% der analysierten, trockenen Oberflächen mit Biofilmen kontaminiert. Des Weiteren sind Mikroorganismen in Biofilmen weniger anfällig gegenüber UV-Strahlung und Antibiotika als nicht stabilisierte Keime. Eine Dekontamination ist somit nur in Verbindung mit mechanischem Abrieb möglich [10]. Genauere Analysen der auf trockenen Oberflächen vorkommenden Biofilme in Krankenhäusern weisen ungewöhnlich dicke Filme auf, die aufgrund dessen bis zu 12 Monate in einer trockenen Umgebung überlebensfähig sind. Mikroorganismen können in dieser Form, im Vergleich zu nicht stabilisierten Keimen, die bis zu 50-fache Menge an Desinfektionsmittel überleben. Durch die schützende EPS-Matrix dringt das Dekontaminationsmittel verlangsamt in den Biofilm ein und kann so von den Mikroorganismen gebunden und dadurch inaktiviert werden. Über einen längeren Zeitraum hinweg kann dies zu einer Veränderung des Erbguts der Mikroorganismen und somit zur Entwicklung von Resistenzen gegen das verwendete Desinfektionsmittel führen [11].

Bei Untersuchungen zur Art der Mikroorganismen stellte Hu et al. (2015) fest, dass in Biofilmen auf trockenen Oberflächen neben ungefährlichen Keimen auch Mikroorganismen vorkommen, die für nosokomiale Infektionen verantwortlich sind. Die Bildung von Biofilmen durch *Escherichia Coli* (*E.coli*) auf Kathetern macht beispielsweise Harnwegsinfektionen zu einer der häufigsten nosokomialen Infektionen [12]. Nach Hu et al. (2015) enthielten über ein Viertel der untersuchten Biofilme unter anderem gegen Antibiotika immune Keime, sogenannten multiresistente Keime. Der Keim *Staphylococcus Aureus* (*S.aureus*) konnte hier in 50% der Fälle nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass Biofilme das Wachstum und dadurch auch die Weiterentwicklung multiresistenter Erreger stärken. Die Gefahr für den Patienten bei der Übertragung dieser Erreger wird in folgendem Kapitel beschrieben.

2.2 Multiresistente Erreger

Multiresistente Erreger (MRE) sind Keime, die eine Vielzahl von pharmazeutischen Wirkstoffen überleben können. Sie entwickeln sich spezifisch zu antibiotischen Wirkstoffen und können in Krankenhäusern vor allem bei immunschwachen Patienten zu schwer therapierbaren Infektionen führen. Diese Unempfindlichkeit gegenüber der Wirkweise der meisten Antibiotika ist im Erbgut der Keime festgelegt und wird bei ihrer Vermehrung weitergegeben. Der Einsatz von Antibiotika hat über Jahrzehnte hinweg zu einer Selektion von Keimen geführt, die gegen eine immer größer werdende Zahl von Wirkstoffen resistent sind und nicht resistente Bakterienstämme allmählich verdrängen [13,14].

Mit dem verstärkten Einsatz von Penicillin ab 1940 als erstes Antibiotikum begann auch die Ausbildung erster resistenter Erreger gegen den Wirkstoff. Ein Nachfolger, Methicillin aus dem Jahr 1959, erwies sich als stabil in seiner Wirkung gegen Penicillin-resistente Keime. Doch bereits zwei Jahre später wurden die ersten Methicillin-resistenten Erreger (Methicillin-resistenten *Staphylococcus aureus*, kurz MRSA) entdeckt. Innerhalb weniger Monate breiteten sich die Keime in Europa und der USA aus und stellen bis heute ein weltweites Problem dar. Auch gegen die in der heutigen Zeit verwendeten Antibiotika entwickeln Keime ständig neue Resistenzen, für die sich im Allgemeinen der Begriff MRSA durchgesetzt hat. Um bakterielle Infektionen auch in Zukunft wirkungsvoll bekämpfen zu können, ist daher eine stetige Neu- und Weiterentwicklung von antibiotischen Medikamenten notwendig. Vor allem in den Jahren nach der Jahrtausendwende ging jedoch die Anzahl neu zugelassener Antibiotika stark zurück. Grund hierfür ist vor allem die geringere Gewinnspanne im Vergleich zu Medikamenten gegen chronische Erkrankungen. Angeregt durch staatliche Subventionen und Aufklärungsarbeit, wird seit etwa 2010 aber wieder verstärkt an der Entwicklung neuer Antibiotika geforscht. Um eine Zulassung für neu entwickelte Antibiotika zu erhalten sind jedoch Forschung und Entwicklung, Patentierung, klinische Studien und Zulassungsanträge notwendig, die einige Jahre bis hin zu einem Jahrzehnt in Anspruch nehmen können [14,15].

Neben der Neuentwicklung von Antibiotika sind auch Präventionsmaßnahmen notwendig, um der Resistenzbildung entgegenzuwirken. Als Hauptpunkt ist hier der verantwortungsbewusste Umgang mit Antibiotika zu nennen. Neben einer Reduktion der Verwendung von Antibiotika sowohl in der Human- und Veterinärmedizin, ist auch in der Tierzucht das Einhalten des vorgegebenen Therapiezeitraums notwendig, um alle Erreger abzutöten und so eine Weiterentwicklung zu verhindern [14,15].

Da ein kompletter Verzicht von Antibiotika in keinem der genannten Bereiche möglich ist und somit immer multiresistente Keime auftreten werden, gilt es außerdem die Übertragungsrate von multiresistenten Erregern zu minimieren. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) stuft die von multiresistenten Keimen ausgehende Gefahr als weltweite Gesundheitskrise ein. Die Prävention gegen nosokomiale Infektionen durch Vermeidung einer Keimverbreitung,

beispielsweise durch Verwendung keimreduzierender Kunststoffoberflächen, wird als fester Bestandteil zur Lösung dieses Problems gezählt [13,14].

2.3 Nosokomiale Infektionen

Als nosokomiale Infektionen werden Infektionen definiert, die bei der Aufnahme des Patienten im Krankenhaus weder vorhanden noch in der Inkubationsphase waren. Die Entstehung kann auf zwei unterschiedliche Weisen geschehen. Die meisten Infektionen sind endogener Natur, das heißt sie entstammen körpereigene Mikroorganismen der Patienten und sind damit nur sehr schwer vermeidbar. Diese körpereigenen Keime können über Behandlungsverfahren Haut und Schleimhäute besiedeln und infizieren. Die zweite Ursache für nosokomiale Infektionen sind Erreger, die aus der Umwelt auf den Patienten übertragen werden. Die Weitergabe von Keimen findet dabei hauptsächlich über Oberflächen statt. Durch andere Personen oder Instrumente gelangen sie weiter zum Patienten. Diese sogenannten exogen bedingten Infektionen gelten als vermeidbar [16-18]. Zu den Haupterregern gehören dabei unter anderem der *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli* [19].

2.3.1 Häufigkeit nosokomialer Infektionen

Breits im Jahr 2006 ermittelte eine Repräsentativerhebung die Auftrittshäufigkeit von Krankenhausinfektionen, sogenannten nosokomialen Infektionen, in Deutschland. Diesen Schätzungen zu Folge gab es im Jahr 2006 400.000-600.000 nosokomiale Infektionen. Bei hochgerechnet 10.000-15.000 Patienten führte diese Infektion zum Tode [20]. Am Universitätsklinikum Jena wertet derzeit eine Arbeitsgruppe des Sepsis-Forschungs- und Behandlungszentrum eine vier Jahre andauernde Studie zur Abschätzung von Krankenhausinfektionen in Deutschland aus. Hochrechnungen zu Folge bestätigen sich die 2006 ermittelten Schätzungen, dass bis zu 600.000 nosokomialen Infektionen jährlich in deutschen Krankenhäusern auftreten. Weitergehende Untersuchungen lassen darauf schließen, dass bis zu 180.000 Infektionen potenziell vermeidbar sind [17]. Daraus resultierenden Schätzungen zu Folge enden 1500 bis 4500 Fälle pro Jahr in deutschen Krankenhäusern tödlich, was durch konsequente Umsetzung von Infektionspräventionsmaßnahmen vermeidbar wäre [21].

2.3.2 Prävention gegen nosokomiale Infektionen

Da sich die Übertragungswege multiresistenter Keime in Krankenhäusern nicht von denen nicht resistenter Erreger unterscheiden, gilt allgemein als Präventionsmaßnahme zur Vermeidung nosokomialer Infektionen die Befolgung strikter Hygieneregeln als wichtigste Maßnahme. Um die Risiken der Entstehung nosokomialer Infektionen zusätzlich zu verringern, werden stets neue Technologien entwickelt. Diese basieren zu meist auf der Ausstattung medizinischer Materialien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen, um Keime direkt an Oberflächen abzutöten und so eine Verbreitung zu verhindern [13,14]. Durch den Einsatz keimreduzierender Bedienoberflächen, ergänzend zu standardisierten Hygienemaßnahmen, kann die Erregerübertragung in medizinischen Einrichtungen verringert und so die Zahl der Infektionen verstärkt reduziert

werden [22]. Das nachfolgende Kapitel 3 stellt den Stand der Technik und der Forschung der Möglichkeiten dar, nosokomiale Infektionen zu vermeiden.

3 Stand der Technik und Forschung

3.1 Präventionsarten zur Vermeidung nosokomialer Infektionen

Zur Vermeidung der im vorherigen Kapitel 2 beschriebenen Problemstellungen kommen verschiedene Präventionsarten zum Einsatz. Tabelle 3-1 zeigt eine Übersicht des Stands der Technik zur aktiven und passiven Reduzierung mikrobieller Besiedelungen an Oberflächen in medizinischen Bereichen, welche im folgenden Kapitel genauer beschrieben werden.

Tabelle 3-1: Übersicht verschiedener Präventionsarten zur Vermeidung mikrobieller Besiedlung an trockenen Oberflächen.

Präventionsarten		Aktive Keimreduktion
• Bauliche Anforderungen		✗
• Infektionsprävention durch Surveillance		✗
• Händehygiene		✓
• Oberflächen -	Sterilisation	✓
	Desinfektion	✓
	Reinigung	✓
• Keimreduzierende Oberflächen	Verminderung der Anhaftung	✗
	Abtötung	✓

3.1.1 Bauliche Anforderungen

Die bauliche Konzeption eines Krankenhauses erfordert eine sorgfältige Planung, an der von Anfang an auch Krankenhaushygieniker beteiligt sein müssen, um einem Infektionsrisiko von Seiten der baulichen Struktur in einer medizinischen Einrichtung entgegenzuwirken. Die Krankenhausbaurichtlinie sowie die Richtlinie für Krankenhaushygiene und Infektionsprävention des Robert-Koch-Instituts geben Rahmenbedingungen für die raumhygienische Konzeptionierung von medizinischen Einrichtungen. Prinzipiell gilt, dass bauliche Begebenheiten keinen direkten Einfluss auf das Infektionsrisiko der Patienten haben. Die bauliche Struktur kann jedoch unterstützen, die Anforderungen der Infektionsprävention bei der Patientenversorgung leichter zu realisieren. Vorrangig dabei ist, dass ausreichend Platz für die Versorgung einzelner Patienten vorhanden ist. Eine Mindestanforderung in m² aus Sicht der Infektionsprävention ist jedoch nicht festsetzbar, da die notwendige Fläche in gerät- und personalintensiven Bereichen höher anzusetzen ist als auf Normalstationen [22,23]. Vor allem bei der Planung von Sanitärbereichen in medizinischen Einrichtungen können bauliche Maßnahmen zur Unterstützung beim Schutz der Patienten vor Infektionen berücksichtigt werden. Es ist beispielsweise darauf zu achten, Waschbecken ohne Überlauf und ohne Verschlussstöpsel zu verwenden, um die

mikrobielle Kontamination zu verringern. Des Weiteren muss der Strahl von Wasserhähnen geregelt werden, da ohne Strahlregler Wasser ungerichtet ins Waschbecken fließt und dies zu einer massiven Kontamination der Umgebung führen kann. Bei der Verwendung von Strahlreglern hingegen muss, wie auch bei der Installation von Duschköpfen, auf eine einfache Demontage und damit gute Reinigungsmöglichkeit geachtet werden. Die Justierung von Wasserhähnen muss so erfolgen, dass der Strahl nicht direkt in den Abfluss gerichtet ist, um eine Verteilung von Mikroorganismen in Abfluss und Siphon zu verhindern. Aufgrund der vereinfachten Reinigung sind Duschkabintentüren Duschvorhängen im Krankenhaus vorzuziehen. Dementsprechend sind auch wandständige im Vergleich zu bodenständigen Installationen, beispielsweise von Toiletten oder Mülleimern, zu bevorzugen [23].

Im Allgemeinen gilt es bei der baulichen Konzeption von Krankenhäusern Hohlräume und Hinterschneidungen zu vermeiden oder diese lückenlos abzudichten. Dabei muss die Beschaffenheit aller Oberflächen glatt sowie porenlos sein und stets den jeweils erforderlichen Reinigungs- und Desinfektionsmaßnahmen entsprechen und somit beständig gegen Desinfektionsmittel sein [22,23].

3.1.2 Infektionsprävention durch Surveillance

Mit der Neuauflage des Infektionsschutzgesetzes 2011 sind Leiter von Krankenhäusern und Einrichtungen für das ambulante Operieren verpflichtet, nosokomiale Infektionen kontinuierlich zu erfassen und zu bewerten. Diese Surveillance nosokomialer Infektionen stellt die Analyse und Interpretation der Daten in den Fokus. Dazu werden neben den eigentlichen Infektionen weitere Parameter wie das Auftreten multiresistenter Erreger, Antibiotikaverbräuche und auch die Umsetzung präventiver Maßnahmen protokolliert. Dadurch wird das Qualitätsmanagement hinsichtlich der Infektionsprävention von nosokomialen Infektionen verbessert. Das Durchführen dieser Surveillance führt zu einer regelmäßigen Anwesenheit des Hygienefachpersonals auf den Stationen, was die Kommunikation zwischen Hygiene und Station verbessert und die Hemmschwelle zum hygienisch korrekten Vorgehen verringert. In bisherigen Studien wurde bereits eine Infektionsreduktion in Krankenhäusern mit einer Surveillance nosokomialer Infektionen nachgewiesen. Ohne Vergleichsdaten ist jedoch das Einordnen der Häufigkeit der auftretenden Krankenhausinfektionen kaum möglich. Prof. Dr. med. Christine Geffers vom Institut für Hygiene und Umweltmedizin der Charité in Berlin stellt in einer aktuellen Veröffentlichung das Krankenhaus-Infektions-Surveillance-System (KISS) vor. Dieses System sammelt Daten zu nosokomialen Infektionen in deutschen Krankenhäusern und stellt diese als standardisierte Referenzdaten zur Verfügung. Somit wird es KISS verwendenden Krankenhäusern ermöglicht, sich deutschlandweit zu vergleichen und Infektionspräventionsmaßnahmen weiter zu verbessern. Krankenhäuser, die bereits mit KISS arbeiten gaben an, während der Surveillance Reduktionen im Mittel von 20- 25% bei nosokomialen Infektionen erreicht zu haben [24].

3.1.3 Händehygiene

Für die Vermeidung der Infektionsübertragung hat die Händehygiene eine entscheidende Bedeutung. Der Erfolg der Händehygiene ist dabei von einer sorgfältigen Technik abhängig. Auf Schmuck an Händen und Unterarmen muss unabhängig von der Methode bei der Arbeit in medizinischen Bereichen verzichtet werden, da diese die Durchführung der Händehygiene beeinträchtigen [22].

Eine effektive Maßnahme zur Dekontamination der Hände kann sowohl das Händewaschen als auch die Händedesinfektion darstellen. Die Händedesinfektion bietet jedoch einige Vorteile, weswegen sie bevorzugt angewandt werden soll. Die keimreduzierende Wirkung einer Händedesinfektion liegt etwa zehnmal höher und kann in einem Drittel der Zeit im Vergleich zum Händewaschen durchgeführt werden. Des Weiteren ist die Desinfektion unabhängig von einem Waschbecken durchführbar und gilt als weniger strapaziös für die Haut [22,25].

Um die Verwendung von Desinfektionsmittel im Arbeitsalltag von Krankenhausmitarbeitern zu vereinfachen, sollten Händedesinfektionsmittelspender in jedem Patientenzimmer neben der Eingangstür installiert sein. In besonders infektionsgefährdeten Einheiten ist es außerdem zweckmäßig vor dem Patientenzimmer einen zusätzlichen Spender anzubringen, um auch Patienten und Besuchern die Verwendung von Dekontaminationsmitteln zu erleichtern [22].

3.1.4 Sterilisation, Desinfektion und Reinigung von Oberflächen

Reinigung, Desinfektion und Sterilisation können zur Dekontamination von Oberflächen verwendet werden. Je nachdem, welcher Grad der Dekontamination erreicht werden soll, können die drei verschiedenen Methoden Einsatz finden. Tabelle 3-2 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Dekontaminationsmethoden, ihrer jeweiligen Keimreduktion und für welche Gegenstände diese Einsatz finden [22,26].

Tabelle 3-2: Übersicht verschiedener Dekontaminationsarten, der jeweiligen Keimreduktion und dem klinischen Einsatz.

Dekontaminationsart	Keimreduktion	Klinischer Einsatz
Sterilisation	$> 10^6$	Hohes Infektionsrisiko bei Kontamination mit Mikroorganismen (z.B. Chirurgische Instrumente, intravasale Katheter, Implantate)
Desinfektion	$10^3 - 10^5$	Infektionsrisiko bei Kontamination mit potenziell pathogenen Mikroorganismen (z.B. Beatmungs- und Narkosezubehör, Endoskope)
Reinigung	$10^1 - 10^2$	Infektionsrisiko gering (z.B. Stethoskop, Möbel, Wände, Fußboden)

Unter Sterilisation wird die vollständige Elimination aller mikrobieller Zustandsformen, sowohl pathogener als auch apathogener Keime verstanden. Abhängig von der Hitzeverträglichkeit des Materials kann eine sterile Oberfläche mit verschiedenen Verfahren erreicht werden. Während die Dampf- und Heißluftsterilisation bei thermostabilen Materialien zum Einsatz kommt, sind für thermolabile Gegenstände Sterilisierverfahren in einem niedrigen Temperaturbereich notwendig. Neben toxischer Gassterilisation mit beispielsweise Formaldehyd oder Ethylenoxid kann die Gamma- sowie die Plasmasterilisation verwendet werden. Zum Einsatz kommt die Sterilisation von Oberflächen bei allen Gegenständen, die ein hohes Infektionsrisiko bei Kontamination für den Patienten haben (siehe Tabelle 3-2). Dies ist beispielsweise bei chirurgischen Instrumenten, Kathetern und Implantaten der Fall. Eine Abtrennung von Mikroorganismen aus Flüssigkeiten oder Gasen ist hingegen auch mit Filtration möglich [22,26].

Die Desinfektion dagegen wird nach Tabelle 3-2 auf Oberflächen verwendet, die bei Kontamination mit potenziell pathogenen Keimen ein Infektionsrisiko haben. Beatmungs- und Narkosezubehör sowie Endoskope fallen zum Beispiel in diese Kategorie. Ziel der Desinfektionsmittelbehandlung ist es dabei die Zahl an Infektionserregern auf einem Gegenstand so weit zu reduzieren, dass eine Erregerübertragung nicht mehr möglich ist. Auch bei den Desinfektionsmethoden lässt sich eine weitere Untergliederung, nämlich in thermische und chemische Desinfektion, vornehmen. Das thermische Verfahren, das beispielsweise bei der Wäsche- oder Instrumentendesinfektion zum Einsatz kommt, wird zumeist in vollautomatischen Reinigungs- und Desinfektionsgeräten (RDG) durchgeführt, bei denen Temperaturen zwischen 75 und 95 °C mit der jeweils erforderlichen Haltezeiten (z.B. 5 min bei 90 °C) eingestellt werden können. Bei der chemischen Desinfektion hingegen steht eine Vielzahl an Desinfektionsmitteln zu Verfügung, die in der Liste der deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie (DGHM) eingetragen sind. Je nach Eigenschaften finden sie in verschiedenen Bereichen Anwendung. Die Unterschiede dieser Desinfektionsmittel bestehen in der Reinigungsleistung, der Wirtschaftlichkeit, der Verträglichkeit und der Einsatzfähigkeit für bestimmte Flächen oder Bereiche. Der Anwender muss demzufolge über die notwendigen Sachkenntnisse verfügen, welches der aufgeführten Mittel für die Desinfektion auszuwählen ist. Für die hygienische Händedesinfektion sowie die Hautdesinfektion vor Punktionen, Injektionen und Operationen muss beispielsweise auf nicht toxische Wirkstoffe, wie Alkohole oder Peroxid-Verbindungen zurückgegriffen werden. Aldehyde und Phenole werden ihren Eigenschaften entsprechend hauptsächlich zur Flächendesinfektion in Form einer Wischdesinfektion verwendet. Die Flächendesinfektion als wichtige Präventionsmaßnahme zur Vermeidung nosokomialer Infektionen wird in den meisten Krankenhausbereichen nur einmal täglich und in Hochrisiko-Bereichen routinemäßig maximal dreimal am Tag durchgeführt [22,27].

Als dritte Methode wird bei der Reinigung von Oberflächen sichtbaren Verunreinigungen entgegengewirkt. Dabei kommt es gleichzeitig zu einer Beseitigung von Mikroorganismen. Der Reinigungseffekt kommt dabei in der Regel durch das Zusammenwirken der mechanischen Reibwirkung und der chemischen Wirkung von Reinigungsmitteln zustande. Die Anzahl der

Mikroorganismen wird zusätzlich durch Trocknung reduziert, da sich Mikroorganismen auf sauberen und trockenen Oberflächen erschwert vermehren können. Somit ist eine gründliche Reinigung der erste und wichtigste Schritt bei der Dekontamination von Flächen und Gegenständen, da eine eventuell anschließend erforderliche Desinfektion und Sterilisation nur erfolgreich sein kann, wenn zuvor alle Rückstände entfernt worden sind [22,27].

Die mikrobielle Kontamination von Oberflächen in der Nähe der Patienten bzw. deren Re-Kontamination ist auch bei richtig angewandter und regelmäßiger Reinigung sowie Desinfektion nicht zu verhindern. Deshalb muss sichergestellt sein, dass die Bedingungen für Mikroorganismen so ungünstig sind, dass sie sich nicht vermehren können. Dabei finden antimikrobiell ausgestattete Kunststoffoberflächen Einsatz, die unterstützend zur Flächenreinigung und –desinfektion eingesetzt werden [13,22,28].

3.1.5 Keimreduzierende Kunststoffoberflächen

Als Kunststoffe werden Werkstoffe bezeichnet, die zum größten Teil aus Makromolekülen, sogenannten Polymeren, bestehen [29]. Um Kunststoffen eine keimreduzierende Wirkung aufzuerlegen, muss somit das Polymer antimikrobielle Eigenschaften aufweisen. Je nach Art des Polymersystems werden antimikrobielle Polymere in dieser Arbeit angelehnt an Barzic und Ioan (2015) und Santos et al. (2016) in drei Kategorien (siehe Abbildung 3-1) unterteilt [30,31].

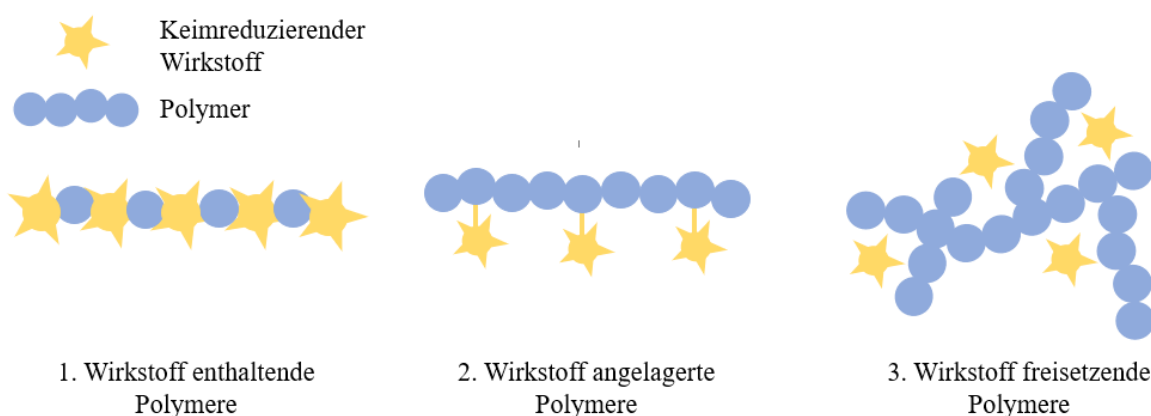


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der drei Kategorien antimikrobieller Polymere nach.

1. **Wirkstoff enthaltende Polymere** weisen eine intrinsische antimikrobielle Aktivität auf. Dabei kann zwischen **natürlichen** und **synthetischen** Polymeren unterschieden werden. Im Allgemeinen sind natürliche Polymere biokompatibel, biologisch abbaubar, in großem Maßstab erhältlich und relativ kostengünstig. Bisher sind Chitosan und Poly(ϵ -Lysin) die einzig bekannten natürlich vorkommenden Polymere, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen [32]. Die keimabtötende Wirkung dieser Polymere beruht auf NH_3^+ -Gruppen. Diese können mit den negativ geladenen Komponenten der Zellwände von Krankheitserregern reagieren. Im weiteren Verlauf kann eine Interaktion mit der Desoxyribonukleinsäure (DNA) erfolgen, wodurch die Transkription und die Proteinsynthese gehemmt wird

- [33]. Trotz der Vorteile, die mit natürlichen Polymeren verbunden sind, ist ihr praktischer Einsatz als antimikrobieller Kunststoff bisher schwer zu realisieren. Die Kontrolle über ihre Struktur und Eigenschaften gestaltet sich als schwierig, insbesondere die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. In dieser Hinsicht sind synthetische Polymere eine bessere Alternative, um Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu erzielen [31]. Synthetische Wirkstoff enthaltende Polymere basieren in der Regel auf kationischen Polymeren, die entweder quaternären Phosphoniumsalze oder quaternäre Ammoniumsalze enthalten. Dies wird typischerweise durch die Synthese von Monomeren erreicht, die Wirkstoffeinheiten (kationische Gruppen) enthalten, gefolgt von ihrer Polymerisation oder Copolymerisation mit anderen Monomeren [34]. Diese Materialien zeigen ein breites Spektrum an antimikrobieller Aktivität sowie eine geringe Zytotoxizität gegenüber menschlichen Zellen auf [35].
2. Wirkstoff angelagerte Polymere basieren auf Polymergrundgerüsten, an welche die Wirkstoffmoleküle, beispielsweise Antibiotika, gebunden sein können. Im Normalfall weisen diese Materialien aufgrund der durch das Polymerrückgrat erzeugten sterischen Hindernissen jedoch eine geringere Wirksamkeit als der freie Wirkstoff an sich auf [30]. In einigen Fällen ist es durch Modifizieren der Struktur nicht-antimikrobieller Polymere auch möglich, eine antimikrobielle Wirkung zu induzieren [31]. Dabei kann zwischen einem aktiven und passiven Wirkprinzip unterschieden werden. Während beim aktiven Wirkprinzip Polymere so ausgestattet sind, dass anhaftende Mikroorganismen abgetötet werden, arbeitet das passive Wirkprinzip auf Grundlage der anti-adhäsiven Kunststoffoberfläche, also auf der Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen [36,37]. Das aktive Wirkprinzip dieser Polymere wird dabei häufig durch chemische Modifizierung mit natürlichen und synthetischen Wirkstoff enthaltenden Polymeren realisiert [31]. Bei der passiven Wirkung der Wirkstoff angelagerten Polymere verhindert oder erschwert beispielsweise eine geeignete Oberflächenmorphologie das Anhaften von Bakterien. Die Oberflächenenergie der Polymere fällt hier stark ins Gewicht. Es gilt, dass sowohl extrem hohe als auch extrem niedrige Oberflächenenergien für eine geringe Rate der bakteriellen Anhaftung sorgen können. Um ein Bewuchs hemmendes, hydrophobes Material zu erhalten, sollte die Oberflächenspannung zwischen 20 und 30 mN/m liegen. Werkstoffe mit einer Oberflächenspannung in diesem Bereich zeigen die geringste Anlagerung von Mikroorganismen [36-38]. Des Weiteren spielt die Textur der Oberfläche bei der Anhaftung von Mikroorganismen eine große Rolle. Durch Unregelmäßigkeiten können Keime besser anhaften. Wird auf die Oberfläche eine definierte Mikro- oder Nanostrukturierung aufgebracht, kann der Adhäsion von Keimen gezielt entgegengewirkt werden [38]. Als letzter Punkt des passiven Wirkprinzips ist die die Ladung der Kunststoffoberfläche zu nennen. Polymere, die an der Oberfläche negativ geladen sind, stoßen die ebenfalls an ihrer Oberfläche negativ geladenen Bakterien durch elektrostatische Kräfte ab. Für medizinische Anwendungen wird beispielsweise Heparin eingesetzt. Durch dessen Einsatz an der Oberfläche von Dialyse-

Kathetern können Infektionen, die auf den Katheter zurückzuführen sind, deutlich reduziert werden [36-39].

3. **Biozid freisetzende Polymere** bestehen aus Polymeren, die mit Wirkstoffmolekülen, in der Regel mit metallischen Nanopartikel, beladen sind. Die keimreduzierende Ausstattung des Kunststoffes kann dabei auf verschiedenen Arten stattfinden. Der Wirkstoff, der zur Abtötung der Mikroorganismen verwendet wird kann entweder in den Kunststoff eingearbeitet oder auf die Oberfläche in Form einer Beschichtung aufgebracht werden. Diese Beschichtungen finden in der Regel über verschiedenste Plasmaverfahren statt [40]. Bei der Einarbeitung des Wirkstoffes als Additiv in den Kunststoff migriert dieser aus der Polymermatrix des modifizierten Polymers an die Oberfläche, wo eine Freisetzung des Wirkstoffes stattfindet [38]. Die Matrix dient dabei als Speicher des Wirk- oder Hemmstoffes. Das antimikrobiell wirkende Additiv wird somit in Polymermatrizen eingeschlossen und später kontinuierlich freigesetzt. Ein Ansatz zur Einschließung der Nanopartikel in der Matrix ist die In-situ-Polymerisation nach Zugabe des Nanofüllers zur Monomerphase. Eine andere Technik besteht im mechanischen Mischen des Additives mit der Polymermatrix im geschmolzenen oder unvernetzten Zustand [41]. Tabelle 3-3 listet einen Auszug verschiedener Veröffentlichungen über metallbasierte (Nano-)Partikel, die zur Herstellung Wirkstoff freisetzender Polymere, in Form von Beschichtungen oder als Additiv, verwendet werden können, auf. Dabei sind die Größe und Gewinnung der Partikel, die Wirkungsart, sowie die Höhe der Keimreduktion und gegen welche Organismen getestet wurde, aufgelistet. Ein Parameter zur Beschreibung der Wirkung eines antimikrobiellen Agens ist dabei die minimale Hemmkonzentration (MHK). Diese stellt die kleinste Konzentration eines Hemmstoffes dar, welche die Vermehrung bzw. Wachstum einer Mikroorganismenart verhindert [42].

Tabelle 3-3: Beispiele verschiedener Untersuchungsergebnisse von metallbasierten Nanopartikel, die für die Herstellung Wirkstoff freisetzender Polymere vielversprechend sind.

Nano-partikel	Größe [nm]	Wirk-mechanismus	Testkeime	Keimreduktion	Referenz
Ag	9,0-27,5	Erzeugung reaktiver Sauerstoff Spezies (ROS)	<i>E.coli</i> , <i>S.aureus</i>	MHK: 50 mg/ml = 50 · 10 ³ µg/ml	[43]
Ag	21,22 ± 5,17	Bindung an Membran	<i>E.coli</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>S.typhi.</i> , <i>Shigella sp.</i> , <i>K.pneumoniae</i>	MHK: 0,125 µg/ml	[44]
Ag	3,4 ± 1,8	Inhibierung bakterieller Enzyme, Verhinderung der DNA Replikation	<i>E.coli</i> , <i>P.aeruginosa</i> , <i>S.aureus</i> , <i>B.cereus</i>	MHK: 15,6 – 250 µg/ml	[45]

Ag	5,6 – 8,6	Bindung an Membran, Erzeugung ROS	<i>E.coli</i> , <i>K.pneumoniae</i> , <i>S.aureus</i> , <i>C.albicans</i>	MHK: 7,8 – 18 µg/ml	[46]
Au-Ag	209 ± 0,7	Eindringen von Nanopartikeln in Zytoplasma	<i>E.coli</i> , <i>E.faecalis</i> , <i>P.aeruginosa</i> , <i>S.aureus</i>	MHK: 30-50 µM berechnet zu: 4600 – 7600 µg/ml	[47]
ZnO	19,89 ± 1,43	Eindringen von Nanopartikel durch Zellmembran	<i>E.coli</i> , <i>P.aeruginosa</i> , <i>S.aureus</i> , <i>B.subtilis</i>	MHK: 12 – 18 µg/ml	[48]
ZnO	10	Erzeugung ROS	<i>E.coli</i> , <i>B.atrophaeus</i>	MHK: 5 -15 mM berechnet zu: 4,1 · 10 ⁵ – 12,2 · 10 ⁵ µg/ml	[49]
ZnO	5 – 55	Störung des „Quorum Sensing“	<i>P.aeruginosa</i>	MHK: 1600 µg/ml	[50]
MgO	20	Erzeugung ROS	<i>E.coli</i>	MHK: 3 mg/ml = 3 · 10 ³ µg/ml	[51]
TiO ₂	20	Zerstörung der Zellwand	<i>E.coli</i> , <i>B.fragilis</i> , <i>P.aeruginosa</i> , <i>S.aureus</i> , <i>E.hirae</i>	MHK: 10 mg/ml = 10 ⁴ µg/ml	[52]
TiO ₂	28,3 ± 3,1	Erzeugung ROS	<i>E.coli</i>	MHK: 15 – 20 µg/ml	[53]
TiO ₂	≈ 18	Erzeugung ROS	<i>S.typhi</i> , <i>K.pneumoniae</i> , <i>E.coli</i> , <i>P.aeruginosa</i> ,	MHK: 16 – 32 µg/ml	[54]
Cu	35,8 – 49,2	n.a.	<i>E.coli</i> , <i>K.pneumoniae</i> , <i>S.aureus</i> , <i>E.faecalis</i>	MHK: 250–500 µg/ml	[55]
CuO	29,11 ± 1,61	Eindringen von Nanopartikel durch Zellmembran	<i>E.coli</i> , <i>P.aeruginosa</i> , <i>S.aureus</i> , <i>B.subtilis</i> , <i>A.baumannii</i>	MHK: 20 – 28 µg/ml	[48]

Um metallbasierte Nanopartikel zur Herstellung keimreduzierender Kunststoffe verwenden zu können, kommen sie als Beschichtung oder als Additiv zum Einsatz. Die Wirkstoffkonzentrationen innerhalb eines Kunststoffes betragen dabei typischerweise 1 bis 2%, in Ausnahmefällen bis zu 10% [38]. Verwendete Kunststoffe, sowohl als Matrixmaterial als auch als beschichtender Werkstoff, sind neben hauptsächlich Polypropylen beispielsweise Polyvinylchlorid und Acrylharz [56-59]. So wurde in einer vorausgehenden Dissertation die Verwendung von Titandioxid als antimikrobielles Additiv in Thermoplasten untersucht [60].

Mehrere Forschungsarbeiten präsentieren technische Alternativen für die Realisierung Biozid freisetzender Polymere. Innerhalb einer Forschungsgruppe der Johannes Kepler Universität in Linz werden statt metallbasierter Nanopartikel Übergangsmetallsäuren, sogenannte Lewissäuren, als Additiv in Kunststoffe eingearbeitet. Kommt dieses Säureadditiv in Kontakt mit Wasser, führt es zur Umwandlung von Wasser (H_2O) in Oxonium-Ionen (H_3O^+), was in einem Oberflächen-pH-Wert von 4,5 resultiert. Wird die generierte Kunststoffoberfläche mit Mikroorganismen in Kontakt gebracht, zerstören Oxonium-Ionen die Zelloberfläche durch Protolyse. Dabei blockieren die an der Grenzfläche freigesetzten Protonen (H^+ -Ionen) Enzyme der Zellwand von Mikroorganismen, wodurch die Transportfunktion der Enzyme gestört und sie so die Zelle geschädigt wird. Bisherige Ergebnisse dieser Forschungsgruppe zeigen, dass mit dieser Technologie eine Reduktion der Keime *S.aureus* und *P.aeruginosa* innerhalb von 6 Stunden um 99,999% erreicht werden kann. Eine optimale Wirksamkeit erhält der entwickelte Kunststoff bei einem Füllstoffgehalt von 2%. Jedoch ist der antimikrobielle Effekt bereits bei 0,5% für viele Anwendungen als ausreichend zu betrachten. Neben der Einarbeitung des Säureadditivs in unterschiedliche Trägerkunststoffe, können Lewissäuren auch in dünnen Schichten über die chemische Gasphasenabscheidung auf Kunststoffe aufgebracht werden. Die Eignung zur antimikrobiellen Ausstattung von Oberflächen mit dieser patentierten Technologie konnte durch Einbringen von Lewissäuren in Trägermaterialien wie Silikon, Polyethylen und Polypropylen nachgewiesen werden [61-63].

3.2 Nachteile am Stand der Technik und daraus resultierender Lösungsansatz

Trotz der beschriebenen Möglichkeiten zur Vermeidung von Keimübertragungen, zeigt die Häufigkeit der auftretenden nosokomialen Infektionen, dass es Defizite bei den genannten Präventionsarten in medizinischen Bereichen gibt.

Bauliche Anforderungen

Bei der Planung eines Um- oder Neubaus einer medizinischen Einrichtung wird zwar von Anfang die Hygiene zur Minderung des Infektionsrisikos berücksichtigt, die Anforderungen an die Infektionsprävention stehen dabei jedoch nicht im Vordergrund, sondern stellen nur einen Aspekt unter vielen anderen dar. Die Richtlinie für Krankenhaushygiene und Infektionsprävention des Robert-Koch-Instituts bietet zwar Rahmenbedingungen zur Verringerung des Infektionsrisikos durch bauliche Gegebenheiten, können jedoch kein optimales Personalverhalten erzwingen. Sie bieten höchstens eine unterstützende Funktion beim Schutz der Patienten vor Infektionen [22].

Händehygiene

Da Oberflächen in medizinischen Einrichtungen immer als mikrobiell kontaminiert gelten, und es somit zu einer Erregerübertragung durch die Hände des Personals kommt, hat die Händedesinfektion eine überragende Bedeutung bei der Infektionsprophylaxe. In der klinischen Praxis wird die Händehygiene jedoch aufgrund von Zeitmangel, mangelndem Problembewusstsein und Hautunverträglichkeiten oft vernachlässigt. Ein weiteres Problem stellt die fehlerhafte Aufklärung der Händehygiene dar. Somit treten auch bei häufig durchgeführter Händehygiene Stellen auf, die nicht ausreichend in die Reinigung oder Desinfektion einbezogen werden. Abbildung 3-2 zeigt diese Stellen auf. [22]



Abbildung 3-2: Stellen, die bei der Händehygiene häufig nicht ausreichend einbezogen werden (nach Kapstein, 2009)

Hände sind im Gesundheitswesen als Hauptkeimüberträger bekannt. Ohne eine korrekt durchgeführte Händehygiene kommt es zu einer verstärkten Verbreitung von Mikroorganismen und somit zu einer verstärkten Erregerübertragung [22].

Desinfektion und Reinigung von Oberflächen

Die Flächendesinfektion als wichtige Präventionsmaßnahme zur Vermeidung nosokomialer Infektionen ist in jeder medizinischen Einrichtung individuell geregelt. Die DGHM gibt zur Umsetzung der desinfizierenden Reinigungsmaßnahmen zwar Empfehlungen ab, diese sind jedoch

nicht verpflichtend einzuhalten. Somit können sich verschiedene medizinische Einrichtungen in ihren Hygienestandards und dadurch auch in der Häufigkeit der auftretenden nosokomialen Infektionen unterscheiden. Automatisierte Reinigung und Desinfektion ist nicht in allen Bereichen medizinischer Einrichtungen möglich, weshalb auf Hygienepersonal nicht verzichtet werden kann. Der Anwender muss dabei über notwendige Sachkenntnisse verfügen, welches Mittel für die Desinfektion oder Reinigung auszuwählen ist. Dadurch kommt es zu Schwankungen in der Keimreduzierung, weshalb unterstützend antimikrobiell ausgestattete Oberflächen zum Einsatz kommen [22,28,64].

Keimreduzierende Kunststoffoberflächen

Die Ausstattung passiv antimikrobiell wirkender Kunststoffe zur Verwendung als keimreduzierende Kontaktflächen ist im Allgemeinen nur durch eine gezielte Oberflächenmodifizierung realisierbar. Die Oberflächenspannung von Kunststoffen liegt in der Regel im hydrophoben Bereich, weshalb die Einstellung einer stark hydrophilen oder einer stark hydrophoben Kunststoffoberfläche entweder durch die Einarbeitung von Additiven oder durch Beschichtungen erfolgen muss. Additive, die bei der Produktion des Kunststoffes in einem extra auf den Kunststoff zugeschnittenen Mischverfahren zugeführt werden müssen, haben den Nachteil, dass diese zu einer Veränderung der Festigkeit führen können. Des Weiteren bringen sie oft unerwünschte Färbungen mit sich. Neben einer gewünschten Oberflächenspannung, kann auch die Ladungseinstellung auf einer Kunststoffoberfläche durch Beschichtungen realisiert werden [65,66].

Die Wirkungsweise strukturierter Kunststoffoberflächen hängt von der Größe und Form der Bakterien ab und kann sich je nach Bakterienart stark unterscheiden. Realisiert wird die Strukturierung auf Kunststoffoberflächen entweder bereits bei Fertigung des Bauteils oder durch eine Nachbehandlung der Oberfläche. Erfolgt die Strukturierung des Bauteils bereits bei der Fertigung, ist eine komplexere Werkzeuggeometrie zur Produktion des Bauteils notwendig. Eine Nachbehandlung zur Strukturierung der Kunststoffoberfläche erfordert hingegen einen zusätzlichen Fertigungsschritt. Das passive Wirkprinzip ist somit unabhängig von der Realisierungsart nur durch zusätzliche Fertigungsschritte realisierbar und mit erhöhten Kosten verbunden. Im Vergleich zum aktiven Prinzip ist außerdem die geringe Wirkungsintensität des passiven Prinzips als Nachteil zu nennen, da nur die Anhaftung der Keime vermieden wird und keine Abtötung stattfindet [38].

Metallbasierte Nanopartikeln zur Herstellung Biozid freisetzender Polymere können als antimikrobielle Beschichtung realisiert werden oder in Form von Additiven Anwendung finden. Silber wird dabei sehr häufig als Additiv zur antimikrobiellen Ausstattung von Kunststoffen verwendet. Die antimikrobielle Wirkung von Silber ist dabei jedoch begrenzt. Da die Silberionen die Aminosäuren der Keime angreifen und Bindungen eingehen, wird das wirkende Additiv nach und nach verbraucht und aus dem Kunststoff ausgewaschen. Ein Abklingen der antimikrobiellen Wirkung ist die Konsequenz. Untersuchungen zeigen, dass bereits nach drei Monaten

die antimikrobielle Wirkung merklich verringert wird. Des Weiteren kommt es zu einer Aufkonzentration von Silber im Ökosystem. Silber gelangt so verstärkt in den menschlichen Körper. Dort kann es, wie auch andere Metallpartikel, Immunreaktionen hervorrufen und zu Allergien führen. Neben Hautrötungen und Ekzemen, kann es zum Anschwellen von Schleimhäuten kommen [40,67]. Die antimikrobielle Ausstattung von Kunststoffen kann durch das Aufbringen von Schichten auf die Oberfläche realisiert werden. Dabei können Oberflächenbeschichtungen im Allgemeinen nur durch einen zusätzlichen Fertigungsschritt realisiert werden. Schon bei der Bauteilkonstruktion muss berücksichtigt werden, ob eine Beschichtung beispielweise auch Hinterschneidungen erreicht. Des Weiteren muss die Haftung der Beschichtung auf dem Kunststoff gegeben sein. Ein großer Nachteil antimikrobieller Beschichtungen liegt außerdem darin, dass diese nur an der Oberfläche wirksam sind. Erfährt das Bauteil eine Oberflächenschädigung, die tiefer in das Bauteil eindringt als die Schichtdicke der Beschichtung, ist so die antimikrobielle Wirksamkeit nicht mehr gegeben [65,66].

Resultierender Lösungsansatz und erwartete Vorteile

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Handhygiene sowohl von Krankenhauspersonal als auch von Patienten den größten Einfluss auf die Übertragungsrate von Krankenhausinfektionen nimmt. Da es bei der Handhygiene jedoch zu unvermeidbarem Fehlverhalten beispielsweise aufgrund von Stress oder zu geringer Aufklärung kommt, gilt es die daraus resultierenden Konsequenzen technisch auszugleichen.

Aus diesen beschriebenen Nachteilen leitet sich die Aufgabenstellung dieser Arbeit ab. Diese besteht darin, einen antimikrobiellen, elastischen Kunststoff als Überzugsmaterial für Kontaktflächen in Krankenhäusern zu entwickeln, um somit zu einer Verringerung von nosokomialen Infektionen beizutragen. Als antimikrobiell wird dabei eine Oberfläche definiert, die eine Keimreduzierung von mindestens zwei Logarithmus-Stufen (Log-Stufen) und damit >99% aufweisen kann. Diese Keimreduzierung wird mittels eines, innerhalb dieser Arbeit, optimierten Wirksamkeitsnachweises überprüft. Die Elastizität des Kunststoffes soll die einfache Anwendung als Überzugsmaterial gewährleisten. Um eine Wirkungsminderung bei Oberflächenschädigung auszuschließen, erfolgt die Modifikation des Materials in dieser Arbeit über die Einarbeitung eines Additivs in den unvernetzten Kunststoff. Diese sogenannte Bulk-Modifizierung hat zum Ziel, eine keimreduzierende Wirkung im gesamten Material hervorzurufen. In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften des Materials wird sichergestellt, dass die Modifizierung hierauf keinen negativen Einfluss im Anwendungsfall nimmt. Ebenso wird in dieser Arbeit nachgewiesen, dass eine ausreichende Vernetzung des modifizierten Werkstoffes stattfindet. Durch den Ansatz dieser Dissertation einen katalytischen Wirkstoff zu verwenden, soll außerdem ein Einsatz mit geringem Wirkungsverlust erreicht werden. Diese Einsatzdauer wird zum Ende der Arbeit festgesetzt.

Als Vorteil ergibt sich demnach eine vereinfachte Dekontamination von Oberflächen. Da durch die Verwendung eines elastischen Kunststoffes Kontaktflächen beliebiger Geometrie, wie

beispielsweise medizinische Geräte, mit einer Folie des entwickelten Materials überzogen werden und so Hinterschneidungen und Hohlräume abgedeckt werden können. Eine Bedienung der Geräte soll durch die Folie hindurch weiterhin möglich sein. Des Weiteren unterstützt die antimikrobielle Wirkung des Werkstoffes die in der Regel manuell durchgeführten und damit fehleranfälligen Dekontaminationsvorgänge. Somit kann eine Reduktion der Dekontaminationszyklen erreicht werden.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Silikonelastomere

Die Einteilung von Kunststoffen kann auf Grundlage ihres thermisch-mechanischen Verhaltens in Thermoplaste, Duromere und Elastomere erfolgen [68]. Die Klasse der Elastomere, zu welcher die in dieser Arbeit behandelten Silikonelastomere gehören, sind formfeste, aber elastische verformbare Kunststoffe. Sie vernetzen chemisch, sind deshalb nicht schmelzbar und liegen vor der Verarbeitung als hochviskose Masse vor [69].

4.1.1 Struktureller Aufbau und Eigenschaften

Als Silikone werden allgemein Verbindungen bezeichnet, die aus einem Si – O – Si Grundgerüst bestehen und damit zu den anorganischen Kunststoffen gezählt werden. Diese Verbindung (Si – O – Si) wird als Siloxan bezeichnet. Sie kann in einem Polymer zu ein-, zwei oder dreidimensionalen Verbindungen verknüpft sein. Je nach Art des ausgebildeten Gerüsts werden mechanische Eigenschaften und Temperaturbeständigkeit beeinflusst [70]. Tabelle 4-1 stellt schematisch die unterschiedlichen Struktureinheiten von Silikonen dar.

