

Ruhr-Universität Bochum

Fakultät für Maschinenbau

Lehrstuhl für Feststoffverfahrenstechnik

Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann

**Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits-
und Energietechnik UMSICHT**

Masterarbeit

**Antimikrobiell wirkende Imprägnierung von
Polycarbonat unter Einfluss verdichteten
Kohlendioxids und die Entwicklung einer
Analysesystematik**

Bearbeiterin: Cornelia Errenst

Matrikelnummer: 108009207811

Studienfach: Umwelttechnik und Ressourcenmanagement

Abgabe: Januar 2016

Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. Andreas Kilzer

Zweitprüfer: Prof. Dr.-Ing. Marcus Petermann

Betreuung: Dipl.-Ing. Nils Mölders

Erklärung

Hiermit versichere ich, Cornelia Errenst, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt worden ist, insbesondere, dass ich alle Abbildungen bzw. Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen sind, kenntlich gemacht habe.

Bochum, den

Cornelia Errenst

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Grundlagen der Hochdruckimprägnierung	3
2.1.1	Imprägnierung von Kunststoffen	3
2.1.2	Stand der Wissenschaft	5
2.1.3	Vorangegangene Arbeiten am Fraunhofer-Institut UMSICHT	7
2.2	Antimikrobielle Wirksamkeit von Stoffen	10
2.3	Anwendungsszenarien	12
2.4	Grundlagen bezüglich der Testverfahren von Kunststoffen	13
2.4.1	Auswaschtest	13
2.4.2	Bestrahlung mit UV-Licht	16
2.4.3	Handabriebtest	19
2.5	Eingesetzte Substanzen	20
3.	Anlagen	23
3.1	Rührautoklav	23
3.2	Teststand zur Bestrahlung mit UV-Licht	24
3.3	Taber Abraser und Braun Perfusor: Handabrieb	24
4.	Analysen	26
4.1	Ulbricht-Kugel und Spektrometer: Messung der Transmission	26
4.2	ASTME 2149-01: Dynamisches Kontaktverfahren	27
4.3	ICP-OES-Messung: Bestimmung des Silbergehaltes	31
5.	Färbung des imprägnierten Polycarbonats	34
6.	Experimenteller Teil	39
6.1	Imprägnierung	39
6.1.1	Versuchsdurchführung	39
6.1.2	Ergebnisse und Diskussion	41
6.2	Auswaschtest	45
6.2.1	Versuchsdurchführung	46
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	46
6.3	Bestrahlung mit UV-Licht	53
6.3.1	Versuchsdurchführung	53
6.3.2	Ergebnisse und Diskussion	55
6.4	Handabriebtest	63
6.4.1	Versuchsdurchführung	63
6.4.2	Ergebnisse und Diskussion	64
7.	Zusammenfassung und Ausblick	67
8.	Literaturverzeichnis	71
9.	Anhang	1

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Eigenschaften von Polymeren werden im Herstellungsprozess variabel durch Einarbeitung von Additiven angepasst. Klassischerweise erfolgt dies mit Hilfe von Mischextrudern, wodurch das Additiv im gesamten Bauteil verteilt wird. [Dom13] Für Additive, wie z. B. antimikrobiell wirksame Stoffe oder Farbstoffe, die ausschließlich an der Oberfläche des Bauteils von Nutzen sind, ist es jedoch erheblich ressourcenschonender, wenn diese nur oberflächennah vorhanden sind. Zudem entsteht beim Spritzguss meist prozessbedingt eine Schicht an der Oberfläche eines Bauteils, die nahezu keine Additive enthält. Soll ein Additiv aber vor allem an der Oberfläche eine Funktion erfüllen, ist dies somit nicht möglich. Konventionell werden Bauteile aus Kunststoff hierzu mit additivhaltigem Lack beschichtet. Dadurch ergibt sich jedoch der Nachteil, dass die Beschichtungen durch Kratzer oder Risse beschädigt werden können, was zu einem Funktionsverlust führen kann [Sch07]. Zudem können Probleme bei der Haftung der Beschichtung am Kunststoff auftreten, welche zur Entnetzung oder Kraterbildung des Lackes führen [Mei03].

Durch das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren der Imprägnierung von Kunststoffen mit Hilfe von verdichtetem Kohlendioxid ist es möglich, Additive in die Oberfläche des fertigen Bauteils einzubringen, sodass diese Anhaftungsprobleme vermieden und Ressourcen eingespart werden können. Ein weiterer Vorteil der Imprägnierung mittels verdichtetem Kohlendioxids ist die anschließend rückstandslose Entfernung des Kohlendioxids bei Umgebungsdruck im Gegensatz zu den aufwendigen konventionellen Trocknungsverfahren.