Tabelle 4-1: Struktureinheiten (M-, D-, T-, Q-Einheiten) von Silikonen nach [70].

Funktion	Name der Struktureinheit	Struktur	Position in der Polymerkette	Vorkommen
Monofunktionell	M-Einheit	$R_3 - Si - O -$	Endständig	Silane, Endgruppen
Difunktionell	D-Einheit	$-O - Si(R_2) - O -$	Linear in der Kette	Silikonöle, Silikonpolymere
Trifunktionell	T-Einheit	$ \begin{array}{c} -O - Si(R) - O - \\ \\ O \\ \end{array} $	Vernetzungsstelle	Silikonelastomere, Silikonharze
Tetrafunktionell	Q-Einheit	$ \begin{array}{c} \\ O \\ \\ -O - Si - O - \\ \\ O \\ \end{array} $	Vernetzungsstelle	Silikonharze

Aus diesen Grundgerüsten können verschiedene Arten von Silikonen entstehen. Wie Tabelle 4-1 entnommen werden kann, werden Silikonelastomere, welche in dieser Arbeit näher behandelt werden, verstärkt aus T-Einheiten gebildet [70].

Die Besonderheit von Silikonelastomeren gegenüber organischen Kautschuken liegt darin, dass Silikonkautschuke zwar organische Restgruppen, aber dennoch eine anorganische Grundstruktur besitzen. Mit diesem Phänomen lassen sich die unterschiedlichen Eigenschaften zwischen organischen Elastomeren und Silikonelastomeren erklären. Diese gelten als thermisch beständiger als organische Polymere und sind in einem weiteren Temperaturbereich, zwischen -100 °C und 250 °C , einsetzbar [71]. Die höhere Temperaturbeständigkeit ist auf die größere Bindungsenergie der Silizium-Sauerstoffverbindung im Vergleich zur Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung, aus der organische Kautschuke üblicherweise bestehen, zurückzuführen [72]. Des Weiteren wird Silikonelastomeren gute Kälteflexibilität aufgrund gering auftretender intramolekularer Kräfte zugeschrieben. Durch ihre Alterungs- und Witterungsbeständigkeit eignen sich Silikonelastomere als Werkstoff für beispielsweise die Klebeindustrie und Energietechnik und können durch ihre Geruchs- und Geschmacksneutralität sowie durch ihre physiologische Unbedenklichkeit im lebensmittel- und medizintechnischem Bereich eingesetzt werden [73]. Außerdem weisen Silikonkautschuke eine niedrige spezifische Oberflächenenergie ($21\text{-}22\text{ mN/m}$) auf und sind damit als hydrophob einzustufen. Dies bedeutet, dass die Benetzbarkeit der Materialoberfläche so gering ist, dass Wasser in Kontakt mit der Kunststoffoberfläche sofort zu Tröpfchen kontrahiert wird. Dadurch perlen Wassertropfen ab und vorhandene Schmutzpartikel können so von der Materialoberfläche entfernt werden. Dies prädestiniert Silikonelastomere beispielsweise als Abformmassen in der Medizintechnik, Backformen oder Verpackungen klebriger Stoffe einzusetzen [73]. In der Regel beinhalten Silikonkautschuke Additive, die bereits vom Hersteller zugegeben werden. Füllstoffe wie beispielsweise pyrogene Kieselsäure erhöhen die Reißfestigkeit. Durch Zugabe von Pigmenten können Silikonelastomere beinahe beliebig eingefärbt werden. Des Weiteren gibt es eine Vielzahl an Spezialmischungen, die beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit oder Flammwidrigkeit erhöhen, ölausschwitzend für Dichtungszwecke oder selbsthaftend sind [73].

4.1.2 Produktklassen und Vernetzungsarten

Aktuell existieren auf dem Handelsmarkt drei verschiedene Produktklassen von Silikonelastomeren. Diese lassen sich je nach Viskosität im unvernetzten Zustand, Vernetzungsverfahren und Vulkanisationstemperatur in kaltvulkanisierenden Silikonkautschuk (room temperature vulcanizing, RTV), heißvulkanisierenden Flüssig-Silikonkautschuk (liquid silicone rubber, LSR) und heißvulkanisierenden festen Silikonkautschuk (high temperature vulcanizing, HTV) einteilen [71].

Kaltvernetzender Silikonkautschuk vulkanisiert bereits bei Raumtemperatur und ist als Ein- oder Zweikomponentensystem erhältlich. Im Vergleich zu den anderen beiden Silikonkautschuken hat RTV den niedrigsten Polymerisationsgrad, welcher zwischen 100-300 Kettenteilen besteht. Daraus lässt sich auch die deutlich niedrigere Härte des RTVs ableiten. So können aber Vulkanisate des RTVs mit Härten im Bereich zwischen 15 bis 45 Shore A trotz ihres geringen Polymerisationsgrades Reißfestigkeiten bis zu 30 MPa erreichen [74].

Flüssige Silikonkautschuke sind heutzutage ausschließlich additionsvernetzende, Zweikomponenten-Systeme und werden vom Hersteller als Fertigmassen geliefert. Zur Vernetzung muss der Verbraucher die zwei Komponenten in einem bestimmten Verhältnis zusammenmischen. Dabei enthält in der Regel eine Komponente das Vernetzungsmittel und die andere Komponente den Katalysator [71]. Während die Vernetzungsreaktion des LRSs bei Raumtemperatur mehrere Tage in Anspruch nimmt, läuft sie bei durchschnittlichen Temperaturen von 140-220 °C innerhalb weniger Sekunden ab [71]. Da LSR ohne Additive nur eine sehr geringe Zugfestigkeit aufweist, wird diesem durchschnittlich 30% pyrogene Kieselsäure zugegeben. Die Viskosität des LRSs wird dadurch deutlich erhöht und beträgt zwischen 5-100 Pa·s. LSR Silikonkautschuke vernetzen sich nach der platinkatalysierten Additionsreaktion, bei der keine Nebenprodukte anfallen und eignen sich daher besonders gut als medizintechnische Werkstoffe. Die bereits vernetzten Silikonelastomere sollten im Anschluss getempert werden, also zwischen 4-6 h bei 197 °C von flüchtigen Bestandteilen unter Frischluftzufuhr befreit werden. Mittels Temperung lassen sich LSR Produkte im Härtebereich zwischen 30 und 70 Shore A und mit einer Reißfestigkeit zwischen 5-10 MPa herstellen [71].

Hochtemperaturvernetzende Silikonkautschuke (HTV) sind hochviskose Polysiloxane, die eine mittlere Molmasse von 300000 g/mol besitzen [71]. Durch ihren hohen Polymerisationsgrad von 5000-10000 Kettenteilen haben HTV-Silikone allgemein hohe Festigkeitswerte. In HTV-Silikonkautschuken kommt es zu geringen intramolekularen Wechselwirkungen, womit sich seine pastöse Konsistenz erklären lässt. Die Viskosität liegt etwa zwischen 10000-50000 Pa·s. Bei der Verarbeitung der HTV-Kautschuke müssen Drücke von bis zu 70 bar und Schließkräfte zwischen 400 kN und 6500 kN aufgebracht werden, um die zähen Massen beispielsweise durch Spritzgießen oder Extrudieren in Form zu bringen [73]. Die Vernetzung der HTV Silikonkautschuke zu Silikonelastomeren erfolgt überwiegend über ein Peroxid bei Temperaturen zwischen 140 °C und 220 °C. Dabei tritt der HTV-Kautschuk als Einkomponenten-System auf, welchem ein Inhibitor zugegeben wird, der die vorzeitige Vernetzung unterbinden soll [73]. Additionsvernetzende HTV-Materialien gewinnen immer mehr an Relevanz und kommen dadurch auch verstärkt als Medizinprodukt zum Einsatz. Im Anschluss an die Vernetzung ist auch bei HTV-Materialien eine Temperung von 2-6 h bei 197 °C zu empfehlen [73].

Die Vernetzung aus den Basispolymeren des Silikonkautschuks, des Silikonelastomer-Rohstoff, erfolgt über funktionelle Restgruppen zum Silikonelastomer [71]. Dieser Prozess wird als Vernetzung bzw. Vulkanisation bezeichnet. Die verschiedenen Polymerisationsarten können bei Kunststoffen allgemein, wie auch bei Silikonkautschuken in Stufenwachstums- und Kettenwachstumsreaktion unterteilt werden. Bei der Stufenwachstumsreaktion kann weiter zwischen Kondensations- und Additionspolymerisation unterschieden werden. Die Kettenwachstumsreaktion teilt sich dagegen in radikalische, kationische, anionische und koordinative Kettenpolymerisation auf [68]. Bei der Herstellung von Silikonelastomeren findet die Bildung kovalenter Bindungen zwischen Kautschukketten über drei verschiedene Vernetzungsreaktionen statt [71]. LSR und RTV Kautschuke vulkanisieren hauptsächlich über eine platinkatalysierte

Additionsreaktion. HTV-Massen können sich hingegen sowohl in einer Kondensationsreaktion, peroxid-induziert radikalisch oder auch über eine platin-katalysierte Additionsreaktion vernetzen [73]. Da bei dieser Additions-Vulkanisierungsart zur Gewinnung von Silikonelastomeren weder Spalt- noch Nebenprodukte entstehen und sie allgemein als physiologisch unbedenklich gilt, eignen sich diese Silikonelastomere zur Verwendung in der Medizintechnik.

Die Additionspolymerisation als Stufenwachstumsreaktion kann im Falle einer Vernetzungsreaktion auch Hydrosilierung genannt werden [73]. Die Hydrosilierungsreaktion der Vernetzung von Silikonkautschuken zu Silikonelastomeren ist in der Regel platin-katalysiert. Bei der Additionsvernetzung addiert sich die SiH-Gruppe, welche hier als Vernetzer fungiert, an vinylfunktionelle Polysiloxane. Dabei entstehen neben einem geringen Anteil an β -Addukten ($\equiv \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si} \equiv$), hauptsächlich α -Addukte ($\equiv \text{Si} - \text{CH}_2(\text{CH}_3) - \text{Si} \equiv$) [73]. Abbildung 4-1 zeigt den Reaktionsmechanismus der Additionsvernetzung.

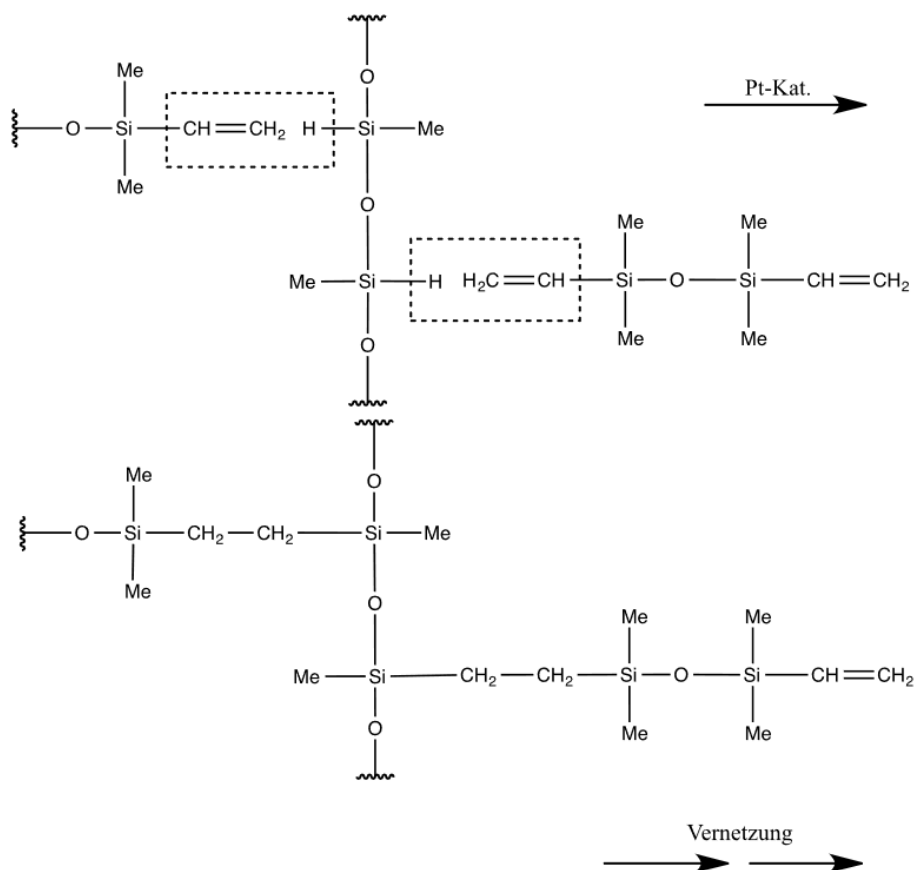


Abbildung 4-1: Reaktionsmechanismus der Additionsvernetzung nach [73].

Charakteristisch für diesen Reaktionsmechanismus ist die Wanderung von Wasserstoffatomen von einer Monomerart zur anderen und, dass sich diese Monomere dabei kovalent binden. Des Weiteren handelt es sich hierbei um eine exotherme Reaktion, weshalb die Reaktion, obwohl es sich um eine Stufenwachstumsreaktion handelt, nicht unterbrochen werden kann [75].

Da die Additionsvernetzung bereits bei Raumtemperatur beginnt, werden diese Silikonkautschuke mindestens als Zweikomponenten-System bereitgestellt und meistens mit einem Verhältnis von 1:1 zur Vernetzung gebracht. Durch Erhöhung der Vernetzungstemperaturen kann die Vulkanisierung erheblich beschleunigt werden, was einen Vorteil dieser Vernetzungsart darstellt. Die Vernetzungsgeschwindigkeit kann ebenso über die Dosierung des Platinkatalysators und durch Zugabe von Inhibitoren, beispielsweise Dimethylfumarat, beeinflusst werden. Außerdem kann damit die Verarbeitungszeit, die sogenannte Topfzeit, in weiten Grenzen beeinflusst werden [73].

4.1.3 Alterung von Silikonelastomeren

Gemäß der Norm DIN 50035 wird die Alterung von Kunststoffen durch die „Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge“ bezeichnet. Die Schädigung in einem Kunststoff addieren sich über die Zeit, weshalb die Alterung zu einer Verschlechterung der Materialkennwerte führt. Ebenfalls klassifiziert und legt diese Norm verschiedene Alterungsursachen, Alterungsvorgänge und Alterungserscheinungen fest. Der Alterungsprozess eines Polymerwerkstoffes beginnt in der molekularen Ebene und breitet sich von der Werkstoffoberfläche in das Innere des Materials aus. Die Schäden sind in der Regel erst erkennbar, wenn diese die makroskopische Ebene erreicht haben [76]. Das Diagramm in Abbildung 4-2 listet die Ursachen der Alterung in Polymerwerkstoffen sowie deren Alterungsvorgänge auf [77].

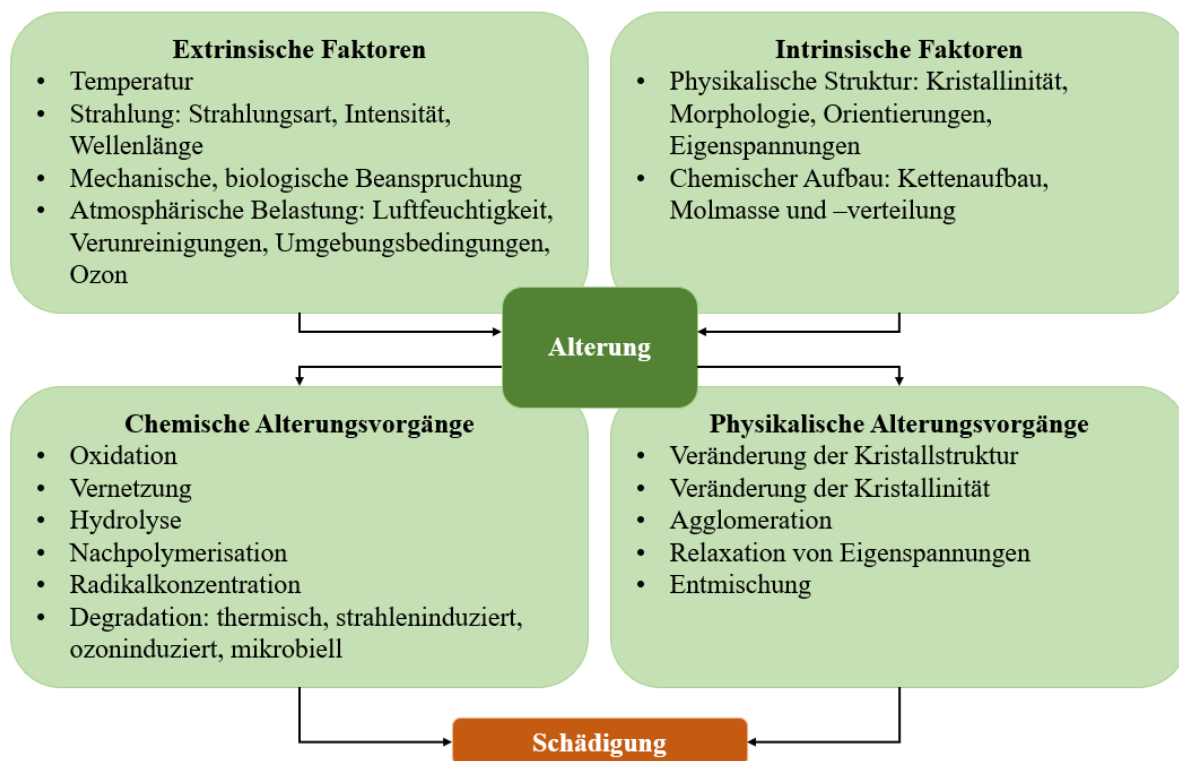


Abbildung 4-2: Faktoren und Vorgänge der Alterungsprozesse in Polymerwerkstoffen.

Alterungsursachen können in extrinsische und intrinsische Faktoren unterteilt werden. Extrinsische Faktoren, welche von der Umgebung hervorgerufen werden, übernehmen bei der Alterung eine größere Rolle als die intrinsischen Faktoren. Die Alterung führt dabei zu chemischen und physikalischen Vorgängen, die im Kunststoffe parallel ablaufen, sodass der molekulare Ordnungszustand bzw. die chemische Struktur des Polymers modifiziert wird [77]. Obwohl Silikonelastomere sehr alterungsbeständig sind, können bei längeren Einsatzzeiten und unter Aussetzung von erhöhten Temperaturen, Sauerstoff, Öl, Sonnenlicht, UV-Strahlung, Regen, Salznebel, Koronaentladung oder elektrischen Storm Alterungserscheinungen auftreten [78-80]. Diese treten dann als Schädigung des Kunststoffes, beispielsweise in Form von Rissbildung, Quellungen, Verfärbungen, messbare Veränderungen der mechanischen Eigenschaften oder Modifikationen des chemischen Verhaltens auf [78-80].

4.2 Metallbasierte Nanopartikel als antimikrobielle Additive

Aus Metallen und Metalloxiden können Nanopartikel erzeugt werden. Diese weisen Größen im Bereich zwischen 1-100 nm auf und besitzen somit sehr große Oberflächen/Volumen-Verhältnisse [81]. Schon kleine Dosierungen von Nanopartikeln erzeugen starke, gezielte und erweiterte antimikrobielle Aktivität, sodass die Agenzien sowohl gegen freie Bakterien als auch gegen Biofilme aktiv eingesetzt werden können [82,83]. Die antibakterielle Wirksamkeit metallbasierter Nanopartikel erfolgt über drei unterschiedliche Hauptmechanismen. Dies erlaubt eine niedrige Resistenzentwicklung der Keime gegenüber Nanopartikeln. Bei den drei Mechanismen handelt es sich um 1) die Interaktion mit der Cytoplasmamembran, 2) die Bindung an cytosolische Proteine und 3) die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) [82].

Die **Interaktion mit der Cytoplasmamembran** basiert auf der elektrostatischen Bindung metallbasierte Nanopartikel an der Zellwand und/oder der Freisetzung von Metallionen [84]. Durch die dadurch entstehenden Wechselwirkungen wird das Gleichgewicht der Cytoplasmamembran gestört und ein erhöhter oxidativer Stress tritt ein, sodass die bakteriellen Proteine geschädigt werden. Die Cytoplasmamembran kann aufplatzen und somit der Inhalt des Cytoplasmas freigesetzt werden. Im Weiteren werden Protonenpumpen bzw. Transmembransysteme geschädigt, sodass ein nicht ausreichender Ionenausgleich in der Zelle entsteht [85]. Dieses entstehende Ungleichgewicht der Membranstabilität und Ionen führt außerdem zu einer beeinträchtigten Atmung, einer Unterbrechung der Energieübertragung und schließlich zum Zelltod [86]. Nanopartikel, die diesen Effekt ausweisen sind Silber, Gold, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Titandioxid [82].

Die **Bindung an cytosolische Proteine** stellt den Hauptmechanismus der antimikrobiellen Wirkung metallbasierter Nanopartikel dar. Die Nanopartikel binden sich dabei an Proteine wie DNA und Enzyme, sodass eine verminderte Funktion dieser auftritt. Es kommt zur Hemmung der Atmungs- und Stoffwechselwege sowie zur Hemmung der Adenosintriphosphat(ATP)-Produktion. In Abhängigkeit des Metalls können die Verbindungen der Nanopartikel mit dem genetischen Material verschiedene Reaktionen verursachen. Bei Silber-Nanopartikeln werden

Replikationen und Teilung verhindert [87,88]. Gold-Nanopartikel hingegen regulieren Gene hoch, sodass eine verminderte Membranintegrität erfolgen kann [89].

Der dritte Mechanismus, durch den metallbasierte Nanopartikel Bakterien abtöten können, ist die **Produktion reaktiver Sauerstoffspezies** oder sauerstofffreier Radikale, wie Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder Superoxid-Anionen [82]. Die Produktion von ROS wird dabei indirekt durch die Nanopartikel selbst induziert. ROS führen zu starkem oxidativem Stress und zu Schäden an den Makromolekülen der Zelle, was in Lipidperoxidation, Veränderung von Proteinen, Hemmung von Enzymen und RNA(Ribonukleinsäure)/DNA-Schäden resultiert [85]. Weiter kann starker oxidativer Stress Löcher in der Bakterienmembran bilden, was zur Zellyse führt [88]. Gold, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Titandioxid können beispielsweise ROS erzeugen [90]. Metallbasierte Nanopartikel, welche unter Einwirkung von Licht die Erzeugung von ROS katalysieren, werden Photokatalysatoren bezeichnet.

Photokatalysatoren

Metalloxide, die Halbleitereigenschaften aufweisen, können lichtkatalysierte Redoxreaktionen eingehen. Photokatalysatoren und ihre Dotierungen haben eine spezielle Elektronen-konfiguration, welche über das Bändermodell (siehe Abbildung 4-3 [91]) beschrieben werden kann [92].

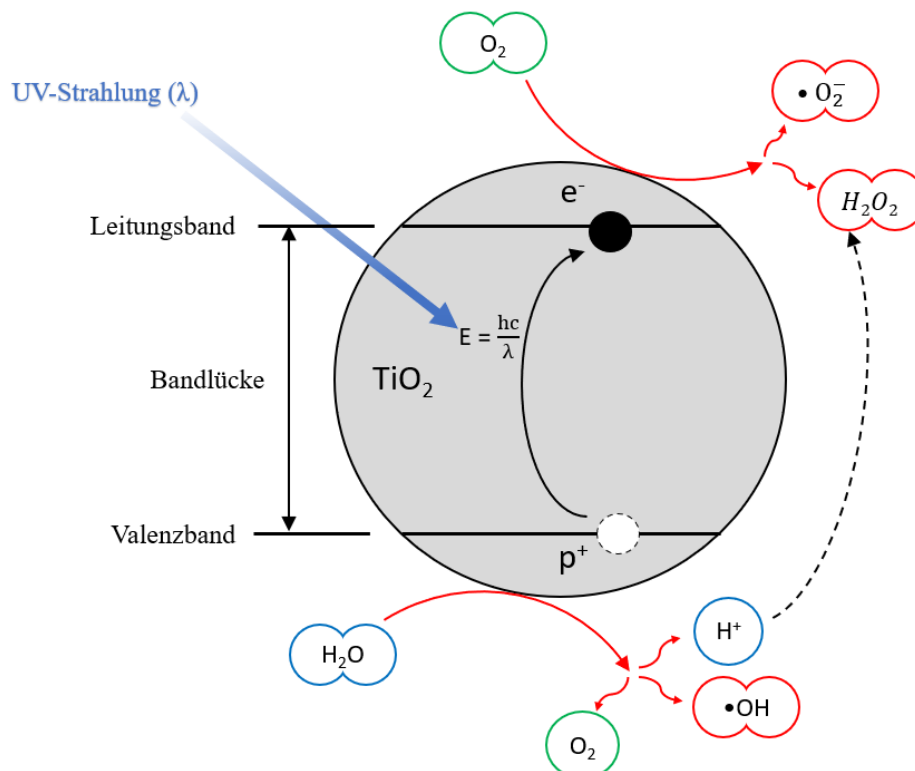


Abbildung 4-3: Darstellung des Bändermodells eines Halbleiters.

Halbleiter besitzen ein mit Elektronen (e^-) besetztes Valenzband (VB) und ein leeres, energetisch höher gesetztes Leitungsband (LB). Der materialspezifische, energetische Unterschied dieser beiden Bänder wird als Bandlücke bezeichnet. Damit das Elektron des VB auf das LB angehoben werden kann, liefert Strahlung Energie, die mindestens so groß wie die Bandlücke ist. Die nötige Energiemenge des Photons wird dabei durch Formel 4.1 beschrieben. Dabei gilt: E : Energie (J oder eV), h : Planck-Konstante ($J \cdot s$), ν : Frequenz (s^{-1}), c : Lichtgeschwindigkeit (m/s) und λ : Wellenlänge (m) [93,94].

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4-1)$$

Falls eine Lichtquelle die benötigte Mindestenergie liefert, so gelingt das Elektron des Valenzbandes auf das Leitungsband. Es entsteht ein sogenanntes Elektronenlochpaar, bestehend aus p^+ im Valenzband und ein angeregtes e^- im Leitungsband. Dieses Elektronenlochpaar ist hochreaktiv und kann sich beispielsweise in Pikosekunden rekombinieren und Energie in Form von Wärme abgeben, in metastabilen Oberflächenzustände eingeschlossen werden oder mit Elektrodonen bzw. -akzeptoren, die auf der Halbleiteroberfläche absorbiert sind, reagieren. Diese Reaktion erlaubt die Erzeugung von ROS: Absorbierte O_2 -Moleküle und H_2O -Moleküle reagieren mit den p^+ und e^- zu hochreaktiven O_2 -Metaboliten wie Superoxidanionen (O_2^-), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Hydroxylradikale ($\cdot OH$) und Singuletsauerstoff (1O_2), wodurch organische Substanzen, einschließlich Bakterien und Verschmutzung vollständig zu H_2O und CO_2 oxidiert werden können [93,94]. Als Beispiele für antimikrobiell wirkende Photokatalysatoren können beispielsweise TiO_2 , ZnO , CuO , WO_3 , ZnS und ihre Dotierungen genannt werden.

4.2.1 Zinkoxid

Zinkoxid tritt natürlich in drei verschiedenen Kristallstrukturen auf: Wurtzit, Zinkblende und Steinsalz [95,96]. Wurtzit gilt als die thermodynamisch stabilste Form. Jedes Zinkatom ist hier von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben [96]. Die Bandlücke dieser Kristallstruktur beträgt 3,20 eV, weshalb die benötigte Aktivierungswellenlänge zur Hervorrufung des photokatalytischen Effekts bei ≤ 387 nm liegt [95].

Wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, kann ZnO als antimikrobieller Wirkstoff eingesetzt werden. Neben der Erzeugung von ROS weist ZnO zwei zusätzliche antimikrobielle Mechanismen auf: Die Zerstörung der Zellintegrität bei direktem Kontakt zwischen den Nanopartikeln und Bakterien, sowie die Freisetzung antimikrobieller Zn^{2+} -Ionen in Lösung. Transportmechanismen, Aminosäurestoffwechsel und Enzymsysteme werden dadurch gestört, sodass Bakterien, Viren und Algen gehemmt bzw. getötet werden [97]. Die phytokatalytische Aktivität der ZnO -Nanopartikel und damit die antimikrobielle Wirkung kann durch Dotierung mit Zinn, Arsen, Schwefel, Cadmium, Eisenmonocarbonyl, Indium, Kupfer, Mangan und Aluminium gesteigert werden [98].

Zinkoxid wird vielfältig wie beispielsweise in Sonnencremes, Kosmetika, Beschichtungen und Farben, aber auch als Nahrungsergänzungsmittel verwendet [99,100]. Durch Eigenschaften wie hohe Transparenz bei Beschichtungen, Piezoelektrizität, breite Bandlücke, Ferromagnetismus bei Raumtemperatur, sowie einfache Synthese verschiedener Partikelgrößen und -formen wird ZnO aktiv in Dünnschichtgassensoren, Leuchtdioden und Laser, Cantilevers für die Rasterkraftmikroskopie sowie in Solarzellen eingesetzt [98]. Im biomedizinischen Bereich wird ZnO weiter in der Zellbildung, bei Arzneimittelabgabesystemen und zur Krebsbekämpfung genutzt [101,102]. Aufgrund seiner photokatalytischen Aktivität kommt es außerdem in antimikrobiellen Lebensmittelverpackungen zum Einsatz [100].

4.2.2 Titandioxid

Titandioxid kommt in der Natur in drei Kristallmodifikationen vor: Rutil, Anatas und Brookit, wobei letzteres als technisch unbedeutsam gilt. Die Sauerstoffatome in der Kristallstruktur des Rutils weisen eine hexagonal dichteste Kugelpackung-Konfiguration auf. Die Bandlücke für diese Kristallstruktur beträgt 3,02 eV, woraus sich eine Wellenlänge von ≤ 411 nm zur Hervorbringung des photokatalytischen Effekts ergibt. Die Sauerstoffatome des Anatas sind in einer kubisch dichtesten Kugelpackung-Konfiguration angeordnet. Für diese Kristallstruktur ist eine Bandlücke von 3,26 eV vorhanden, weshalb eine Aktivierungswellenlänge von ≤ 383 nm erforderlich ist. Der unterschiedliche Aufbau der beiden Kristallstrukturen führt zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Materialien. Anatas weist eine höhere photokatalytische Aktivität als Rutil auf, obwohl es eine größere Bandlücke besitzt. Durch die Kristallstruktur der Anatasform wird eine elektronische Konfiguration mit einem niedriger gelegenen Valenzband im Vergleich zum Valenzband des Rutils geschaffen. Dadurch haben die erzeugten p^+ ein ebenfalls tieferes Potential, wodurch sie elektropositiver sind und somit eine stärkere elektronenanziehende Wirkung aufweisen [93]. TiO_2 kann, wie ZnO, aufgrund der charakteristischen Bandlücken nur durch UV-Strahlung aktiviert werden. Durch das Dotieren des TiO_2 mit anderen Elementen kann die photokatalytische Aktivität in die Bereiche des sichtbaren Lichts verschoben werden. Einige dieser Elemente sind Silber, Eisen, Vanadium, Gold, Platin, Stickstoff, Schwefel, Kohlenstoff, Bor und Phosphor. Die Rekombinationsrate der e^- und p^+ kann ebenfalls durch Dotieren vermindert werden, sodass ein stärkerer photokatalytischer Effekt erzeugt wird [103].

Ein weiteres Merkmal des Titandioxids ist die starke Hydrophilie, die ebenfalls durch UV-Strahlung induziert werden kann. Dieser Mechanismus sieht vor, dass das angeregte e^- im Leitungsband Ti^{4+} -Ionen zu Ti^{3+} -Ionen reduzieren, während p^+ Oxidationen (O^{2-}) zu molekularem Sauerstoff (O_2) oxidieren. Erzeugte Sauerstoffmoleküle können dabei von der Oberfläche der TiO_2 -Nanopartikel entfernt werden. Die verbleibenden Sauerstoffleerstellen können mit Wassermolekülen reagieren, wobei OH-Gruppen aus den Wassermolekülen absorbiert werden und eine hohe Benetzbarkeit der Oberfläche mit Wasser entsteht [93,104]. Die Wassertropfen neigen zu einer idealen Ausbreitung über die Oberfläche. Dies ermöglicht einen dünnen,

homogenen, schnell verdampfenden, schadstoffentfernenden Wasserfilm, der Verunreinigungen und Verschmutzungen abwäscht [104] und bildet damit die Grundlage zur Herstellung von beispielsweise Antibeschlagspiegeln sowie selbstreinigende Fenster, Farben und Kunststoffen [105-108].

Titandioxid gilt weltweit als das am meisten produzierte und verwendete Weißpigment. Es findet beispielsweise Anwendung bei der Herstellung von Papier, Kunststoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Lebensmittelverpackungen, selbstreinigender bzw. antimikrobieller Oberflächen sowie in der Abwasseraufbereitung. Der Photokatalysator TiO_2 ist in der Lage sowohl grampositive als auch gramnegative Bakterien sowie Pilze und Viren zu inaktivieren bzw. abzutöten. Im Weiteren wirken TiO_2 -Beschichtungen aufgrund der Eigenschaft organische Moleküle zersetzen zu können, geruchsneutralisierend. Dieses breite Anwendungsfeld hat dazu geführt, dass photokatalytische Filme immer häufiger als Beschichtung von Sanitärprodukten, Labortischen, Luftfiltern, Textilien sowie in Krankenzimmern, Kantinen, Produktionshallen und Räumen, die belastenden Gerüchen ausgesetzt sind, z.B. Tierställe, eingesetzt werden [93,109-111].

4.3 Mikrobiologie

Mikroorganismen werden als Grundlage des Lebens auf unserem Planeten betrachtet. Obwohl diese Lebewesen nur aus einer Zelle bestehen, sind sie extrem anpassungsfähig an die Umwelt und für die meisten ablaufenden chemischen Reaktionen auf der Erdoberfläche verantwortlich. Da sie eine wichtige Rolle in den Kreisläufen der Elemente, wie Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor spielen, werden diese Organismen intensiv in verschiedenen Branchen der Industrie eingesetzt. Somit können beispielsweise Impfstoffe, Antibiotika und verschiedene Lebensmittel mit Hilfe von Mikroorganismen hergestellt werden [112,113].

Organismen können genetisch in drei Domänen unterteilt werden: Bakterien, Archaeen und Eukaryonten. Bakterien, wobei hier die Unterscheidung weiter in grampositiv und -negativ erfolgt, sowie Archaeen können mit dem Überbegriff der Prokaryonten bezeichnet werden und sind in der Regel zellkernlos. Eukaryonten besitzen hingegen einen Zellkern. Zu Mikroorganismen allgemein werden alle Prokaryonten sowie aus der Domäne der Eukaryonten Protozoen, mikroskopische Algen und Pilze, bezeichnet [112,114,115].

Einige Mikroorganismen sind in der Lage Krankheiten im menschlichen Körper auszulösen und werden damit als pathogen bezeichnet. Um wissenschaftliche Untersuchungen mit Mikroorganismen sicher zu gestalten, werden diese in verschiedene Sicherheitsstufen eingeteilt, die unterschiedlich strenge Sicherheitsmaßnahmen im Labor vorschreiben [114].

- Laborsicherheitsstufe 1 (S1): Wissenschaftliches Arbeiten mit Organismen, welche als nicht pathogen eingestuft werden. Die wichtigsten Beispiele sind: *E.coli* K12, *Bacillus subtilis* (*B.subtilis*) und *Saccaromyces*.
- Laborsicherheitsstufe 2 (S2): Wissenschaftliches Arbeiten mit Organismen, welche ein mäßiges Infektionsrisiko haben, ist nur unter Sicherheitswerkbanken erlaubt. Der

Zugang zum Labor ist nur auf befugte Personen beschränkt. S2-Organismen sind beispielsweise Arten von Chlamydia, Clostridium, Helicobacter, Staphylococcus, Hepatitisviren und Dengueviren.

- Laborsicherheitsstufe 3 (S3): Wissenschaftliches Arbeiten mit Organismen, welche ein höheres Infektionsrisiko haben und deren Übertragung unter anderem über die Atemwege erfolgen kann. Einige dieser Erreger sind B.anthraxis, M.tuberculosis, SARS, HIV und Tollwut. Das Labor muss in diesem Fall zusätzlich zu den Maßnahmen der S2 weitere Sicherheitsvorkehrungen aufweisen. Beispielsweise muss eine Luftfilteranlage installiert sein und der Zugang zum Raum kann nur durch eine Schleuse erfolgen. Während der Arbeit muss auf ausreichende Schutzausrüstung geachtet werden.
- Laborsicherheitsstufe 4 (S4): Wissenschaftliches Arbeiten mit Erregern die ein hohes Infektionsrisiko haben. Zusätzlich zu den Schutzmaßnahmen der Stufe S3 muss im Labor Unterdruck vorherrschen. Die Sicherheitswerkbänke müssen gasdicht verschlossen sein, sodass nur über fest installierte Schutzhandschuhe gearbeitet werden kann. Zu den Erregern der Stufe S4 gehören beispielsweise Ebola-, Hanta- und Lassaviren.

4.3.1 Bakterien: Aufbau und Vermehrung

Bakterien sind Organismen, die typische Größen zwischen 0,2 und 2 μm , bezogen auf den kleinsten Durchmesser, aufweisen. Sie besitzen im Gegenteil zu Eukaryonten keinen Zellkern [114] und können in drei morphologische Grundformen eingeteilt werden (siehe Abbildung 4-4) [116].

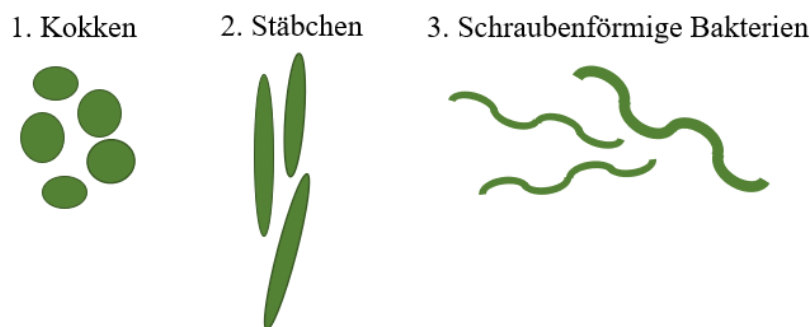


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der morphologischen Grundformen von Bakterien.

1. Kokken: Hierbei handelt es sich um runde oder leicht ovale Bakterien, welche einen Durchmesser von ca. 1 μm aufweisen. Die Anordnung dieser Bakterien kann in Paaren (Diplokokken), in Vierergruppen (Tetraden), in Achtergruppen (Sarcinen), in größeren Gruppierungen wie z.B. in Traubenform (Staphylokokken) oder in Kettenform (Streptokokken) erfolgen.
2. Stäbchen: Diese Bakterien, welche einer plumpen oder eher schlankeren Stäbchenformen entsprechen, weisen einen Querschnitt von ca. 0,5 μm auf, während die Längsachse zwischen 2 und 5 μm liegt. Die Extremitäten dieser Mikroorganismen können variieren.

Spindelförmige Bakterien zeigen zugespitzte Umrisse auf, E.coli sind eher abgerundet, während Milzbrandbakterien abgeplattete bis rechteckige Formen aufweisen können. Stäbchen können sich in verschiedenen Formen anlagern: Isoliert liegende Einzelzellen (Thypusbakterie), Ketten (Milzbrandbakterien), palisadenförmig aneinandergelagert (Pseudodiphtheriebakterien), Zöpfe (M.tuberculosis) oder Stäbchen, die zueinander spitze oder rechte Winkel bilden (Diphtheriebakterien). Bazillen und Clostirdien gehören ebenfalls zu dieser Gruppe.

3. Schraubenförmige Bakterien: Diese Bakterien können vollausgebildete Windungen aufzeigen. Vertreter sind beispielsweise Spirillen, Borrelien, Treponernen oder Leptospiren.

Unabhängig ihrer Morphologie kann der Aufbau von Bakterien allgemeingültig beschrieben werden. Abbildung 4-5 zeigt schematisch die wichtigsten Bestandteile eines Bakteriums [7,116].

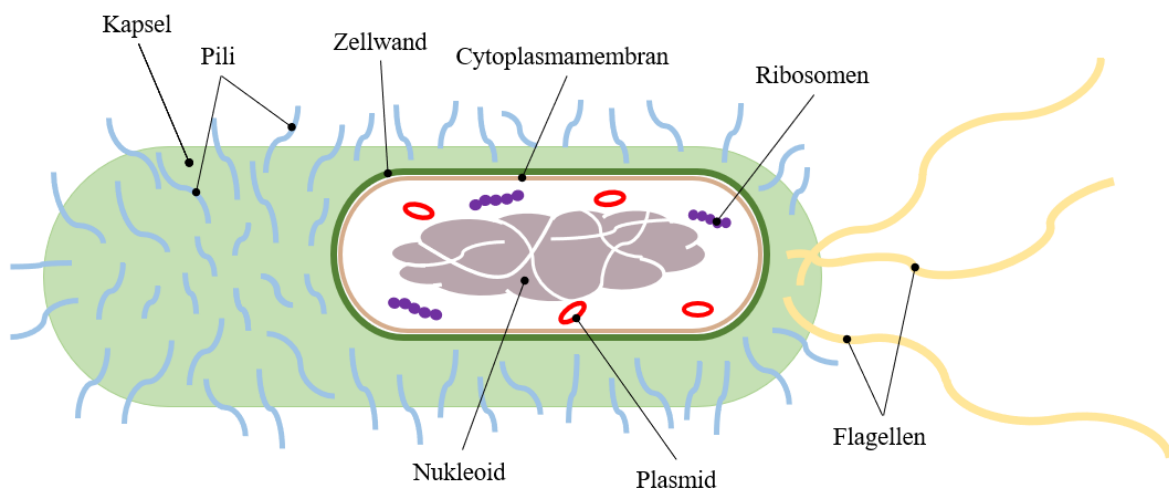


Abbildung 4-5: Schematischer Aufbau eines Bakteriums.

An die äußerste Schicht der Zelle können sogenannte **Pili** über den ganzen Zellkörper verteilt sein. Die fadenförmigen Proteinanhängsel erlauben das Anhaften des Bakteriums an Oberflächen, ermöglichen den DNA-Austausch mit anderen Bakterien und unterstützen die gleitende Fortbewegung der Zelle auf festen Oberflächen. Die **Flagellen** erlauben hingegen die aktive Fortbewegung der Bakterienzelle. Häufig sind Flagellen und Pili an die, aus Polymeren gebildete **Kapsel**, angelagert. Diese schützt die Bakterienzelle vor dem Angriff des Immunsystems, sodass die Infektionskraft der krankheitserregenden Bakterien zusätzlich erhöht wird. In der Regel werden Bakterien von einer mehrschichtigen, aus einem Peptidoglykan gebildeten, **Zellwand** umschlossen. Diese schützt die Zelle, bestimmt ihre Form und verhindert das Aufplatzen des Bakteriums, da im Zellinneren ein hoher osmotischer Druck herrscht. Außerdem schützt die Zellwand das Bakterium vor äußeren Einflüssen wie beispielsweise das Eintreten von einigen Molekülen in die Zelle. Innen an die Zellwand angelagert befindet sich die **Cytoplasmamembran**. Diese besteht aus einer doppelagigen Schicht Phospholipide und umgibt das

Cytoplasma und damit den lebenden Teil der Zelle. In der Membran sind Proteine wie beispielsweise Transport- und Sensorproteine verankert, die den Kontakt bzw. Austausch zwischen dem Cytoplasma und der Umgebung ermöglichen. Kleinere Moleküle wie Wasser können jedoch ohne Hilfsmittel durch die Membran diffundieren. Der Bereich innerhalb des Cytoplasmas, in dem sich die DNA in Form eines dichtverpackten Chromosoms befindet, wird als **Nukleoid** bezeichnet. Neben dem Nukleoid kann auch eine weitere Struktur, das sogenannte **Plasmid**, Erbgutinformation enthalten. Plasmide sind kleine DNA-Ringe, welche optionale Gene tragen, die unter anderem für die Entwicklung von Antibiotikaresistenzen verantwortlich sind. An den **Ribosomen**, kleine runde Strukturen im Cytoplasma, findet der Translationsschritt der Proteinsynthese statt. Sie stellen Angriffspunkte für Antibiotika dar. Durch eine fehlerhafte oder gehemmte Proteinsynthese wird das Überleben der Bakterienzelle unmöglich [114,116,117].

Bakterien weisen unterschiedliche Zellwandcharakteristika auf, weswegen viele medizinisch relevante Bakterien in grampositive und -negative Bakterien unterteilt werden. Bei der Gramfärbung werden Bakterien zunächst mit dem Farbstoff Kristallviolett eingefärbt und anschließend mit Lugol'scher Lösung gebeizt. Dadurch erscheinen alle Bakterienarten blauviolett. Die anschließende Entfärbung erfolgt mit 96% Ethanol. Erhalten die Bakterien ihre blauviolette Farbe werden sie als grampositiv bezeichnet. Andere Bakterienarten werden nach der Entfärbung wieder farblos und reagieren so auf einen erneuten Färbungsschritt mit einem roten Farbstoff. Diese Bakterienarten werden als gramnegativ bezeichnet [114]. Der Vorgang der Gramfärbung ist in Abbildung 4-6 dargestellt [118].

1. Präparat vorbereiten
2. Färben mit blauvioletter Lösung und anschließendem Beizen mit Lugol'scher Lösung
3. Entfärben mit 96% Ethanol
4. Gegenfärben mit roter Lösung

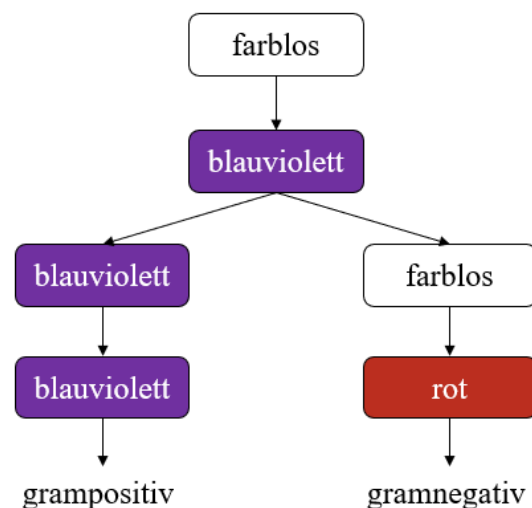


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Gramfärbung.

Grampositive Bakterien besitzen eine Zellwand aus Peptidoglykan mit einer Dicke von etwa 20 nm, sodass bei der Gramfärbung der blauviolette Farbstoff fest eingelagert wird. Gramnegative Bakterien hingegen weisen eine dünnere Peptidoglykanschicht (ca. 3 nm) auf, werden aber dafür zusätzlich von einer äußeren Membranschicht umgeben. Aufgrund der dünneren

Zellwand verfährt sich der Farbstoffkomplex nicht sehr stark in seiner Struktur, sodass während des Entfärbungsschrittes dieser wieder ausgewaschen werden kann. Die Membran wird durch das Ethanol aufgelöst. Der unterschiedliche Aufbau der Zellwände ist für ein unterschiedliches Verhalten der Bakterienarten, beispielsweise gegenüber Antibiotika, verantwortlich. Die äußere Membran gramnegativer Bakterien erlaubt eine geringere Permeabilität des Wirkstoffes. Antibiotika, die gegenüber grampositiven Bakterien wirksam sind, können gegen gramnegative Bakterien keine bzw. eine sehr geringe Wirkung entfalten [114,116,117].

Die Mehrzahl aller Bakterienarten vermehren sich durch binäre Zellteilung. Somit entstehen nach einem bestimmten Zeitintervall aus einer Bakterienzelle zwei Zellen. Dieses Zeitintervall wird als Generationszeit t_d bezeichnet. Das bakterielle Chromosom dupliziert sich, die Zellwand wächst und nimmt je eines der beiden Chromosomen mit. Die so erzeugten Tochterzellen sind Klone der Ursprungszelle. Unter idealen Wachstumsbedingungen entspricht somit das bakterielle Wachstumsmodell einer exponentiellen Funktion. Die Generationsrate, oder auch Wachstumsrate μ , gibt dabei die Anzahl der Verdopplungen pro Zeiteinheit an. Sowohl die Generationszeit als auch die Wachstumsrate sind abhängig von der Art des Bakteriums und dessen Lebensbedingungen [119].

Während des Wachstums einer statischen Bakterienkultur können verschiedene Wachstumsphasen beobachtet werden. Der idealisierte Verlauf der Bakterienkonzentration mit zunehmender Zeit ist in Abbildung 4-7 dargestellt [115].

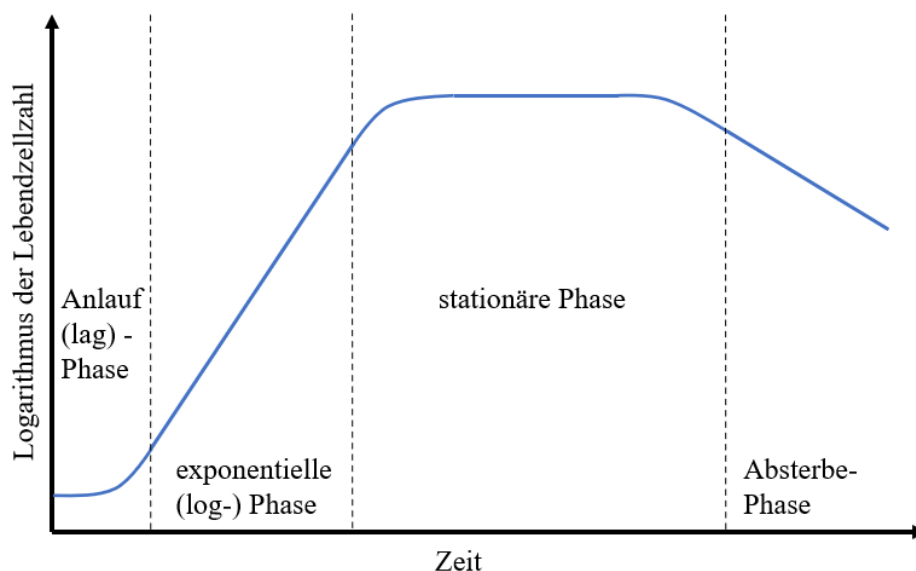


Abbildung 4-7: Idealisierte Wachstumskurve einer statischen Bakterienkultur.

Die **Anlauf-** bzw. **lag-Phase** umfasst den Zeitpunkt der Beimpfung des Nährmedium mit der Kultur bis zum Erreichen der minimalen Generationszeit. In dieser Phase müssen die Bakterien ihren Stoffwechsel auf die neuen Umgebungsbedingungen einstellen. Die Dauer dieser Phase hängt von der Vorkultur, dem Alter des Impfmateri als und den Umgebungsbedingungen,

welche sich je nach Bakterienart unterscheiden, ab. Des Weiteren müssen die Bakterien in dieser Phase ihre Zellstruktur an die Temperatur, den pH-Wert und den Salzgehalt anpassen. Anschließend erfolgt die **exponentielle (log-) Phase**, welche durch eine konstante minimale Generationszeit bzw. eine konstante maximale Wachstumsrate definiert ist. Diese beiden Parameter sind sehr spezifisch und milieuhängig, sodass beispielsweise die Generationszeiten verschiedener Bakterienarten zwischen 15-30 Minuten bis hin zu mehreren Stunden bzw. Tagen betragen kann. Die darauffolgende **stationäre Phase** wird durch keinen weiteren Anstieg in der Bakterienzellkonzentration charakterisiert. Die Wachstumsrate nimmt vor dem völligen Verbrauch der Nährmedien ab, sodass das Wachstum allmählich verlangsamt und ein konstanter Wert der Zellkonzentration eintritt. Neben der Substratbegrenzung können auch die hohe Populationsdichte, niedriger O₂-Partialdruck und die Ansammlung hemmender oder toxischer Stoffwechselprodukte die Wachstumsrate herabsetzen. Im Weiteren führt vor allem die mangelnden Nährstoffe und die Anhäufung toxischer Stoffwechselprodukte schließlich zur Abnahme lebender Bakterienzellen. Auch der Verlauf der **Absterbe-Phase** kann mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden. Die Wachstumskurve sinkt jedoch langsamer, als sie angestiegen ist [114,115,119].

Mathematisch kann das Bakterienwachstum nach Formel (4-2) beschrieben werden:

$$N = N_0 \cdot 2^n. \quad (4-2)$$

N entspricht dabei dem aktuellen Wert der Zellenzahl oder -masse, N_0 hingegen dem Wert zu Messbeginn. Somit kann n , die Anzahl an Generationen, die bis zum Auswertungszeitpunkt entstanden sind, berechnet werden [114].

4.3.2 Beschreibung verschiedener Bakterienarten

Bakterienarten unterscheiden sich voneinander hinsichtlich vieler Punkte. Neben ihrer Morphologie und Generationszeit, können sie sich beispielsweise auch in ihrer Größe, ihren optimalen Wachstumsbedingungen oder in ihrer Pathogenität stark voneinander abheben.

E.coli

Die Spezies *Escherichia coli* wurde 1885 zum ersten Mal von Theodor Escherich beschrieben. Heutzutage ist bekannt, dass die Spezies sowohl nicht pathogene als auch pathogene Stämme umfasst. Es gilt als das am besten untersuchte gramnegative Bakterium und findet zahlreiche Anwendungen in der molekularen Biotechnologie [120]. *E.coli* weisen eine durchschnittliche Länge von 2 µm und einen Durchmesser von 1 µm auf. Sie bestehen zum größten Teil aus Wasser (70-85%), wobei sich ihre Trockenmasse aus polymeren Substanzen (96%) und monomeren Substanzen (4%) wie Aminosäuren, Zucker und anorganischen Ionen zusammensetzt [115]. *E.coli* wachsen in einem Temperaturbereich zwischen 8 und 48 °C und haben in passendem Nährmedium eine Generationszeit von etwa 20 Minuten bei 37 °C, was einer Vollwachstumsrate von ca. 3 h⁻¹ entspricht. Der optimale pH-Bereich liegt zwischen 6 und 8 [121]. Die

Beliebtheit des Bakteriums, sowohl in der Wirtschaft als auch in der Forschung, ist nicht nur in seinem schnellen Wachstum begründet, sondern auch in der einfachen und günstigen Kultivierung. Weiterhin ist die industrielle Skalierbarkeit dieser Bakterienart möglich und mehrere ihrer Stämme gelten als biologisch sicher (Sicherheitsstufe S1), weswegen es sich selbst für Unterrichtsdemonstrationen eignet [122]. Pathogene *E.coli* Stämme können unter anderem Harnwegsinfektionen sowie Infektionen des Bauchraums verursachen. Des Weiteren gelten *E.coli* als die größten Verursacher von Sepsis durch gramnegative Bakterien. Nosokomiale Infektionen wie postoperative Wundinfektionen und Pneumonien werden ebenfalls durch *E.coli*-Stämme hervorgerufen [120].

P.fluorescens

Bei Bakterien der Art *Pseudomonas fluorescens* (*P.fluorescens*) handelt es sich um gramnegative Stäbchenbakterien mit Abmessungen von 0,5-1,0 µm auf 1,5-5,0 µm [123,124]. Grundsätzlich gilt ein Temperaturbereich zwischen 4 und 42 °C und ein pH-Wert zwischen 4 und 8 als potenzielle Wachstumsbedingungen für *P.fluorescens*. Bei optimaler Temperatur (30 °C) und einem neutralen pH-Wert weisen *P.fluorescens* eine Generationszeit von 52 Minuten auf [123-125]. Sie gelten als nicht pathogen (Sicherheitsstufe S1), können jedoch im menschlichen Körper opportunistische, akute Infektionen verursachen [124].

S.aureus

Staphylococcus aureus gehören zur Gattung der Staphylokokken und damit zu den grampositive Kugelbakterien, die sich in Traubenform aneinander anlagern [126]. Die kugelförmigen Zellen haben einen Durchmesser von 0,5-1,5 µm und ihre ideale Wachstumstemperatur liegt zwischen 30 und 37 °C. Der optimale pH-Wert beträgt 7. Unter idealen Wachstumsbedingungen weisen *S.aureus* eine durchschnittliche Generationszeit von 15 Minuten auf. Aufgrund ihres schnellen Wachstums gelten *S.aureus* als einfach zu handhaben. Außerdem sind sie sehr resistent gegenüber Austrocknung und stellen keine großen Nährstoffansprüche [127]. *S.aureus* sind opportunistisch pathogen (Sicherheitsstufe S2) und können beispielsweise Haut- und Wundinfektionen, Parotitis oder Toxic Shock Syndroms (TSS) hervorrufen. Aufgrund ihrer Widerstandsfähigkeit sind viele *S.aureus* Stämme in der Lage Resistenzen gegenüber Desinfektionsmitteln und Antibiotika auszubilden und somit häufig für schwer verlaufende nosokomiale Infektionen verantwortlich [126].

B.subtilis

Bacillus subtilis ist ein sporenbildendes Stäbchen-Bakterium und zählt zu den am besten charakterisierten grampositiven Bakterienarten. Die Länge des Bakteriums liegt zwischen 2 und 5 µm, der Durchmesser beträgt etwa 1 µm [128]. *B.subtilis* wachsen bei einer minimalen Temperatur von 5 bis 20 °C und bei einer maximalen Temperatur von 35 bis 55 °C. Der ideale pH-Bereich liegt für diese Bakterienart zwischen 5,5 und 8,5. Unter optimalen Wachstumsbedingungen beträgt ihre Generationszeit etwa 26 Minuten [129]. Bei ungünstigen

Umgebungsbedingungen hingegen sind *B.subtilis* in der Lage Sporen zu bilden und sich damit zu Dauerformen zu differenzieren. Diese sind extrem widerstandsfähig gegenüber Hitze, Bestrahlung, Austrocknung und Desinfektionsmitteln, weswegen sie häufig als Testorganismus bei der Sterilisation verwendet werden [130,131]. Obwohl *B.subtilis* als apathogen (Sicherheitsstufe S1) eingestuft werden, stellen sie einen wichtigen Faktor zur Entstehung nosokomialer Infektionen dar, insbesondere bei der sekundären Wundinfektion. Systemische Infektionen wie beispielsweise Sepsis, Endokarditis, Lungenentzündung oder Abszesse können ebenfalls durch diesen Mikroorganismus ausgelöst werden [131].

5 Material und Methoden

Zur Realisierung der Aufgabenstellung, einen antimikrobiellen, elastischen Kunststoff als Überzugsmaterial für Kontaktflächen in medizinischen Einrichtungen zu entwickeln, wird in dieser Arbeit auf photokatalytisch aktive Additive zurückgegriffen. Diese sollen als Wirkstoff in ein Silikonelastomer, welches als Matrixmaterial fungiert, eingearbeitet werden. Abbildung 5-1 zeigt eine schematische Darstellung der so entwickelten antimikrobiellen Kompositen.

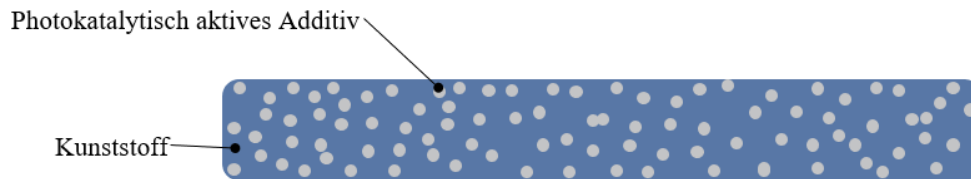


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung des entwickelten antimikrobiellen Komposites.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Herstellung der Komposite beschrieben, diese charakterisiert und hinsichtlich ihrer mechanischen und antimikrobiellen Eigenschaften untersucht.

5.1 Herstellung keimreduzierender Komposite

Bei der Entwicklung der keimreduzierenden Komposite wird als Matrixmaterial auf das HTV Silikonelastomer SILPURAN[®] 8020/40 zusammen mit dem Vernetzer SILPURAN[®] curing agent M (Wacker Chemie AG, Deutschland) zurückgegriffen. Als keimreduzierende Wirkstoffe kommen drei unterschiedliche, unter Bestrahlung photokatalytisch aktive Additive zum Einsatz. Neben zwei verschiedenen Titandioxiden wird außerdem ein Zinkoxid verwendet. AEROXIDE[®] TiO₂ P25 (Evonik Industries AG, Deutschland) gilt als der weltweit am meisten verwendete Photokatalysator. Er weist eine durchschnittliche Partikelgröße von 21 nm, eine Pulverdichte von 100-180 g/L auf und ist als Abmischung aus den Kristallstrukturen Anatas und Rutil in einem Verhältnis von etwa 80:20 zu erhalten [132,133]. Ein weiteres verwendetes Additiv ist KRONOClean[®] 7000 (KRONOS Inc, USA) mit einer Partikelgröße von 15 nm und einer Pulverdichte von 350g/L. KRONOClean[®] 7000 liegt als Kohlenstoff dotiertes TiO₂ in der Kristallmodifikation Anatas vor. Als dritter Photokatalysator wird ZnO NANOTECH[®] (Grillo Zinkoxid GmbH, Deutschland) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 nm und einer gemessenen Pulverdichte von 290 g/L verwendet.

Zur erleichterten Einarbeitung der Additive in das Matrixmaterial und um eine Dispersion der Nanopartikel in der Atmosphäre zu verhindern, wird zunächst eine Additiv-Aceton-Suspension hergestellt. Die Gewichtsverhältnisse von Aceton zu Additiv wurden iterativ bestimmt und korrelieren mit den Pulverdichten, die entweder vom Hersteller angegeben oder gemessen wurden. Sie unterscheiden sich je nach Art des Additivs und sind in Tabelle 5-1 aufgelistet [134].

Tabelle 5-1: Verhältnis Aceton/Additiv (w/w) zur erleichterten Einarbeitung der Additive in das Matrixmaterial.

Additiv	Verhältnis Aceton/Additiv (w/w)
ZnO NANOTech [®]	1,2
AEROXIDE [®] TiO ₂ P25	3,4
KRONOClean [®] 7000	1,0

Anschließend erfolgt die Herstellung der Komposite über einen in dieser Arbeit optimierten Prozess [135]. Abbildung 5-2 visualisiert diesen. Zunächst wird das unvernetzte, reine HTV Matrixmaterial auf einer Doppelwalze Collin W100T (Dr. Collin GmbH, Deutschland) glatt gewalzt (Abbildung 5-2A). Im nächsten Schritt (Abbildung 5-2B) wird ein dünner Film der Additiv-Aceton auf das Matrixmaterial gegeben und erneut gewalzt (Abbildung 5-2C). Währenddessen verdampft das Aceton und das reine Additiv wird in das HTV eingearbeitet. Dieser Schritt wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Menge an Additiv im Matrixmaterial enthalten ist. Die Überprüfung erfolgt gravimetrisch. Zusätzlich werden bei diesem Herstellungsschritt 1,5% der reinen Silikonmasse Vernetzer in das Silikonelastomer gewalzt bis eine homogene Komposit-Matte entsteht. Im Anschluss wird das unvernetzte Material in der Plattenpresse P 300 P (Dr. Collin GmbH, Deutschland) für 25 Minuten bei 170 °C und 50 bar heißgepresst und dadurch vernetzt (Abbildung 5-2D). Zur Entfernung von Restmonomeren und flüchtiger Bestandteile erfolgt daraufhin das Tempern für 4 h bei 200 °C im Ofen (Abbildung 5-2E). Mit Hilfe von Stanzeisen werden im letzten Schritt für die Untersuchung passende Probekörper ausgestanzt (Abbildung 5-2F).

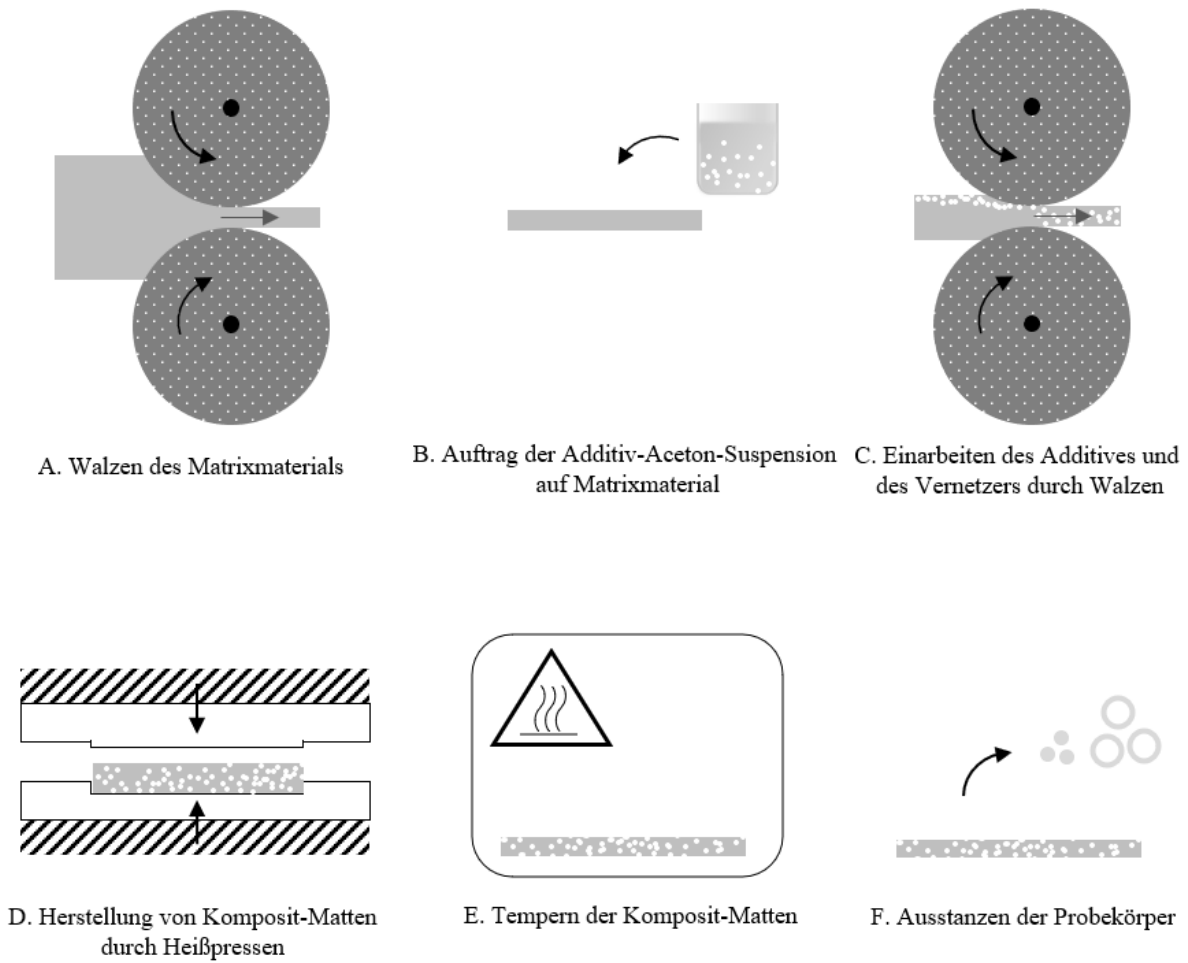


Abbildung 5-2: Herstellungsprozess der entwickelten Komposite.

Insgesamt werden auf diese Weise sieben verschiedene Materialien hergestellt. Tabelle 5-2 listet die hergestellten Materialien auf, gibt ihre in dieser Arbeit verwendete Bezeichnung sowie Art und Gewichtsprozent des Additivs an.

Tabelle 5-2: Überblick der hergestellten Materialien.

Bezeichnung der hergestellten Materialien	Art des Additivs	Anteil des Additivs [%]
Referenz	-	0
ZnO 5 wt.%	ZnO NANOTech®	5
ZnO 10 wt.%		10
P25 5 wt.%	AEROXIDE® TiO ₂ P25	5
P25 10 wt.%		10
Krono 5 wt.%	KRONOClean® 7000	5
Krono 10 wt.%		10

5.2 Charakterisierung der entwickelten Komposite

Nach der Herstellung der Komposite wird zunächst die Vernetzungsreaktion der Materialien analysiert, um feststellen zu können, ob weiterhin eine ausreichende Vernetzung der Komposite stattfindet. Außerdem sollen mechanische Kennwerte wie Härte, Druckverformungsrest sowie Spannung-Dehnungsverhalten ermittelt werden. Des Weiteren soll der Einfluss der Additive auf das Benetzungsverhalten des Materials mit Wasser sowie auf die chemische Struktur bestimmt werden. Zuletzt wird die Stärke des keimreduzierenden Effekts der Komposite gegen verschiedene Bakterienarten und unter verschiedenen Ausgangsbedingungen untersucht.

5.2.1 Überprüfung der Vernetzungsreaktion

Mit Hilfe der Methode der Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) nach DIN EN ISO 11357 können im Allgemeinen Phasenumwandlungen, unter anderem von Kunststoffen untersucht werden. Dabei werden die charakteristischen Übergangstemperaturen während beispielsweise einer Kristallisation oder Vernetzung sowie die dazugehörigen Umwandlungswärmemengen, Reaktionswärmemengen und Wärmekapazitäten bestimmt. Eine Referenz, in der Regel Luft, und die zu messende Probe werden dazu in unterschiedlichen Tiegeln in die DSC-Anlage eingelegt und demselben Temperaturprogramm (isotherm oder dynamisch) in einer festgelegten Atmosphäre unterworfen. Um Referenz- und Probetiegel jeweils auf derselben Temperatur zu halten, sind unterschiedliche Wärmemengen notwendig. Dieser Unterschied in der spezifischen Wärmemenge relativ zum Probengewicht wird als Funktion der Zeit und Temperatur aufgezeichnet. Abbildung 5-3 zeigt eine beispielhafte DSC-Messung mit jeweils einer endothermen und exothermen Reaktion. Weiter können Enthalpien durch Integration der DSC-Kurve berechnet werden [29,136,137].

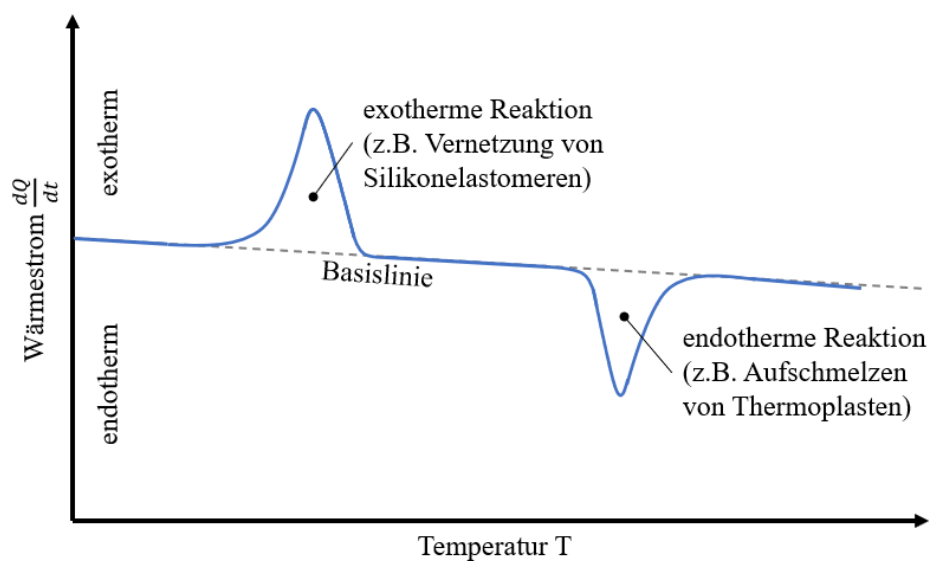


Abbildung 5-3: Beispielhafter DSC-Verlauf eines dynamischen Messung nach [136].

In dieser Arbeit werden die dynamischen DSC-Messungen mit Hilfe der DSC 204 cell NETSCH (NETSCH GmbH&Co.KG, Deutschland) nach DIN EN ISO 11357-5 vorgenommen. Dazu werden die sieben verschiedenen Materialien unvernetzt (nach Schritt C in Abbildung 5-2) jeweils luftdicht in Aluminiumtiegel eingewogen (40-60 mg) und einzeln in die Anlage gegeben. Zusammen mit einem leeren Referenztiegel wird der Proberaum, geflutet mit Umgebungsatmosphäre, von Raumtemperatur auf 200 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min aufgeheizt. Für jedes Material werden zwei unabhängige Messungen vorgenommen, um die Reproduzierbarkeit sicher zu stellen. Die freiwerdende Wärme relativ zum Probengewicht $\frac{dQ}{dt}$ wird über die Temperatur T und die Zeit t aufgezeichnet und die Reaktionsenthalpie ΔQ nach Formel (5-1) berechnet.

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dQ}{dt} dt \quad (5-1)$$

Der Umsatz α und damit der Vernetzungsgrad können mit Hilfe von Formel (5-2) bestimmt werden. ΔQ_i beschreibt dabei den Teil der Vernetzungsenthalpie zwischen t_0 und t_i , ΔQ_{ges} die gesamt freiwerdende Vernetzungsenthalpie.

$$\alpha = \frac{\Delta Q_i}{\Delta Q_{ges}} \quad (5-2)$$

5.2.2 Mechanische Untersuchung der entwickelten Komposite

5.2.2.1 Härteprüfung

Bei der Härtemessung wird der Widerstand (Härte) eines Werkstoffes gegenüber der Verformung beim Eindringen eines anderen, härteren Körpers ermittelt. Dafür existieren zahlreiche Verfahren, die sich im Wesentlichen durch verschiedene Geometrien der Eindringkörper und die Größe der aufgebrachtten Kräfte unterscheiden. Härtewerte hängen deshalb allgemein stark von der Testmethode ab und können nur sehr beschränkt untereinander verglichen werden. Zur Untersuchung der Härte von Elastomeren und anderen weichen Kunststoffen werden meist Shore A, D und 00 Verfahren herangezogen [138]. Die Eindringtiefe des Prüfkörpers ist hierbei maßgebend für den Härtewert. Die Messung erfolgt schnell und kann mit einem handlichen Gerät durchgeführt werden. Das Shore A Verfahren zur Härtebestimmung wird in der Regel für Weich-Elastomere verwendet und unterscheidet sich von Shore D und Shore 00 lediglich in der Spitzengeometrie des Eindringkörpers, welcher kegelstumpfförmig statt abgerundet ist [136,139]. Während der Messung wird auf diesen Eindringkörper mittels einer kalibrierten Feder eine Kraft nach Formel (5-3) entsprechend DIN ISO 7619 aufgebracht. H_A ist dabei der am Durometer abzulesende Härtewert.

$$F = 550 + 75 \cdot H_A \quad (5-3)$$

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Additivierung des Matrixmaterials auf die Härte nimmt, wird in dieser Arbeit das Shore A Messverfahren nach DIN ISO 7619 angewendet. Dazu kommt das digitale Durometer DDA-10 (PCE Deutschland GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Die Shore A Werte werden auf den hergestellten Silikonmatten (nach Schritt E in Abbildung 5-2) bestimmt. Dazu werden jeweils zwei Probekörper mit einem Durchmesser von 50 mm des gleichen Materials mit je einer Dicke von 4 mm übereinander gelegt, um die von der Norm geforderte Mindesthöhe von 6 mm zu erreichen. Bei Standard-Labortemperatur werden pro Material fünf Messungen jeweils im Abstand von 6 mm zueinander durchgeführt. Dazu wird das Messgerät vertikal auf die auf einer Metallplatte befindliche Silikonmatte gedrückt, um planaren Kontakt zwischen dem Kunststoff und der Andruckplatte des Messgerätes herzustellen. Nach drei Sekunden wird der Shore A Wert vom Messgerät ausgegeben. Anschließend wird für jedes Material der Mittelwert der Härtewerte und die dazugehörige Standardabweichung berechnet. Die statistische Auswertung der Messergebnisse erfolgt über den Mann-Whitney-U-Test, da nicht alle gemessenen Datensätze nach Shapiro-Wilk einer Normalverteilung folgen. Das Signifikanzniveau wird dabei auf $p=0,05$ festgesetzt und in den Ergebnissen mit einem Stern gekennzeichnet.

5.2.2.2 Nachweis des Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest (*DVR*) gibt Aufschluss darüber, wie sich beispielsweise die Modifizierung oder Alterung eines Werkstoffes auf dessen Rückstellvermögen auswirkt. Diese Werkstoffinformation ist vor allem für dauerhaft druckbelastete Elastomeren, beispielsweise Dichtringen, von großer Bedeutung. Des Weiteren kann die Prüfmethode eingesetzt werden, um Rezepturen von Werkstoffen vergleichend zu bewerten oder Aussagen über das Langzeitverhalten zu treffen [140].

Das Prinzip des Druckverformungsrest nach DIN ISO 815 ist es, einen Werkstoff zwischen zwei Platten auf eine geringere Höhe zu komprimieren, diese Komprimierung über eine bestimmte Zeitdauer beizubehalten, anschließend wieder zu entlasten und die resultierende Höhe zu messen. Daraufhin kann der Druckverformungsrestwert in Prozent nach Formel (5-4) bestimmt werden.

$$DVR = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \cdot 100 \quad (5-4)$$

Dabei beschreibt h_0 die Ausgangshöhe des Probekörpers, h_1 die Höhe des Probekörpers nach Erholung, sowie h_s die Höhe des Probekörpers während der Komprimierung. Ein *DVR* von 0% bedeutet somit, dass der Probekörper nach Entlastung wieder vollständig auf seine Ausgangshöhe expandiert ist, ein *DVR* von 100% hingegen, dass nach Entlastung keine Rückstellung erfolgt ist.

Zur Bestimmung des Druckverformungsrestes wird in Anlehnung an die Beispielaufbauten der DIN ISO 815-1 in dieser Arbeit ein Aufbau konstruiert und gefertigt, der aus drei identischen

Stahlplatten (① in Abbildung 5-4) und 9 quaderförmigen Distanzstücken (② in Abbildung 5-4) besteht.

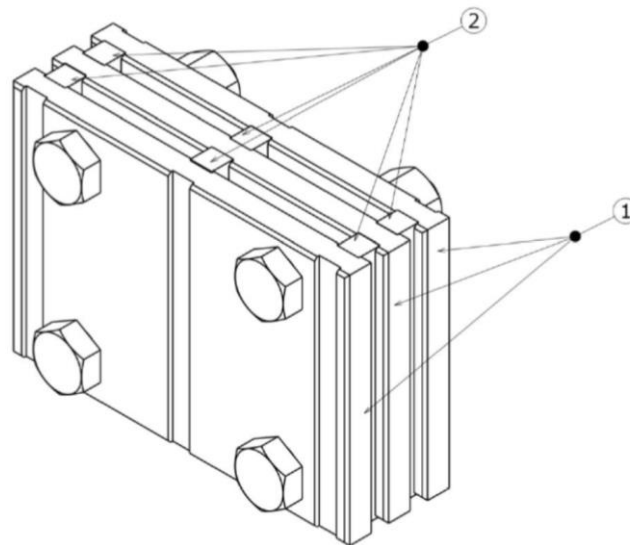


Abbildung 5-4: Konstruktion der Druckverformungseinheit nach DIN ISO 815.

Für die Versuchsdurchführung werden nach DIN ISO 815 jeweils zwei Zylinder der Kunststoffe mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Höhe von 4 mm übereinander in die Druckverformungseinheit gelegt, sodass eine Gesamtprobekörperhöhe von 8 mm entsteht. Mit Hilfe von Schrauben, Muttern und den Distanzstücken werden jeweils $n=6$ Probekörper aller sieben Materialien zwischen den Platten von ihrer Gesamthöhe (8 mm) auf 6 mm komprimiert, was einer Komprimierung von 25% entspricht. Diese Komprimierung wird daraufhin für 24 h im Wärmeschrank bei 175 °C bzw. sieben Tage bei Labortemperatur beibehalten. Nach Ablauf der Versuchsdauer wird die Druckbeanspruchung aufgehoben. Dazu werden die erwärmten Probekörper zunächst 75 Minuten im eingespannten Zustand bei Labortemperatur abgekühlt, ehe sie entlastet werden und nach 30 Minuten Erholzeit gemessen werden können. Im Anschluss daran wird der Mittelwert und die jeweilige Standardabweichung berechnet. Die statistische Auswertung erfolgt über den Mann-Whitney-U-Test, da nicht alle gemessenen Datensätze normalverteilt sind. Das Signifikanzniveau wird dabei auf $p=0,05$ festgesetzt und in den Ergebnissen mit einem Stern gekennzeichnet.

5.2.2.3 Überprüfung der Zugfestigkeit

Das Verhalten eines Werkstoffes unter Zuglast ist äußerst aussagekräftig in der Kennwertbestimmung. Der Zugversuch nimmt deshalb eine herausragende Stellung unter den Materialprüfmethoden ein. Probekörper verschiedenster Geometrien werden dabei mit einer bestimmten Geschwindigkeit bis zum Bruch gedehnt, woraus das Spannungs-Dehnungsverhalten des Werkstoffes abgeleitet wird [29,138].

Die geläufigste Probekörpergeometrie, die beim Zugversuch zum Einsatz kommt, ist der Zugstab. Dieser ist sowohl als Rechteckprobe mit konstanter Breite, als auch als Schulterstab mit breiteren Einspann-Enden zu finden. Diese Form des Probekörpers besitzt jedoch den Nachteil, dass es zu Schwierigkeiten bei einer zuverlässigen Fixierung von Elastomer-Probekörpern kommen kann, da es sich hierbei um eine rein kraftschlüssige Einspannung handelt. Um einen Formschluss bei der Prüfung zu erreichen, erlaubt die DIN 53504 die Verwendung von Ringprobekörpern. Dabei wird der zu testende Ring nicht in Backen, sondern über zwei Rollen eingespannt und kann sich so während der Versuchsdurchführung nicht herauslösen. Bei diesem Testverfahren ist es jedoch notwendig die Einspannvorrichtung mit einem externen Antrieb auszustatten, um Spannungsspitzen während der Prüfung zu vermeiden und damit das Material gleichmäßig zu belasten.

Innerhalb dieser Arbeit werden die modifizierten Materialien hinsichtlich ihres Spannung-Dehnungsverhaltens geprüft. Dazu wird nach DIN 53504 eine Einspannvorrichtung für die Prüfung von Ringprobekörpern für die Zugprüfmaschine Z050 AllroundLine (Zwick GmbH & Co.KG, Deutschland) entwickelt. Abbildung 5-5 zeigt die Konstruktion der Einspannvorrichtung.

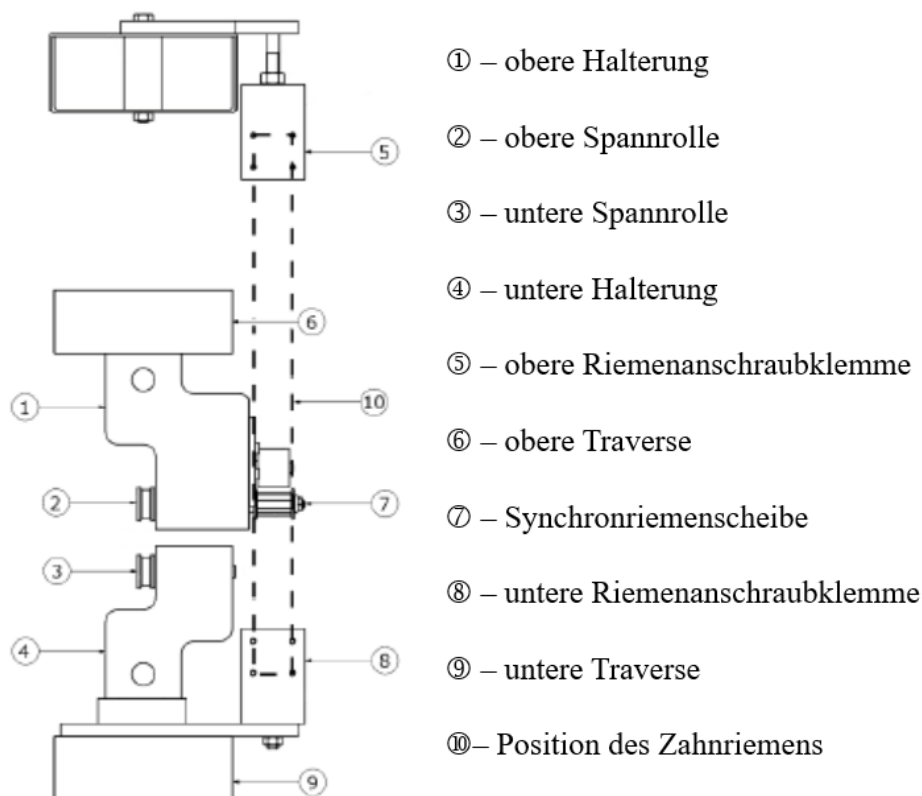


Abbildung 5-5: Konstruktion der entwickelten Einspannvorrichtung zur Testung von Ringprobekörpern.

Die Versuchsdurchführung an Ringprobekörpern erfolgt ähnlich dem von Zugstäben, indem der zu testende Körper so lange unter Zug beansprucht wird, bis dieser versagt. Anders als bei Zugstäben wird der Probekörper hier über die obere und untere Spannrolle gelegt (② und ③ in Abbildung 5-5), welche jeweils an einer Traverse befestigt ist (①, ⑥ und ④, ⑨ in Abbildung

5-5), die relativ zueinander verfahren werden können. Damit eine gleichmäßige Belastung der Probekörper erfolgt, ist gefordert eine der beiden Spannrollen gleichmäßig rotatorisch anzutreiben. Dies wird über eine durchgängige Welle und eine Synchronriemenscheibe bewirkt (⑦ in Abbildung 5-5), welche entlang eines fest eingespannten Zahnriemens (⑤, ⑧ und ⑩ in Abbildung 5-5) abrollt und dadurch eine Drehbewegung erzeugt. Um einen sicheren Abrollvorgang zu gewährleisten, wird der Zahnriemen über eine gelagerte Umlenkrolle oberhalb der Synchronriemenscheibe angedrückt. Eine Durchmesserergrößerung an den Rändern der Spannrollen, sorgt für eine sichere Positionierung des Probekörpers während des Versuchs.

Die ringförmigen Probekörper mit einem Außendurchmesser von 58 mm und einer quadratischen Ringquerschnittsfläche von 4x4 mm werden mit Hilfe eines Präzessions-Stanzeisen aus den Silikonmatten gewonnen (Schritt F Abbildung 5-2). Je Material werden $n=8$ Probekörper auf die Rollen aufgebracht und mit einer Testvorschubgeschwindigkeit von 500 mm/min bis zum Bruch gedehnt. Die Spannrollen rotieren dabei mit einer Geschwindigkeit von 10 Umdrehungen/min. Während des Versuches wird die Kraft F über die Längenänderung ΔL aufgezeichnet. Die Zugfestigkeit σ_{max} berechnet sich anschließend nach DIN 53504 aus der gemessenen maximalen Kraft F_{max} und dem Anfangsquerschnitt A_0 des Ringprobekörpers.

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{2 \cdot A_0} \quad (5-5)$$

Weiter kann die Bruchdehnung ε_B über die Längenänderung zwischen Ausgangslänge L_0 und Messlänge bei Bruch L_B ermittelt werden:

$$\varepsilon_B = \frac{L_B - L_0}{L_0} \cdot 100. \quad (5-6)$$

L_B ergibt sich hierfür aus Formel (5-5).

$$L_B = 2 \cdot D_B + U \quad (5-7)$$

Dabei kennzeichnet D_B den Abstand der beiden Rollenachsen bei Probekörperversagen. U steht hingegen für den Umfang der Spannrollen.

Um den Einfluss der UV-Bestrahlung zur Hervorrufung des photokatalytischen Effekts auf das Spannung-Dehnungsverhalten zu untersuchen, werden alle Materialien nach 0 h, 2 h und 100 h Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 365 nm und einer Intensität von 0,4-0,5 mW/cm² getestet. Anschließend wird der Mittelwert und die dazugehörige Standardabweichung bestimmt. Die statistische Auswertung erfolgt über den Mann-Whitney-U-Test, da nicht alle gewonnenen Datensätze normalverteilt sind. Signifikant verschiedene Mittelwerte ($p=0,05$) werden dabei mit einem Stern in den Ergebnissen gekennzeichnet. Die Signifikanzüberprüfung unbehandelter Kunststoffe erfolgt dabei stets zum Referenzmaterial. Innerhalb eines Materials wird außerdem die Signifikanz bezogen auf das unbehandelte Komposit getestet.

5.2.3 Oberflächenanalyse der entwickelten Kunststoffe

5.2.3.1 Kontaktwinkelmessung

Die Messung des Kontaktwinkels gibt Aufschluss über die Hydrophilie einer Oberfläche. Bei der Messung wird zunächst ein Flüssigkeitstropfen auf die Feststoffoberfläche der zu analysierenden Probe gebracht. Dieser wird von einer Kamera aufgezeichnet, digitalisiert und im Gegenlicht betrachtet. Über eine Analyse der Bildbereiche wird anschließend die Grundlinie zwischen Tropfen und Feststoffoberfläche festgesetzt und die Tropfenkonturlinie erfasst. Der Kontaktwinkel θ , der von der Probenoberfläche und der Tropfenkontur gebildet wird, wird daraufhin über die Young-Gleichung (5-8) berechnet [141,142].

$$\frac{\sigma_{s,g} - \sigma_{l,s}}{\sigma_{l,g}} = \cos \theta \quad (5-8)$$

Mit σ wird dabei allgemein die Grenzflächenspannung der in Kontakt tretenden Phasen, Umgebungsluft, Flüssigkeit und Feststoff bezeichnet. Die Grenzflächenspannung zwischen Feststoff und Umgebungsluft wird mit $\sigma_{s,g}$ benannt. Für die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und festen Phase wird $\sigma_{l,s}$ festgesetzt und $\sigma_{l,g}$ steht für die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase. Diese drei Spannungen stehen zueinander im Gleichgewicht und werden durch ihre chemische Zusammensetzung, dem umgebenden Druck und Temperatur beeinflusst [141,142].

In dieser Arbeit wird der Kontaktwinkel zur Messung der Änderung des Benetzungsverhalten der entwickelten Komposite mit Wasser im Vergleich zu den entwickelten Kompositen nach DIN EN 828 untersucht. Dazu wird das Kontaktwinkelmessgerät OCA 15EC (DataPhysics GmbH, Deutschland) verwendet. Als Probekörper kommen Plättchen mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Höhe von 1 mm zum Einsatz. Vor Beginn der Messung werden die Probekörper für 15 Minuten im Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt und anschließend für 24 h an Umgebungsatmosphäre getrocknet. Anschließend werden die Probekörper für 0 h, 1 h, 2 h und 3 h mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm und einer Intensität von 0,4-0,5 mW/m² bestrahlt, um den photokatalytischen Effekt der eingesetzten Additive hervorzurufen. Je Material werden auf n=3 Probekörper jeweils i=5 Kontaktwinkel gemessen. Die Tropfenmenge wird auf 2 μ l festgesetzt und mit einer Geschwindigkeit von 2 μ l/s dosiert. 3 Sekunden nach Erstkontakt zwischen Tropfen und Probekörper wird ein Foto des Tropfens aufgenommen und der Kontaktwinkel über die Young-Gleichung (5-8) berechnet. Anschließend werden die Mittelwerte der gemessenen Kontaktwinkel und die dazugehörigen Standardabweichungen bestimmt. Die statistische Auswertung mit einem Signifikanzniveau von $p=0,05$ erfolgt über den Mann-Whitney-U-Test, da nicht alle gewonnenen Datensätze normalverteilt sind. Die Signifikanzüberprüfung unbehandelter Kunststoffe erfolgt dabei stets zum Referenzmaterial. Innerhalb eines Materials wird außerdem die Signifikanz bezogen auf das unbehandelte Komposit, getestet. Signifikant verschiedene Messwerte werden in den Ergebnissen mit einem * gekennzeichnet.

5.2.3.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie kann zu den Methoden der Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen gezählt werden und kommt überwiegend bei der Analyse anorganischer Verbindungen zum Einsatz [143]. Während der Messung wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Licht, meist in Form eines Lasers, bestrahlt. Ein Großteil der Strahlung wird dabei von der zu messenden Materie in der gleichen Frequenz rückgestreut, diese Strahlung wird als Rayleigh-Strahlung bezeichnet. Bei einem geringeren Anteil der Streuung, der als Raman-Streuung bezeichnet wird, tritt eine bestimmte Verschiebung der Frequenz durch Energieaustausch mit dem Molekül auf. Diese sogenannte Raman-Streuung ist für jedes Molekül charakteristisch und kann über Datenbanken den jeweiligen Verbindungen zugeordnet werden [144,145].

Zur Strukturaufklärung der entwickelten Komposite wird das Raman-Spektrometer Senterra (Bruker, USA) verwendet. Von allen Materialien werden Raman-Spektren aufgenommen. Jedes Spektrum besteht dabei aus zwei Koadditionen bei einer Integrationszeit von jeweils 60 Sekunden. Zur Anwendung kommt ein 758 nm Laser mit einer Leistung von 100 mW. Die Messungen werden mit einem 50-fachen Objektiv und einer Schlitzblende von 50x1000 µm durchgeführt und anschließend normiert. Der intensivste Peak eines Spektrums wird dabei auf 1 gesetzt.

5.2.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Mit Hilfe der Infrarot(IR)-Spektroskopie ist eine qualitative und quantitative Analytik von Polymeren möglich [138,146,147]. Sie wird überwiegend zur Untersuchung von organischen Stoffen eingesetzt und stellt dadurch eine gute Ergänzung zur Raman-Spektroskopie dar [143,145]. Das Grundprinzip basiert auf der Absorption polychromatischer IR-Strahlung, welche Molekülschwingungen anregt. Die Energie der IR-Strahlung wird genutzt, um das Molekül von einem energieärmeren Schwingungsniveau in einen energiereicheren, höheren Schwingungszustand anzuregen. Dabei absorbieren die zu bestimmenden Substanzen die IR-Strahlung [146]. Diese auftretenden Schwingungen beruhen auf den wellenlängenabhängigen Wechselwirkungen zwischen IR-Strahlung und Molekülen oder Molekülgruppen. Durch diese Wechselwirkungen werden Spektren mit charakteristischen Banden erzeugt [138,146,147].

Um Kunststoffe analysieren zu können, werden die in den IR-Spektren auftretenden Banden den Schwingungen bestimmter Valenzen innerhalb der Polymermoleküle oder ganzen Atomgruppen zugeordnet [138,146,147]. Eine spezielle Messtechnik der IR-Spektroskopie, die besonders für die Untersuchung von Kunststoffen verwendet wird, ist die ATR-Technik (attenuated total reflexion). Hierbei befindet sich die Probe auf einem optisch dichteren Medium, durch das der Messstrahl dringt. Durch Totalreflexion wird der Messstrahl an der optisch dünneren Probe reflektiert. Der Strahl dringt dabei gering in die Probe ein und wird von der Probe absorbiert. Aufgrund zahlreicher Reflexionen wird die Empfindlichkeit erhöht [143].

Um zu überprüfen, ob eine künstliche Alterung der Materialien zu einer Strukturänderung führt, werden IR-Spektren der Referenz und der entwickelten Komposite nach einer Bestrahlung von 0 h, 2 h und 100 h mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm und einer Intensität von 0,4-0,5 mW/m² mit Hilfe des FT-IR-Spektrometers Alpha II (Bruker Corporation, USA) aufgenommen. Jedes Spektrum wird als Transmission gemessen und besteht dabei aus 16 Einzel-Scans.

5.2.4 Nachweis der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite

5.2.4.1 Standard Versuchsdurchführung zur Bestimmung der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite

Innerhalb dieser Arbeit wurde, angelehnt an die Normen ISO 27447 und DIN EN 13697, ein Konzept zur Bestimmung der keimreduzierenden Oberflächenwirkung photokatalytisch aktiver Kunststoffe entwickelt. Dazu werden zunächst Probekörper mit einem Durchmesser von 12 mm aus Silikonmatten mit 1 mm Höhe ausgestanzt, für 20 min im Ultraschallbad Sonorex Super RK255H (BANDELIN electronic GmbH & Co., Deutschland) in Isopropanol gereinigt, für 24 h getrocknet und in einem Laborautoklav Laboklav 25V (SHP Steriltechnik AG, Deutschland) schließlich heißdampf-sterilisiert. Als weitere Vorbereitung werden von allen eingesetzten Bakterienarten Wachstumskurven unter optimalen Wachstumsbedingungen erstellt. Auf Basis dieser Daten können die unterschiedlichen Bakterien auf ihre Versuchskonzentration, 10⁸ Kolonie-bildende Einheiten (KbE)/ml, eingefroren werden.

Zur Versuchsdurchführung werden die Probekörper zunächst auf den Boden einer Glaspetrischale gelegt, die eingefrorenen Bakterien aufgetaut und jeweils 10 µl der Bakterienkonzentration auf die zu untersuchende Probekörperoberfläche gegeben. Um ein Austrocknen und damit eine Verfälschung der Versuchsergebnisse zu verhindern, werden die beimpften Probekörper in eine feuchte Umgebung nach Abbildung 5-7A gebracht. Dazu werden die beimpften Probekörper auf dem Boden einer Glaspetrischale in eine Kunststoffpetrischale mit Deckel gestellt. Die UV-Transmission bei einer Wellenlänge von 365 nm durch die Kunststoffpetrischale wird dabei mit einem Varian Cary® UV-Vis Spectrophotometer (Agilent Technologies, USA) zu 81–84% bestimmt. Am Boden der Kunststoffpetrischale befindet sich ein in destilliertem Wasser getränktes Filterpapier.

Zur Bestrahlung und damit zur Hervorrufung des photokatalytischen Effekts wird der beschriebene Versuchsaufbau in eine Bestrahlungskammer gestellt. Als UV-Quelle dient eine Niederdruck-Quecksilberdampf-Entladungslampe Actinic BT TL-D-TL-cura 1SL/25 (Philips Lightning GmbH, Deutschland) in einer Fassung VL-115.BL (VILBER LOURMAT Deutschland GmbH, Deutschland). Die UV-Lampe wird mit einer Leistung von 15 W eingespeist und hat ihren größten Emissionspeak bei 365 nm. Die Strahlungsquelle wird auf einem reflektierenden Gehäuse, welches in einer vorausgehenden Dissertation konstruiert und gefertigt wurde [60], positioniert. Abbildung 5-6 zeigt die Konstruktion der Halterung. Diese ermöglicht die Bestrahlung der Probekörper mit einem Abstand von 22 cm zur UV-Lampe, was in einer

Bestrahlungsstärke von 0,4-0,5 mW/m², gemessen über den totalen UV-Bereich (300-400 nm) resultiert. Die Strahlungsintensität wird dabei mit dem calibration radiometer (QLab Deutschland GmbH, Deutschland) bestimmt. Der Probenraum kann mit Hilfe eines Deckels geschlossen werden, sodass sichergestellt wird, dass keine unerwünschte Strahlung in den Probenraum ein- oder austreten kann.

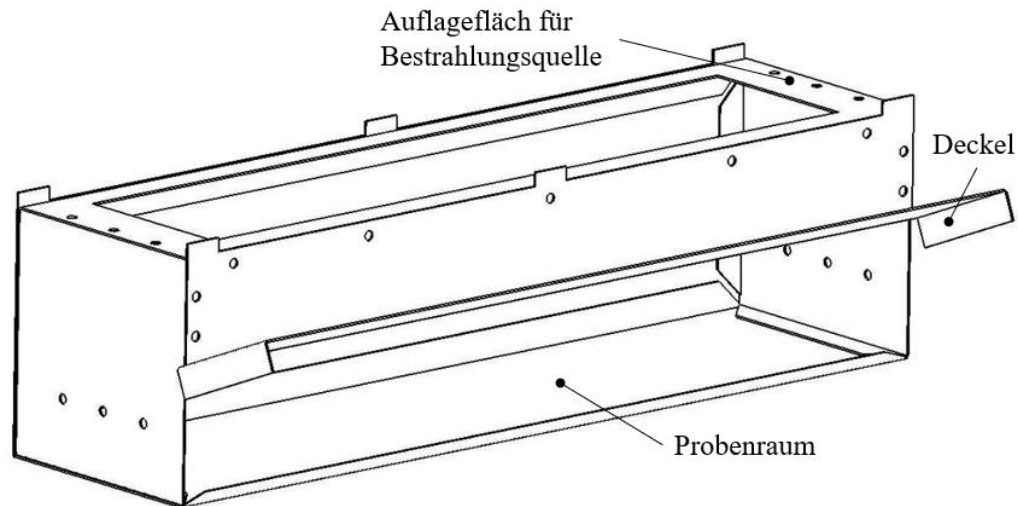


Abbildung 5-6: Konstruktion der Halterung für die Bestrahlungseinheit.

Nach Ablauf der Bestrahlungsdauer und damit nach Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts werden die beimpften Probekörper in ein Mikroreaktionsgefäß, gefüllt mit 990 µl phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) und Glaskügelchen mit einem Durchmesser von 1,0-1,3 mm, gegeben und für 30 Sekunden auf einem Vortexmischer gemischt. Dabei werden die überlebenden Mikroorganismen von den Oberflächen der Probekörpern abgewaschen und die Verdünnungsstufe 10^{-2} produziert. Je nach Untersuchungsziel können Verdünnungsstufen bis 10^{-7} hergestellt werden, indem jeweils 50 µl aus der niedrigeren Verdünnungsstufe in 450 µl PBS pipettiert und für 10 Sekunden gemischt werden. Abbildung 5-7B visualisiert diesen Schritt der Standard-Versuchsdurchführung zur Bestimmung der keimreduzierenden Wirkung der Komposite.

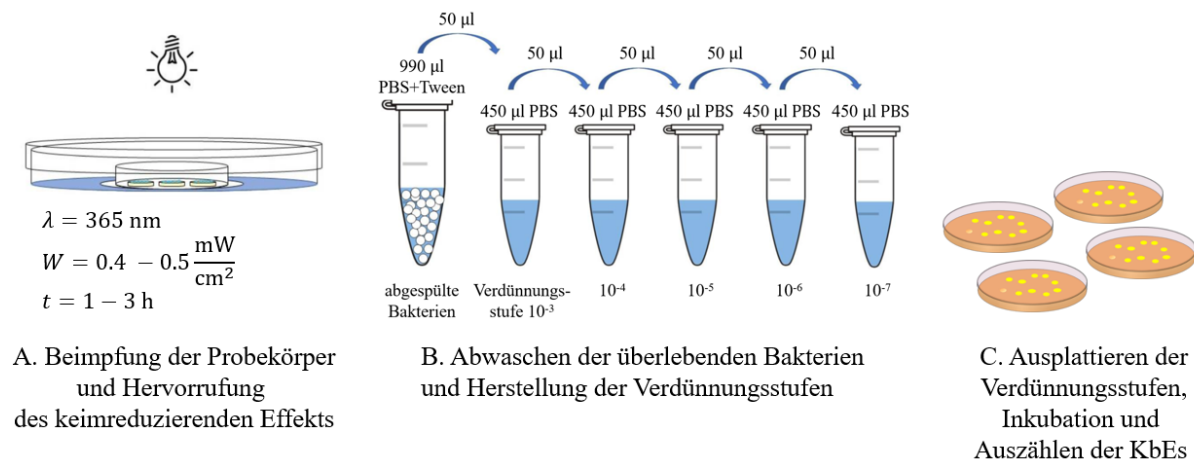


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung der Standard-Versuchsdurchführung zur Bestimmung der keimreduzierenden Wirkung der Komposite.

Im Anschluss werden jeweils zweimal 100 µl der relevanten Verdünnungsstufen auf Agarplatten ausplattiert und bei bakterienspezifischen Paramater inkubiert. Nach Ablauf der Inkubationszeit werden die gewachsenen KBEs mit Hilfe eines manuellen Zählerstifts bestimmt (Abbildung 5-7C). Dabei werden nur Agarplatten als gültig bewertet, die nach DIN EN 13697 eine Anzahl zwischen 14 und 330 Kolonie-bildenden Einheiten aufweisen.

Um feststellen zu können, ob die verwendete Bakteriensuspension der richtigen Konzentration entspricht, werden aus der aufgetauten Bakteriensuspension direkt Verdünnungsstufen hergestellt. Jeweils zweimal 100 µl der relevanten Verdünnungsstufen werden auf Agarplatten ausplattiert, inkubiert und quantifiziert. So kann außerdem sichergestellt werden, dass ein potenzieller keimreduzierender Effekt nicht auf das Matrixmaterial zurückzuführen ist. Als Referenz werden bei allen Untersuchungen Probekörper des reinen Silikonelastomers untersucht. Zusätzlich werden von allen Kompositen Messungen im Dunkeln vorgenommen, um bei einem potenziellen keimreduzierenden Effekt die Wirkursache bestimmen zu können. Dazu wird der Versuchsablauf nach Abbildung 5-7A vorgenommen und anschließend in Alufolie gewickelt. Dieser Versuchsaufbau wird ebenfalls in die Bestrahlungskammer gestellt und nach der Bestrahlungsdauer wie beschrieben weiter behandelt.

Zur Auswertung der Versuche werden die überlebenden Bakterien R_G in % nach Formel (5-9) entsprechend DIN EN 13697 bestimmt.

$$R_G = \left(\frac{C_M}{B_M} \right) \cdot 100 \quad (5-9)$$

Dabei steht B_M für den Mittelwert der überlebenden Bakterien auf den untersuchten Referenz-Probekörpern, C_M hingegen für den Mittelwert der überlebenden Bakterien auf den gemessenen Komposit-Probekörpern eines Materials. Die für jeden Probekörper einzeln gewonnenen Werte B , C werden nach Formel (5-10) berechnet:

$$B, C = \frac{\sum K}{(n_1 + 0,1 \cdot n_2) \cdot 0,1 \cdot 10^{-a_1}} \quad (5-10)$$

Die Summe der Kolonie-bildenden Einheiten im Bereich zwischen 14 und 330 wird in Formel (5-10) mit $\sum K$ benannt. n bezeichnet die Anzahl der ausgewerteten Agarplatten, a den Verdünnungsfaktor. Der Indizes dieser beiden Parameter beschreibt die jeweilige Verdünnungsstufe. Die am geringsten konzentrierte verwendete Verdünnungsstufe wird dabei mit 2, die konzentrierteste verwendete Verdünnungsstufe mit 1 gekennzeichnet.

Die Fehlerrechnung der überlebenden Bakterien R_G pro Komposit erfolgt mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung nach Formel (5-11) [148]. Unter δB_M und δC_M sind die jeweiligen Standardabweichungen der durchschnittlich überlebenden Bakterien für das jeweilige Material zu verstehen.

$$\delta R_G = \sqrt{\left(-\frac{100 \cdot C_M}{B_M^2}\right)^2 \cdot (\delta B_M)^2 + \left(\frac{100}{B_M}\right)^2 \cdot (\delta C_M)^2} \quad (5-11)$$

5.2.4.2 Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung auf unterschiedliche Bakterienarten

Zunächst wird bei der Testung der Keimreduktion der verschiedenen Kompositoberflächen der Einfluss der Bestrahlungsdauer und die Wirkung auf unterschiedliche Bakterienarten untersucht. Abhängig der Bakterienart unterscheiden sich die Versuchsdurchführungen geringfügig:

E.coli

Zur Untersuchung der keimreduzierenden Oberflächenwirkung auf *E.coli* kommt der apathogene Wildtypstamm K12 IMG 1711 DSM 498 (DSMZ, Leibniz Institut, Deutschland) zum Einsatz. Die Versuche können dabei in einem Labor der Sicherheitsstufe S1 durchgeführt werden. Als Nährstoffzugabe wird das komplexe LB (lysogeny broth)-Nährmedium [149], in Form von Flüssigmedium für die Bestimmung der Wachstumskurve und in Form von Agarplatten während der Standard-Versuchsdurchführung, verwendet. Die Inkubationszeit der Agarplatten beträgt 18-24 h bei 37 °C. Eine Einstellung des pH-Wertes ist nicht notwendig.

Die keimreduzierenden Wirkung auf *E.coli* wird für alle entwickelten Kompositoberflächen jeweils nach 1 h, 2 h und 3 h Bestrahlungsdauer bestimmt. Hierbei werden n=4 Probekörper des Referenzmaterials und der jeweiligen Komposite überprüft. Als zusätzliche Absicherungen werden sowohl jeweils n=1 Probekörper der Referenz als auch n=1 Probekörper der Komposite im Dunkeln mitgezogen. Tabelle 5-3 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche mit *E.coli*.

Tabelle 5-3: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung auf *E.coli*.

Bakterienart	Versuchs- Nummer	Material	Bestrahlungsdauer
<i>E.coli</i>	1	ZnO 5 wt.%	1 h
	2	ZnO 5 wt.%	2 h
	3	ZnO 5 wt.%	3 h
	4	ZnO 10 wt.%	1 h
	5	ZnO 10 wt.%	2 h
	6	ZnO 10 wt.%	3 h
	7	P25 5 wt.%	1 h
	8	P25 5 wt.%	2 h
	9	P25 5 wt.%	3 h
	10	P25 10 wt.%	1 h
	11	P25 10 wt.%	2 h
	12	P25 10 wt.%	3 h
	13	Krono 5 wt.%	1 h
	14	Krono 5 wt.%	2 h
	15	Krono 5 wt.%	3 h
	16	Krono 10 wt.%	1 h
	17	Krono 10 wt.%	2 h
	18	Krono 10 wt.%	3 h

P.fluorescens

Als zweite gramnegative Bakterienart wird der nicht pathogene Stamm *P.fluorescens* ATCC 13525 (Microbiologics, Inc., USA) in einem Labor der Sicherheitsstufe S1 verwendet. Als flüssiges und festes Nährmedium wird das Casein-Soja-Pepton-Medium [150] eingesetzt. Die Inkubationszeit der Agarplatten wird auf 48 h bei 30 °C festgesetzt. Eine zusätzliche Einstellung des pH-Wertes ist nicht erforderlich.

Analog zu der Untersuchung mit *E.coli*, wird auch die keimreduzierende Oberflächenwirkung der auf *P.fluorescens* nach 1 h, 2 h und 3 UV-Bestrahlung aller entwickelten Komposite überprüft. Es werden n=6 Probekörper des Referenzmaterials und aller Komposite untersucht. Zusätzlich werden sowohl jeweils n=1 Probekörper der Referenz als auch n=1 Probekörper der

Komposite im Dunkeln auf ihren keimabtötenden Effekt hin getestet. Tabelle 5-4 zeigt die durchgeführten Versuche mit *P.fluorescens*.

Tabelle 5-4: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung auf *P.fluorescens*.

Bakterienart	Versuchs- Nummer	Material	Bestrahlungsdauer
<i>P.fluorescens</i>	19	ZnO 5 wt.%	1 h
	20	ZnO 5 wt.%	2 h
	21	ZnO 5 wt.%	3 h
	22	ZnO 10 wt.%	1 h
	23	ZnO 10 wt.%	2 h
	24	ZnO 10 wt.%	3 h
	25	P25 5 wt.%	1 h
	26	P25 5 wt.%	2 h
	27	P25 5 wt.%	3 h
	28	P25 10 wt.%	1 h
	29	P25 10 wt.%	2 h
	30	P25 10 wt.%	3 h
	31	Krono 5 wt.%	1 h
	32	Krono 5 wt.%	2 h
	33	Krono 5 wt.%	3 h
	34	Krono 10 wt.%	1 h
	35	Krono 10 wt.%	2 h
	36	Krono 10 wt.%	3 h

B.subtilis

Der Bakterienstamm *B.subtilis* 168 DSM 402 (DSMZ, Leibniz Institut, Deutschland) wird als Vertreter zur Untersuchung der keimreduzierenden Oberflächenwirkung auf grampositive Bakterienarten verwendet. Die Versuche können dabei in einem Labor der Sicherheitsstufe S1 durchgeführt werden. Analog zu den Untersuchungen mit *E.coli* wird als flüssige und feste Nährstoffzugabe LB-Nährmedium mit zusätzlich 0,1% K_2HPO_4 [6] eingesetzt. Die Inkubation der beimpften Agarplatten erfolgt für 18-24 h bei 30°C. Eine zusätzliche Einstellung des pH-Wertes ist nicht notwendig.

Im Falle des *B.subtilis* findet eine reduzierte Versuchsdurchführung zur Überprüfung des keimreduzierenden Oberflächen statt. Jeweils n=4 Probekörper der Referenz und der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% werden nach 2 h Bestrahlung auf ihre keimreduzierenden Wirkung getestet. Analog zu den bereits beschriebenen Untersuchungen der gramnegativen Bakterien, werden auch hier jeweils n=1 Probekörper aller Materialien im Dunkeln gemessen. Tabelle 5-5 fasst die vorgenommenen Versuche mit *B.subtilis* zusammen.

Tabelle 5-5: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung auf *B.subtilis*.

Bakterienart	Versuchs-Nummer	Material	Bestrahlungsdauer
<i>B.subtilis</i>	37	ZnO 10 wt.%	2 h
	38	P25 10 wt.%	2 h
	39	Krono 5 wt.%	2 h

S.aureus

Zur Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung auf *S.aureus* kommt der Wildtypstamm USA 300 BAA-1556 (ATCC; USA) zum Einsatz. Die Versuche werden dabei in einem Labor der Sicherheitsstufe S2 durchgeführt. Als Nährstoffzugabe wird LB-Medium mit zusätzlich 0,1% K₂HPO₄ [6], in Form von Flüssigmedium für die Bestimmung der Wachstumskurve und in Form von Agarplatten während der Standard-Versuchsdurchführung, verwendet. Die Inkubationszeit der beimpften Agarplatten beträgt 24 h bei 37 °C. Eine Einstellung des pH-Wertes ist nicht erforderlich.

Die keimreduzierende Oberflächenwirkung auf *S.aureus* wird für die entwickelten Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% nach 2 h Bestrahlungsdauer bestimmt. Hierbei werden n=4 Probekörper des Referenzmaterials und der jeweiligen Komposite überprüft. Als zusätzliche Absicherungen werden sowohl jeweils n=1 Probekörper der Referenz als auch n=1 Probekörper der Komposite im Dunkeln mitgezogen. Tabelle 5-6 gibt einen Überblick über die mit *S.aureus* durchgeführten Versuche.

Tabelle 5-6: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung auf *S.aureus*.

Bakterienart	Versuchs-Nummer	Material	Bestrahlungsdauer
<i>S.aureus</i>	37	ZnO 10 wt.%	2 h
	38	P25 10 wt.%	2 h
	39	Krono 5 wt.%	2 h

5.2.4.3 Testung der keimreduzierenden Komposite im Einsatz

Um die keimreduzierende Wirkung der entwickelten Komposite im Einsatz als Kontaktfläche im Krankenhaus zu testen, werden zunächst möglich auftretende Situationen, die den Effekt des Materials beeinflussen könnten, definiert und simuliert. Anschließend wird eine potenzielle Veränderung des keimreduzierenden Effekts nach der Standard-Versuchsdurchführung (Kapitel 5.2.4.1) bestimmt.

Beschädigte Oberfläche

Oberflächen, die der häufigen Berührung von Menschen ausgesetzt sind, sind anfällig für Risse und Kratzer. Um feststellen zu können, ob damit eine Wirkminderung einhergeht, werden die Komposite im Inneren auf ihre antimikrobielle Wirkung untersucht und mit der Wirkung auf der Oberfläche der Komposite verglichen. Dazu wird die Oberfläche der getemperten Silikonmatten aller Materialien (Schritt E in Abbildung 5-2) mit einem CO₂-Laser Speedy 400flexx (Trotec Laser GmbH, Österreich) abgetragen. Die Leistung des Lasers beträgt dabei 20% bezogen auf die Maximalleistung und arbeitet mit einer Geschwindigkeit von 15 mm/s. Eine anschließende mikroskopische Analyse zeigt eine Abtragungstiefe von 200-300 µm. Nach einer Vorreinigung der behandelten Silikonmatten erfolgt das weitere Vorgehen wie in Kapitel 5.2.4.1 beschrieben. Es werden die Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% mit einer Probekörperanzahl von n=4 gegen die Bakterienarten *E.coli*, *P.fluorescens*, *B.subtilis* und *S.aureus* getestet. Als Referenz kommt das reine Silikonelastomer mit einer abgetragenen Oberfläche zum Einsatz. Die Bestrahlungsdauer zur Hervorrufung des photokatalytischen Effekts während der Standard-Versuchsdurchführung beträgt dabei 2 h. Tabelle 5-7 gibt eine Übersicht der durchgeführten Versuche zur Überprüfung der keimreduzierenden Wirkung im Inneren der Komposite.

Tabelle 5-7: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung der Komposite auf einer beschädigten Oberfläche.

Bakterienart	Versuchs- Nummer	Material	Bestrahlungsdauer	abgetragene Oberfläche
<i>E.coli</i>	40	ZnO 10 wt.%	2 h	200-300 µm
	41	P25 10 wt.%	2 h	200-300 µm
	42	Krono 5 wt.%	2 h	200-300 µm
<i>P.fluorescens</i>	43	ZnO 10 wt.%	2 h	200-300 µm
	44	P25 10 wt.%	2 h	200-300 µm
	45	Krono 5 wt.%	2 h	200-300 µm
<i>B.subtilis</i>	46	ZnO 10 wt.%	2 h	200-300 µm
	47	P25 10 wt.%	2 h	200-300 µm

	48	Krono 5 wt.%	2 h	200-300 µm
<i>S.aureus</i>	49	ZnO 10 wt.%	2 h	200-300 µm
	50	P25 10 wt.%	2 h	200-300 µm
	51	Krono 5 wt.%	2 h	200-300 µm

Gealterte Oberfläche durch UV-Bestrahlung

Zur Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts der entwickelten Komposite ist eine UV-Bestrahlung bei 365 nm von mindestens einer Stunde notwendig. Da nach Kapitel 4.1.3 Strahlung bei Elastomeren zu physikalischer und chemischer Veränderung im Material führen kann, soll eine Langzeitanwendung der entwickelten Komposite simuliert und überprüft werden, ob dies zu einer Wirkänderung führt. Dazu werden die zu untersuchenden Materialien einschließlich der Referenz für 50 h und 100 h in der Bestrahlungskammer bei 365 nm mit einer Intensität von 0,4-0,5 mW/m² behandelt und anschließend die keimreduzierende Wirkung mit einer Probenkörperlzahl von n=4 je Material nach dem in Kapitel 5.2.4.1 beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Wird im Falle einer Anwendung von einer einmal täglichen Bestrahlungsdauer von 2 h ausgegangen, entsprechen 50 Dauerbestrahlung einer Einsatzzeit von 25 Tagen ohne Berücksichtigung der Wochenenden, unter Berücksichtigung der Wochenenden von etwa einem Monat. Analog dazu kann bei einer Dauerbestrahlung von 100 h von einer simulierten Einsatzzeit von zwei Monaten gesprochen werden. Die Untersuchung der gealterten Oberflächen wird für die Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% durchgeführt. Die Bestrahlungsdauer zur Hervorrufung des photokatalytischen Effekts während des Standard-Versuchs beträgt dabei 2 h, als Testkeim wird *E.coli* verwendet. Tabelle 5-8 fasst die Untersuchungen des keimreduzierenden Effekts auf einer gealterten Oberfläche zusammen.

Tabelle 5-8: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung der Komposite auf einer gealterten Oberfläche.

Bakterienart	Versuchs- Nummer	Material	Bestrahlungsdauer	Einsatzdauer
<i>E.coli</i>	52	ZnO 10 wt.%	2 h	1 Monat
	53	ZnO 10 wt.%	2 h	2 Monate
	54	P25 10 wt.%	2 h	1 Monat
	55	P25 10 wt.%	2 h	2 Monate
	56	Krono 5 wt.%	2 h	1 Monat
	57	Krono 5 wt.%	2 h	2 Monate

Organische Rückstände auf der Oberfläche

Während der Hervorrufung des photokatalytischen Effekts auf der Oberfläche der entwickelten Komposite, kommt es zur Abtötung von Bakterien. Diese abgetöteten Bakterien bleiben im Einsatz zunächst als organische Reste auf den Kontaktoberflächen zurück. Um zu überprüfen, ob diese organischen Reste die keimreduzierende Wirkung der modifizierten Materialien beeinflussen, wird dieser Fall simuliert. Dazu werden zunächst 10 µl einer Bakteriensuspension (*E.coli*) mit einer Konzentration von 10^8 KbE/ml auf die Probekörperoberfläche des Referenzmaterials und der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% gegeben. Die beimpften Probekörper werden für 2 h an Umgebungsluft getrocknet, um so ein Absterben der Bakterien hervorzurufen. Als Vergleich werden anschließend zusätzlich Probekörper (n=4) der gleichen Komposite mit Isopropanol vom organischen Rest befreit. Auf diesen, mit organischem Rest kontaminierten und zusätzlich anschließend gereinigten Probekörpern wird der Standard-Versuch wie in Kapitel 5.2.4.1 bei einer Bestrahlungsdauer von 2 h zur Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts gegen *E.coli* durchgeführt. Tabelle 5-9 stellt einen Überblick der durchgeführten Versuche zur Überprüfung der keimreduzierenden Wirkung kontaminierter Kompositoberflächen dar.

Tabelle 5-9: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung der Komposite auf kontaminierten Oberflächen.

Bakterienart	Versuchs- Nummer	Material	Bestrah- lungsdauer	kontaminierte Oberfläche
<i>E.coli</i>	58	ZnO 10 wt.%	2 h	abgestorbene Bakterien (10^8 KbE/ml)
	59	ZnO 10 wt.%	2 h	abgestorbene Bakterien (10^8 KbE/ml) und gereinigt mit Isopropanol
	60	P25 10 wt.%	2 h	abgestorbene Bakterien (10^8 KbE/ml)
	61	P25 10 wt.%	2 h	abgestorbene Bakterien (10^8 KbE/ml) und gereinigt mit Isopropanol
	62	Krono 5 wt.%	2 h	abgestorbene Bakterien (10^8 KbE/ml)
	63	Krono 5 wt.%	2 h	abgestorbene Bakterien (10^8 KbE/ml) und gereinigt mit Isopropanol

Behandlung der Oberfläche mit Desinfektionsmittel

Im Falle einer Anwendung der entwickelten Komposite als Kontaktflächen, muss davon ausgegangen werden, dass diese eine unterstützende bzw. entlastende Maßnahme zur Reinigung und Dekontamination von Oberflächen durch das Reinigungspersonal darstellen. Demzufolge ist ein häufiger Kontakt der Komposite mit Desinfektionsmittel realistisch. Um feststellen zu können, ob dieser Kontakt die keimreduzierende Wirkung der Komposite beeinflusst, werden $n=4$ Probekörper der Materialien ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% für 24 h in das Desinfektionsmittel MikroZid® sensitive liquid (Schülke & Mayr GmbH, Deutschland) eingelegt. Die Funktionsweise dieses Desinfektionsmittel basiert auf quartären Ammoniumionen und kommt bei empfindlichen Arbeitsflächen in Krankenhäusern sowie Oberflächen von Medizinprodukten zum Einsatz. Nach Einlagerung der Probekörper werden diese abgetupft und bei Laboratmosphäre eine Stunde getrocknet. Anschließend erfolgt die Standard-Versuchsdurchführung nach Kapitel 5.2.4.1 bei einer Bestrahlungsdauer von 2 h zur Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts. Als Testkeim wird *E.coli* verwendet. Tabelle 5-10 gibt einen Überblick der untersuchten Probekörper nach Kontakt mit Desinfektionsmittel.

Tabelle 5-10: Übersicht der Versuche zur Testung der keimreduzierenden Wirkung der Komposite nach Kontakt mit Desinfektionsmittel.

Bakterienart	Versuchs- Nummer	Material	Bestrahlungsdauer	Kontakt mit Desin- fektionsmittel
<i>E.coli</i>	64	ZnO 10 wt.%	2 h	24
	65	P25 10 wt.%	2 h	24
	66	Krono 5 wt.%	2 h	24

6 Auswertung der Messergebnisse

6.1 Überprüfung der Vernetzungsreaktion

Um zu überprüfen welchen Einfluss die Modifizierung des Matrixmaterials mit photokatalytischen Additiven auf die Vernetzungsreaktion des Silikonelastomers hat, werden alle sieben Elastomere einer DSC-Messung unterzogen. Abbildung 6-1 zeigt den freiwerdenden Wärmestrom relativ zum Probengewicht über die Temperatur (links) und über die Zeit (rechts) des reinen Referenzmaterials.

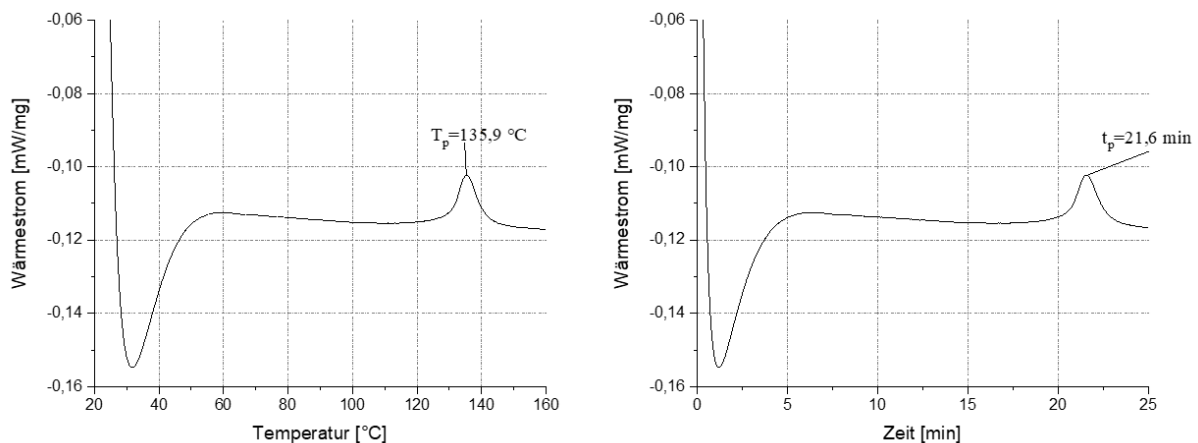


Abbildung 6-1: Freiwerdender Wärmestrom des Referenzmaterials gemessen über die Temperatur (links), sowie über die Zeit (rechts).

Alle gemessenen Wärmeströme weisen zu Beginn einen endothermen Peak auf. Dieser entspricht der Aufheizung des Messraums. Im weiteren Verlauf erreicht der Wärmestrom die Basislinie der Messung. Im Falle des reinen Matrixmaterials in Abbildung 6-1 ist der Beginn der exotherm ablaufenden Vernetzungsreaktion ab einer Temperatur von etwa 122 °C zu erkennen. Die Peak-Temperatur T_p beträgt 135,9 °C und wird nach einer Versuchsdauer von $t_p = 21,6 \text{ min}$ erreicht. Führt die Wärmestromkurve wieder zurück zur Basislinie, ist die Vernetzung abgeschlossen. Im Falle des reinen Silikonelastomers ist die nach etwa 24 min der Fall.

Abbildung 6-2 stellt den gemessenen Wärmestrom des Komposites ZnO 5 wt.% über die Temperatur (links) und über die Zeit (rechts) dar. Die exotherme Vulkanisation ist ab etwa 120 °C zu erkennen. Der Peak der Temperatur wird nach 21,5 min bei einer Temperatur von 130,3 °C erreicht. Nach einer Messdauer von ca. 23 min erreicht der Peak wieder die Basislinie und der Vernetzungsprozess ist abgeschlossen.

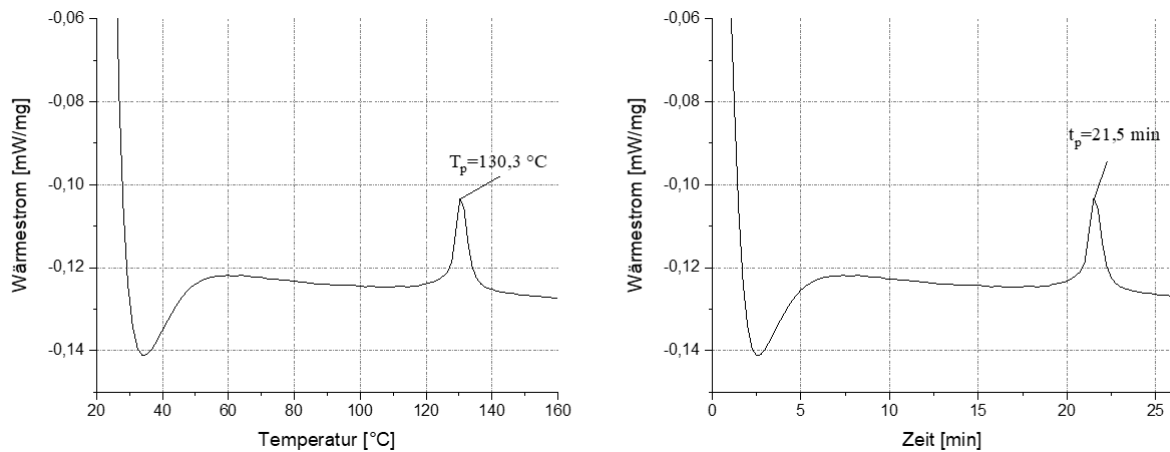


Abbildung 6-2: Freierdender Wärmestrom des Komposites ZnO 5 wt.% gemessen über die Temperatur (links), sowie über die Zeit (rechts).

In Abbildung 6-3 ist der freierdende Wärmestrom des Komposites ZnO 10 wt.% gemessen über die Zeit (rechts) und über die Temperatur (links) zu erkennen. Die Vernetzungsreaktion beginnt nach einer Messdauer von etwa 19 min und ist nach 24 min abgeschlossen. Das Reaktionstemperaturintervall beträgt dabei 110-132 °C. Der Peak der exothermen Vulkanisation ist nach 21,3 min bei einer Temperatur von 124,0 °C erreicht.

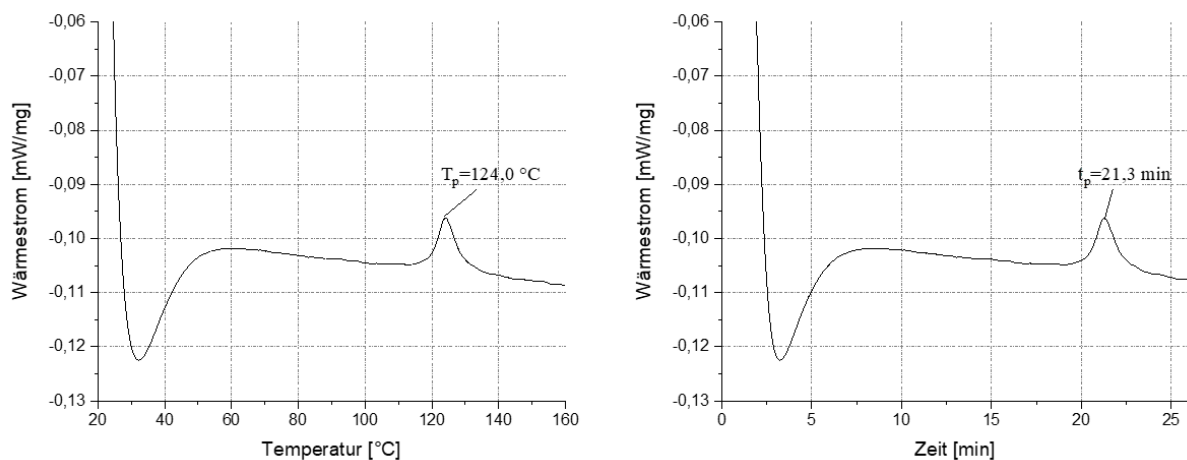


Abbildung 6-3: Freierdender Wärmestrom des Komposites ZnO 10 wt.% gemessen über die Temperatur (links), sowie über die Zeit (rechts).

Die Messung des Wärmestromes über die Temperatur (links) und über die Zeit (rechts) des Komposites P25 5 wt.% ist in Abbildung 6-4 dargestellt. Dieser kann der Start der Vulkanisation ab einer Messdauer von 20 min bei einer Temperatur von etwa 122 °C abgelesen werden. Der Peak der exothermen Vernetzung ist nach 23,0 min bei einer Temperatur von 137,3 °C erreicht. Nach ca. 27 min und bei einer Temperatur von etwa 155 °C scheint der Vulkanisationsprozess abgeschlossen zu sein.

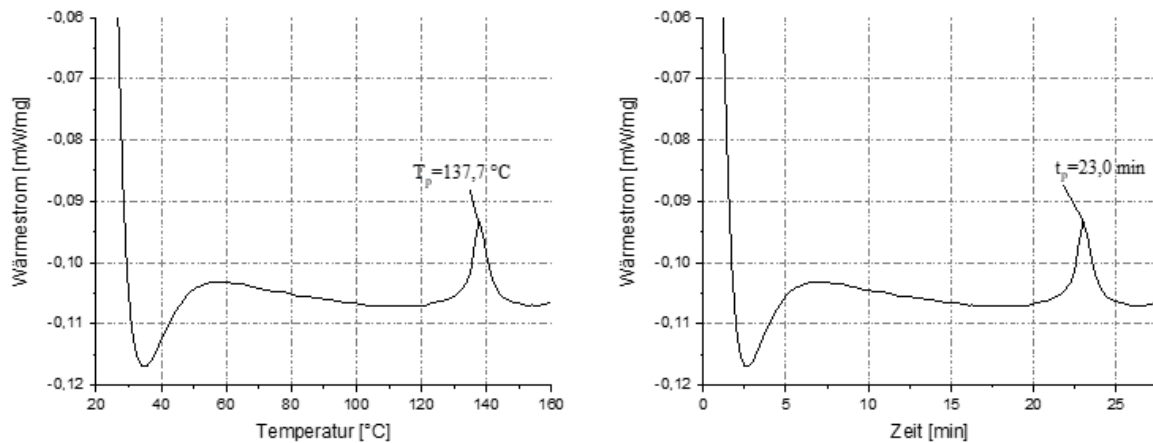


Abbildung 6-4: Freierdender Wärmestrom des Komposites P25 5 wt.% gemessen über die Temperatur (links), sowie über die Zeit (rechts).

Abbildung 6-5 zeigt die Messung des Wärmestroms über die Temperatur (links) und über die Zeit (rechts) des Komposites P25 10 wt.%. Ein Anstieg des Wärmestroms ist nach einer Messdauer von etwa 15 min bei ca. 110 °C zu beobachten. Der Peak der exothermen Vernetzung ist nach 20,0 min und 132,6 °C erreicht. Nach einer Versuchszeit von 25 min ist die Vulkanisation bei einer Temperatur von etwa 160 °C abgeschlossen.

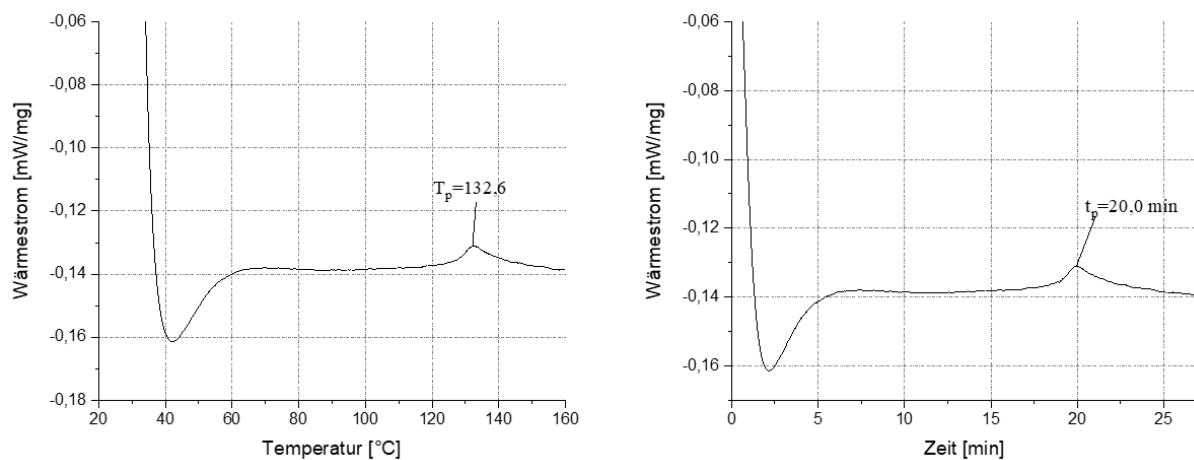


Abbildung 6-5: Freierdender Wärmestrom des Komposites P25 10 wt.% gemessen über die Temperatur (links), sowie über die Zeit (rechts).

In Abbildung 6-6 ist der Wärmestrom über die Temperatur (links) und über die Zeit (rechts) des Komposites Krono 5 wt.% zu erkennen. Das gemessene Temperaturintervall der exothermen Vernetzung liegt dabei etwa zwischen 120-155°C und findet in einem Reaktionszeitraum von 20-26 min statt. Die Peak-Temperatur beträgt 141,5 °C nach einer Messdauer von 23,8 min.

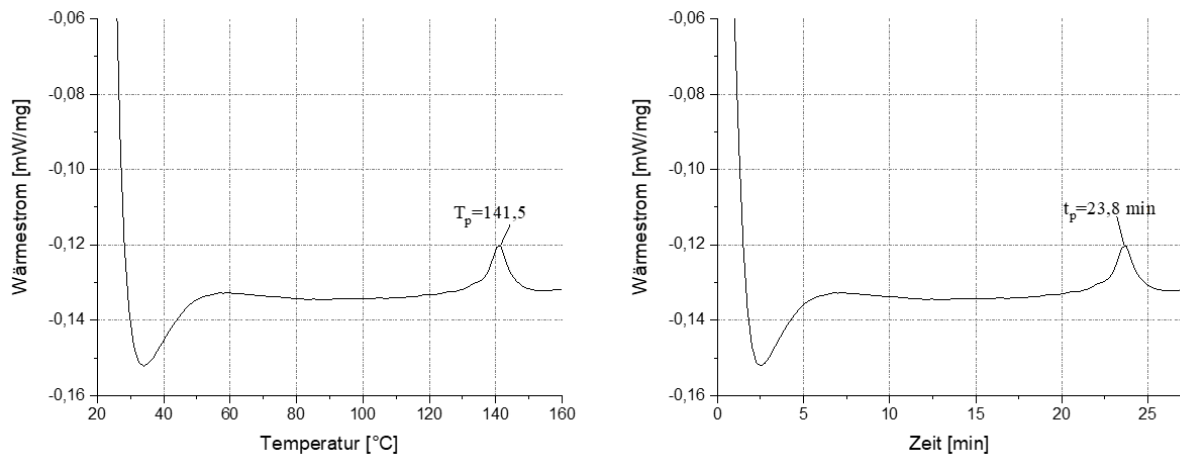


Abbildung 6-6: Freierdender Wärmestrom des Komposites Krono 5 wt.% gemessen über die Temperatur (links), sowie über die Zeit (rechts).

Die Untersuchung der Vernetzungsreaktion des Komposites Krono 10 wt.% ist in Abbildung 6-7 zu erkennen. Dabei ist der gemessene Wärmestrom über die Temperatur (links) und über die Zeit (rechts) dargestellt. Die beiden Diagramme zeigen einen Beginn der Vulkanisation nach einer Messdauer von etwa 20 min und 119 °C. Die Vernetzung weist eine Gesamtreaktionsdauer von 10 min auf und endet bei einer Temperatur von etwa 165 °C. Der Peak der exothermen Reaktion ist nach 24,0 min und 137,8 °C erreicht.

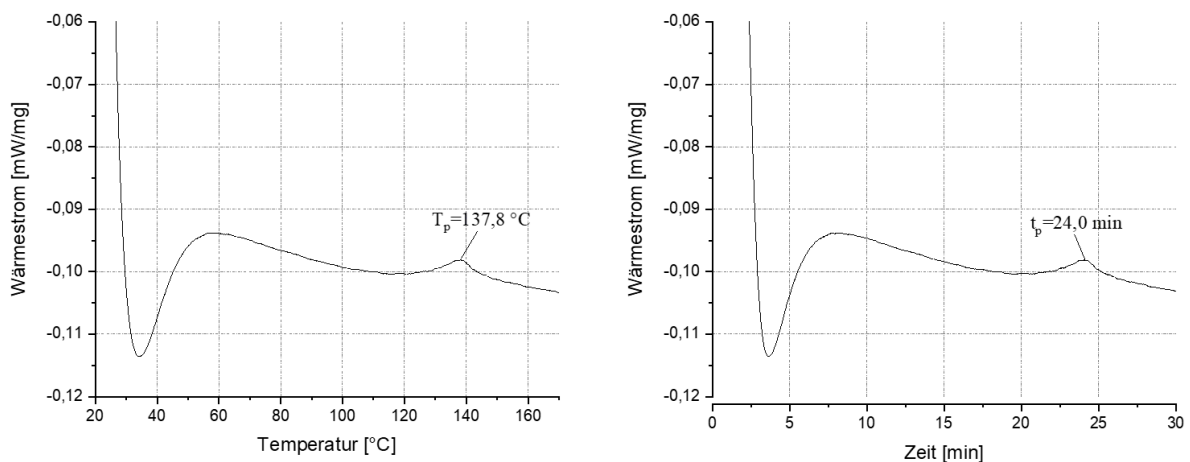


Abbildung 6-7: Freierdender Wärmestrom des Komposites Krono 10 wt.% gemessen über die Temperatur (links), sowie über die Zeit (rechts).

Zur Bestimmung der Vernetzungsenthalpien der verschiedenen Komposite und des Referenzmaterials wird, der während der Vernetzungsreaktion freierdende Wärmestrom nach Formel (5-1) berechnet und in Abbildung 6-8 über die Temperatur dargestellt. Die Dauer der Vernetzungsreaktionen der gemessenen Materialien kann indirekt über die Temperatur abgelesen werden. Der Beginn der Vulkanisation ist durch den Anstieg der Vernetzungsenthalpie gekennzeichnet. Das Komposit ZnO 10 wt.% zeigt dies ab einer Temperatur von 110 °C, während bei

alle weiteren Materialein zwischen 125 °C und 130 °C einen Anstieg der S-Kurve zu erkennen ist. Der weitere Verlauf der Reaktionsenthalpien entspricht in allen Fällen einer S-Kurve. Das Komposit Krono 10 wt.% weist dabei die flachste Steigung auf, gefolgt von P25 10 wt.% und ZnO 10 wt.%. Diese drei Komposite zeigen damit größere Temperatur-Intervalle auf, in welchen die Vernetzungsreaktionen ablaufen. Während bei der Referenz, und bei 5% additivierten Kompositen Enthalpien in Temperaturbereiche von etwa 25 °C frei werden, liegen die Temperaturbereiche der 10% additivierten Komposite bei >40 °C. Zum Ende der Reaktion erreichen die Enthalpien aller Materialien einen Plateau-Wert. Die Referenz zeigt hier die höchste freiwerdende Enthalpie von etwa 1,5 J/g. Für alle weiteren Materialien lässt sich ein Trend erkennen: Die gering gefüllten Materialien des gleichen Additivs weisen eine höhere freiwerdende Reaktionsenthalpie auf. Der größte Unterschied ist hier im Fall der Krono-Komposite zu erkennen. Während bei Krono 5 wt.% eine maximal freiwerdende Reaktionsenthalpie von 1,1 J/g gemessen wird, zeigt Krono 10 wt.% eine maximale Reaktionsenthalpie von 0,7 J/g und damit die geringste der entwickelten Materialien.

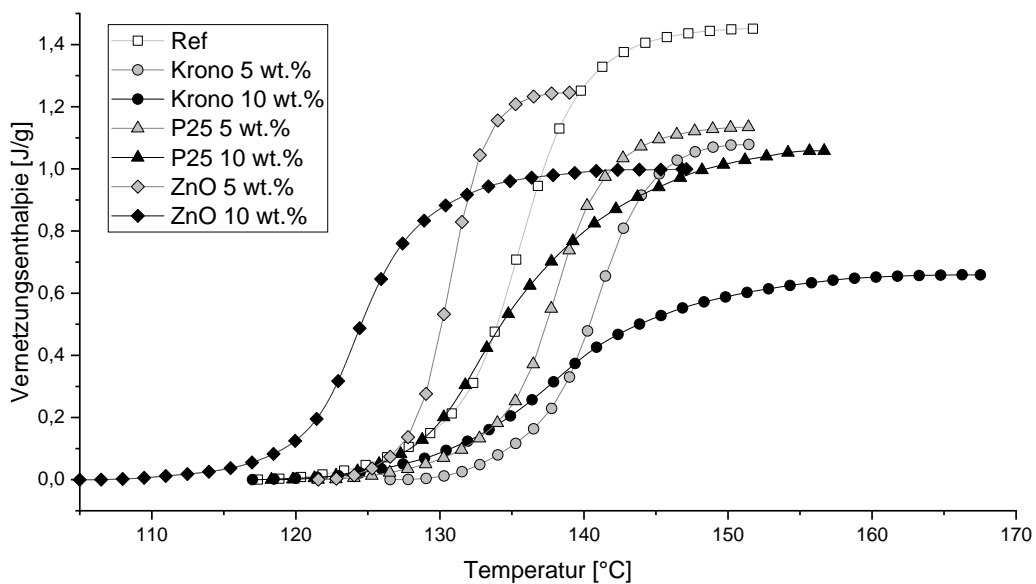


Abbildung 6-8: Berechnete Vernetzungsenthalpien aller Materialien über die Temperatur.

6.2 Mechanische Untersuchung der entwickelten Kunststoffe

6.2.1 Härteprüfung

Abbildung 6-9 zeigt die Mittelwerte der Härteprüfung mit ihren jeweiligen Standardabweichungen aller Materialien. Die Referenz erreicht dabei einen Wert von $42,9 \pm 1,1$ Shore A. Mit Hilfe der Signifikanzüberprüfung nach Mann-Whitney werden die ermittelten Härtewerte der Komposite mit denen der Referenz verglichen. Die Komposite ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.%, P25 5 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% weisen keinen signifikanten Unterschied zum Härtewert der Referenz auf. Es ist jedoch für die mit ZnO und P25 modifizierten

Silikonelastomere eine geringe Tendenz zur Erhöhung des Härtewertes auf durchschnittlich 45 Shore A zu erkennen. Die Härte des Komposites Krono 5 wt.% wird zu $43,1 \pm 1,0$ Shore A ermittelt und zeigt damit den geringsten Unterschied zur Referenz. Ein signifikanter Verringerung des Härtewertes ist bei Krono 10 wt.% mit einem Wert von $37,9 \pm 1,5$ Shore A im Vergleich zur Referenz zu erkennen.

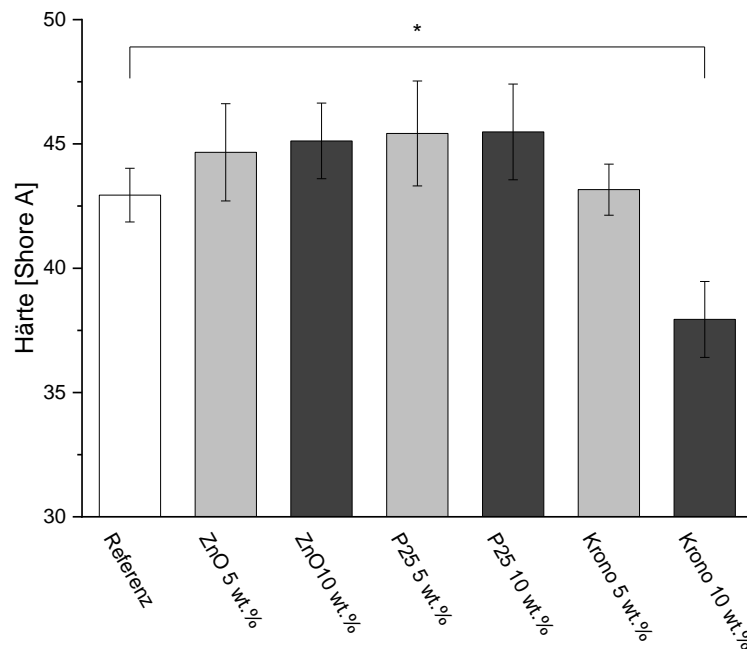


Abbildung 6-9: Gemittelte Shore A Härtewerte ($n=5$) der entwickelten Komposite und des Referenzmaterials. Eine signifikante Abweichung ($p < 0,05$) des jeweiligen Mittelwertes bezogen auf die Referenz ist mit * gekennzeichnet.

6.2.2 Nachweis des Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest der entwickelten Komposite wird in dieser Arbeit nach einer Kompression für 24 h bei 175 °C (Abbildung 6-10) und nach einer Kompression für 7 d bei 23 °C (Abbildung 6-11) bestimmt. Die mit einem Stern gekennzeichneten DVR-Werte der Komposite weisen dabei einen signifikanten Unterschied zum ermittelten DVR-Wert der Referenz auf.

Nach Abbildung 6-10 wird der Druckverformungsrest des Referenzmaterials nach einer Kompression von 24 h bei 175 °C zu $35,8 \pm 1,3\%$ bestimmt und zeigt damit keinen signifikanten Unterschied zum DVR des Komposites ZnO 5 wt.% mit einem Wert von $37,2 \pm 1,2\%$. Alle weiteren entwickelten Materialien weisen hingegen eine signifikante Erhöhung der Druckverformung im Vergleich zur Referenz nach einer Kompression von 24 h bei 175 °C auf. Dabei führt eine Erhöhung des Additiv-Gehalts von 5 auf 10% stets zu einer Erhöhung des Druckverformungsrestes um etwa 8-10%. Weiter lässt sich in Abbildung 6-10 erkennen, dass das Additiv Krono, gefolgt vom Additiv P25, zu stärksten Erhöhung des DVRs führt. Krono 10 wt.% erreicht mit $62,8 \pm 1,5\%$ den höchsten Druckverformungsrest.

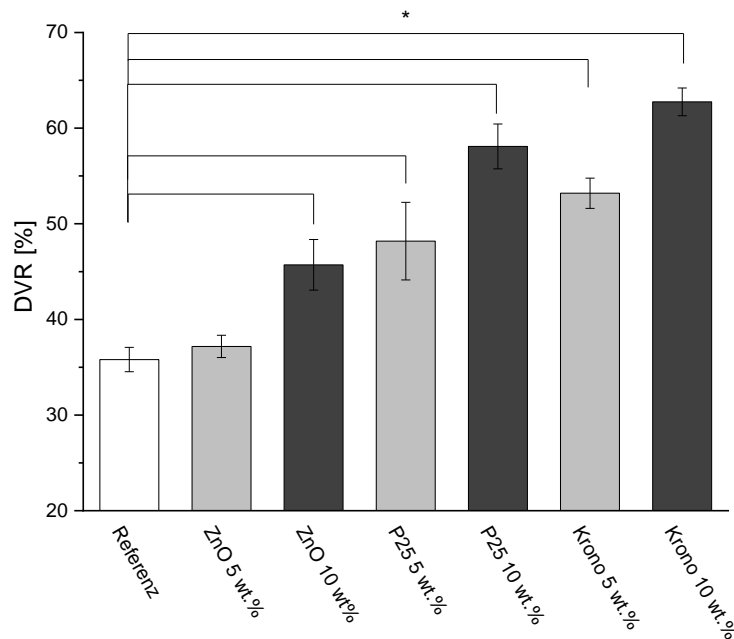


Abbildung 6-10: Gemittelter Druckverformungsrest inklusive Standardabweichung des Referenzmaterials und der entwickelten Komposite nach einer Kompression von 24 h bei 175 °C. Eine signifikante Abweichung ($p < 0,05$) des jeweiligen Mittelwertes bezogen auf die Referenz ist mit * gekennzeichnet.

Abbildung 6-11 zeigt die Druckverformung der Komposite und der Referenz nach einer Kompression von 7 d bei 23 °C. Die Referenz weist dabei den niedrigsten DVR-Wert mit $5,7 \pm 1,2\%$ auf. Abbildung 6-11 ist eine signifikante Erhöhung der DVRs aller Komposite im Vergleich zur Referenz zu entnehmen. Der höchste DVR-Wert dieser Messreihe wird dabei mit $17,9 \pm 2,2$ am Probekörper des Komposites Krono 10 wt.% gemessen. Ähnlich zur DVR-Bestimmung nach einer Kompression von 24 h bei 175 °C ist auch nach einer Kompression von 7 d bei Labortemperatur eine Tendenz zur Erhöhung des DVRs mit einer Erhöhung des Additivgehalts zu erkennen. Den größten Unterschied weist hier das Additiv P25 mit einer Erhöhung des DVRs zwischen den Kompositen P25 5 wt.% und P25 10 wt.% von etwa 5% auf.

Werden die beiden Messreihen zur Bestimmung des DVRs (24 h bei 175 °C und 7 d bei 23 °C) miteinander verglichen, ist auffallend, dass die Messung unter erhöhter Temperatur im Falle aller Materialien zu einer mindestens dreifachen Erhöhung des DVR-Wertes im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur führt.

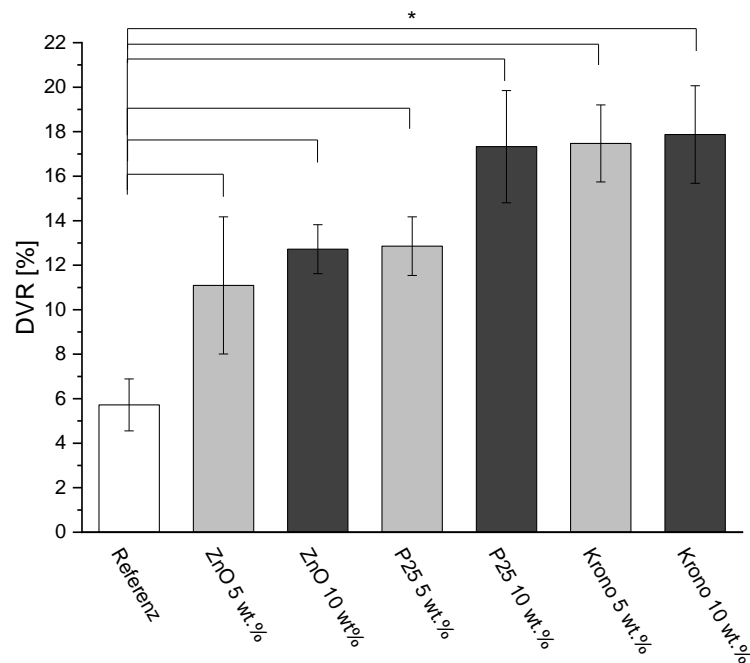


Abbildung 6-11: Gemittelter Druckverformungsrest inklusive Standardabweichung des Referenzmaterials und der entwickelten Komposite nach einer Kompression von 7 d bei 23 °C. Eine signifikante Abweichung ($p < 0,05$) des jeweiligen Mittelwertes bezogen auf die Referenz ist mit * gekennzeichnet.

6.2.3 Untersuchung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften werden Zugversuche von Ringprobekörpern aller Materialien nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h durchgeführt. Abbildung 6-12 zeigt die Spannung-Dehnungskurven jeweils eines ausgewählten Probekörpers (Median der ermittelten Bruchdehnung) aller unbehandelten Materialien. Der Spannung-Dehnungsverlauf des reinen Silikonelastomeres weist dabei die höchste Steigung auf. Weiter ist Abbildung 6-12 zu entnehmen, dass, unabhängig des Additiv-Typs, ein höherer Prozentgehalt des Additivs zu einer Abflachung der Kurve führt. Das Titandioxid Krono hat dabei den stärksten Einfluss auf die Spannung-Dehnungskurve. Während die Kurven aller Materialien nahezu parallel zueinander verlaufen, zeigt das Komposit Krono 10 wt.% einen abgeflachten Verlauf.

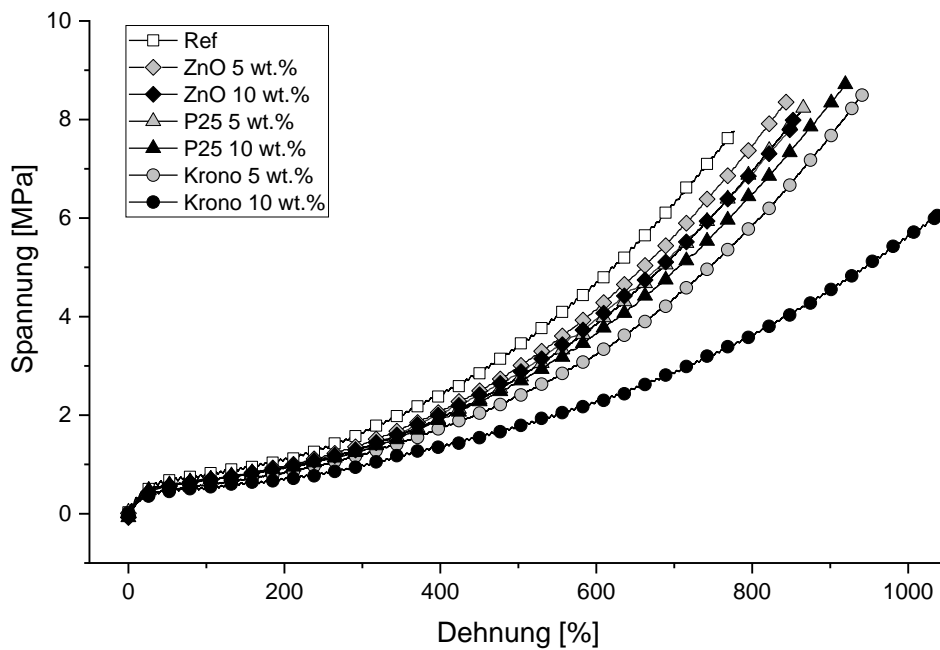


Abbildung 6-12: Ausgewählte Spannung-Dehnungskurven aller unbehandelten Komposite und der Referenz.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts auf der Oberfläche der Komposite auf die Mechanik nimmt, werden die entwickelten Komposite für 2 h bestrahlt und anschließend im Zugversuch analysiert. Abbildung 6-13 zeigt die Spannung-Dehnungskurven jeweils eines ausgewählten Probekörpers (Median der ermittelten Bruchdehnung) aller Materialien nach einer Bestrahlung von 2 h. Analog zu den aufgezeichneten Spannung-Dehnungsverläufen der unbehandelten Materialien, weist, auch nach einer Bestrahlung von 2 h, die Spannung-Dehnungskurve des Referenzmaterials den steilsten Verlauf der Kurve auf. Das Komposit Krono 10 wt.% verläuft hingegen mit der geringsten Steigung. Alle weiteren Komposite ZnO 5wt.%, ZnO 10 wt.%, P25 5 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% zeigen nahezu parallele Spannung-Dehnungskurven. Dabei gilt nach einer Bestrahlung von 2 h weiterhin, dass, unabhängig des Photokatalysators eine höhere Additivierung zu einem abgeflachten Spannung-Dehnungsverlauf führt.

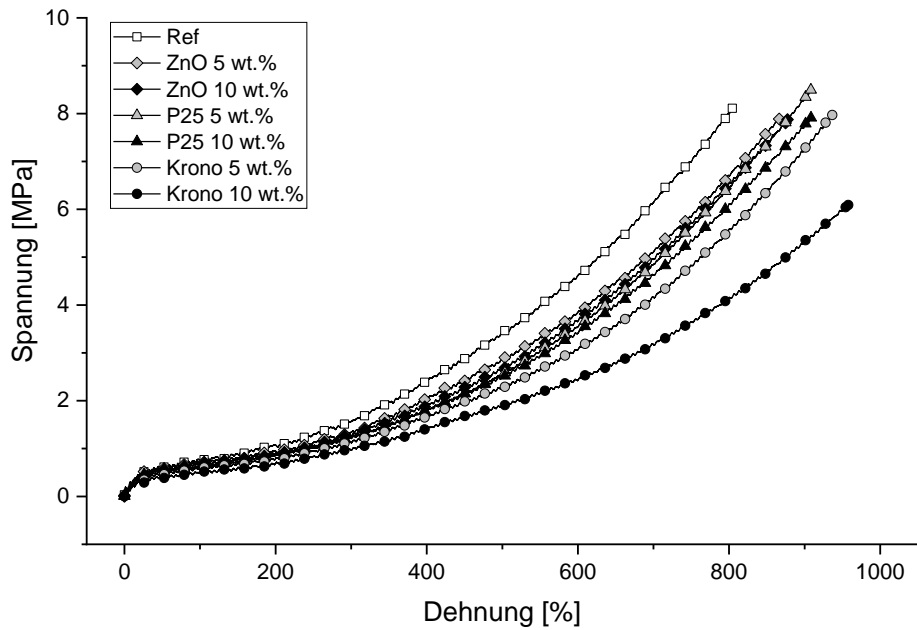


Abbildung 6-13: Ausgewählte Spannung-Dehnungskurven aller Komposite und der Referenz nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h.

Zur Anwendungssimulation der entwickelten Komposite werden die Probekörper für 100 h bestrahlt und anschließend im Zugversuch untersucht. In Abbildung 6-14 sind ausgewählte Spannung-Dehnungskurven jeweils eines Probekörpers (Median der ermittelten Bruchdehnung) aller Materialien nach einer Bestrahlung von 100 h dargestellt.

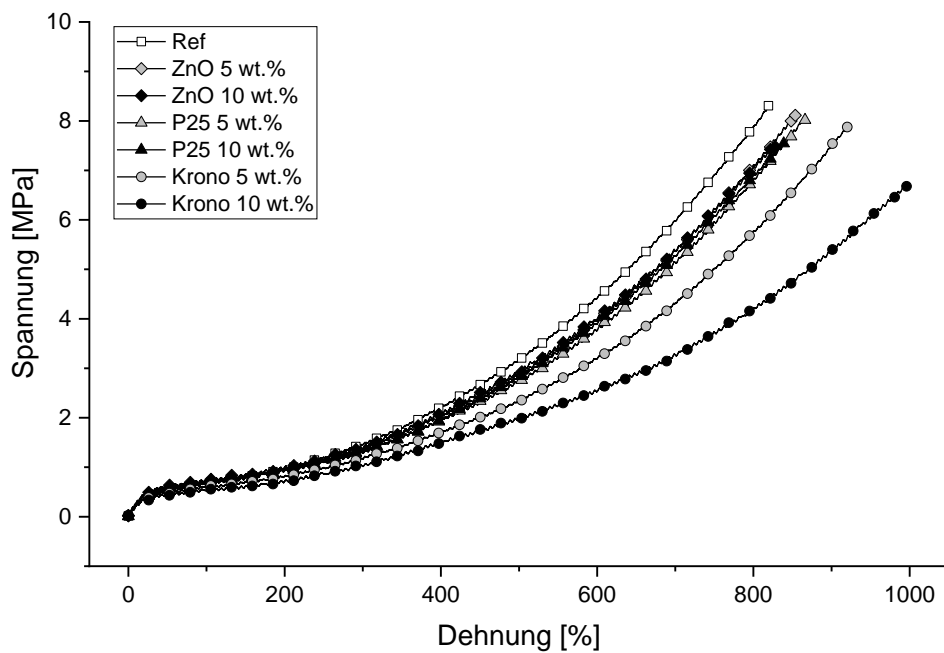


Abbildung 6-14: Ausgewählte Spannung-Dehnungskurven aller Komposite und der Referenz nach einer Bestrahlungsdauer von 100 h.

Auffallend in Abbildung 6-14 ist, dass die Komposite ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.% sowie P25 5 wt.% und P25 10 wt.% einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Im Gegensatz zu den unbehandelten und für 2 h bestrahlten Probekörpern führt, im Falle der Additive ZnO und P25, eine höherer Additivgehalt zu keiner Abflachung der Spannung-Dehnungskurve. Das Additiv Krono zeigt hingegen ein anderes Verhalten: Die Steigung der Spannung-Dehnungskurve des Komposites Krono 10 wt.% ist geringer als die Steigung des Komposites Krono 5 wt.% und zeigt damit, auch nach einer Behandlung von 100 h unter UV-Bestrahlung, den flachsten Spannung-Dehnungsverlauf aller untersuchten Materialien. Analog zu den unbehandelten und für 2 h bestrahlten Probekörpern, ist der Referenz die steilste Spannung-Dehnungskurve zuzuordnen.

Aus $n=8$ untersuchten Probekörpern je Material werden die Mittelwerte und die jeweiligen Standardabweichungen der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung ermittelt. Abbildung 6-15 zeigt die Zugfestigkeiten aller unbehandelten Materialien sowie nach einer Bestrahlung von 2 h und 100 h. Werden zunächst die Zugfestigkeit der unbehandelten Komposite mit der des Referenzmaterials verglichen, ist lediglich beim Komposit P25 10 wt.% eine signifikante Erhöhung der Zugfestigkeit von $8,3\pm 0,3$ MPa des reinen Silikonelastomeres auf $8,9\pm 0,2$ MPa zu erkennen. Die Materialien ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.%, P25 5 wt.% und Krono 5 wt.% weisen keine signifikante Veränderung der Zugfestigkeit, bezogen auf die Referenz, auf und liegen zwischen 8,3-8,6 MPa. Auffallend ist, dass das Komposit Krono 10 wt.%, hier eine signifikante Verringerung der Zugfestigkeit, im Vergleich zum reinen Silikonelastomer, auf $6,2\pm 0,2$ MPa zeigt.

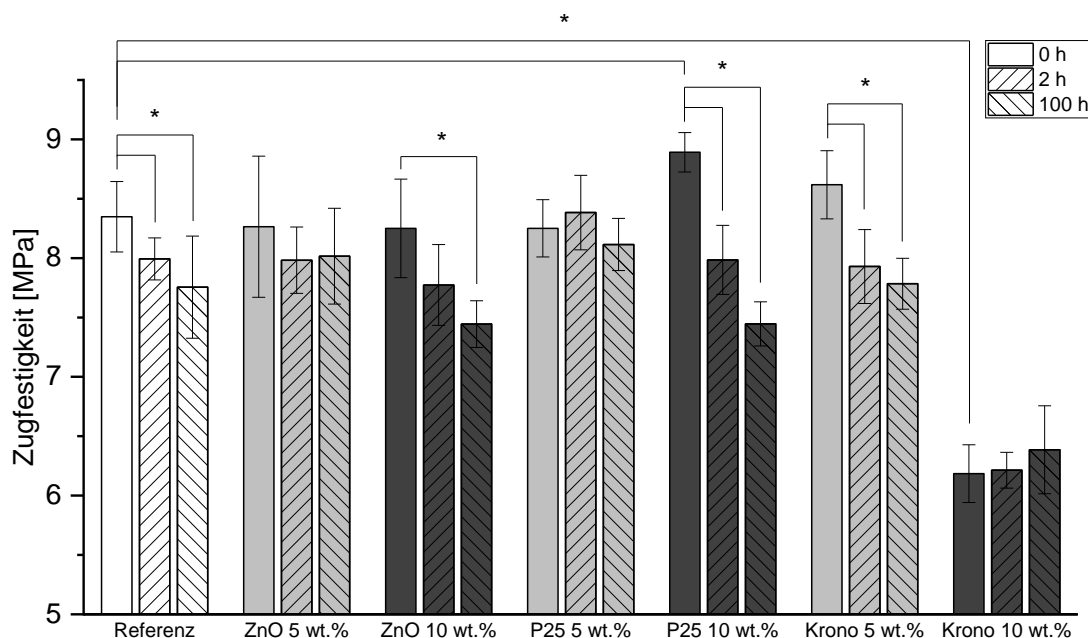


Abbildung 6-15: Gemittelte Zugfestigkeiten ($n=8$) und die jeweiligen Standardabweichungen aller Komposite und der Referenz nach einer UV-Bestrahlung von 0 h, 2 h und 100 h. Eine signifikante Abweichung ($p < 0,05$) der unbestrahlten Mittelwerte bezogen auf die unbestrahlte Referenz sowie innerhalb eines Komposites auf den jeweils 0 h bestrahlten Probekörper ist mit * gekennzeichnet.

Weiter kann aus Abbildung 6-15 der Einfluss der Bestrahlung von 2 h und 100 h auf die Zugfestigkeit ermittelt werden. Die Bestrahlung des reinen Silikonelastomeres führt zu einer signifikanten Abnahme der Zugfestigkeit auf zunächst $7,8\pm 0,2$ MPa nach 2 h und schließlich auf $7,8\pm 0,4$ MPa nach 100 h UV-Bestrahlung. Den größten Einfluss nimmt die UV-Bestrahlung auf das Komposit P25 10 wt.%, gefolgt vom Komposit Krono 5 wt.%. Im Falle des P25 10 wt.% ist eine signifikante Abnahme der Zugfestigkeit von $8,9\pm 0,2$ MPa auf $8,0\pm 0,32$ MPa und auf $7,4\pm 0,22$ MPa zu beobachten. Die Zugfestigkeit des Krono 5 wt.% verringert sich nach einer Bestrahlung von 2 h bzw. 100 h signifikant von $8,6\pm 0,32$ MPa auf $7,9\pm 0,32$ MPa bzw. $7,8\pm 0,22$ MPa und damit um rund 8% bzw. 9%. Im Falle des ZnO 10 wt.% ist der gleiche Trend zu beobachten: Eine erhöhte Bestrahlungsdauer führt zu einer Abnahme der Zugfestigkeit. Eine signifikante Verringerung ist von unbestrahlt $8,3\pm 0,2$ Ma auf $7,4\pm 0,2$ MPa, nach einer Bestrahlungsdauer von 100 h, zu beobachten. Bei den Komposite ZnO 5 wt.%, P25 5 wt.% und Krono 10 wt.% nimmt die Bestrahlung hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit.

In Abbildung 6-16 sind die gemittelten Werte der Bruchdehnung mit den jeweiligen Standardabweichungen aller unbehandelter Materialien sowie nach einer Bestrahlungszeit von 2 h und 100 h visualisiert. Die unbehandelte Referenz weist dabei eine Bruchdehnung von $804,5\pm 13,5\%$ auf. Wird diese mit den Bruchdehnungen der unbehandelten Komposite verglichen, ist ausnahmslos eine signifikante Erhöhung der Bruchdehnungen zu erkennen. Das Komposit Krono 10 wt.% liefert dabei mit $1034,0\pm 14,6\%$ den höchsten Wert.

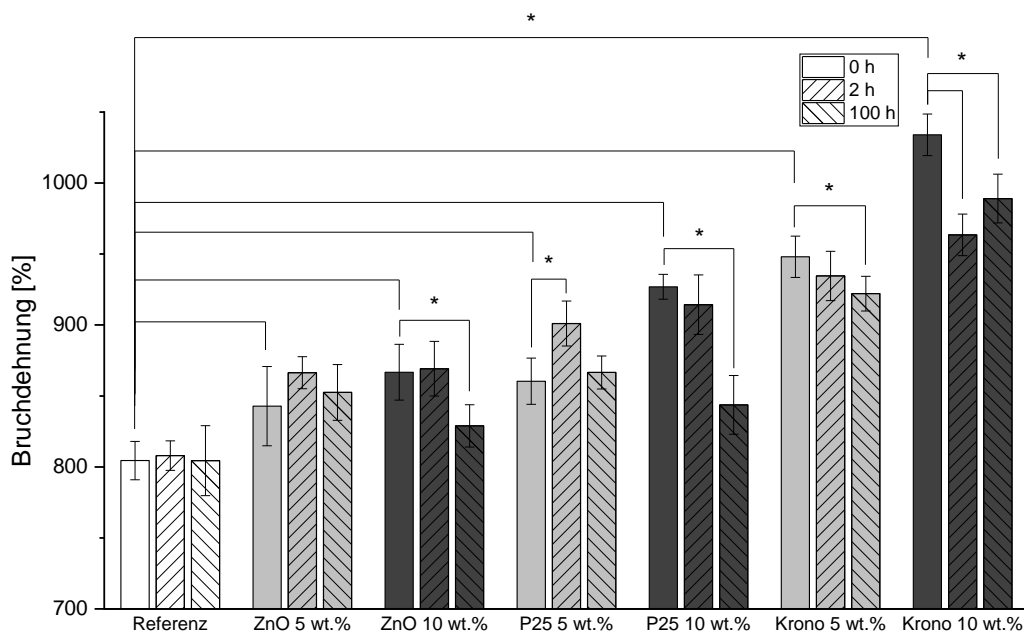


Abbildung 6-16: Gemittelte Bruchdehnungen ($n=8$) und die jeweiligen Standardabweichungen aller Komposite und der Referenz nach einer UV-Bestrahlung von 0 h, 2 h und 100 h. Eine signifikante Abweichung ($p < 0,05$) der unbestrahlten Mittelwerte bezogen auf die unbestrahlte Referenz sowie innerhalb eines Komposites auf den jeweils 0 h bestrahlten Probekörper ist mit * gekennzeichnet.

Zusätzlich kann Abbildung 6-16 der Einfluss der Bestrahlung auf die Bruchdehnung innerhalb eines Materials entnommen werden. Dabei ist auffallend, dass sowohl das reine Silikonelastomer als auch das Komposit ZnO 5 wt.% keine signifikante Veränderung in ihrer Reißdehnung durch den Einfluss der Bestrahlung erfahren. Die gemittelten Werte des Komposites ZnO 5 wt.% liegen dabei in einem Bereich zwischen 842,8-866,4%. Im Falle der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.% und Krono 10 wt.% ist eine abnehmende Tendenz der Bruchdehnung mit zunehmender Bestrahlung zu erkennen. Das Komposit ZnO 10 wt.% zeigt nach einer Bestrahlungsdauer von 100 h eine signifikante Abnahme der Reißdehnung von $866,7 \pm 19,6\%$ auf $828,9 \pm 14,9\%$. Die größte Verringerung der Bruchdehnung von unbehandelt $926,9 \pm 8,8\%$ auf $843,7 \pm 20,7\%$, ist beim Komposit P25 10 wt.% nach einer Bestrahlung von 100 h zu messen. Das Komposit P25 5 wt.% weist hingegen eine signifikante Erhöhung der Bruchdehnung von unbestrahlt $860,4 \pm 16,3\%$ auf $901,0 \pm 15,8\%$, nach einer Bestrahlung der Probestkörper von 2 h auf.

6.3 Oberflächenanalyse der entwickelten Kunststoffe

6.3.1 Kontaktwinkelmessung

Abbildung 6-17 zeigt die Mittelwerte der gemessenen Kontaktwinkel auf der Oberfläche der sieben verschiedenen Kunststoffe nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 1 h, 2 h und 3 h. Im Vergleich der unbehandelten Komposite (0 h) mit der Referenz ist in der Regel eine Erhöhung des Kontaktwinkels zu erkennen. Die Ausnahme stellt hier das Komposit ZnO 10 wt.% dar: Auf der unbestrahlten Oberfläche dieses Materials nimmt der Kontaktwinkel einen Wert von $115,3 \pm 1,6^\circ$ ein und ist damit dem Kontaktwinkel des unbehandelten Referenzmaterial von $115,0 \pm 1,8^\circ$ sehr ähnlich. Alle weiteren Komposite ZnO 5 wt.%, P25 5 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.% sowie Krono 10 wt.% liefern Werte zwischen $114,4$ - $117,3^\circ$ und stellen damit eine signifikante Erhöhung des Kontaktwinkels im Vergleich zum nicht-additivierten Silikonelastomer dar.

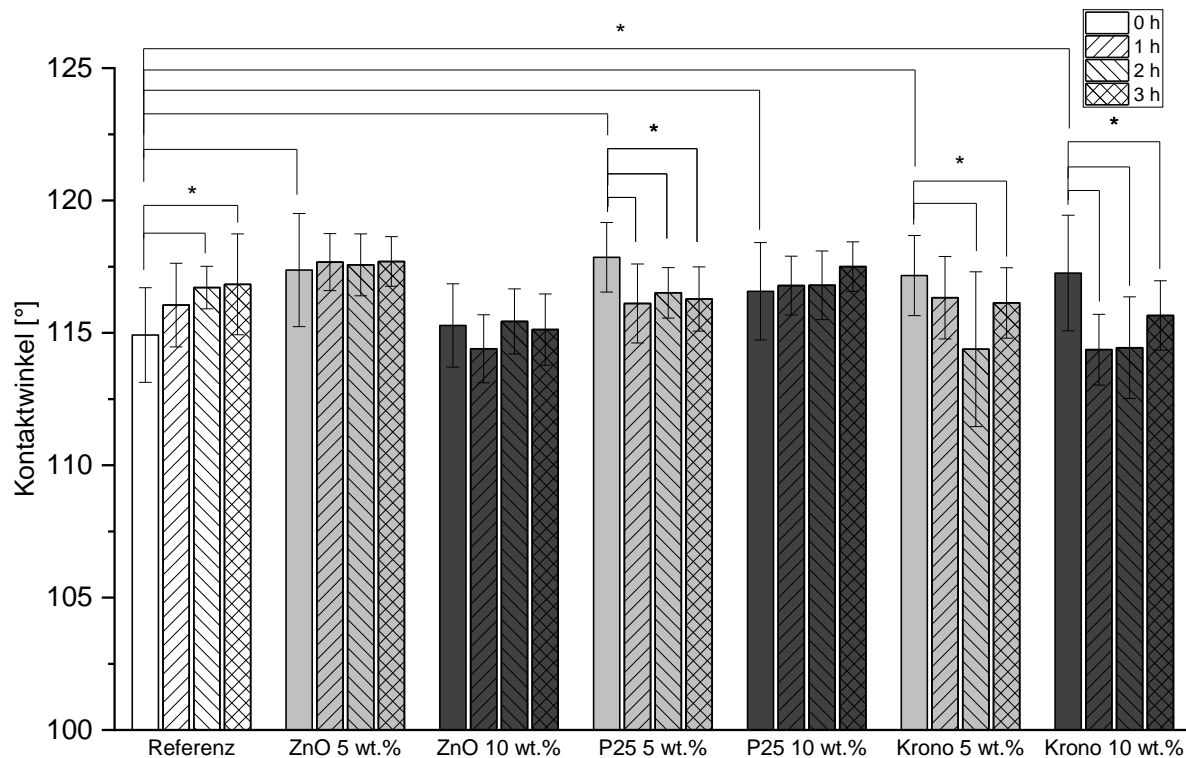


Abbildung 6-17: Gemittelte Kontaktwinkel ($n=5$, $i=3$) und die jeweiligen Standardabweichungen aller Komposite und der Referenz nach einer UV-Bestrahlung von 0 h, 1 h, 2 h und 3 h. Eine signifikante Abweichung ($p < 0,05$) der unbestrahlten Mittelwerte bezogen auf die unbestrahlte Referenz sowie innerhalb eines Komposites auf den jeweils 0 h bestrahlten Probekörper ist mit * gekennzeichnet.

Der Einfluss der UV-Bestrahlung nach 1 h, 2 h und 3 h auf den Kontaktwinkel innerhalb eines Materials kann ebenfalls Abbildung 6-17 entnommen werden. Die Komposite ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.% sowie P25 10 wt.% zeigen dabei keine signifikante Veränderung des Kontaktwinkels mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Im Falle des Komposites Krono 5 wt.% ist ein signifikanter Abfall des Kontaktwinkels des unbehandelten Materials $117,3 \pm 2,2^\circ$ auf $114,4 \pm 1,9^\circ$ nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h zu erkennen. Bei weiterer Bestrahlung steigt der Kontaktwinkel auf $116,3 \pm 1,3^\circ$ an, ist damit jedoch signifikant geringer als der Kontaktwinkel auf der Oberfläche des unbehandelten Komposites. Bereits nach einer UV-Behandlung von 1 h ist auf der Oberfläche der Komposite P25 5 wt.% sowie Krono 10 wt.% eine signifikante Verringerung der Kontaktwinkel verglichen mit der unbehandelten Probe zu erkennen. Das Komposit Krono 10 wt.% zeigt dabei den größten Abfall von $117,3 \pm 2,2^\circ$ auf $114,4 \pm 1,9^\circ$. Die Ausnahme in dieser Messreihe bildet das Referenzmaterial. In diesem Fall führt eine Bestrahlung der Probekörper zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels. Nach einer Behandlungsdauer von 2 h ist eine signifikante Zunahme des Kontaktwinkels auf $116,7 \pm 1,1^\circ$ zu messen.

6.3.2 Raman-Spektroskopie

Innerhalb dieser Arbeit werden Raman-Spektren aller entwickelter Komposite und der Referenz aufgenommen. Abbildung 6-18 zeigt das aufgenommene Spektrum des Referenzmaterials in einem Wellenzahlenbereich zwischen $3500-0 \text{ cm}^{-1}$. Der intensivste Peak wird dabei bei einer Wellenzahl von 487 cm^{-1} aufgenommen. Diesem geht der zweithöchste Peak bei einem Wert

von 709 cm^{-1} voraus, an welche sich kleinere Peaks bei $793,5\text{ cm}^{-1}$ und 874 cm^{-1} anschließen. Im Bereich der niedrigsten Wellenzahlen ist eine Bande mit drei Spitzen bei $192,5\text{ cm}^{-1}$, 188 cm^{-1} und 86 cm^{-1} zu erkennen. Weniger intensive Spektrum-Maxima lassen sich bei höheren Wellenzahlen $1265,5\text{ cm}^{-1}$, $1415,5\text{ cm}^{-1}$, 2909 cm^{-1} und $2970,5\text{ cm}^{-1}$ messen.

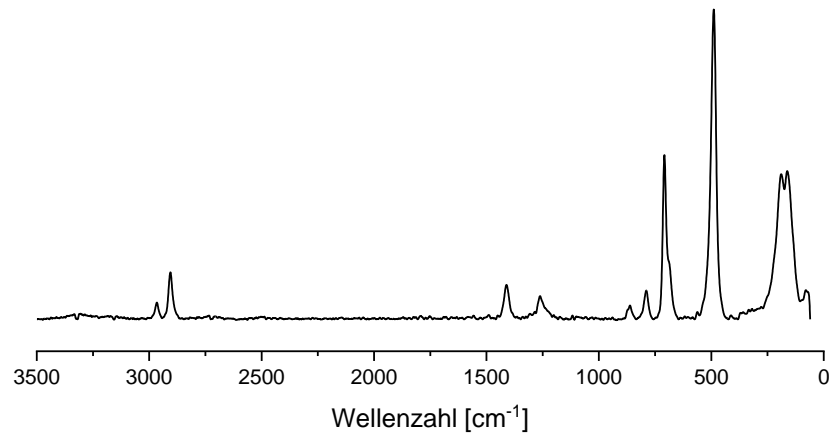


Abbildung 6-18: Raman Spektrum des unbehandelten Referenzmaterials.

In Abbildung 6-19 sind die detektierten Raman-Spektren der Komposite ZnO 5 wt.% (grau) und ZnO 10 wt.% (schwarz) dargestellt und auf den intensivsten Peak bei einer Wellenzahl von 490 cm^{-1} normiert. Die Peaks und Banden der beiden Spektren treten in denselben Wellenzahlenbereichen auf.

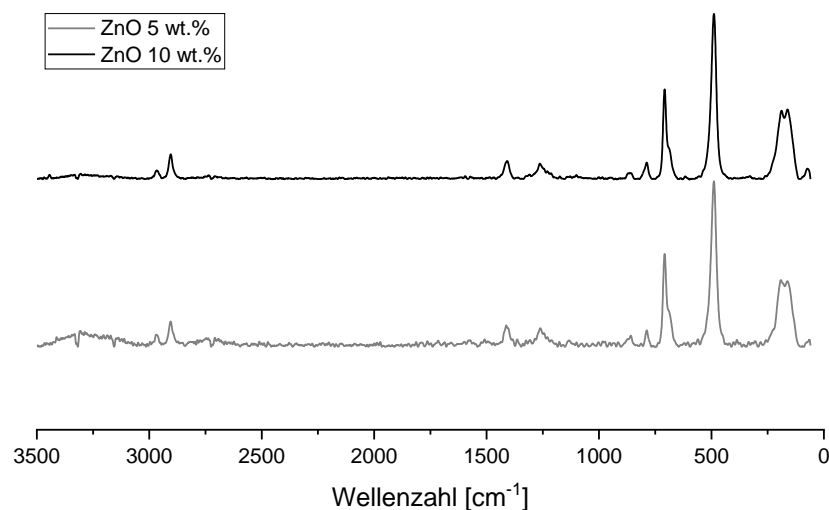


Abbildung 6-19: Raman-Spektrum der unbehandelten Komposites ZnO 5 wt.% (unten) und ZnO 10 wt.% (oben).

Analog zum Spektrum des reinen Referenzmaterials, befinden sich in Abbildung 6-19 die ausgeprägtesten Peaks im Bereich niedriger Wellenzahlen: Eine Bande mit drei Maxima bei 81 cm^{-1} , $185,5\text{ cm}^{-1}$ und 193 cm^{-1} , der intensivste Peak des Spektrum bei einer Wellenzahl von 490 cm^{-1} sowie das zweithöchste Maximum bei 707 cm^{-1} , gefolgt von zwei niedrigeren Spitzen bei 792 cm^{-1} und 878 cm^{-1} . Weniger intensive Maxima sind bei den höheren Wellenzahlen $1267,5\text{ cm}^{-1}$, 1416 cm^{-1} , 2909 cm^{-1} sowie 2972 cm^{-1} zu erkennen.

Die Raman-Spektren der P25 modifizierten Silikonelastomere sind Abbildung 6-20 zu entnehmen. In grau ist dabei das Spektrum des Komposites P25 5 wt.%, in schwarz das Spektrum des Komposites P25 10 wt.% dargestellt. Analog zu den Spektren der ZnO-Komposite sind die Banden der beiden P25-Komposite bezogen auf die Anzahl und die Wellenzahlen identisch.

Der intensivste Peak dieser beiden Spektren ist bei einer Wellenzahl von 144 cm^{-1} mit einer vorgelagerten Stufe bei 197 cm^{-1} zu erkennen und dient als Normierungspunkt. Im weiteren Verlauf des Spektrums zeigt Abbildung 6-20 fünf eng aneinander liegende Maxima bei den Wellenzahlen $403,5\text{ cm}^{-1}$, $485,5\text{ cm}^{-1}$, $644,5\text{ cm}^{-1}$, 706 cm^{-1} und $794,5\text{ cm}^{-1}$. Geringe Peaks werden im Bereich der höheren Wellenzahlen 1277 cm^{-1} , $1415,5\text{ cm}^{-1}$, 2912 cm^{-1} sowie 2984 cm^{-1} aufgezeichnet.

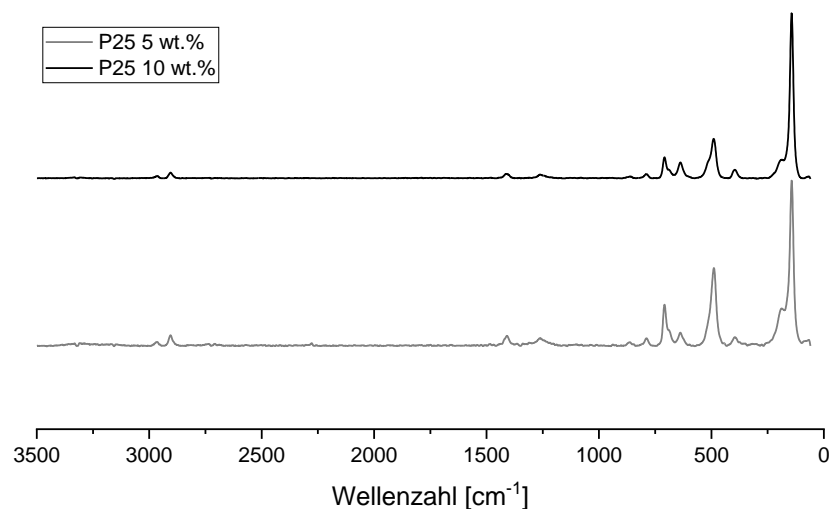


Abbildung 6-20: Raman-Spektrum der unbehandelten Komposite P25 5 wt.% (unten) und P25 10 wt.% (oben).

Abbildung 6-21 zeigt die Raman-Spektren der beiden Komposite Krono 5 wt.% (grau) sowie Krono 10 wt.% (schwarz). Die beiden Komposite zeigen ähnliche Verläufe ihrer Spektren. Die ausgeprägteste Bande bei einer Wellenzahl von 149 cm^{-1} dient im Falle beider Spektren als Normierungspunkt und wird auf 1 gesetzt.

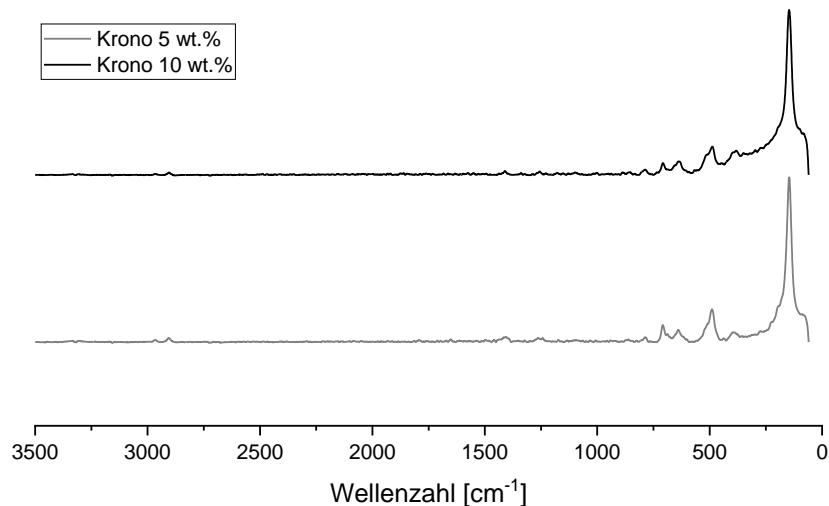


Abbildung 6-21: Raman-Spektrum der unbehandelten Komposite Krono 5 wt.% (unten) und Krono 10 wt.% (oben).

Neben der ausgeprägtesten Bande der beiden Spektren in Abbildung 6-21 bei einer Wellenzahl von 149 cm^{-1} , sind kleinere Maxima im Bereich von 390 cm^{-1} , 495 cm^{-1} , 645 cm^{-1} , $712,5\text{ cm}^{-1}$ und 805 cm^{-1} zu erkennen. Weitere Spektrum-Peaks in höheren Wellenzahlenbereichen werden bei diesen Kompositen nicht gemessen.

6.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Ergänzend zur Raman-Spektroskopie werden Infrarot-Spektren aller Materialien nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h aufgenommen. Abbildung 6-22 zeigt die aufgenommenen Kurven der Referenz nach den verschiedenen Vorbehandlungszeiten.

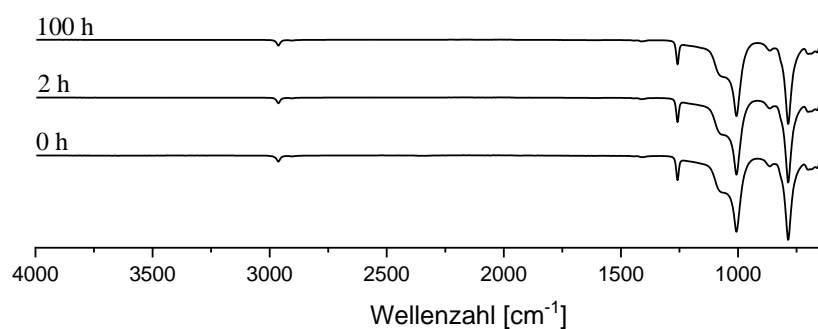


Abbildung 6-22: Infrarot-Spektrum des Referenzmaterials nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100

Die aufgenommenen Spektren in Abbildung 6-22 sind sowohl in der Intensität als auch in der Wellenzahl der Peaks identisch. Die erste auftretende Bande ist in einem Wellenzahlenbereich von $2965\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Alle weiteren Peaks werden im Bereich niedriger Wellenzahlen, zwischen 1260 cm^{-1} und 755 cm^{-1} detektiert. Der intensivste Peak kann zwischen 810 cm^{-1} und 755 cm^{-1} gemessen werden. Daran schließt sich eine breite Bande im Bereich der

Wellenzahlen $1130\text{-}960\text{ cm}^{-1}$. Diesem ist ein weniger gering ausgeprägter Peak zwischen 1260 cm^{-1} und 1254 cm^{-1} vorgelagert.

Die aufgenommenen Spektren der Komposite ZnO 5 wt.% und ZnO 10 wt.% sind nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h in Abbildung 6-23 dargestellt. Die Spektren sind in einem Wellenzahlenbereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} dargestellt. Weder die unterschiedliche Additivierung des Materials, noch die verschiedenen Bestrahlungsdauern innerhalb eines Komposites führen zu unterschieden in den Spektren. Alle sechs gezeigten Spektren in Abbildung 6-23 sind identisch.

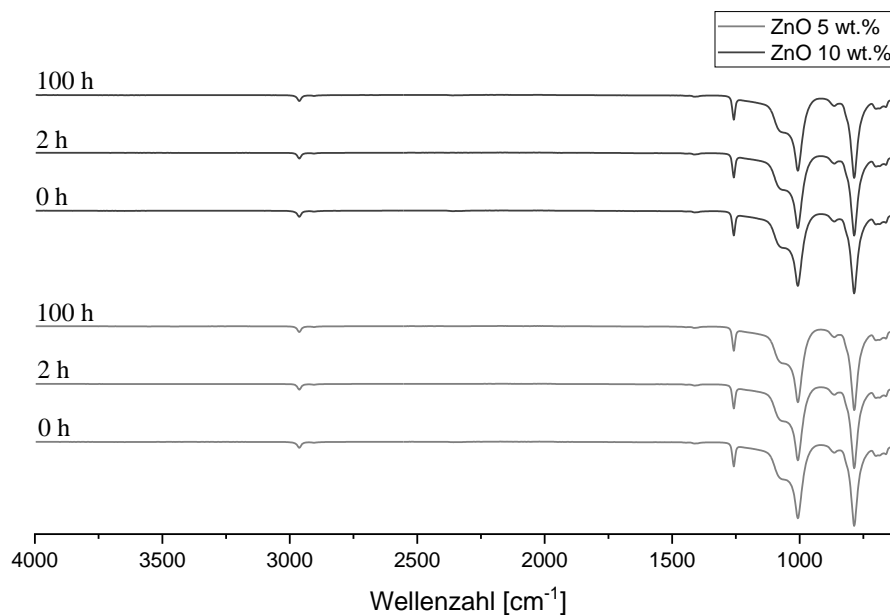


Abbildung 6-23: Infrarot-Spektrum der Komposite ZnO 5 wt.% (unten) und ZnO 10 wt.% (oben) nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h.

Die Spektren in Abbildung 6-23 werden dominiert von den beiden intensivsten Banden im Bereich niedriger Wellenzahlen. Der Peak im Bereich 810 cm^{-1} und 755 cm^{-1} stellt den intensivsten Ausschlag im Spektrum dar, gefolgt von der Bande im Wellenzahlenbereich 1130 cm^{-1} - 960 cm^{-1} . Dem Spektrum sind zwei weitere, weniger intensive Peaks zwischen 1260 cm^{-1} - 1254 cm^{-1} und $2965\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ zu entnehmen.

Abbildung 6-24 sind die Spektren der Komposite P25 5 wt.% (unten) und P25 10 wt.% (oben) nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h zu entnehmen. Analog zu den ZnO-Kompositen zeigen auch die beiden, mit P25 modifizierten, Silikonelastomere keine Unterschiede in ihren Verläufen. Im Bereich hoher Wellenzahlen ist ein geringer symmetrischer Peak im Bereich $2965\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Weitere Abweichungen der Basislinie werden ab Wellenzahlen zwischen 1260 cm^{-1} und 1254 cm^{-1} gemessen. In einem Wellenzahlenbereich von 1130 cm^{-1} - 960 cm^{-1} bildet sich eine asymmetrische Bande mit einer Flanke gegen höherer Wellenzahlen aus. Die höchste symmetrische Bande zeigt sich zwischen 810 cm^{-1} und 755 cm^{-1} .

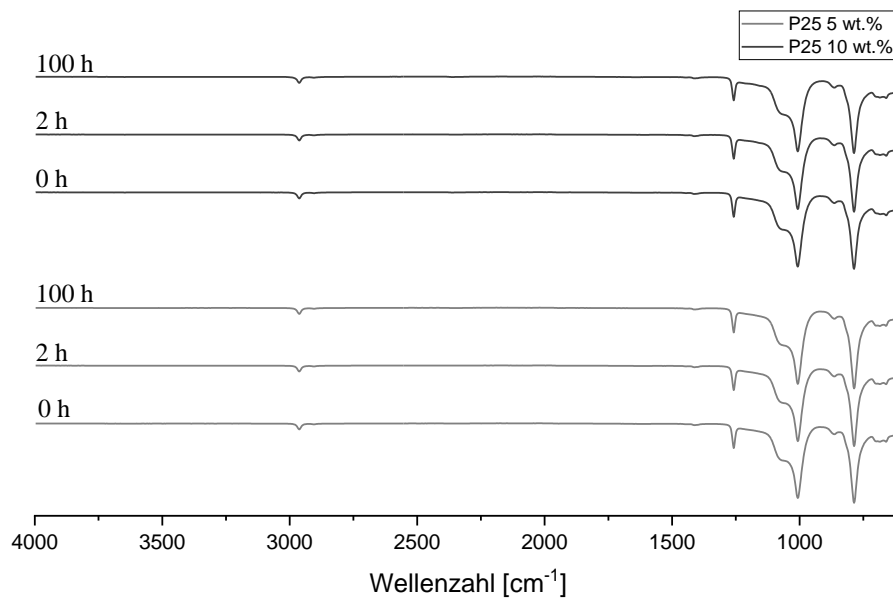


Abbildung 6-24: Infrarot-Spektrum der Komposite P25 5 wt.% (unten) und P25 10 wt.% (oben) nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h.

Die Komposite Krono 5 wt.% und Krono 10 wt.% werden für 0 h, 2 h und 100 h bestrahlt und einer IR-Messung unterzogen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6-25 zu erkennen und zeigen in ihren Verläufen keine Unterschiede. Die Spektren weisen Abweichungen von der Basislinie zum größten Teil im Bereich niedriger Wellenzahlen auf. Zwischen 810 cm^{-1} - 755 cm^{-1} und 1260 cm^{-1} - 1254 cm^{-1} bilden sich symmetrische Peaks aus. Eine asymmetrische Bande mit einer Flanke ist zwischen 1130 cm^{-1} - 960 cm^{-1} zu erkennen. Im Bereich höherer Wellenzahlen ist eine wenig ausgeprägte Bande zwischen 2965 - 2960 cm^{-1} auszumachen.

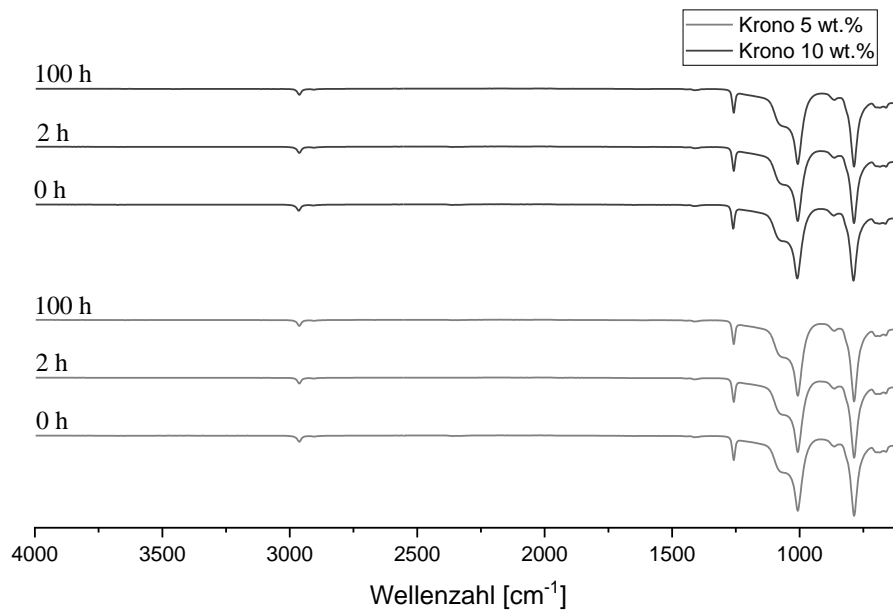


Abbildung 6-25: Infrarot-Spektrum der Komposite Krono 5 wt.% (unten) und Krono 10 wt.% (oben) nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h.

6.4 Nachweis der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite

6.4.1 Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung auf unterschiedliche Bakterienarten

Zum Nachweis der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite wird zunächst die Keimreduktion verschiedener Bakterienarten überprüft. Abbildung 6-26 zeigt die prozentual überlebenden *E.coli* Kolonien auf den Kompositen ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.%, P25 5 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.% und Krono 10 wt.% nach Bestrahlungsdauern von 1 h, 2 h und 3 h. Jeder getestete Kunststoff wird dabei zusätzlich im Dunkeln überprüft. Der gepunktete Bereich in Abbildung 6-26 gibt den Bereich der überlebenden Keime dieser Dunkelproben an und beträgt in etwa 80-100%.

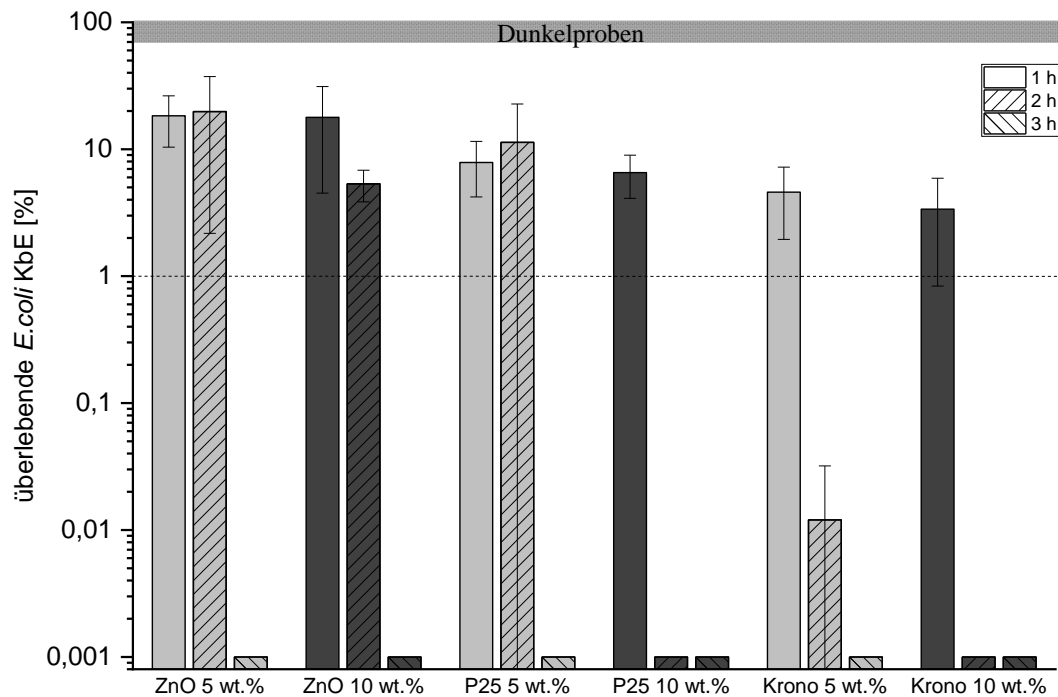


Abbildung 6-26: Mittelwerte der überlebenden *E.coli* KbE (n=6) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der Oberfläche der verschiedenen Composite nach einer Bestrahlungsdauer von 1 h, 2 h und 3 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.%, P25 5 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%, Krono 10 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Die gestrichelte Linie in Abbildung 6-26 zeigt eine theoretische Keimreduktion um 2 Logarithmus-Stufen und gibt damit die Grenze eines antimikrobiellen Komposites an. Werden zunächst die Ergebnisse des Komposites ZnO 5wt.% betrachtet, fällt auf, dass sich die Reduktion der *E.coli* Kolonien bei einer Bestrahlung von 1 h bzw. 2 h kaum unterscheiden. Die überlebenden Kolonien betragen nach 1 h UV-Bestrahlung $18,4 \pm 8,0\%$ bzw. nach 2 h UV-Bestrahlung $19,8 \pm 17,6\%$. Erst ab einer Bestrahlungsdauer von 3 h wird eine Reduktion der Keime von $>99,999\%$ und damit eine antimikrobielle Wirkung des Komposites ZnO 5 wt.% erreicht. Das Komposit ZnO 10 wt.% zeigt ein ähnliches Verhalten. Nach einer Bestrahlungsdauer von 1 h ist eine Reduktion auf $17,8 \pm 13,3\%$ der *E.coli* zu messen. Wird die Bestrahlungszeit auf 2 h erhöht, wird eine Keimabtötung >1 Log-Stufe erreicht. Analog zum Komposit ZnO 5 wt.%, konnte auf der Oberfläche des ZnO 10 wt.% bei einer Bestrahlung von 3 h eine Bakterienreduktion $>99,999\%$ nachgewiesen werden. Die beiden Composite, die mit dem Additiv P25 modifiziert wurden, zeigen größere Unterschiede in ihrer Keimreduktion. Während bei einer Bestrahlungsdauer von 2 h beide Composite eine Reduktion <1 Log-Stufe aufweisen, zeigt das Komposit P25 10 wt.% bei einer 2 h-Bestrahlung eine vollkommene Keimreduktion ($>99,999\%$). Auf der Oberfläche des Komposites P25 5 wt.% überleben hingegen $11,3 \pm 11,4\%$ der *E.coli* nach einer Bestrahlung von 2 h. Die Krono-Composite weisen bei einer Verkeimung mit *E.coli* in Abbildung 6-26 die höchste keimreduzierende Wirkung auf. Sowohl das Komposit

Krono 5 wt.% nach 3h Bestrahlung, als auch das Komposit Krono 10 wt.% nach 2 h und 3 h Bestrahlung, lässt keine Keime auf der Oberfläche zurück und zeigt damit eine Keimreduktion von >99,999%. Eine 2 h-Bestrahlung führt beim Komposit Krono 5 wt.% zu 0,01% überlebenden *E.coli*-Kolonien. Bei einer Bestrahlungsdauer von 1 h ist die Wirkung beider Krono-Komposite im Größenbereich der P25-Komposite anzusiedeln, die prozentual überlebenden Keime belaufen sich auf etwa 3,4-4,6%.

Als zweiter Testkeim kommt das gramnegative *P.fluorescens* zum Einsatz. Abbildung 6-27 listet die überlebenden Kolonien auf den Oberflächen der entwickelten Komposite (ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.%, P25 5 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.% und Krono 10 wt.%) nach einer Bestrahlungsdauer von 1 h, 2 h und 3 h auf. Um Rückschlüsse auf das Wirkprinzip ziehen zu können, wird jedes getestete Material zusätzlich im Dunkeln getestet. Der gepunktete Bereich in Abbildung 6-27 zeigt die prozentual überlebenden Keime auf der Oberfläche der Dunkelprobe an und beläuft sich auf etwa 70-100%. Die gestrichelte Linie zeigt eine theoretische Keimreduktion um 2 Logarithmus-Stufen und gibt damit die Grenze eines antimikrobiellen Komposites an.

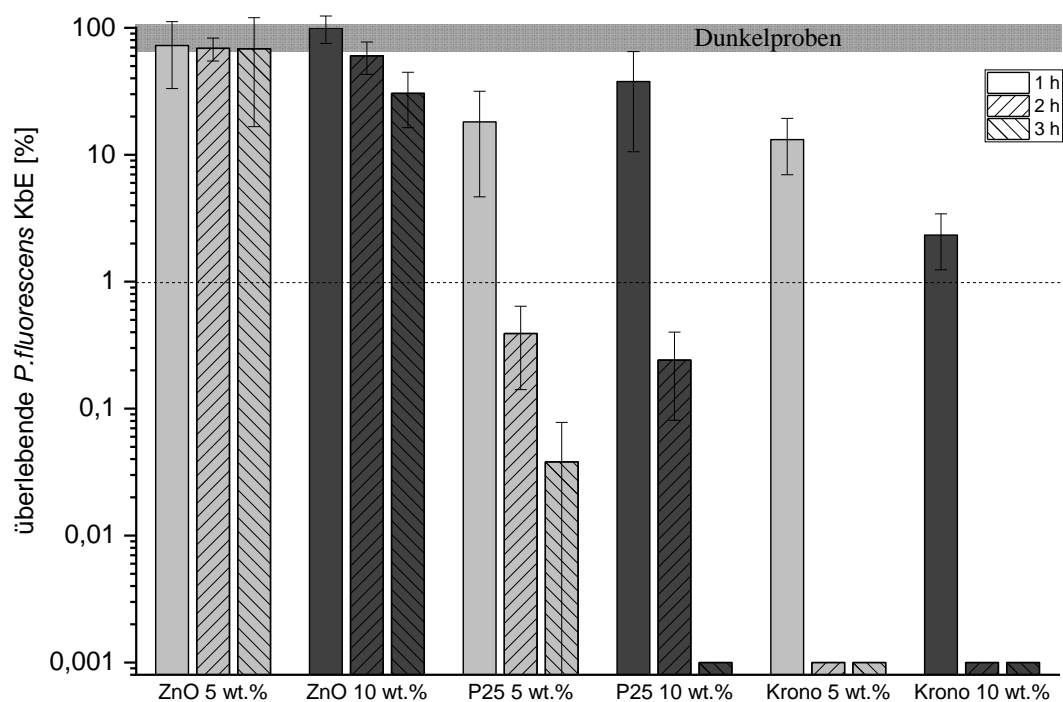


Abbildung 6-27: Mittelwerte der überlebenden *P.fluorescens* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der Oberfläche der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 1 h, 2 h und 3 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 5 wt.%, ZnO 10 wt.%, P25 5 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%, Krono 10 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Auffallend in Abbildung 6-27 ist der hohe prozentuale Anteil der überlebenden Keime auf den Kompositen, welche mit dem Additiv ZnO modifiziert wurden. Das Komposit ZnO 5 wt.%

zeigt unabhängig der Bestrahlungsdauer eine Keimreduktion im Bereich von 27,5-31,6%. Im Fall des Komposites ZnO 10 wt.% ist eine tendenzielle Abnahme der überlebenden *P.fluorescens* mit steigender Bestrahlungsdauer zu erkennen. Während bei einer 1 h-Bestrahlung 99,5±24,4% der Bakterien auf der Oberfläche zurückbleiben, sind es nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h bzw. 3 h 60,1±17,1% bzw. 30,5±14,1% der Mikroorganismen. Die Komposite des P25-Additives weisen hingegen eine höhere Keimreduktion ab einer Bestrahlung von 2 h auf. Beide Komposite erreichen hier eine Keimreduktion von >2 Logarithmus-Stufen. Bei weiterer Erhöhung der Bestrahlung auf 3 h sind auf den Oberflächen keine überlebenden *P.fluorescens* nachzuweisen und zeigen somit eine Reduktion von >99,999%. Beträgt die Bestrahlungsdauer 1 h, ist hingegen eine Überlebensrate von 18,2±13,5% bei einer 5%igen Additivierung und 37,7±27,2% bei einer 10%igen Additivierung mit dem Additiv P25 zu messen. Analog zu den Untersuchungen mit *E.coli* in Abbildung 6-26, zeigen die Komposite Krono 5 wt.% und Krono 10 wt.% auch in den Versuchen mit *P.fluorescens* die höchste Keimreduktion. Während bei einer einstündigen Bestrahlung noch 13,2±6,2% (Krono 5 wt.%) bzw. 2,3±1,1% (Krono 10 wt.%) Bakterien nachgewiesen werden, sind ab einer Bestrahlungsdauer von 2 h alle Bakterien abgetötet.

B.subtilis kommt als grampositiver Testkeim zur Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung auf den Oberflächen der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% bei einer Bestrahlungsdauer von 2 h zum Einsatz. Abbildung 6-28 listet die überlebenden Keime auf den jeweiligen Oberflächen auf. Die überlebenden Mikroorganismen auf den Dunkelproben der Referenz und der Komposite P25 10 wt.% sowie Krono 5 wt.% liegen im Bereich von 65-100% und sind in Abbildung 6-28 durch den gepunkteten Bereich markiert. Der hellgraue Strich visualisiert die überlebenden *B.subtilis* auf der Dunkelprobe des Komposites ZnO 10 wt.% und beträgt in etwa 99,8%. Eine theoretische Keimreduktion von 2 Log-Stufen bildet die Grenze, um ein Komposit als antimikrobiell wirkend bezeichnend zu können und ist in Form der gestrichelten Linie Abbildung 6-28 dargestellt.

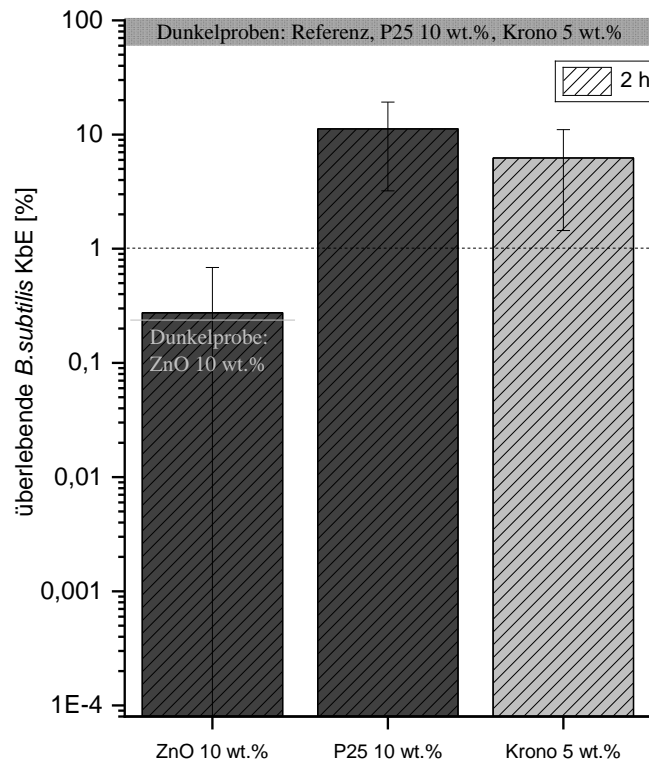


Abbildung 6-28: Mittelwerte der überlebenden *B. subtilis* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der Oberfläche der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben der Referenz, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% ist gepunktet dargestellt. Die Dunkelprobe des Komposites ZnO 10 wt.% ist durch eine hellgraue durchgezogene Linie visualisiert. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Im Gegensatz zu den vorausgegangenen Untersuchungen weist das Komposit ZnO 10 wt.% in Abbildung 6-28 mit einem Wert von $0,3 \pm 0,4\%$ die niedrigste Überlebensrate der *B. subtilis* auf. Die Komposite P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% zeigen hingegen eine Keimreduktion von $88,8 \pm 8,0\%$ (P25 10 wt.%) und $93,8 \pm 4,8\%$ (Krono 5 wt.%) und damit weniger als eine bzw. zwei Logarithmus-Stufen.

Als letzter Testkeim wird *S. aureus* verwendet. Abbildung 6-29 visualisiert die überlebenden Keime auf den Oberflächen der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Um das Wirkprinzip einer potenziellen Keimreduktion besser nachvollziehen zu können, werden zusätzlich Dunkelproben aller getesteten Komposite untersucht. Die überlebenden *S. aureus* auf den Oberflächen der Dunkelproben sind durch den gepunkteten Bereich in Abbildung 6-29 dargestellt und betragen zwischen 50-100%. Die gestrichelte Linie zeigt eine theoretische Keimreduktion um 2 Logarithmus-Stufen und gibt damit die Grenze eines antimikrobiellen Komposites an.

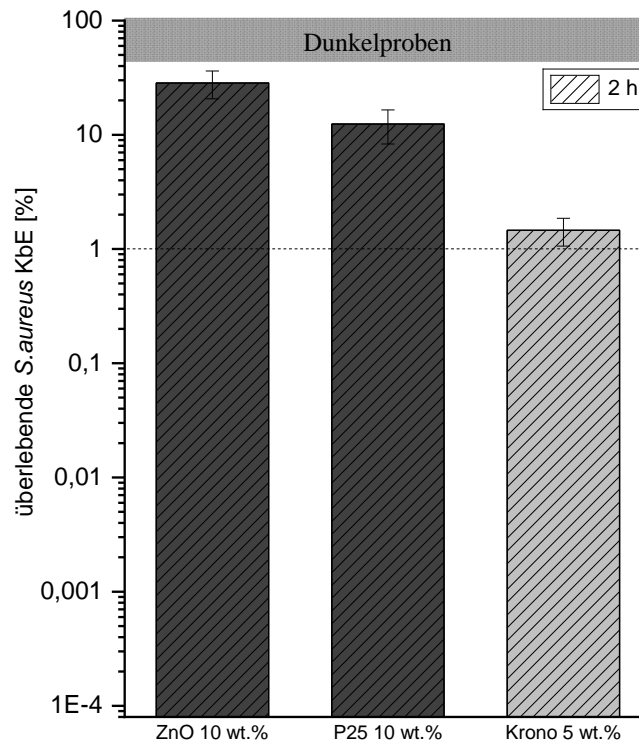


Abbildung 6-29: Mittelwerte der überlebenden *S. aureus* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der Oberfläche der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Die Oberflächen der Komposite ZnO 10 wt.% und P25 10 wt.% zeigen in Abbildung 6-29 mit einer Überlebensrate von $28,4 \pm 7,8\%$ (ZnO 10 wt.%) und $12,4 \pm 4,1\%$ (P25 10 wt.%) eine Keimreduktion <1 Log-Stufe auf. Analog zu den Untersuchungen mit *E. coli* und *P. fluorescens* liefert das Krono-Komposit auch bei den Analysen mit *S. aureus* die höchste Keimreduktion mit $98,5 \pm 0,4\%$.

6.4.2 Testung der keimreduzierenden Komposite im simulierten Einsatz

6.4.2.1 Beschädigte Oberfläche

Um zu überprüfen, welchen Einfluss beispielsweise Risse und Kratzer auf den keimreduzierenden Effekt der entwickelten Komposite nehmen, wird von der Probekörper-Oberfläche mit Hilfe eines Lasers eine dünne Schicht abgetragen und so die Keimreduktion im Inneren des Materials untersucht. Abbildung 6-30 zeigt die überlebenden *E. coli* auf den Kompositen ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Dunkelproben aller Materialien, ebenfalls mit einer abgetragenen Oberfläche, weisen überlebende Keime im Bereich zwischen 80-100% auf und sind als gepunkteter Bereich in Abbildung 6-30 dargestellt. Eine theoretische Keimreduktion von 2 Log-Stufen gilt als Grenze, um das Material

als antimikrobiell zu Bezeichnen und ist in untenstehender Abbildung durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

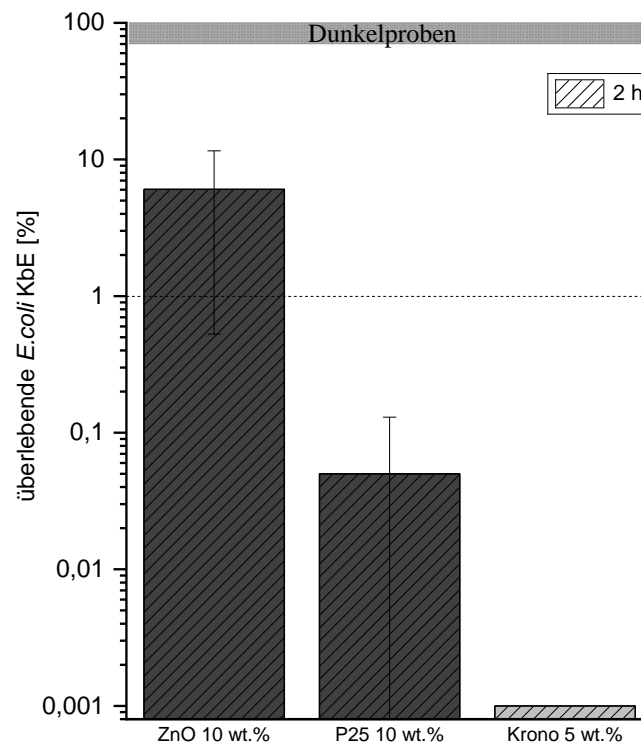


Abbildung 6-30: Mittelwerte der überlebenden *E.coli* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der abgetragenen Oberfläche der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Nach Abbildung 6-30 weist das Komposit ZnO 10 wt.% mit einer Überlebensrate von $6,1 \pm 5,5\%$ die geringste keimreduzierende Wirkung der getesteten Komposite gegen *E.coli* auf. Auf den abgetragenen Oberflächen der beiden weiteren Komposite, konnte eine Keimreduktion von $99,95 \pm 0,05\%$ im Falle des P25 10 wt.% und eine Keimreduktion von $>99,999\%$ im Falle des Krono 5 wt.% nachgewiesen werden.

In Abbildung 6-31 sind die Mittelwerte der überlebenden *P.fluorescens* auf den abgetragenen Oberflächen der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% dargestellt. Die überlebenden Keime auf den Dunkelproben der bearbeiteten Referenz und der bearbeiteten Komposit-Probekörpern (ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) nehmen einen Wert zwischen 55-90% ein und sind als gepunkteter Bereich in Abbildung 6-31 dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt eine Reduktion um 2 Logarithmus-Stufen und damit eine potenzielle antimikrobielle Wirkung der Komposite.

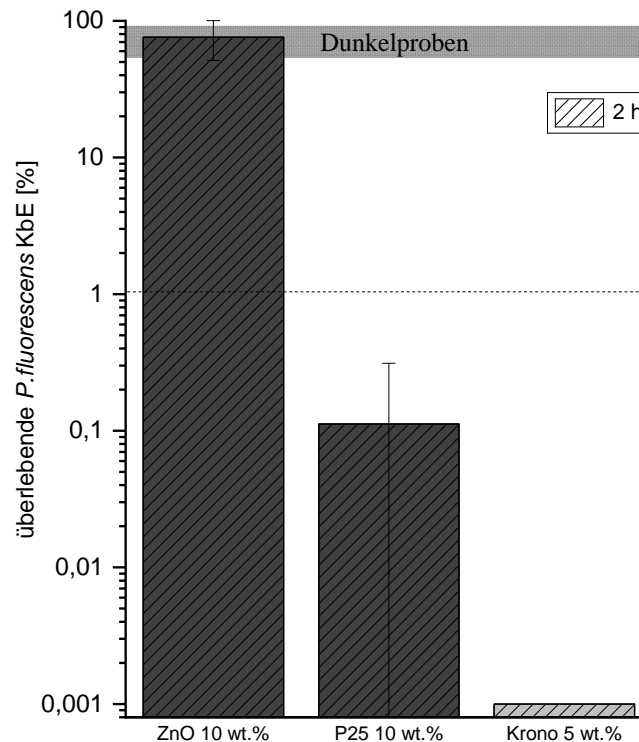


Abbildung 6-31: Mittelwerte der überlebenden *P. fluorescens* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der abgetragenen Oberfläche der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Analog zu den Untersuchungen auf einer unbeschädigten Oberfläche (Abbildung 6-27) zeigt das Komposit ZnO 10 wt.% auf einer beschädigten Oberfläche in Abbildung 6-31 75,9±24,5% überlebende *P. fluorescens* und damit eine sehr geringe Keimreduktion. Im Gegensatz dazu führt eine Bestrahlung von 2 h auf der abgetragenen Oberfläche des Komposites Krono 5 wt.% zu einer vollständigen Abtötung der Bakterien und weist somit eine Keimreduktion von >99,999% auf. Das Komposit P25 10 wt.% liegt in seiner keimreduzierenden Wirkung auf einer künstlich beschädigten Oberfläche zwischen den beiden anderen getesteten Kompositen und lässt eine Keimreduktion von 99,89±0,2% zu.

Um die Keimabtötung grampositiver Bakterien zu überprüfen, wird die Überlebensrate von *B. subtilis* auf abgetragenen Oberflächen der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% gemessen und ist in Abbildung 6-32 zu erkennen. Die Dunkelproben der Referenz sowie der Komposite P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% zeigen überlebende Testkeime zwischen 65-90% und sind als gepunkteter Bereich dargestellt. Die Dunkelprobe des Komposites ZnO 10 wt.% weist hingegen eine Keimreduktion von etwa 99,3% auf und ist als graue Linie in Abbildung 6-32 zu erkennen. Die gestrichelte Linie verdeutlicht eine Keimreduktion von 2 Log-Stufen und zeigt damit die Grenze für ein antimikrobielles Komposit.

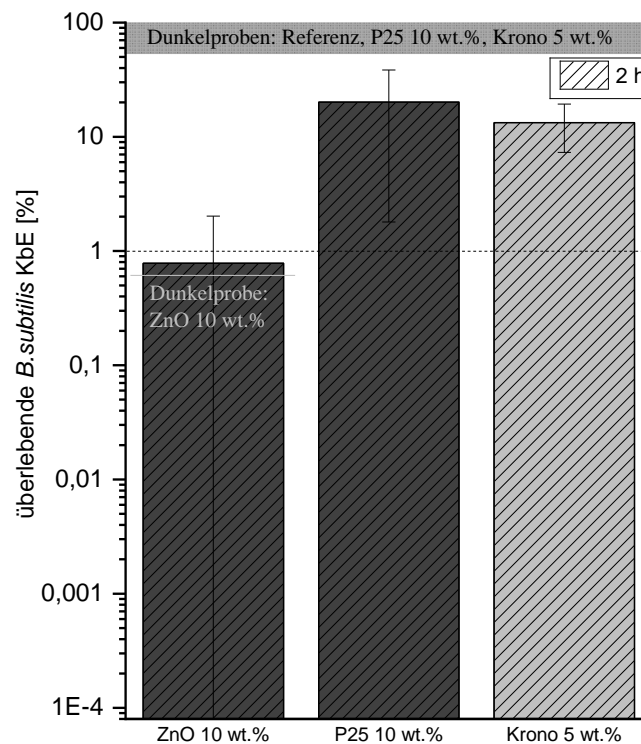


Abbildung 6-32: Mittelwerte der überlebenden *B. subtilis* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der abgetragenen Oberfläche der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben der Referenz und der Komposite ZnO 10 wt.% und Krono 5 wt.% ist gepunktet dargestellt. Die Dunkelprobe des Komposites ZnO 10 wt.% ist durch eine hellgraue durchgezogene Linie visualisiert. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Im Gegensatz zur Überprüfung der keimreduzierenden Wirkung auf beschädigten Oberflächen mit *P. fluorescens*, zeigt das Komposit ZnO 10 wt.% in Abbildung 6-32 mit $0,8 \pm 1,2\%$ die geringste Überlebensrate der *B. subtilis*. Die Reduktion der Komposite P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% beläuft sich auf $69,9 \pm 18,3\%$ bzw. $86,7 \pm 6,0\%$ und damit <1 Log-Stufe.

Als vierte Bakterienart kommt *S. aureus* zur Überprüfung der keimreduzierenden Wirkung der künstlich geschädigten Kompositoberflächen zum Einsatz. Abbildung 6-33 zeigt die überlebenden Kolonien auf den Kompositen ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.%. Die abgetragenen Oberflächen der Komposite werden zusätzlich im Dunkeln getestet, um Aussagen über das Wirkprinzip einer potenziellen Keimreduktion treffen zu können. Sie liegen im Bereich von 15-80% überlebende *S. aureus* und sind als gepunkteter Bereich in Abbildung 6-33 dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht einer Keimreduktion um 2 Logarithmus-Stufen und damit einem antimikrobiell wirksamen Kunststoff.

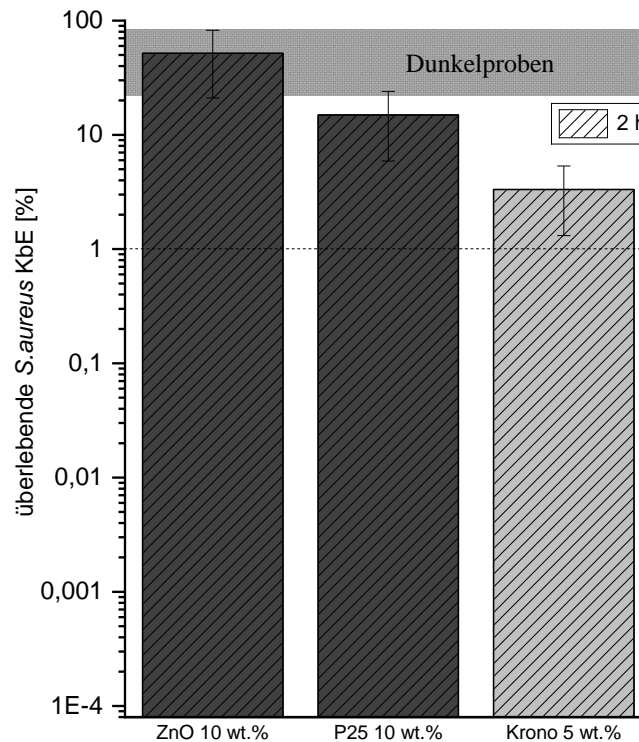


Abbildung 6-33: Mittelwerte der überlebenden *S. aureus* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf der abgetragenen Oberfläche der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Die abgetragene Oberfläche des Komposites ZnO 10 wt.% zeigt in Abbildung 6-33 die höchste Überlebensrate der Testkeime und liegt mit einem Wert von $51,5\% \pm 30,7\%$ im Bereich der Dunkelproben. Das Komposit P25 10 wt.% weist eine höhere Keimreduktion von $85,0 \pm 9,1\%$. Die stärkste keimreduzierende Wirkung gegen *S. aureus* wird auf der Oberfläche des künstlich beschädigten Komposites Krono 5 wt.% mit einer Überlebensrate von $0,8 \pm 1,3\%$ gemessen.

6.4.2.2 Gealterte Oberfläche durch UV-Bestrahlung

Da zur Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts eine Bestrahlung der entwickelten Komposite notwendig ist, werden die Materialien für 50 h bzw. 100 h UV-beleuchtet und damit eine Einsatzdauer von einem Monat bzw. zwei Monaten simuliert. Die anschließende keimreduzierende Überprüfung wird für die Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% mit *E. coli* als Testkeim durchgeführt und ist in Abbildung 6-34 einzusehen. Zusätzlich werden Dunkelproben der genannten Komposite getestet, um Aussagen über das Wirkprinzip treffen zu können. Der gepunktete Bereich zeigt die Überlebensrate der *E. coli* auf den künstlich gealterten, im Dunkeln getesteten Probekörpern und befindet sich im Bereich von etwa 60-125%. Die gestrichelte Linie in Abbildung 6-34 verdeutlicht eine Keimreduktion von 2 Logarithmus-Stufen und gibt damit die Grenze eines antimikrobiellen Werkstoffes an.

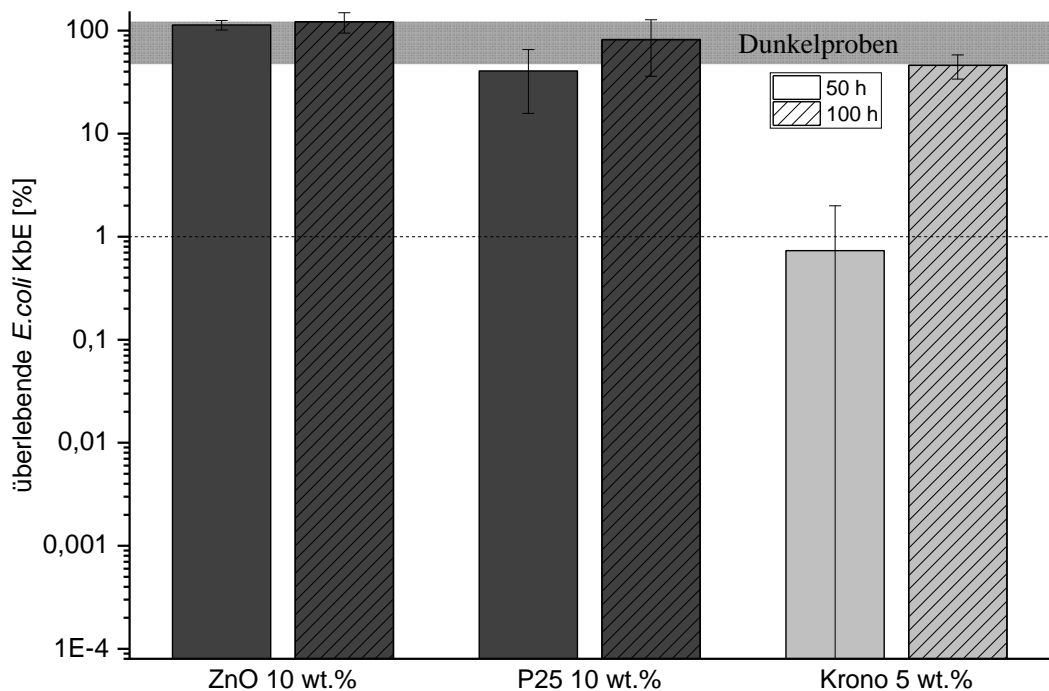


Abbildung 6-34: Mittelwerte der überlebenden *E.coli* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf künstlich gealterten Oberflächen der verschiedenen Composite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Auffallend in Abbildung 6-34 ist, dass lediglich das Komposit Krono 5 wt.% nach einer künstlichen Alterung von 50 h mit einer Überlebensrate von $0,7 \pm 1,3\%$ eine Keimreduktion >2 Log-Stufen erreicht. Alle weiteren Oberflächen weisen eine Abtötung der Mikroorganismen >1 Logarithmus-Stufe auf. Im Falle der ZnO 10 wt.% befindet sich die Überlebensrate der sowohl 50 h als auch 100 h gealterten Oberfläche mit $113,4 \pm 12,1\%$ und $121,8 \pm 27,2\%$ im Bereich der getesteten Dunkelproben. Für die Composite P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% ist ein Trend zu erkennen: Mit steigender Alterung nimmt die Überlebensrate der *E.coli* auf den Kompositoberflächen zu. Im Falle des Komposites P25 10 wt.% ist hier ein Anstieg von $40,6 \pm 24,9\%$ auf $81,7 \pm 45,6\%$ zu erkennen. Die für 100 h künstlich gealterte Oberfläche des Komposites weist eine Keimreduktion von $46,0 \pm 12,2\%$ auf.

6.4.2.3 Organische Rückstände auf der Oberfläche

In einem theoretischen Einsatz der Composite als Kontaktflächen sollen Keime auf den Oberflächen abgetötet werden. Welchen Einfluss diese abgetöteten Bakterien (organischer Rest) auf die keimreduzierende Wirkung nehmen ist in Abbildung 6-35 dargestellt. Dabei ist die Überlebensrate der *E.coli* auf organisch beschmutzten Oberflächen sowie auf organisch beschmutzten und mit Isopropanol gereinigten Oberflächen der Composite ZnO 10 wt.%, P25 10wt.% und Krono 5 wt.% zu erkennen. Zusätzlich werden die überlebenden Keime aller

getesteten Oberflächen im Dunkeln gemessen. Diese befinden sich zwischen 20-90% und sind in Abbildung 6-35 durch den gepunkteten Bereich visualisiert. Die gestrichelte Linie zeigt eine theoretische Keimreduktion um 2 Logarithmus-Stufen und gibt damit die Grenze eines antimikrobiellen Komposites an.

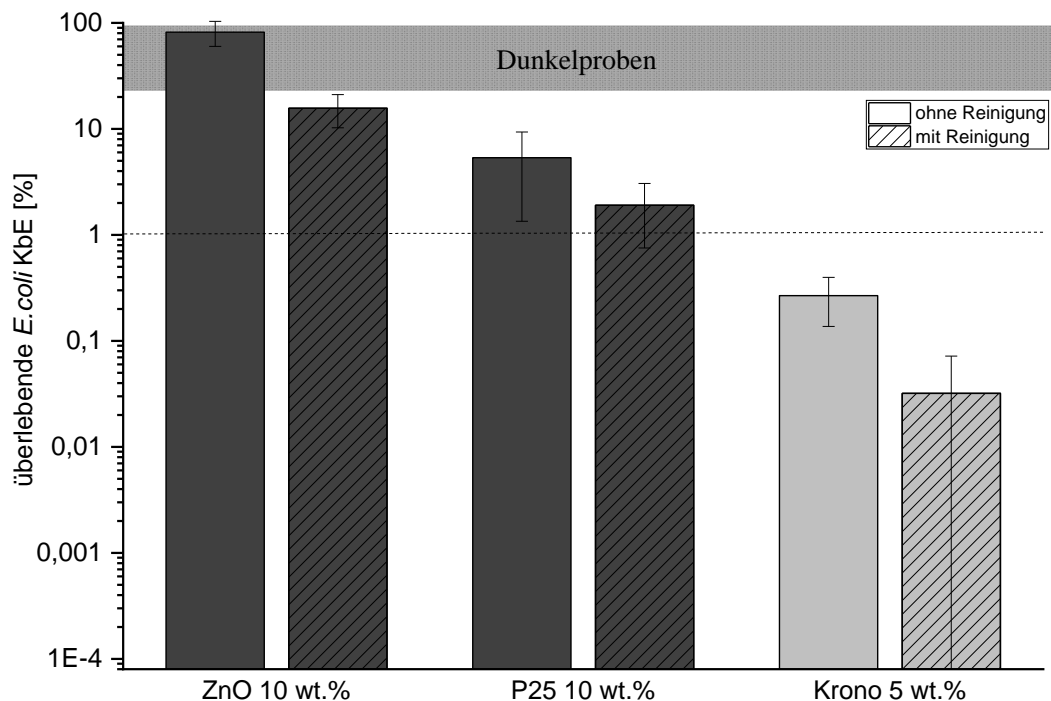


Abbildung 6-35: Mittelwerte der überlebenden *E.coli* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf organisch verschmutzten bzw. wieder gereinigten Oberflächen der verschiedenen Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Die Ergebnisse in Abbildung 6-35 zeigen für alle Komposite eine sinkende Überlebensrate der *E.coli* bedingt durch eine Reinigung der organisch verschmutzten Oberfläche. Das Komposit ZnO 10 wt.% liegt bei einer organisch verschmutzten Oberfläche mit einer Überlebensrate von $81,7 \pm 21,7\%$ im Bereich der Dunkelproben. Eine Reinigung der Verschmutzung mit Isopropanol hat eine Verringerung der Bakterien-Überlebensrate auf $15,7 \pm 5,4\%$ zur Folge. Im Falle des Komposites P25 10 wt.% ist der Einfluss der Reinigung geringer. Hier kann eine Erhöhung der Keimreduktion von $94,7 \pm 4,0\%$ auf $98,1 \pm 1,2\%$ durch Beseitigung der organischen Verschmutzung erreicht werden. Die höchste Keimreduktion zeigt das Komposit Krono 5 wt.% in Abbildung 6-35. Die organisch verschmutzte Oberfläche weist mit $0,3 \pm 0,1\%$ überlebende *E.coli* eine Keimreduktion >2 Logarithmus-Stufen auf. Eine Reinigung lässt die keimreduzierende Wirkung auf >3 Logarithmus-Stufen ($99,97 \pm 0,04\%$) ansteigen.

6.4.2.4 Behandlung der Oberfläche mit Desinfektionsmittel

Ein potenzieller Einsatz der entwickelten Komposite als Kontaktoberflächen in Krankenhäusern ist nur in Kombination mit zusätzlicher Reinigung und Desinfektion durch Personal denkbar. Um einen möglichen Einfluss von Kontakt der Komposite mit Desinfektionsmittel auf die keimreduzierende Wirkung feststellen zu können, werden die Probekörper der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5wt.% in Desinfektionsmittel eingelagert, getrocknet und auf ihre keimreduzierende Wirkung gegen *E.coli* untersucht. Abbildung 6-36 zeigt die überlebenden *E.coli* Kolonien auf den verschiedenen Kompositen. Die Überlebensrate der Bakterien auf den zusätzlich geprüften Dunkelproben beträgt in etwa 15-80% und ist als gepunkteter Bereich dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt eine theoretische Keimreduktion um 2 Logarithmus-Stufen und gibt damit die Grenze an, ab der ein Komposit antimikrobielle Wirkung aufweist.

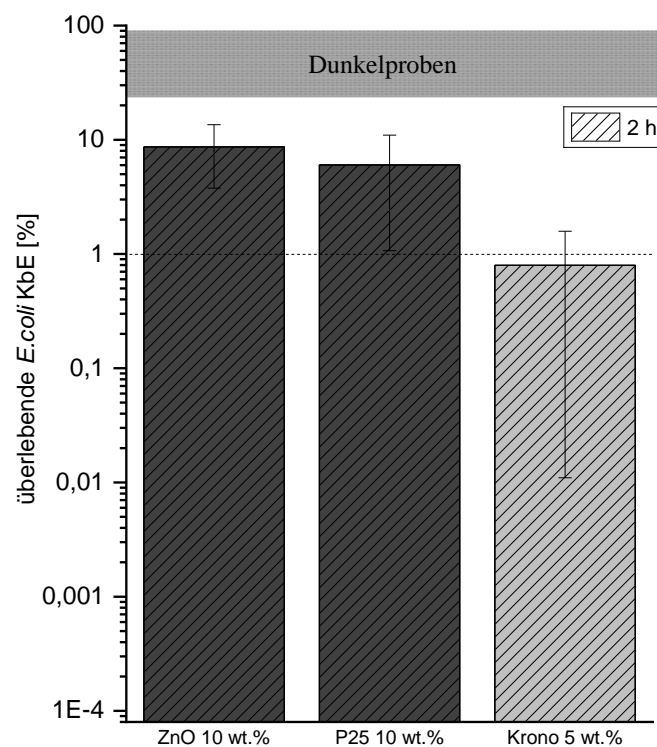


Abbildung 6-36: Mittelwerte der überlebenden *E.coli* KbE (n=4) mit den jeweiligen Standardabweichungen auf den Oberflächen der in Desinfektionsmittel eingelagerten Komposite nach einer Bestrahlungsdauer von 2 h. Der Bereich der gemessenen Dunkelproben aller Materialien (Referenz, ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.%) ist gepunktet dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Reduktion der Bakterien um 2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Wirkung.

Die Werte der überlebenden *E.coli* Kolonien auf den Oberflächen der eingelagerten Komposite ZnO 10 wt.% und P25 10 wt.% unterscheiden sich nur geringfügig nach Abbildung 6-36 voneinander. Während das Komposit ZnO 10 wt.% eine Überlebensrate von $8,7 \pm 4,9\%$ aufweist, zeigt das Komposit P25 10 wt.% einen Wert von $6,0 \pm 5,0\%$. Das Komposit Krono 5 wt.% liegt

hingegen mit einer Keimreduktion von $99,2 \pm 0,8\%$ knapp über dem Grenzwert von 2 Logarithmus-Stufen und stellt damit eine antimikrobielle Oberfläche dar.

7 Diskussion

7.1 Überprüfung der Vernetzungsreaktion

Abbildung 6-8 in Kapitel 6.1 können die berechneten Vernetzungsenthalpien aller Materialien entnommen werden. Auffallend ist, dass die Vernetzungsenthalpien der ZnO-Komposite mit steigender Temperatur im Vergleich zum Referenzmaterial nach rechts versetzt verlaufen. Die Vernetzung des Komposit ZnO 10 wt.% beginnt bereits 10 °C unterhalb des Referenzmaterials. Eine mögliche Erklärung ist, dass das verwendete ZnO-Additiv hier als Vernetzungs-Beschleuniger agiert, also die notwendige Aktivierungsenergie herabsetzt, damit die Reaktion bereits ab einer geringeren Temperatur ausgelöst wird. Zinkoxid ist als viel verwendetes, anorganisches Additiv in der Elastomer-Industrie bekannt und kommt häufig als Vernetzungs-Aktivator bei der Sulfur-Vulkanisation oder als Vernetzer einiger Elastomere zum Einsatz [151].

Die Ergebnisse in Abbildung 6-8 zeigen außerdem, dass eine Modifizierung des reinen Silikonelastomeres zu einer geringeren Gesamtenthalpie der exothermen Vernetzungsreaktion führt. Weiter hat auch, unabhängig der Additivart, eine höhere Additivierung eine geringere Vernetzungsenthalpie zur Folge. Untersuchungen zur Modifizierungen von Silikon mit dem Ziel eine höhere biologische Verträglichkeit zu erreichen, bestätigen unsere Untersuchungen: Die Additivierung eines Silikons mit Kalziumphosphat-Nanopartikeln führt zu einer geringeren freiwerdenden Vernetzungsenthalpie [152]. Diese verringerte Vernetzungsenthalpie kann als Konsequenz einer geringeren sich ausbildenden Vernetzungsdichte angesehen werden. Ramezanzadeh et al. erklärt dies durch die entstehende sterische Hinderung bei der Vernetzungsreaktion bedingt durch die Nanopartikel im unvernetzten Matrixmaterial [153]. Dies kann auch als Grund dafür angesehen werden, dass die Vernetzungsreaktion der höher additvierten Komposite, in einem größeren Temperaturintervall ablaufen. Alle Enthalpie-Verläufe erreichen jedoch zum Ende der Reaktion nach Abbildung 6-8 ein Plateau.

Die Untersuchungen der Vernetzungsreaktionen mittels DSC zeigen somit, dass die in dieser Arbeit vorgenommenen Modifizierungen des Silikonelastomers zu geringeren Vernetzungsdichten der Komposite im Vergleich zur Referenz führen. Krono 10 wt.% ist hier als das am stärksten beeinflusste und damit als Komposit mit der geringsten Vernetzungsdichte zu nennen.

7.2 Mechanische Untersuchung der entwickelten Kunststoffe

7.2.1 Härteprüfung

Abbildung 6-9 in Kapitel 6.2.1 zeigt die gemessenen Shore A Härte-Werte der entwickelten Komposite im Vergleich zum Referenzmaterial. Dabei kann eine tendenzielle Erhöhung der Härte mit steigendem Additiv-Gehalt bezogen auf das ZnO und P25 Additiv festgestellt werden. Da Zinkoxid und Titandioxid aufgrund ihrer hohen Eigenhärte als härtendes Additiv in Kunststoffen zum Einsatz kommt, entspricht diese Tendenz den Erwartungen [65]. Eine Gruppe der Southern Medical University in Guangzhou, China zeigt bei einer Modifizierung

eines biokompatiblen Silikonelastomeres mit Titandioxid mit dem Ziel die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes anwendungsabhängig einstellen zu können, eine signifikante Erhöhung der Shore A Härte [154].

Mit der Erkenntnis aus Kapitel 7.1, dass die Komposite eine geringere Vernetzungsdichte als das Referenzmaterial aufweisen, kann der signifikante Abfall der Shore A Härte im Falle des Komposites Krono 10 wt.% erklärt werden. Eine sinkende Vernetzungsdichte hat in der Regel einen fallenden Härte-Wert zur Folge [71,155]. Demnach wäre für alle Komposite bei gleichbleibender Vernetzungsdichte ein signifikanter Anstieg der Härte zu erwarten.

7.2.2 Nachweis des Druckverformungsrest

Abbildung 6-11 zeigt die bei Raumtemperatur ermittelten DVR-Werte der Komposite im Vergleich zur Referenz. Bei allen entwickelten Kompositen ist eine signifikante Erhöhung des DVR, bezogen auf das reine Silikonelastomer zu erkennen. Nach Norm ISO 815-1 weist eine Veränderung des DVR bei Umgebungstemperatur auf eine Neuordnung der molekularen Ketten und Füllstoffe hin. Dies bedeutet, dass innerhalb des Werkstoffes ausreichend Platz vorhanden sein muss, um diese Neuordnung zuzulassen. Eine geringere Vernetzungsdichte könnte demnach der Auslöser des erhöhten Druckverformungsrestes, bestimmt bei Raumtemperatur, sein. Diese Theorie wird dadurch bekräftigt, dass das Komposit Krono 10 wt.% neben der am geringsten vermuteten Vernetzungsdichte, den höchsten DVR in Abbildung 6-11 aufweist.

Abbildung 6-10 stellt die ermittelten DVR-Werte der Komposite im Vergleich zur Referenz bei einer Kurzzeitprüfung unter erhöhter Temperatur dar. Es ist eine signifikante Erhöhung des DVR für alle Komposite zu erkennen. Da eine Untersuchung des DVR nach diesen Prüfbedingungen nach ISO 815-1 als Maß für den Vernetzungsgrad gilt, bestätigen die gemessenen DVR-Werte die Vermutung, dass die in dieser Arbeit vorgenommene Additivierung des Silikonelastomers eine Verringerung der Vernetzungsdichte zur Folge hat.

Die steigenden Druckverformungsreste bei erhöhter Temperatur im Vergleich zu Raumtemperatur aller Materialien lassen sich durch eine möglich stattfindende Nachvernetzung der Komposite bei 175 °C erklären. Während der nach Norm ISO 815-1 festgelegten Mindestprüfdauer von 24 h ist die Ausbildung weiterer Vernetzungsstellen denkbar. Mehr Vernetzungsstellen innerhalb eines Kunststoffes haben eine geringere Flexibilität der Molekülketten und damit eine geringere Elastizität als Konsequenz [156]. Somit wird die elastische Rückverformung bei einem stärkeren Vernetzungsgrad behindert und ein höherer DVR resultiert daraus.

Nach [157] wird der, die Elastizitätseigenschaften beschreibende, Druckverformungsrest eines Werkstoffes von der Vernetzungsdichte beeinflusst: Bei steigendem Vernetzungsgrad und somit bei mehr Vernetzungsstellen zwischen den Polymerketten, sinkt der DVR. Die damit erwartete Steigerung des Druckverformungsrestes bei Erhöhung des Additivgehaltes hat sich in den Ergebnissen dieser Arbeit bestätigt. Ausführliche Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen der Vulkanisation und des Druckverformungsrest von Elastomeren zeigen einen

verringerten Druckverformungsrest mit erhöhter Vernetzungsdichte [158] und decken sich somit mit den Ergebnisse dieser Arbeit.

7.2.3 Untersuchung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung

Die Spannung-Dehnungs-Diagramme aller verwendeten Materialien nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 2 h und 100 h sind Abbildung 6-12 bis Abbildung 6-14 zu entnehmen. Die Kurven zeigen keine Streckgrenze und damit ein typisches Verhalten elastischer Kunststoffe [75].

Abbildung 6-15 visualisiert die Mittelwerte der gemessenen Zugfestigkeiten nach 0 h, 2 h und 100 h im Vergleich zur Referenz. In der statistischen Auswertung zeigen die meisten Zugfestigkeiten der unbestrahlten Komposite keinen statistischen Unterschied zur Referenz. Die Ausnahme sind hier die Komposite P25 10 wt.% und Krono 10 wt.%. Im Falle des P25 10 wt.% führt die Additivierung zur einer signifikanten Erhöhung der Zugfestigkeit. Diese Aussage stimmt mit Kong et al. überein, der Nanopartikel wie Bornitrid und Siliziumnitrid in Silikonelastomere einarbeitete um die mechanischen Festigkeiten gezielt zu beeinflussen [159]. Weitere Studien zeigen eine Erhöhung der Zugfestigkeit durch Nanopartikel in LSR-Silikonelastomeren, da diese hier als zusätzlich physikalische Vernetzungsstellen agieren [160]. Wang et al. bestätigen die Zunahme der Zugfestigkeit durch die Verwendung von Nanopartikeln in Silikonfluiden, stellten jedoch weiter fest, dass eine unzureichende Verteilung des Additives zur Bildung von Agglomeraten führt, welche wiederum einen abnehmenden Einfluss auf die Zugfestigkeit nehmen [154]. In dieser Arbeit kann eine inhomogene Verteilung der Nanopartikel im Falle des Komposites Krono 10 wt.% im Hinblick auf die signifikant verringerte Zugfestigkeit vermutet werden. Weiter kann die signifikante Abnahme der Zugfestigkeit des Krono 10 wt.% auf die stark verringerte Vernetzungsdichte des Komposites, welche in Kapitel 7.1 nachgewiesen wurde, zurückgeführt werden [155].

Der Einfluss der Bestrahlung auf die Zugfestigkeit der verschiedenen Materialien ist kontrovers. Das Referenzmaterial sowie die Komposite P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% weisen bereits ab einer Bestrahlungsdauer von 2 h eine statistisch signifikante Reduktion der Zugfestigkeit auf. Eine längere Bestrahlung führt zu weiterem Absinken der Zugfestigkeit. Die Komposite des ZnO-Additivs zeigen ebenso eine tendenzielle Abnahme der Zugfestigkeit mit Zunahme der Bestrahlungsdauer. Diese Abnahme lässt sich auf eine strahlungsinduzierte Degradation der Kunststoffe und damit auf eine Schädigung des Materials zurückführen [161]. Innerhalb der Komposite P25 5 wt.% und Krono 10 wt.% ist hingegen keine signifikante Änderung der Zugfestigkeiten aufgrund der Bestrahlung festzustellen.

In Abbildung 6-16 sind die ermittelten Bruchdehnungen der Materialien nach 0 h, 2 h und 100 h zu erkennen. Der Vergleich der unbehandelten Komposite mit der Referenz zeigt in allen Fällen eine signifikante Erhöhung der Bruchdehnungen. Dieser Zusammenhang wird nach Rinnbauer (2006) bestätigt, der die gezielte Verwendung von Silizium- und Bor-Nanopartikeln zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften in Silikonelastomeren beschreibt [159]. Als

Erklärung dieser Zunahme kann an dieser Stelle wiederum eine verminderte Vernetzungsdichte im Komposit genannt werden, da diese indirekt proportional zur Reißdehnung eines Elastomers ist [155].

Der Einfluss der UV-Bestrahlung zeigt innerhalb der verschiedenen Materialien unterschiedliche Auswirkungen: Eine UV-Bestrahlung von 100 h führt im Falle der Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.%, Krono 5 wt.% und Krono 10 wt.% zu einer signifikanten Abnahme der Reißdehnung. Diese Abnahme kann auf eine strahlungsinduzierte Degradation der Kunststoffe und damit auf eine Schädigung des Materials zurückgeführt werden [161]. Die photokatalytisch aktiven Additive scheinen hier aufgrund der Indizierung von Radikalen als Degradations-Beschleuniger zu wirken [71]. Aus diesem Grund weist hingegen die Reißdehnung der Referenz keine Abnahme durch UV-Bestrahlung auf. Allgemein zeigen die niedrig additivierten Komposite im Vergleich zu den höher additivierten Kompositen eine geringere Abnahme der Reißdehnung. Die signifikante Erhöhung der Bruchdehnung des Komposites P25 5 wt.% nach einer Bestrahlung von 2 h kehrt nach einer weiteren Bestrahlung von 100 h wieder zum Ausgangswert des unbestrahlten Komposites zurück. Der zwischenzeitliche Anstieg der Reißdehnung könnte mit einer Nachvernetzung aufgrund einer Reaktion der UV-induzierten Radikale mit Sauerstoff begründet werden [71].

7.2.4 Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte und den mechanischen Eigenschaften

Abbildung 7-1 stellt den Zusammenhang zwischen der Vernetzungsdichte und den in dieser Arbeit untersuchten mechanischen Eigenschaften eines Elastomeres graphisch dar [155,157]. Mit Zunahme der Vernetzungsdichte ist eine Erhöhung der Zugfestigkeit und der Härte sowie eine Abnahme der Bruchdehnung und des Druckverformungsrestes zu erkennen. Ein optimaler Vernetzungsgrad ist somit nicht allgemein zu bestimmen und muss je nach Anforderungen an den Kunststoff angepasst werden [155].

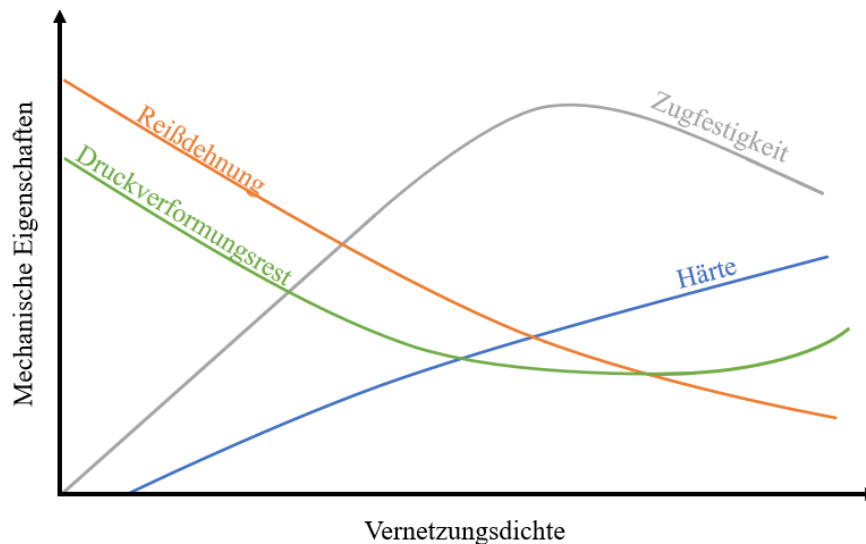


Abbildung 7-1: Einfluss der Vernetzungsdichte auf die mechanischen Eigenschaften der Elastomer-Komposite.

In Kapitel 7.1 wird anhand der ermittelten Ergebnisse eine Abnahme der Vernetzungsdichte aller Komposite aufgrund der Additivierung des Silikonelastomeres festgestellt. Als Komposit mit den höchsten Abweichungen zum Referenzmaterial ist Krono 10 wt.%, mit beispielsweise einer Abnahme der Zugfestigkeit um etwa 30%, zu nennen.

7.3 Oberflächenanalyse der entwickelten Kunststoffe

7.3.1 Kontaktwinkelmessung

Abbildung 6-17 visualisiert die Kontaktwinkel der Referenz und der entwickelten Kompositen nach einer Bestrahlungsdauer von 0 h, 1 h, 2 h und 3 h. Die unbestrahlten Komposite zeigen eine signifikante Erhöhung und damit eine hydrophobere Oberfläche im Vergleich zur Referenz. Diese geringe Erhöhung des Kontaktwinkels um etwa 2° kann beispielsweise auf eine rauere Oberfläche der Probekörper, bedingt durch den Herstellungsprozess, zurückgeführt werden [162]. Da die Nanopartikel in das Matrixmaterial eingearbeitet werden und somit vollständig vom Silikonelastomer umgeben sind, ist die Erhöhung des Kontaktwinkels nicht auf die Additivierung im Falle der unbestrahlten Probekörper zurückzuführen. Der unveränderte Kontaktwinkel des unbestrahlten Komposit ZnO 10 wt.% entspricht somit den Erwartungen.

Während der Bestrahlung der Titandioxid-Komposite und damit während der photokatalytischen Aktivierung entstehen Sauerstoff-Lücken in der Struktur des Photokatalysators, an welche Wassermoleküle binden können und so zur Absorption von OH-Gruppen an der Oberfläche führen können. Eine hydrophilere Oberfläche ist die Folge [163]. Die Einarbeitung photokatalytisch aktiver TiO_2 -Nanopartikel in Kunststoffe führt in einer Studie zu einer Reduktion der Kontaktwinkels um bis zu 40° und damit zu hydrophilen Thermoplast-Oberflächen [164]. Die signifikante Reduktion des Kontaktwinkels der Komposite P25 10 wt.%, Krono 5 wt.% und

Krono 10 wt.% nach einer Bestrahlung von 1-2 h im Vergleich zu den unbestrahlten Kompositen deutet auf eine geringe Hydrophilisierung der Kompositoberflächen aufgrund des photokatalytischen Effektes hin. Im Falle des Komposites P25 10 wt.% kann keine signifikante Änderung des Kontaktwinkels mit zunehmender Bestrahlung festgestellt werden. Da mit zunehmender Additivierung eine Verstärkung des Effekts zu erwarten wäre, ist im Falle der Titandioxid-Komposite das Auftreten des Phänomens „hydrophobic recovery“ in Betracht zu ziehen. Diese verursacht aufgrund der Kettenbeweglichkeit des Silikonelastomeres ein Eindrehen der hydrophilen, funktionellen Gruppen von der Oberfläche in das Innere des Materials, sodass keine Änderung des Kontaktwinkels gemessen werden kann [165]. Eine Änderung der Kontaktwinkel der ZnO-Komposite mit zunehmender Bestrahlungsdauer war nicht zu erwarten. Eine mögliche Erklärung für die signifikante Erhöhung des Kontaktwinkels des Referenzmaterials mit zunehmender Bestrahlung könnte eine veränderte Oberflächenstruktur durch UV-Strahlung sein [77].

7.3.2 Raman-Spektroskopie

Abbildung 6-18 bis Abbildung 6-21 zeigt die Raman-Spektren des Referenzmaterials sowie der entwickelten Komposite. Im Vergleich der Spektren untereinander ist auffallend, dass die der Referenz sowie die ZnO-Komposite, mit Abweichungen der Peaks $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$, übereinstimmen. Abbildung 7-2 zeigt stellvertretend das Spektrum des Referenzmaterials mit den, jeweils den Peaks zugewiesenen, Schwingungen [166,167].

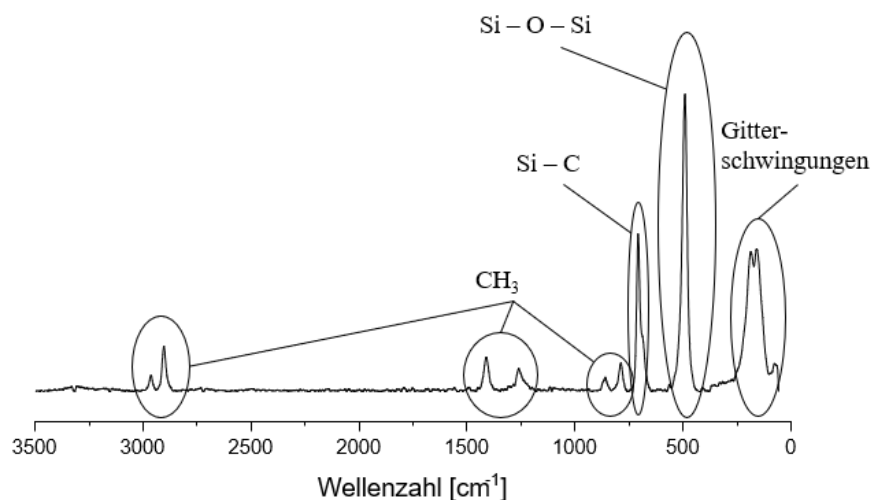


Abbildung 7-2: Raman-Spektrum des Referenzmaterials mit den, jeweils den Peaks zugeordneten, Schwingungen nach [166,167].

Die in Abbildung 7-2 zugeordneten Molekül-Schwingungen lassen sich alle der in Kapitel 4.1.1 erklärten Struktur eines Silikonelastomeres zuordnen. Die Peaks im Bereich der hohen Wellenzahlen können als CH_3 -Moleküle und damit als Endgruppen identifiziert werden. Die $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung bei einer Wellenzahl von etwa 710 cm^{-1} ist Bestandteil der Seitenketten des

Matrixmaterials. Der intensivste Peak kann der Si – O – Si-Bindung, und somit als häufigste Bindung dem Polymer-Rückgrat, zugeordnet werden. Die Bande im Bereich der Wellenzahlen kleiner 450 cm^{-1} zeigt nicht eindeutig zuzuweisende Gitterschwingungen an.

Im Spektrum der ZnO additvierten Kunststoffe wären zur Identifizierung der ZnO-Nanopartikel Banden im Bereich kleiner 450 cm^{-1} sowie bei den Wellenzahlen 574 cm^{-1} und 583 cm^{-1} zu erwarten [168]. Aufgrund der stark ausgeprägten Gitterschwingungen sowie Schwingungen der Si – O – Si-Bindung, ist hier eine Überlagerung der ZnO-Peaks möglich.

Abbildung 6-20 und Abbildung 6-21 in Kapitel 6.3.2 stellen die Raman-Spektren der Titandioxid-modifizierten Silikonelastomere dar und zeigen leichte Unterschied zum Spektrum des Referenzmaterials. Abbildung 7-3 stellt stellvertretend die Raman-Spektren der P25-Komposite mit den vom Referenz-Spektrum abweichenden, markierten TiO_2 -Peaks dar. Der intensivste Peak bei einer Wellenzahl von etwa 140 cm^{-1} entspricht den Schwingungen des TiO_2 -Moleküls. Ein Unterschied zwischen den Kristallstrukturen Anatas oder Rutil ist dabei nicht auszumachen. Die beiden weiteren, weniger intensiven Peaks sind eindeutig der Kristallstruktur Anatas zuzuordnen [169].

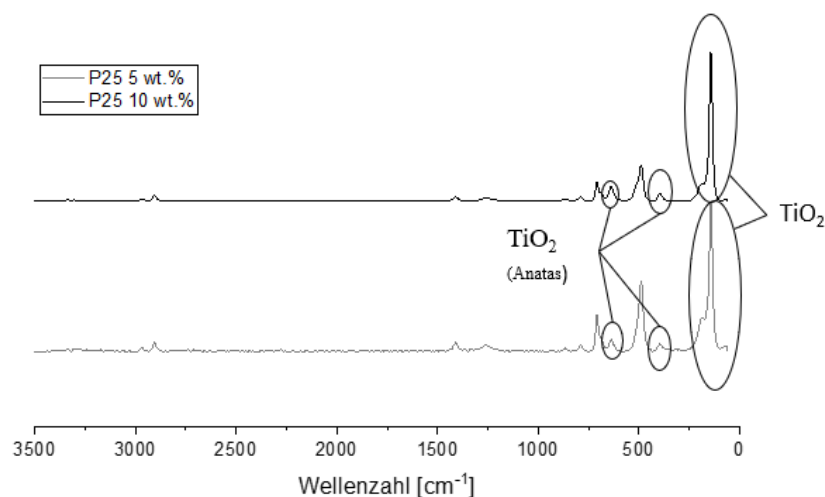


Abbildung 7-3: Raman-Spektren der P25-Komposite mit identifizierten TiO_2 -Peaks.

Werden die beiden Spektren der P25-Komposite miteinander verglichen, ist ein Unterschied im Verhältnis der Intensitäten der TiO_2 -Peaks zum Si – O – Si-Peak wahrzunehmen. Demnach entspricht der Si – O – Si-Peak etwa der Hälfte des ausgeprägtesten TiO_2 -Peak beim Komposit P25 5 wt.%. Im Falle des P25 10 wt.% macht hingegen der Si – O – Si-Peak etwa ein Viertel des TiO_2 -Peaks aus und beweist somit eine höhere Additivierung des Materials.

Abbildung 6-21 zeigt die Spektren der Krono-Komposite. Es treten die gleichen TiO_2 -Peaks wie in Abbildung 7-3 auf. Die abweichende Form des intensivsten Peaks könnte dabei auf das reine Anatas zurückzuführen sein. Die ebenfalls leichten Unterschiede der Intensitäts-

Verhältnisse der Peaks zueinander beweisen wiederum die unterschiedliche Krono-Additivierung der beiden Materialien.

7.3.3 Infrarot-Spektroskopie

In Abbildung 6-22 bis Abbildung 6-25 in Kapitel 6.3.3 sind die aufgenommenen IR-Spektren der entwickelten Komposite sowie des Referenzmaterials nach 0 h, 2 h und 100 h dargestellt. Werden die Spektren untereinander verglichen, ist kein Unterschied in den Verläufen der unterschiedlichen Materialien zu erkennen. Alle Materialien weisen Peaks im gleichen Wellenzahlbereich und den gleichen Intensitätsverhältnissen auf. Abbildung 7-4 zeigt beispielhaft das aufgenommene Spektrum der Referenz mit den jeweils zugeordneten Peaks [170-172].

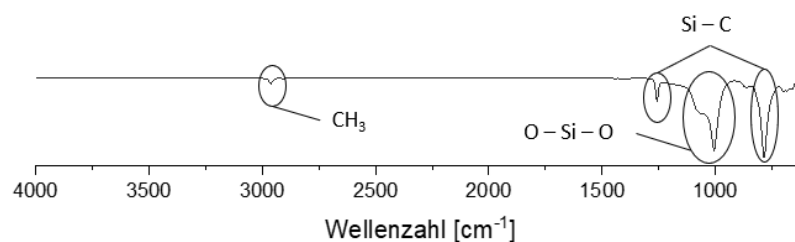


Abbildung 7-4: Beispielhaftes IR-Spektrum mit den jeweils den Peaks zugeordneten Molekülen.

Die in Abbildung 7-4 identifizierten Molekül-Schwingungen können als strukturelle Bestandteile des in dieser Arbeit verwendeten Matrix-Materials zugewiesen werden. Der erste zu erkennende Peak zwischen 2965 cm^{-1} und 2960 cm^{-1} kann einer CH_3 -Bindung und damit einem Polymer-Kettenende zugeordnet werden [171]. Die weiteren drei Banden sind jeweils als Silizium Verbindungen zu identifizieren. Die Bande um 1000 cm^{-1} entspricht dabei dem Kettenrückrat eines Silikonelastomeres [170,172].

Eine Degradation des Kunststoffes wäre aufgrund der UV-Bestrahlung denkbar. Als Konsequenz einer potenziellen Degradation könnte eine Veränderung der Peak-Intensitäten im IR-Spektrum auftreten. Da Polymerketten aufgrund von Alterung brechen, wäre nach einer Bestrahlung eine geringere Intensität der vier markierten Peaks in Abbildung 7-4 zu erwarten. Huh et al. fanden beispielsweise eine Verringerung dieser Banden nach einer Bestrahlungsdauer von 2000 h [173]. Innerhalb dieser Arbeit konnte hingegen kein Unterschied in den aufgenommenen Spektren der bestrahlten Komposite festgestellt werden, was somit auf keine oder eine sehr geringe Degradation der Komposite aufgrund von UV-Strahlung hindeutet.

7.4 Nachweis der keimreduzierenden Wirkung

7.4.1 Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung auf unterschiedliche Bakterienarten

Kapitel 6.4.1 sind Keimreduzierungen der verschiedenen Bakterienarten auf den Oberflächen der entwickelten Komposite zu entnehmen. Abbildung 6-26 bezieht sich dabei auf die Untersuchungen mit dem Testkeim *E.coli*. Es ist festzustellen, dass eine Bestrahlungsdauer von 1 h auf allen Kompositoberflächen zu einer Keimreduktion <2 -Logarithmus-Stufen führt. Eine Bestrahlungsdauer von 3 h hat hingegen ein Absterben aller Kolonien unabhängig des Komposites zur Folge. Wird die Bestrahlungsdauer auf 2 h festgesetzt, können unterschiedliche Intensitäten der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite festgestellt werden. Während die Komposite P25 10 wt.%, Krono 5 wt.% und Krono 10 wt.% eine keimreduzierende Wirkung >2 Log-Stufen und damit eine antimikrobielle Oberfläche aufweisen, ist bei den weiteren Kompositen eine unzureichende Keimreduktion zu messen. Somit scheint das Additiv Krono, gefolgt von P25 und ZnO, die höchste keimreduzierende Wirkung auf *E.coli* Bakterien zu haben. Weiter führt eine stärkere Additivierung im Hinblick aller Additiv-Typen zu einer stärkeren keimabtötenden Wirkung der Kompositoberfläche. Eine höhere Anzahl an Nanopartikeln im Komposit verursacht eine größere Strahlungsabsorption, wodurch eine größere Anzahl an ROS gebildet werden können. Pal et al. untersuchte den Einfluss der Bestrahlungsdauer und P25-Konzentration auf die keimreduzierende Wirkung von Filtern gegen *E.coli* und konnte denselben Effekt nachweisen [174]. Der Wirkmechanismus gegen *E.coli* scheint, wie zu vermuten, auf der photokatalytischen Aktivität der Additive zu beruhen, da bei der Testung der Dunkelproben kaum eine Reduktion der Testkeime stattgefunden hat. Barnes et al. berichten ebenfalls über höhere Abtötungsraten gegen *E.coli*-Kolonien der TiO₂ Nanopartikel im Vergleich zu ZnO-Nanopartikel. Die Autoren führen dies auf eine höhere ROS-Erzeugung des TiO₂ zurück. Weiter hat auch hier eine höhere Photokatalysator-Konzentration eine steigende Keimreduktion zur Folge [175]. ZnO und TiO₂-Beschichtungen auf PET/PBS-Blends weisen ebenfalls diese Wirkunterschiede auf [176].

Als zweiter gramnegativer Test-Organismus wird die keimreduzierende Wirkung der Komposite auf *P.fluorescens* überprüft. Abbildung 6-27 visualisiert die überlebenden Keime nach unterschiedlichen Bestrahlungsdauern. Die getesteten Dunkelproben zeigen auch in diesem Falle keine bis eine geringe Reduktion der Bakterien, weswegen eine keimabtötende Wirkung auf die Wirk-Kombination UV-Bestrahlung und Additiv zurückzuführen ist. Im Vergleich zu Untersuchungen mit *E.coli* scheinen *P.fluorescens* jedoch resistenter gegen die antibakterielle Wirkung der photokatalytisch aktiven Additive zu sein. Die morphologischen bzw. genetischen Unterschiede der beiden Testkeime könnten für die abweichenden Versuchsergebnisse unter denselben Versuchsbedingungen verantwortlich sein. Bestandteile, die in Bakterienzellwänden und -membranen enthalten sind, können unterschiedlich mit den ROS reagieren und schließlich zu verschiedenen Reaktionen in den Bakterienstämmen führen [177,178]. Die ZnO-Komposite

können auch nach einer Bestrahlungsdauer von 3 h keine keimreduzierende Wirkung >1 Logarithmus-Stufe aufweisen und zeigen damit den geringsten Effekt gegen *P.fluorescens*. Die TiO₂-Komposite des P25 und Krono können ab einer Bestrahlungsdauer von 2 h mit einer Keimreduktion >2 Log-Stufen als antimikrobielle Komposite bezeichnet werden. Das Additiv Krono ist auch in diesem Fall als das am stärksten Wirkende zu bezeichnen. Krono besteht ausschließlich aus der reinen, Kohlenstoff-dotierten Anatasform des TiO₂. Diese Dotierung vergrößert die Strahlungsabsorptionsintensität sowie -bereich. Zusätzlich werden die Ladungstrennung und die Transferfähigkeit dieser dotierten Nanopartikel verbessert. Dies verhindert die Rekombination von e⁻ und p⁺, sodass ROS effektiver und in größeren Mengen induziert werden [179,180]. Xie et al. zeigten bereits, dass die Kohlenstoff-Dotierung ein effektiver Weg ist, um die photokatalytische Aktivität von Titandioxiden und damit ihre Abbaufähigkeiten von organischen Stoffen zu erhöhen [181].

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der bisher durchgeführten antimikrobiellen Versuche gegen gramnegative Keime, wurden weitere Untersuchungen der vielversprechendsten Kompositen ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% vorgenommen. Im Falle des Krono-Additives wurde auf die 5 wt.-%-Variante zurückgegriffen, da die thermischen und mechanischen Analysen eine unzureichende Vernetzung des Komposites Krono 10 wt.% vermuten lassen. Die Bestrahlungsdauer wurde für alle weiteren Versuche als Kompromiss aus Wirkstärke und Zeitaufwand auf 2 h festgesetzt.

Nach Testung der keimreduzierenden Wirkung auf gramnegative Keime, kommen grampositive Bakterien zum Einsatz. Abbildung 6-28 zeigt die überlebenden *B.subtilis*-Kolonien auf den Kompositen ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% sowie Krono 5 wt.%. Im Vergleich zur keimreduzierenden Wirkung auf gramnegative Testkeime, zeigen hier die TiO₂-Komposite die Oberflächen eine geringere keimreduzierenden Wirkung. Das ZnO-Komposite weist mit einer Keimreduktion >2 Logarithmus-Stufen die einzige antimikrobielle Oberfläche gegen *B.subtilis* auf. Die Dunkelprobe des ZnO 10 wt.% zeigt jedoch eine Reduktion der *B.subtilis* um einen ähnlichen Wert. Somit lässt sich hier die Wirkung des ZnO-Komposites nicht auf die Kombination auf UV-Strahlung und photokatalytisch aktive ZnO Nanopartikel zurückführen. Das Additiv ZnO scheint auch ohne UV-Strahlung eine keimabtötende Wirkung auf *B.subtilis* zu haben. Hsueh et al. berichten über eine Verlangsamung des Wachstums von *B.subtilis* in Anwesenheit von ZnO-Nanopartikeln. In Lösung erreicht hier das Zinkoxid eine Keimabnahme von 4 Log-Stufen. Die Autoren führen die biozide Wirkung der Nanopartikel auf die Freisetzung von Zn²⁺-Ionen und das Eindringen der Nanopartikel in die Zellmembran zurück, wodurch die cystolische Proteinexpression und die Biofilmbildung geschädigt bzw. verhindert wird [182]. In weiteren Veröffentlichungen wird über eine höhere biozide Wirkung von ZnO-Nanopartikeln gegen *B.subtilis* im Vergleich zu *E.coli* berichtet [48,183,184]. *E.coli* können Zn²⁺-Ionen als Oligoelement metabolisieren, sodass für dieses Bakterium eine geringere Toxizität ohne Anwesenheit von UV-Strahlung entsteht. Im Weiteren ist die Metallionenhomöostase für das Bakterienleben wichtig, da sie an der Regulation einer Vielzahl von Stoffwechselfunktionen als

Coenzyme, Cofaktoren und Katalysatoren sowie als Strukturstabilisatoren von Enzymen und DNA-bindenden Proteinen beteiligt sind. Der Überschuss dieser Metallionen ist jedoch für Bakterienzellen toxisch [185,186]. Daher haben bestimmte Bakterien Mechanismen entwickelt, um die Zufluss- und Abflussprozesse zu regulieren und die konstante intrazelluläre Konzentration von Metallionen, einschließlich des Zn^{2+} -Ions, aufrechtzuerhalten. *E.coli* und *B.subtilis* weisen Gene auf, die für den Transport dieser Ionen verantwortlich sind [185,187]. Die Versuchsergebnisse lassen jedoch darauf schließen, dass *E.coli* einer größeren Menge an Zn^{2+} ausgesetzt werden kann, ohne dass eine Beschädigung der Zelle erfolgt.

Als weiterer grampositiver Testkeim wird *S.aureus* für Untersuchungen zur Keimreduktion eingesetzt. Abbildung 6-29 in Kapitel 6.4.1 zeigt die prozentual überlebenden Bakterien auf den untersuchten Kompositoberflächen. Im Vergleich zur Testung mit *B.subtilis* zeigen alle Dunkelproben eine vernachlässigbar geringe bzw. keine Keimreduktion. Der *S.aureus* abtötende Wirkmechanismus der Komposite lässt sich somit auf die ROS-Bildung unter UV-Einstrahlung zurückführen. Analog zur Wirkung gegen die verwendeten, gramnegativen Mikroorganismen weist Krono hier den höchsten keimreduzierenden Effekt mit knapp 2-Logarithmus-Stufen auf. Allgemein ist jedoch die Wirkung als geringer zu bezeichnen. Die induzierten ROS der Photokatalysatoren greifen die Zellmembran der Bakterien an und leiten auf diesem Weg den Zelltod ein [93]. Da grampositive Mikroorganismen in der Regel eine dickere Zellmembran aufweisen, ist der keimreduzierende Effekt gegen gramnegative Bakterien stärker ausgeprägt, wie mehrere Studien zeigen [174,176,188].

7.4.2 Testung der keimreduzierenden Komposite im simulierten Einsatz

7.4.2.1 Beschädigte Oberfläche

Ein Ziel dieser Arbeit stellt die Entwicklung eines keimreduzierenden Kunststoffes mit Wirk-erhalt bei Oberflächen-Schädigung dar. Um dies zu untersuchen wurden die Oberflächen der Materialien abgetragen und so die Keimreduktion im Inneren des Materials gegen dieselben Testkeime wie in Kapitel 6.4.1 analysiert. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6.4.2.1 gelistet. Der Trend der prozentualen Keimreduktion auf der geschädigten Oberfläche stimmt nach Abbildung 6-30 bis Abbildung 6-33 mit den Untersuchungen auf der Oberfläche überein. Allgemein kann eine stärkere Keimreduktion gegen die gramnegativen Testkeime *E.coli* und *P.fluorescens* im Vergleich zu den grampositiven Mikroorganismen *B.subtilis* und *S.aureus* festgestellt werden. Das Komposit Krono 5 wt.% ist hier als das am stärksten wirkende Komposit zu nennen mit Ausnahme gegen *B.subtilis*.

Die übereinstimmenden Ergebnisse der Untersuchungen zur Keimreduktion im Bulk Der Komposite mit den Testungen auf der Oberfläche zeigen, dass keine Wirkminderung aufgrund von beispielsweise Kratzern oder Rissen zu erwarten ist. Somit kann das Ziel, den Erhalt der keimreduzierenden Wirkung auf einer geschädigten Oberfläche mit der Entwicklung der photokatalytisch aktiven Komposite, als erfüllt betrachtet werden.

7.4.2.2 Gealterte Oberfläche durch UV-Bestrahlung

Da die Komposite im Einsatz einer UV-Bestrahlung zur Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts ausgesetzt sind und es zu strukturellen Änderungen im Kunststoff durch diese Bestrahlung kommen kann, werden die Komposite einer Langzeitbestrahlung zur Simulation des Dauereinsatzes unterzogen. Abbildung 6-34 in Kapitel 6.4.2.2 zeigt die prozentual überlebenden *E.coli*-Kolonien auf 50 h und 100 h bestrahlten Kompositoberflächen. Eine Abnahme der keimreduzierenden Wirkung im Vergleich zu den unbehandelten Probekörpern, dargestellt in Abbildung 6-26 in Kapitel 6.4.1, ist zu erkennen. Die künstliche Alterung der Probekörper führt zu einer Totalreduktion des keimabtötenden Effekts. Lediglich das Komposit Krono 5 wt.% weist nach einer UV-Bestrahlung von 50 h noch eine antimikrobielle Oberfläche mit einer Keimreduktion >2 Log-Stufen auf. Dieser Verlust der keimreduzierenden Wirkung aufgrund einer künstlichen Bestrahlung der Probekörper ist in der Literatur wenig untersucht. Chen et Poon kombinierten Photokatalysatoren mit zementartigen Materialien zur Verringerung der Luftverschmutzung als Außenanwendung und stellten einen Verlust von 20% der photokatalytischen Aktivität nach 56 Tagen fest [189].

Eine mögliche Erklärung dieser Verringerung des keimreduzierenden Effekts stellt die geminderte Transmission der UV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 365 nm dar. Um die für die Bakterien tödlich wirkenden ROS induzieren zu können, muss UV-Strahlung zu den Photokatalysatoren, die in die Komposite eingearbeitet sind, gelangen. Da die sich die photokatalytischen Additive nicht auf der Oberfläche, sondern im Matrix-Material der entwickelten Komposite befinden, ist es notwendig, dass das Matrix-Material einen gewissen Anteil der Strahlung zum Photokatalysator transmittieren lässt. Abbildung 7-5 zeigt die Transmission des elektromagnetischen Wellenspektrums (200-800 nm) des vorher unbestrahlten, reinen Silikonelastomers mit einer Dicke von 0,5 cm bei einer Wellenlänge von 365 nm mit 42,0% an und bestätigt damit diese Theorie. Kommt es nun zu einer UV-Bestrahlung des Materials zur Hervorrufung des photokatalytischen Effekts, kann dies nach Kapitel 4.1.3 zu einer strukturellen Veränderung im Material führen, wodurch die Transmission der UV-Strahlung beeinflusst wird.

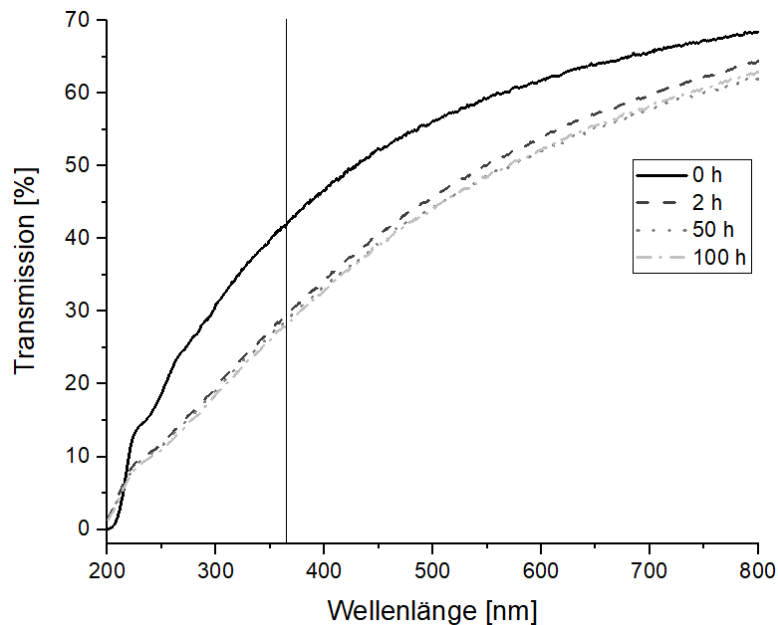


Abbildung 7-5: Transmission der Wellenlängen 200-800 nm eines reinen Silikonelastomers nach einer Bestrahlung von 0 h, 2 h, 50 h und 100 h. Die schwarze senkrechte Linie gibt die Transmission bei einer Wellenzahl von 365 nm an.

Die Verläufe der Transmissions-Linien in Abbildung 7-5 zeigen die UV-Transmission des reinen Silikonelastomers nach einer Bestrahlung von 2 h, 50 h und 100 h. Eine Reduktion der Transmission aufgrund einer vorausgehenden Bestrahlung ist zu erkennen. Bereits eine Bestrahlung von 2 h, führt bei einer Wellenlänge von 365 nm zu einem Rückgang der Transmission auf 29,5%. Wird das reine Matrixmaterial 50 h bzw. 100 h bestrahlt, liegt die Transmission bei einer Wellenlänge von 365 nm bei 28,6 bzw. 28,1%. Somit gelangt bereits ab der ersten Anwendung der Komposite weniger Strahlung der Wellenlänge 365 nm zum, im Material befindlichen, Photokatalysator, mit dem Ziel ROS zu induzieren. Ein Rückgang des keimreduzierenden Effekts ist die Folge. Das Komposit Krono 5 wt.% weist nach einer Vorbestrahlung von 50 h dennoch die geforderte Keimreduktion >2 Log-Stufen auf und gilt somit weiterhin als antimikrobieller Kunststoff.

7.4.2.3 Organische Rückstände auf der Oberfläche

Im Einsatz der keimreduzierenden Komposite als Kontaktfläche ist die Kontamination der Oberflächen mit Bakterien und die darauffolgende Abtötung dieser potenziell möglich. Ein Zurückbleiben dieser abgetöteten Bakterien auf den Oberflächen kann dabei Einfluss auf den keimreduzierenden Effekt der Komposite nehmen. Abbildung 6-35 zeigt die überlebenden *E.coli*-Kolonien auf kontaminierten sowie auf anschließend gereinigten Kompositoberflächen. Eine Abnahme der keimreduzierenden Wirkung aufgrund der organischen Reste auf der Oberfläche ist zu messen. Die organische Kontamination wirkt hier als eine Art Barriere, welche von den induzierten ROS zunächst angegriffen werden und sich dabei abreakt. Ein Beseitigen dieser organischen Kontamination führt wiederum zu einer Erhöhung der

Keimreduktion, da der direkte Kontakt zwischen lebenden Bakterien und den Kompositen wieder hergestellt ist. Aus diesem Grund ist die Beseitigung organischer Kontaminationen in einem potenziellen Einsatz der entwickelten Komposite als Kontaktoberflächen unabdingbar.

7.4.2.4 Behandlung der Oberfläche mit Desinfektionsmittel

Da die Untersuchungen in Kapitel 886.4.2.3 die Notwendigkeit einer Dekontamination der keimreduzierenden Komposite als Kontaktoberflächen aufzeigen, wird im darauffolgenden Kapitel der Einfluss von Kontaminationsmittel auf den keimreduzierenden Effekt der entwickelten Komposite untersucht. Abbildung 6-36 zeigt die prozentual überlebenden Bakterien auf den Oberflächen der in Dekontaminationsmittel eingelegten Materialien. Eine Reduktion der keimreduzierenden Wirkung im Vergleich zum unbehandelten Material in Abbildung 6-26 in Kapitel 6.4.1 ist zu erkennen. Das Komposit Krono 5 wt.% stellt mit einer keimreduzierenden Wirkung >2 Log-Stufen dennoch eine antimikrobielle Oberfläche dar.

Eine mögliche Erklärung hierfür stellen potenzielle Diffusions- und Extraktionsmechanismen dar, sodass ein Teil der photokatalytisch aktiven Additive aus der Silikonmatrix entfernt werden. In der Regel laufen zwei unterschiedliche Prozesse bei der Einwirkung von flüssigen Medien auf Polymere ab: Das physikalische Aufquellen und das chemische Einwirken. Das Volumen der Polymermatrix setzt sich aus dem van-der-Waals-Volumen der Polymerketten und aus dem Volumen der Leerstellen im Polymer zusammen. Die Leerstellen bilden hierbei die Grundlage zur Diffusion der Medien in die Polymermatrix. Dabei kann sich das Medium an die Polymerketten anlagern. Dies wird als physikalisches Aufquellen bezeichnet. Gleichzeitig können Extraktionsvorgänge stattfinden, sodass Komponenten der entwickelten Komposite aus der Polymermatrix an die Flüssigkeit abgegeben werden. Durch diesen Vorgang wird das chemische Einwirken charakterisiert. Die diffundierenden Komponenten können dabei beispielsweise Weichmacher, Alterungsschutzmittel oder auch Additive sein [155,190].

Die Einwirkzeit des verwendeten Desinfektionsmittels ist mit 15 min laut Anwendungshinweise deutlich geringer als die in dieser Arbeit durchgeführte Einlagerungszeit von 24 h. Somit wären die hier beschriebenen Effekte im Einsatz nicht zu erwarten.

7.5 Anwendungsempfehlung

Aus den Ergebnissen des gesamten Kapitels 6 lassen sich Anwendungsempfehlungen bezüglich des keimreduzierenden Effekts für einen potenziellen Einsatz der Komposite als Kontaktoberflächen in Krankenhäusern ableiten. Bei der Testung der Komposite gegen verschiedenen Bakterienarten kristallisiert sich das entwickelte Material Krono 5 wt.% als das Komposit mit der breitesten keimreduzierenden Wirkung heraus. Gegen die Keime *E.coli*, *P.fluorescens* und *S.aureus* kann es bei einer Bestrahlungsdauer von 2 h als antimikrobiell wirkender Kunststoff bezeichnet werden. Ein potenzieller Einsatz des Komposites Krono 5 wt.% als antimikrobielle Kontaktoberfläche für beispielsweise Türklinken oder Computer-Tastaturen ist deshalb

denkbar. Die mechanischen Analysen dieses Komposites weisen Werte der Härte, des Druckverformungsrestes sowie der Bruchdehnung in Bereichen auf, die als ausreichend anzunehmend sind.

Die mikrobiologischen Untersuchungen im simulierten Einsatz zeigen, dass das Ziel, keine Abminderung der Keimreduktion bei Oberflächenschädigung zu erhalten, erreicht wurde und somit Risse und Kratzer auf der Kontaktoberfläche keine Verringerung des bakterienabtötenden Effekts hervorrufen. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse auf künstlich bestrahlten Kunststoffoberfläche, ist zu empfehlen, die potenziell eingesetzte Kontaktoberfläche nach einem Monat auszutauschen, da es bei täglichen Anwendung nach 25 Tagen zu einer Reduktion des keimreduzierenden Effektes kommt. Innerhalb dieses Anwendungsmonats ist eine tägliche Reinigung der Kontaktoberfläche von den abgestorbenen Mikroorganismen unabdingbar, um eine antimikrobielle Wirkung garantieren zu können. Für diese Kontamination kann beispielsweise das Desinfektionsmittel Mikrozyd® sensitive liquid unter Einhaltung der Anwendungshinweise verwendet werden.

Ein Einsatz des Komposites Krono 5 wt.% als Kontaktoberflächen kann somit unter täglich zweistündiger Bestrahlung als zusätzliche Maßnahme zu den regulären Hygienemaßnahmen in Krankenhäusern eingesetzt werden, um so die Zahl nosokomialer Infektionen zu reduzieren.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, einen antimikrobiellen, elastischen Kunststoff als Überzugsmaterial für Kontaktflächen in Krankenhäusern zu entwickeln, um somit zu einer Verringerung von nosokomialen Infektionen beizutragen. Nach Voruntersuchungen wurden drei photokatalytisch aktive Nanopartikel, zwei Titandioxide und ein Zinkoxid, ausgewählt, um diese als Additive in einen Kunststoff einzuarbeiten. Diese sogenannte Bulk-Modifizierung hat zum Ziel, eine keimreduzierende Wirkung im gesamten Material und nicht nur an der Oberfläche hervorzurufen. Um eine erleichterte Anwendung als Überzugsmaterial zu realisieren, wurde ein elastisches HTV Silikonelastomer als Matrixmaterial ausgewählt. Mit Hilfe des Walz- und Heißpress-Prozesses konnten Komposite mit jeweils 5 wt.% und 10 wt.% der Additive hergestellt werden.

Die thermische Analyse der entwickelten Komposite legte den durch die Nanopartikel veränderten Vernetzungsprozess offen. In der Regel war eine Verzögerung der Vernetzungsreaktion aufgrund der sterischen Hinderung der Additive die Folge der Modifizierung des Silikonelastomers. Neben einer Reaktionsverzögerung zeigten die ZnO-Nanopartikel außerdem eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Die Vernetzungsreaktion wurde in diesem Fall bereits bei niedrigeren Temperaturen ausgelöst. Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen ließen aufgrund der Zusammenhänge zwischen den veränderten mechanischen Kennwerten und der Vernetzungsdichte auf eine geringere Vernetzungsdichte der Komposite im Vergleich zum reinen Silikonelastomer schließen. Das Komposit Krono 10 wt.% zeigte hier die größten Veränderungen der Messwerte, weswegen von einer unzureichenden Vernetzung auszugehen war.

Die Oberflächenanalyse sollte genauere Auskunft über die Oberflächenveränderung sowie die strukturelle Zusammensetzung der entwickelten Komposite geben. Die Messung der Benetzbarkeit mit Wasser einer Oberfläche kann dabei eine erste Auskunft über eine photokatalytisch aktive Oberfläche geben. Im Falle der TiO₂-Komposite konnte eine leichte Reduktion des Kontaktwinkels und damit eine Verbesserung der Benetzbarkeit gemessen werden. Dies ließ eine photokatalytisch aktive Oberfläche vermuten. Die zu erwartende Herabsetzung des Kontaktwinkels um $>10^\circ$ konnte nicht festgestellt werden, was mit dem Phänomen der „hydrophobic recovery“ zu erklären ist. Die spektroskopischen Analysen zeigten die verschiedene Additivierung der Silikonelastomere mit Titandioxid. Da für die Hervorrufung des photokatalytischen Effektes und damit für eine keimreduzierende Wirkung der Materialien eine UV-Bestrahlung der Komposite notwendig ist, sollten mögliche Degradationsvorgänge in künstlich gealterten Kompositen mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Nach einer Bestrahlung von 100 h waren jedoch keine strukturellen Veränderungen in den Kompositen mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu erkennen.

Der Nachweis der keimreduzierenden Wirkung der entwickelten Komposite erfolgte mit vier verschiedenen Bakterienarten. Dabei zeigte das Additiv Krono, gefolgt von P25 und schließlich ZnO die höchsten keimreduzierenden Wirkungen. Unter Berücksichtigung der thermischen und

mechanischen Analysen, sowie der keimreduzierenden Wirkung der Komposite gegen gram-negative Keime, wurden die Komposite ZnO 10 wt.%, P25 10 wt.% und Krono 5 wt.% für weitere Untersuchungen ausgewählt. Bei diesen kristallisierte sich das Komposit Krono 5 wt.% als das effektivste heraus.

Die Untersuchungen der keimreduzierenden Wirkung der Komposite im simulierten Einsatz zeigten, dass eine Beschädigung der Oberfläche durch beispielsweise Risse oder Kratzer zu keinem Wirkungsverlust führt. Aus den weiteren mikrobiellen Untersuchungen im simulierten Einsatz, können Anwendungsempfehlungen für das Komposit Krono 5 wt.% gezogen werden: Es ist zu empfehlen, die potenziell eingesetzte Kontaktfläche nach einem Monat auszutauschen, da es bei täglichen Anwendung nach 25 Tagen zu einer Reduktion des keimreduzierenden Effektes kommt. Innerhalb dieses Anwendungsmonats ist eine tägliche Befreiung der Kontaktfläche von den abgestorbenen Mikroorganismen unabdingbar, um eine antimikrobielle Wirkung garantieren zu können. Für diese Kontamination kann beispielsweise das Desinfektionsmittel MikroZid[®] sensitive liquid unter Einhaltung der Anwendungshinweise verwendet werden.

Um einen Einsatz des Komposites Krono 5 wt.% möglich zu machen, muss zusätzlich zum Material eine, auf das Komposit und die jeweilige Anwendung, angepasste Bestrahlungsquelle entwickelt werden. Hier sind je nach Anwendungsbereich der Kontaktfläche verschiedene Systeme denkbar. Soll das Komposit beispielsweise als antimikrobielle Hülle für tragbare Geräte, wie Handy, Tablets und weitere Bedienelemente zum Einsatz kommen, ist eine fest installierte Bestrahlungsstation in einem geschlossenen Raum denkbar, in dem die Geräte über Nacht gelagert werden. Fest installierten keimreduzierende Kontaktflächen wie zum Beispiel auf Computer-Tastaturen würden eine integrierte Bestrahlungsquelle fordern. Diese könnte beispielsweise über eine Zeitschaltuhr oder einen Bewegungsmelder gesteuert werden. Als dritte Möglichkeit ist eine Dotierung der photokatalytisch aktiven Nanopartikel zu nennen, welche eine Hervorrufung des keimreduzierenden Effekts bei Raumbelichtung ermöglicht. Bereits bei der Planung neuer Krankenhausräume könnten Kombinationslösung aus optimal eingestellten Lichtquellen und keimreduzierenden Oberflächen berücksichtigt und anschließend integriert werden, um so die Verbreitung von Keimen durch Oberflächenkontakte zu unterbinden.

Literaturverzeichnis

- [1] Otter, J.A., Yeliz, S., Salkeld J.A.G., French, G.L. (2013): Evidence that contaminated surfaces contribute to the transmission of hospital pathogens and an overview of strategies to address contaminated surfaces in hospital settings. *American Journal of Infection Control*, 6(5), S. 6 - 11.
- [2] Lax, S., Smith, D., Sangwan, N., Handley, K., Larsen, P., Richardson, M., Taylor, S., Landon, E., Alverdy, J., Siegel, J., Stephens, B., Knight, R., Gilbert, J.A. (2017): Colonization and Succession of Hospital-Associated Microbiota. *Science translational medicine*, 9(391).
- [3] Hammon, M., Kunz, B., Dinzl, V., Kammerer, F.J., Schwab, S.A., Bogdan, C., Uder, M., Schlechtweg, P.M. (2014): Practicability of Hygienic Wrapping of Touchscreen Operated Mobile Devices in a Clinical Setting. *PLOS ONE*, 9(9), S. 1-8.
- [4] Bures, S., Fishbain, J.T., Uyehara, C.F.T., Parker, J.M., Berg, B.W. (2000): Computer keyboards and faucet handles as reservoirs of nosocomial pathogens in the intensive care unit. *American Journal of Infection Control*, 28(6), S. 465-471.
- [5] Rutala, W.A., M.S.; W., Gergen, M.F., Weber, D.J. (2006): Bacterial Contamination of Keyboards: Efficacy and Functional Impact of Desinfectants. *Infection Control & Hospital Epidemiology*, 27(4), S. 372 - 377.
- [6] Madigan, M.T., Martinko, J.M. (2009): *Brock Mikrobiologie*. Pearson Studium, München, S. 695 - 756.
- [7] Munk, K. (2008): *Taschenlehrbuch Biologie - Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, S. 257 - 303.
- [8] Lindsay, D., von Holy, A. (2006): Bacterial biofilms within the clinical setting: what healthcare professionals should know. *Journal of Hospital Infection*, 64(4), S. 313-325.
- [9] Vickery, K., Deva, A., Jacombs, A., Allan, J., Valente, P., Gosbell, I.B. (2012): Presence of biofilm containing viable multiresistant organisms despite terminal cleaning on clinical surfaces in an intensive care unit. *Journal of Hospital Infection*, 80(1), S. 52 - 55.
- [10] Otter, J.A., Vickery, K., Walker, J.T., deLancey Pulcini, E., Stoodley, P., Goldenberg, S.D., Salkeld, J.A., Chewins, J., Yezli, S., Edgeworth, J.D. (2015): Surface-attached cells, biofilms and biocide susceptibility: implications for hospital cleaning and disinfection. *J Hosp Infect*, 89(1), S. 16-27.
- [11] Hu, H., Johani, K., Gosbell, I.B., Jacombs, A.S.W., Alamatroudi, A., Whiteley, G.S., Deva, A.K., Jensen, S., Vickery, K. (2015): Intensive care unit environmental surfaces are contaminated by multidrug-resistant bacteria in biofilms: combined results of conventional culture, pyrosequencing, scanning electron microscopy, and confocal laser microscopy. *Journal of Hospital Infection*, 91(1), S. 35 - 44.

- [12] Reisner, A., Maierl, M., Jörger, M., Krause, R., Berger, D., Haid, A., Tesic, D., Zechner, E.L. (2014): Type 1 fimbriae contribute to catheter-associated urinary tract infections caused by *Escherichia coli*. *Journal of Bacteriology*, 196(5), S. 931 - 939.
- [13] Jansen, B., Kohlen, W. (2008): Prävention von Fremdkörperinfektionen durch antimikrobielle Materialien. *Krankenhaushygiene up2date*, 3(3), S. 201-210.
- [14] Global Action Plan on Antimicrobial Resistance (2015): World Health Organization, Genf, Schweiz.
- [15] Schulz-Stübner, S. (2016): Geschichtliche Entwicklung und Public-Health-Aspekte. In: S. Schulz-Stübner, et al. (Hrsg.), *Multiresistente Erreger*. Springer-Verlag, Berlin, S. 1-12.
- [16] Gastmeier, P. (2012): Nosokomiale Infektionen. In: H. Hahn, et al. (Hrsg.), *Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie*. SpringerMedizin, Berlin, S. 882-885.
- [17] Gastmeier, P., Brunkhorst, F., Schrappe, M., Kern, W., Geffers, C. (2010): Wie viele nosokomiale Infektionen sind vermeidbar? *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, 135(1), S. 91-93.
- [18] Gastmeier, P., Rüden, H. (2001): Epidemiologie und Surveillance noskomialer Infektionen. In: A. Kramer, et al. (Hrsg.), *Krankenhaus- und Praxishygiene*. Urban & Fischer, München, S. 17-44.
- [19] Geffers, C., Gastmeier, P. (2011): Nosocomial Infections and Multidrugresistant Organisms in Germany. *Deutsches Ärzteblatt International*, 108(6), S. 87-93.
- [20] Gastmeier, P., Geffers, C. (2008): Nosokomiale Infektionen in Deutschland: Wie viele gibt es wirklich? *Deutsche Medizinische Wochenschrift*, 133(1), S. 1111-1115.
- [21] Weber, L.C. (2013): *Reinigungsdienste und Hygiene in Krankenhäusern und Pflegeeinrichtungen*. SpringerMedizin, Berlin.
- [22] Kappstein, I. (2009): *Nosokomiale Infektionen - Prävention - Labordiagnostik - Antimikrobielle Therapie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [23] Kramer, A., Assadian, O., Below, H., Ebbecke, B., Krause, W., Böhmer, H., Domquast, T. (2016): Bau- und raumhygienische Anforderungen. In: A. Kramer, et al. (Hrsg.), *Krankenhaus- und Praxishygiene - Hygienemanagement und Infektionsprävention in medizinischen und sozialen Einrichtungen*. Urban & Fischer, München.
- [24] Geffers, C. (2017): Krankenhaushygiene: Verbesserung der Hygiene durch Surveillance. *kma - Klinik Management Aktuell*, 22(11), S. 80-83.
- [25] Kampf, G., Kramer, A. (2012): Antimikrobielle und antiinfektiöse Maßnahmen. In: A. Kramer, et al. (Hrsg.), *Krankenhaus- und Praxishygiene*. Elsevier Urban & Fischer, Bielsko-Biala, S. 11 - 134.
- [26] Kohlen, W., Fleischhack, R., Kaiser, U., Kühne, T., Salzbrunn, R., Getreuer, H., Wegner, W.-D., Jatzwauk, L. (2016): Grundlagen der Sterilisation. In: A. Kramer, et al. (Hrsg.), *Krankenhaus- und Praxishygiene - Hygienemanagement und Infektionsprävention in medizinischen und sozialen Einrichtungen*. Urban & Fischer, München, S. 64 - 95.

- [27] Kramer, A., Assadian, O., Koburger, T., Kramer, S., Ryll, S. (2016): Flächendesinfektion und desinfizierende Reinigung. In: A. Kramer, et al. (Hrsg.), *Krankenhaus- und Praxishygiene - Hygienemanagement und Infektionsprävention in medizinischen und sozialen Einrichtungen*. Urban & Fischer, München, S. 47 - 56.
- [28] Steuer, W. (2001): Desinfizierende Reinigung. In: A. Kramer, et al. (Hrsg.), *Krankenhaus- und Praxishygiene*. Urban & Fischer, München, S. 283 - 292.
- [29] Bonten, C. (2014): *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*. Carl Hanser Verlag, München.
- [30] Barzic, A.I., Ioan, S. (2015): Antibacterial Drugs — From Basic Concepts to Complex Therapeutic Mechanisms of Polymer Systems. In: V. Bobbarala (Hrsg.), *Concepts, Compounds and the Alternatives of Antibacterials*. IntechOpen Limited, London.
- [31] Santos, M.R.E., Fonseca, A.C., Mendonca, P.V., Branco, R., Serra, A.C., Morais, P.V., Coelho, J.F.J. (2016): Recent Developments in Antimicrobial Polymers: A Review. *Materials*, 9(7), S. 599.
- [32] Sayed, S., Jardine, M.A. (2015): Antimicrobial Biopolymers. In: A. Tiwari, L. Uzun (Hrsg.), *Advanced Functional Materials*. Scrivener Publishing LLC, Salem.
- [33] Martínez-Camacho, A.P., Cortez-Rocha, M.O., Castillo-Ortega, M.M., Burgos-Hernández, A., Ezquerro-Brauer, J.M., Plascencia-Jatomea, M. (2011): Antimicrobial activity of chitosan nanofibers obtained by electrospinning. *Polymer International*, 60(12), S. 1663-1669.
- [34] Jain, A., Duvvuri, L.S., Farah, S., Beyth, N., Domb, A.J., Khan, W. (2014): Antimicrobial Polymers. *Advanced Healthcare Materials*, 3(12), S. 1969-1985.
- [35] Xue, Y., Xiao, H., Zhang, Y. (2015): Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts. *Int J Mol Sci*, 16(2), S. 3626-55.
- [36] Pham, V.T.H., Bhadra, C.M., Truong, V.K., Crawford, R.J., Ivanova, E.P. (2015): Designing Antibacterial Surfaces for Biomaterials Implants. In: E.P. Ivanova, R.J. Crawford (Hrsg.), *Antibacterials Surfaces*. Springer International Publishing Switzerland, London, S. 89-112.
- [37] Francolini, I., Donelli, G., Crisante, F., Taresco, V., Piozzi, A. (2015): Antimicrobial Polymers for Anti-biofilm Medical Devices: State-of-Art and Perspectives. In: G. Donelli (Hrsg.), *Biofilm-based Healthcare-associated Infections*. Springer, Cham, S. 93-117.
- [38] Ochs, D. (2016): Biozide Wirkstoffe. In: R.-D. Maier, M. Schiller (Hrsg.), *Handbuch Kunststoff-Additive*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, S. 1139 - 1188.
- [39] Campoccia D., Montanaro L., Aricola, C.R. (2013): A review of the biomaterials technologies for infection resistant surfaces. *Biopolymers*, 34(34), S. 8533-8554.
- [40] Sedlarik, V. (2013): Antimicrobial Modification of Polymers. In: R. Chamy, F. Rosenkranz (Hrsg.), *Biodegradation - Life of Science*. InTech, München, S. 187-204.

- [41] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R.E. (2006): Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17), S. 1511-1575.
- [42] Elstner, P., Stephan, U. (2009): *Fachlexikon Toxikologie*. Springer Medizin, Heidelberg.
- [43] Gomaa, E.Z. (2017): Silver nanoparticles as an antimicrobial agent: A case study on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* as models for Gram-positive and Gram-negative bacteria. *The Journal of general and applied microbiology*, 63(1), S. 36-43.
- [44] Prema, P., Raju, R. (2009): Fabrication and characterization of silver nanoparticle and its potential antibacterial activity. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14(6), S. 842-847.
- [45] Meikle, T.G., Dyett, B.P., Strachan, J.B., White, J., Drummond, C.J., Conn, C.E. (2020): Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activity of Cubosome Encapsulated Metal Nanocrystals. *Applied Material Interfaces*, 12(6), S. 6944-6954.
- [46] Devanesan, S., Ponmurugan, K., AlSalhi, M.S., Al-Dhabi, N.A. (2020): Cytotoxic and Antimicrobial Efficacy of Silver Nanoparticles Synthesized Using a Traditional Phytoproduct, Asafoetida Gum. *International journal of nanomedicine*, 15, S. 4351-4362.
- [47] Ramasamy, M., Lee, J.H., Lee, J. (2016): Potent antimicrobial and antibiofilm activities of bacteriogenically synthesized gold-silver nanoparticles against pathogenic bacteria and their physiochemical characterizations. *Journal of biomaterials applications*, 31(3), S. 366-78.
- [48] Azam, A., Ahmed, A.S., Oves, M., Khan, M.S., Habib, S.S., Memic, A. (2012): Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study. *International journal of nanomedicine*, 7, S. 6003-6009.
- [49] Tam, K.H., Djurišić, A.B., Chan, C.M.N., Xi, Y.Y., Tse, C.W., Leung, Y.H., Chan, W.K., Leung, F.C.C., Au, D.W.T. (2008): Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films*, 516(18), S. 6167-6174.
- [50] Ali, S.G., Ansari, M.A., Alzohairy, M.A., Alomary, M.N., Jalal, M., AlYahya, S., Asiri, S.M.M., Khan, H.M. (2020): Effect of Biosynthesized ZnO Nanoparticles on Multi-Drug Resistant *Pseudomonas Aeruginosa*. *Antibiotics*, 9(5).
- [51] Jin, T., He, Y. (2011): Antibacterial activities of magnesium oxide (MgO) nanoparticles against foodborne pathogens. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), S. 6877-6885.
- [52] Tsuang, Y.-H., Sun, J.-S., Huang, Y.-C., Lu, C.-H., Chang, W.H.-S., Wang, C.-C. (2008): Studies of Photokilling of Bacteria Using Titanium Dioxide Nanoparticles. *Artificial Organs*, 32(2), S. 167-174.
- [53] Ranjan, S., Ramalingam, C. (2016): Titanium dioxide nanoparticles induce bacterial membrane rupture by reactive oxygen species generation. *Environmental Chemistry Letters*, 14(4), S. 487-494.

- [54] Hkeem, I.K., Ali, F.A., Sorchee, A.S.M. (2020): Biosynthesis and characterization with antimicrobial activity of TiO₂ nanoparticles using probiotic *Bifidobacterium bifidum*. *Cellular and Molecular Biology*, 66(7), S. 111-117.
- [55] Das, P.E., Abu-Yousef, I.A., Majdalawieh, A.F., Narasimhan, S., Poltronieri, P. (2020): Green Synthesis of Encapsulated Copper Nanoparticles Using a Hydroalcoholic Extract of *Moringa oleifera* Leaves and Assessment of Their Antioxidant and Antimicrobial Activities. *Molecules*, 25(3).
- [56] Delgado, K., Quijada, R., Palma, R., Palza, H. (2011): Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. *Letters in Applied Microbiology*, 53(1), S. 50-54.
- [57] Wu, J.J., Lee, G.J., Chen, Y.S., Hu, T.L. (2012): The synthesis of nano-silver/polypropylene plastics for antibacterial application. *Current Applied Physics*, 12, S. S89-S95.
- [58] Kassaei, M.Z., Akhavan, A., Sheikh, N., Sodagar, A. (2008): Antibacterial effects of a new dental acrylic resin containing silver nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(3), S. 1699-1703.
- [59] Li, X., Xing, Y., Jiang, Y., Ding, Y., Li, W. (2009): Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(11), S. 2161-2168.
- [60] Huppmann, T. (2014): *Maximierung der Oberflächentoxizität von Polymeren durch Titandioxid*. Fakultät für Maschinenwesen, Technische Universität München, München.
- [61] Guggenbichler, J.P., Bulitta, C. (2015): Genuin keimarme/keimfreie Oberflächen zur Verhinderung nosokomialer Infektionen. *mt-Medizintechnik*, 135(3), S. 98-103.
- [62] Zollfrank, C., Gutbrod, K., Wechseler, P., Guggenbichler, J.P. (2012): Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces. *Materials Science and Engineering C*, 32(1), S. 47-54.
- [63] Gratzl, G., Paulik, C., Hild, S., Guggenbichler, J.P., Lackner, M. (2014): Antimicrobial activity of poly(acrylic acid) block copolymers. *Materials Science and Engineering C*, 38(1), S. 94-100.
- [64] Kramer, A. (2001): Hygienische Aufgabenstellungen in medizinischen Einrichtungen. In: A. Kramer, et al. (Hrsg.), *Krankenhaus- und Praxishygiene*. Urban & Fischer Verlag, München, S. 1-3.
- [65] Knerr, M., Hersche, E. (2016): Füllstoffe und Verstärkungsmittel. In: R.-D. Maier, M. Schiller (Hrsg.), *Handbuch Kunststoff-Additive*. Carl Hanser Verlag, München, S. 1069-1136.
- [66] Richter, E., Schacker, O. (2016): Oberflächenaktive Zusatzstoffe. In: R.-D. Maier, M. Schiller (Hrsg.), *Handbuch Kunststoff-Additive*. Carl Hanser Verlag, München, S. 583-676.

- [67] Shah, B., Cohee, A., Deyerle, A., Kelly, C.S., Frantz, F., Kelly, R.E., Kuhn, M.A., Lombardo, M., Obermeyer, R., Goretsky, M.J. (2014): High rates of metal allergy amongst Nuss procedure patients dictate broader pre-operative testing. *Journal of Pediatric Surgery*, 49(3), S. 451-454.
- [68] Kaiser, W. (2016): *Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung*. Carl Hanser Verlag, München.
- [69] Bonnet, M. (2014): *Kunststofftechnik - Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele*. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [70] Noll, W. (1968): *Chemistry and Technology of Silicones*. Academic Press, New York.
- [71] Röthemeyer, F., Sommer, F. (2006): *Kautschuk Technologie*. Carl Hanser Verlag, München.
- [72] James, E.M. (2009): *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press Inc, New York.
- [73] Wacker Chemie AG. (2005): *Silicones*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim.
- [74] Jerschow, P., Straßberger, W. (2001): Bonding Silicone Rubber to Various Substrates. In: B. Crowther (Hrsg.), *The Handbook of Rubber Bonding*. Rapra Technology Ltd., Shawbury.
- [75] Ehrenstein, G.W. (2011): *Polymerwerkstoffe*. Carl Hanser Verlag, München.
- [76] Wachtendorf, V., Geburtig, A. (2012): Alterungseffekte bei Polymerwerkstoffen messen. *Nachrichten aus der Chemie*, 60(10), S. 1018-1022.
- [77] Reincke, K., Langer, B., Grellmann, W., Döhler, S., Heuert, U. (2014): Alterung und Beständigkeitsuntersuchungen von Elastomerwerkstoffen. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 10(67), S. 60 - 67.
- [78] Rinnbauer, M. (2012): Elastomere. In: P. Elsner, et al. (Hrsg.), *DOMININGHAUS - Kunststoffe*. Springer-Verlag, Berlin.
- [79] Wang, Z., Zhang, X., Wang, F., Lan, X., Zhou, Y. (2016): Effects of aging on the structural, mechanical, and thermal properties of the silicone rubber current transformer insulation bushing for a 500 kV substation. *Springerplus*, 5(1), S. 790.
- [80] Kashi, S., Varley, R., De Souza, M., Al-Assafi, S., Di Pietro, A., de Lavigne, C., Fox, B. (2018): Mechanical, Thermal, and Morphological Behavior of Silicone Rubber during Accelerated Aging. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(16), S. 1687-1696.
- [81] Scharfe, S., Fässler, T.F., Eychmüller, A., Banin, U., Dehnen, S., Eichhöfer, A., Corrigan, J.F., Fuhr, O., Fenske, D., Schmid, G., Krylova, G., Bodnarchuk, M.I., Tromsdorf, U.I., Shevchenko, E.V., Talapin, D.V., Weller, H. (2010): Syntheses and Characterizations. In: G. Schmid (Hrsg.), *Nanoparticles*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [82] Gold, K., Slay, B., Knackstedt, M., Gaharwar, A.K. (2018): Antimicrobial Activity of Metal and Metal-Oxide Based Nanoparticles. *Advanced Therapeutics*, 1(8), S. 1700033.
- [83] Martinez-Gutierrez, F., Olive, P.L., Banuelos, A., Orrantia, E., Nino, N., Sanchez, E.M., Ruiz, F., Bach, H., Av-Gay, Y. (2010): Synthesis, characterization, and evaluation of

- antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(5), S. 681-688.
- [84] Beyth, N., Hourri-Haddad, Y., Domb, A., Khan, W., Hazan, R. (2015): Alternative Antimicrobial Approach: Nano-Antimicrobial Materials. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2015, S. 246012.
- [85] Nathan, C., Cunningham-Bussel, A. (2013): Beyond oxidative stress: an immunologist's guide to reactive oxygen species. *Nature Reviews Immunology*, 13(5), S. 349-361.
- [86] Pelgrift, R.Y., Friedman, A.J. (2013): Nanotechnology as a therapeutic tool to combat microbial resistance. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(13), S. 1803-1815.
- [87] Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramírez, J.T., Yacaman, M.J. (2005): The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10), S. 2346-2353.
- [88] Sondi, I., Salopek-Sondi, B. (2004): Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), S. 177-182.
- [89] Zheng, K., Setyawati, M.I., Leong, D.T., Xie, J. (2017): Antimicrobial Gold Nanoclusters. *ACS Nano*, 11(7), S. 6904-6910.
- [90] Wang, L., Chen, H., Shao, L. (2017): The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *International journal of nanomedicine*, 12, S. 1227 - 1249.
- [91] Fischer, T., Suttor, S., Mansi, S., Ahrens, M., Eblenkamp, M. (2020): Germ-reducing titanium dioxide-silicone rubber composites. *Materials Science Forum*, 976, S. 3-8.
- [92] Yemmireddy, V.K., Hung, Y.-C. (2017): Using Photocatalyst Metal Oxides as Antimicrobial Surface Coatings to Ensure Food Safety—Opportunities and Challenges. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(4), S. 617-631.
- [93] Winkler, J. (2013): *Titandioxid: Produktion, Eigenschaften und effektiver Einsatz*. Vincentz Network GmbH & C, Hannover.
- [94] Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanba, T. (1999): *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications*. Tokyo Bkc, Tokio.
- [95] Klingshirn, C.F., Geurts, J., Hoffmann, A., Waag, A., Geurts, J. (2010): *Zinc Oxide : From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, Berlin.
- [96] Morkoç, H., Özgür, Ü. (2008): *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons.
- [97] Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N.H.M., Ann, L.C., Bakhori, S.K.M., Hasan, H., Mohamad, D. (2015): Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), S. 219-242.
- [98] Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J.L. (2007): ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Materials Today*, 10(5), S. 40-48.
- [99] Franklin, N.M., Rogers, N.J., Apte, S.C., Batley, G.E., Gadd, G.E., Casey, P.S. (2007): Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, and ZnCl₂ to a Freshwater

- Microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The Importance of Particle Solubility. *Environmental Science & Technology*, 41(24), S. 8484-8490.
- [100] Espitia, P.J.P., Soares, N.F.F., Coimbra, J.S.R., de Andrade, N.J., Cruz, R.S., Medeiros, E.A.A. (2012): Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), S. 1447-1464.
- [101] Song, Z., Kelf, T.A., Sanchez, W.H., Roberts, M.S., Rička, J., Frenz, M., Zvyagin, A.V. (2011): Characterization of optical properties of ZnO nanoparticles for quantitative imaging of transdermal transport. *Biomedical Optics Express*, 2(12), S. 3321-3333.
- [102] Rasmussen, J.W., Martinez, E., Louka, P., Wingett, D.G. (2010): Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 7(9), S. 1063-1077.
- [103] Zaleska, A. (2008): Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2(3), S. 157-164.
- [104] Peng, B., Tan, L., Chen, D., Meng, X., Tang, F. (2012): Programming Surface Morphology of TiO₂ Hollow Spheres and Their Superhydrophilic Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(1), S. 96-101.
- [105] Chen, F., Yang, X., Xu, F., Wu, Q., Zhang, Y. (2009): Correlation of photocatalytic bactericidal effect and organic matter degradation of TiO₂. Part I: observation of phenomena. *Environ Sci Technol*, 43(4), S. 1180-4.
- [106] Colling, J.H., Dunderdale, J. (1981): The durability of paint films containing titanium dioxide — Contraction, erosion and clear layer theories. *Progress in Organic Coatings*, 9(1), S. 47-84.
- [107] Ohdaira, T., Nagai, H., Kayano, S., Kazuhito, H. (2007): Antifogging effects of a socket-type device with the superhydrophilic, titanium dioxide-coated glass for the laparoscope. *Surg Endosc*, 21(2), S. 333-8.
- [108] Li, X., He, J. (2013): Synthesis of Raspberry-Like SiO₂-TiO₂ Nanoparticles toward Antireflective and Self-Cleaning Coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(11), S. 5282-5290.
- [109] Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M. (2000): Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer*, 5, S. 157-168.
- [110] Bogdan, J., Jackowska-Tracz, A., Zarzyńska, J., Pławińska-Czarnak, J. (2015): Chances and limitations of nanosized titanium dioxide practical application in view of its physicochemical properties. *Nanoscale research letters*, 10(1), S. 57.
- [111] Zhang, H., Ge, C., Zhu, C., Li, Y., Tian, W., Cheng, D., Pan, Z. (2012): Deodorizing Properties of Photocatalyst Textiles and Its Effect Analysis. *Physics Procedia*, 25, S. 240-244.
- [112] Cypionka, H. (2010): *Grundlagen der Mikrobiologie*. Springer-Verlag, Berlin.
- [113] Sahm, H., Antranikian, G., Stahmann, K.-P., Takors, R. (2013): *Industrielle Mikrobiologie* Springer-Verlag, Berlin.
- [114] Fritsche, O. (2016): *Mikrobiologie*. Springer-Verlag, Berlin.

- [115] Fuchs, G. (2017): *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [116] Josenhans, C., Hahn, H. (2016): Bakterien: Definition und Aufbau. In: S. Suerbaum, et al. (Hrsg.), *Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie*. Springer-Verlag, Berlin.
- [117] Markl, J., Sadava, D., Hillis, D.M., Heller, H.C., Hacker, S.D. (2019): Bakterien, Archaeen und Viren. In: J. Markl (Hrsg.), *Purves Biologie*. Springer Spektrum, Berlin.
- [118] Beyaert, I., Blenn, B. (2016): Mikroskopie und Gramfärbung. *Uro-News*, 20(7), S. 16-17.
- [119] Josenhans, C., Hahn, H. (2016): Bakterien: Vermehrung und Stoffwechsel In: S. Suerbaum, et al. (Hrsg.), *Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie*. Springer-Verlag, Berlin.
- [120] Suerbaum, S., Bockemühl, J., Karch, H. (2012): Enterobakterien. In: S. Suerbaum, et al. (Hrsg.), *Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie*. Springer-Verlag, Berlin.
- [121] Liu, D.: *Escherichia coli*. in Encyclopedia of microbiology T.M. Schmidt, Academic Press, Amsterdam, 2019
- [122] Idalia, V.-M.N., Bernardo, F. (2017): *Escherichia coli* as a Model Organism and its Application in Biotechnology. In: A. Samie (Hrsg.), *Escherichia coli - Recent Advances on Physiology, Pathogenesis and Biotechnical Applications*. IntechOpen, London.
- [123] Palleroni, N.J. (2015): *Pseudomonas*. In: W.B. Whitman (Hrsg.), *Bergey's manual of systematics of archaea and bacteria*. John Wiley & Sons, Hoboken.
- [124] Scales, B.S., Dickson, R.P., LiPuma, J.J., Huffnagel, G.B. (2014): Microbiology, Genomics and Clinical Sagnificance of the *Pseudomonas fluorescens* Species Complex, an Unappreciated Colonizer of Humans. *Clinical Microbiology Reviews*, 4(27), S. 927-948.
- [125] Ludewig, M., Fehlhaber, K. (2009): Investigations on the generation time of selected gramnegative bacteria species. *Archiv für lebensmittelhygiene*, 60, S. 56-60.
- [126] Gatermann, S. (2012): Staphylokokken. In: S. Suerbaum, et al. (Hrsg.), *Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie*. Springer Verlag, Heidelberg.
- [127] Bergey, D.H., Holt, J.G. (1994): *Bergey's manual of determinative bacteriology*. Williams & Wilkins, Baltimore.
- [128] Aizawa, S.-I. (2014): *The flagellar world: electron microscopic images of bacterial flagella and related surface structures*. Elsevier Science, Burlington.
- [129] Atlas, R.M. (2006): *The handbook of microbiological media for the examination of food*. CRC Press, Boca Raton.
- [130] Hohmann, H.-P., van Dijl, J.M., Krishnappa, L., Pragai, Z. (2017): Host Organisms: *Bacillus subtilis*. In: C. Wittman, J. Liao (Hrsg.), *Industrial Biotechnology: Microorganisms*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim.
- [131] Hahn, H. (2012): *Bacillus*. In: S. Suerbaum, et al. (Hrsg.), *Medizinische Mikrobiologie und Infektiologie*. Springer-Verlag, Heidelberg.

- [132] Bickley, R.I., Gonzalez-Carreno, T., Lees, J.S., Palmisano, L., Tilley, R.J.D. (1991): A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 92(1), S. 178-190.
- [133] Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O.O., Li, D., Abe, R. (2010): What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2), S. 179-182.
- [134] Fischer, T., Suttor, S., Mansi, S., Osthues, L., Mela, P. (2021): Antimicrobial silicone rubbers based on photocatalytically active additives. *Journal of Applied Polymer Science*, S. e51352.
- [135] Fischer, T., Ahrens, M., Eblenkamp, M. (2019): Photocatalytically active TiO₂ - Silicone Rubber. *AIP Conference Proceedings*, 2139, S. 18001.
- [136] Baur, E., Osswald, T.A., Rudolph, N., Brinkmann, S., Schmachtenberg, E., Saechtling, H. (2013): *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. Carl Hanser Verlag, München.
- [137] Eyerer, P. (2008): Prüfungen von Kunststoffen und Bauteilen. In: P. Eyerer, et al. (Hrsg.), *Polymer Engineering - Technologien und Praxis*. Springer-Verlag, Berlin.
- [138] Grellmann, W., Seidler, S. (2013): *Polymer Testing*. Carl Hanster Verlag, München.
- [139] Weißbach, W., Dahms, M., Jaroschek, C. (2015): *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Springer-Verlag, Berlin.
- [140] Abts, G. (2016): *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*. Carl Hanser Verlag, München.
- [141] Menges, G., Haberstroh, E., Michaeli, W., Schmachtenberg, E. (2011): *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, München.
- [142] Groß, A., Lohse, H., Gleich, H., Holtmannspötter, J., Wetzel, M., von Czarnecki, J., Brucksch, R., Kraus, E., Baudrit, B., Heidemeyer, P., Bastian, M., Thmosen, F. (2017): Qualitätssicherung und Prüfverfahren. In: M. Doobe (Hrsg.), *Kunststoffe erfolgreich kleben*. Springer Vieweg, Wiesbaden.
- [143] Schwedt, G., Schmidt, T.C., Schmitz, O.J. (2016): *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [144] Banwell, C.N., McCash, E.M. (1999): *Molekülspektroskopie*. R. Oldenbourg Verlag, München.
- [145] Otto, M. (2019): *Analytische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [146] Lambert, J.B., Gronet, S., Shurvell, H.F., Lightner, D.A. (2012): Schwingungsspektroskopie. In: *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*. Pearson Deutschland GmbH, München.
- [147] Naranjo, A., Noriega, M.d.P., Osswald, T., Roldan-Alzate, A., Sierra, J.D. (2012): *Plastic Testing and Characterization*. Carl Hanser Verlag, München.
- [148] Waldi, R. (2020): *Statistische Datenanalyse*. Springer Spektrum, Berlin.
- [149] Bertani, G. (1951): Studies on lysogenesis. I. The mode of phage liberation by lysogenic *Escherichia coli*. *Journal of Bacteriology*, 62(3), S. 293-300.

- [150] Europäisches Arzneibuch. Deutscher Apotheker Verlag Dr. Roland Schmiedel GmbH & Co. KG, Stuttgart, 2017
- [151] Dick, J.S. (2009): *Rubber Technology - Compounding and Testing for Performance*. Carl Hanser Verlag, München.
- [152] Bareiro, O.F., Santos, L.A. (2012): Polydimethylsiloxane/Calcium Phosphates Composites: Effect of the Fillers Modification on the Cross-Linking and Surface Energy. *Materials Science Forum*, 727-728, S. 1175-1180.
- [153] Ramezanzadeh, B., Attar, M.M., Farzam, M. (2011): A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 72(3), S. 410-422.
- [154] Wang, L., Liu, Q., Jing, D., Zhou, S., Shao, L. (2014): Biomechanical properties of nano-TiO₂ addition to a medical silicone elastomer: the effect of artificial ageing. *Journal of dentistry*, 42(4), S. 475-83.
- [155] Rinnbauer, M. (2006): *Technische Elastomerwerkstoffe*. verlag moderne industrie, München.
- [156] Hopmann, C., Michaeli, W. (2017): *Einführung in die Kunststoff-Verarbeitung*. Carl Hanser Verlag, München.
- [157] Angermann, G. (1968): *Roh- und Hilfsstoffe in der Gummiindustrie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [158] Ehabe, E.E., Farid, S. (2001): Chemical kinetics of vulcanisation and compression set. *European Polymer Journal*, 37(2), S. 329-334.
- [159] Kong, S.M., Mariatti, M., Busfield, J.J.C. (2011): Effects of types of fillers and filler loading on the properties of silicone rubber composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(13), S. 1087-1096.
- [160] Lin, J., Su, S., He, Y., Kang, F. (2020): Improving thermal and mechanical properties of the alumina filled silicone rubber composite by incorporating carbon nanotubes. *New Carbon Materials*, 35(1), S. 66-72.
- [161] Eyerer, P. (2012): Einführung in Polymer Engineering. In: P. Elsner, et al. (Hrsg.), *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Verlag, Berlin.
- [162] Michael, N., Bhushan, B. (2007): Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. *Microelectronic Engineering*, 84(3), S. 382-386.
- [163] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. (2008): TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Reports*, 63, S. 515-582.
- [164] Huppmann, T., Yatsenko, S., Leonhardt, S., Krampe, E., Radavanovic, I., Bastian, M., Wintermantel, E. (2015): Antimicrobial polymers - the antibacterial effect of photoactivated nano titanium dioxide polymer composites. *AIP Conference Proceedings*, 1593, S. 440-443.
- [165] Owen, M.J., Smith, P.J. (1994): Plasma treatment of polydimethylsiloxane. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8(10), S. 1063-1075.

- [166] Cai, D., Neyer, A., Kuckuk, R., Heise, H.M. (2010): Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *Journal of Molecular Structure*, 976(1), S. 274-281.
- [167] Kriegsmann, H. (1960): Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen. XI Die Raman- und IR-Spektren linearer Methylpolysiloxane. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 64(4), S. 541-545.
- [168] Damen, T.C., Porto, S.P.S., Tell, B. (1966): Raman Effect in Zinc Oxide. *Physical Review*, 142(2), S. 570-574.
- [169] Frank, O., Zukalova, M., Laskova, B., Kürti, J., Koltai, J., Kavan, L. (2012): Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(42), S. 14567-14572.
- [170] Launer, P., Arkles, B. (2013): Infrared Analysis of Organosilicon Compounds. In, S. 175-178.
- [171] Bienz, S., Bigler, L., Fox, T., Meier, H. (2016): *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- [172] Owen, M.J., Dvornic, P.R. (2012): *Silicone Surface Science*. Springer Verlag, Berlin.
- [173] Huh, C.-S., Youn, B.-H., Lee, S. (2000): Degradation in silicone rubber used for outdoor insulator by UV radiation. *Proceedings of the 6th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 1, S. 367-370.
- [174] Pal, A., Pehkonen, S., Yu, L., Ray, M. (2007): Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria using fluorescent light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, S. 335-341.
- [175] Barnes, R.J., Molina, R., Xu, J., Dobson, P.J., Thompson, I.P. (2013): Comparison of TiO₂ and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(2), S. 1432.
- [176] Threepopnatkul, P., Wongnarat, C., Intolo, W., Suato, S., Kulsetthanchalee, C. (2014): Effect of TiO₂ and ZnO on thin film properties of PET/PBS blend for food packaging applications. *Energy Procedia*, 56, S. 102–111.
- [177] Wang, J., Zhuang, H., Hinton, A., Bowker, B., Zhang, J. (2014): Photocatalytic disinfection of spoilage bacteria *Pseudomonas fluorescens* and *Macroccoccus caseolyticus* by nano-TiO₂. *LWT - Food Science and Technology*, 59(2, Part 1), S. 1009-1017.
- [178] Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Wake, H. (1985): Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters*, 29(1), S. 211-214.
- [179] Zhang, Y., Tang, Z.-R., Fu, X., Xu, Y.-J. (2010): TiO₂–Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is

- TiO₂–Graphene Truly Different from Other TiO₂–Carbon Composite Materials? *ACS Nano*, 4(12), S. 7303-7314.
- [180] Yan, J., Wu, G., Guan, N., Li, L., Li, Z., Cao, X. (2013): Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(26), S. 10978-10988.
- [181] Xie, Y., Zhao, X., Chen, Y., Zhao, Q., Yuan, Q. (2007): Preparation and characterization of porous C-modified anatase titania films with visible light catalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, S. 3576-3582.
- [182] Hsueh, Y.H., Ke, W.J., Hsieh, C.T., Lin, K.S., Tzou, D.Y., Chiang, C.L. (2015): ZnO Nanoparticles Affect *Bacillus subtilis* Cell Growth and Biofilm Formation. *PLOS ONE*, 10(6), S. e0128457.
- [183] Baek, Y.W., An, Y.J. (2011): Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*. *Sci Total Environ*, 409(8), S. 1603-8.
- [184] Premanathan, M., Karthikeyan, K., Jeyasubramanian, K., Manivannan, G. (2011): Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomedicine*, 7(2), S. 184-92.
- [185] Jones, N., Ray, B., Ranjit, K.T., Manna, A.C. (2008): Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiology Letters*, 279(1), S. 71-76.
- [186] Roselli, M., Finamore, A., Garaguso, I., Britti, M.S., Mengheri, E. (2003): Zinc Oxide Protects Cultured Enterocytes from the Damage Induced by *Escherichia coli*. *The Journal of Nutrition*, 133(12), S. 4077-4082.
- [187] Gaballa, A., Helmann, J.D. (1998): Identification of a zinc-specific metalloregulatory protein, Zur, controlling zinc transport operons in *Bacillus subtilis*. *J Bacteriol*, 180(22), S. 5815-21.
- [188] Tsou, H.K., Hsieh, P.Y. (2017): Anticorrosive, Antimicrobial and Bioactive Titanium Dioxide Coating for Surface-modified Purpose on Biomedical Material. In: M. Janus (Hrsg.), *Application of Titanium Dioxide*. InTech, Rijeka.
- [189] Chen, J., Poon, C.S. (2009): Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials - Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates. *Journal of environmental management*, 90, S. 3436-42.
- [190] Nguyen, Q.T., Favre, E., Ping, Z.H., Néel, J. (1996): Clustering of solvents in membranes and its influence on membrane transport properties. *Journal of Membrane Science*, 113(1), S. 137-150.

Anhang: Beteiligte Studentinnen und Studenten

Ich bedanke mich bei allen Studierenden, die in Form von Abschlussarbeiten oder als studentische Mitarbeiter einen Beitrag zu meiner Doktorarbeit geleistet haben.

Abschlussarbeiten

Miriam Eulers, Entwicklung und Charakterisierung TiO₂-additiver Hochtemperatursilikon, Masterarbeit, 2017

Salma Mansi, Entwicklung einer *E.coli* basierten Methode zum Nachweis der antimikrobiellen Wirksamkeit von Titandioxid additiven Polymeren, Semesterarbeit, 2018

Susanna Suttor, Vergleich photokatalytisch aktiver Additive in Silikonelastomeren zu Herstellung keimreduzierender Oberflächen, Semesterarbeit, 2019

Susanna Suttor, Keimreduzierende Wirkung photokatalytisch aktiver Silikonelastomere gegenüber *E.coli* und *P.fluorescens*, Semesterarbeit, 2019

Salma Mansi, FMEA eines keimreduzierenden Silikonelastomers als Kontaktoberfläche in Krankenhäusern, Masterarbeit, 2019

Dennis Friedrich, Entwicklung eines Systems zur mechanischen Prüfung von elastischen Ringprobekörpern, Bachelorarbeit, 2019

Luis Amrein, Mechanische Charakterisierung photokatalytisch aktiver Silikonelastomere, Semesterarbeit, 2019

Maximilian Horn, Einfluss von UV-Strahlung auf die mechanischen Eigenschaften keimreduzierender Silikonelastomere, Semesterarbeit, 2020

Susana Suttor, Untersuchung der keimreduzierenden Wirkung von TiO₂/ZnO-Silikon-Nanokompositen als Kontaktoberflächen unter Einsatzbedingungen, Masterarbeit, 2020

Studentische Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen

Lucas Osthus, Hilfswissenschaftler

Nina Zuber, Hilfswissenschaftler

Susana Suttor, Hilfswissenschaftler