Ein bedeutendes Anwendungsgebiet für dieses Verfahren ist die Imprägnierung von antimikrobiell wirksamen Stoffen in Kunststoffoberflächen. Antimikrobiell wirksame Stoffe werden bereits erfolgreich in medizinischen Produkten wie Implantaten, Kathetern, Wundauflagen und chirurgischen Instrumenten eingesetzt, um für den Menschen schädliche Mikroorganismen abzutöten und deren Wachstum zu verhindern. [Lag11] Weiterhin besitzen insbesondere Gegenstände und Oberflächen in Krankenhäusern ein hohes Kontaminationspotential, wobei kleine, unebene Oberflächen wie Knöpfe und Schalter besonders betroffen sind, da diese nur schwer ausreichend zu reinigen sind [Dan11]. Klassischerweise werden diese mit

Desinfektionsmitteln oder starken Reinigungsmitteln gereinigt, wodurch u. a. bakterielle Resistenzen, Materialkorrosion und hohe Umwelt- sowie Gesundheitsbelastungen wie Allergien für medizinisches Personal sowie Patienten entstehen können [Kra13b]. Um die Übertragung von Infektionen durch das Berühren kontaminierter Oberfläche zu minimieren und Desinfektionsmittel einzusparen, ist der Einsatz von antimikrobiell wirksamen Kunststoffen besonders geeignet.

Aufgabenstellung

Kunststoffoberflächen wie Knöpfe und Schalter sind im täglichen Gebrauch einer hohen mechanischen und chemischen Beanspruchung ausgesetzt. Insbesondere antimikrobiell ausgestattete Oberflächen sollten deshalb beständig gegen Abrieb sowie gegen den Kontakt mit Flüssigkeiten wie Schweiß oder Reinigungsmitteln sein. Zudem sind sie teilweise kontinuierlich UV-Licht ausgesetzt, das auf die Kunststoffoberflächen auftrifft und Alterungsprozesse beschleunigt. Aufgabenstellung dieser Arbeit ist es, Polycarbonat mit antimikrobiell wirkendem Silbernitrat zu imprägnieren und Testverfahren zur Prüfung der Beständigkeit der imprägnierten Kunststoffoberflächen in der Langzeitanwendung zu entwickeln. Überdies sollen mögliche Ursachen für die Verfärbung des imprägnierten Polycarbonats recherchiert und die Ergebnisse diskutiert werden.

Die Imprägnierungen werden auf Grundlage vorangegangener Forschungsarbeit am Fraunhofer UMSICHT unter Einsatz verdichteten Kohlendioxids durchgeführt, wobei in einem Scale-Up erstmals 50 Proben in einer Charge imprägniert werden. Auf Grundlage einer Literaturrecherche zur Prüfung der Beständigkeit von Kunststoffen, werden drei Testverfahren entwickelt und angewandt. Zur Beurteilung der Beständigkeit der imprägnierten Proben werden ausgewählte Analyseverfahren durchgeführt.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden im ersten Teil Grundlagen der Hochdruckimprägnierung beschrieben. Anschließend wird ein Überblick über die antimikrobielle Wirksamkeit von Stoffen und deren Anwendungsgebiete gegeben. Zudem werden die Rechercheergebnisse und die DIN-Normen bezüglich der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Testverfahren beschrieben. Zuletzt werden die in dieser Arbeit eingesetzten Substanzen erläutert.

2.1 Grundlagen der Hochdruckimprägnierung

Im Kapitel Grundlagen der Hochdruckimprägnierung wird ein Überblick über die Imprägnierung von Kunststoffen, den Stand der Wissenschaft der Hochdruckimprägnierung sowie eine Zusammenfassung der bereits am Fraunhofer-Institut UMSICHT verfassten Arbeiten gegeben.

2.1.1 Imprägnierung von Kunststoffen

Die Imprägnierung ist eine umgekehrte Extraktion. Bei einer Extraktion wird der Wertstoff aus einer festen oder flüssigen Substanz mit Hilfe eines Lösungsmittels herausgelöst. Durch eine Imprägnierung wird ein Wertstoff mit Hilfe eines Lösungsmittels in ein Material eingebracht. [Wei15]

Die Einarbeitung von Additiven in Kunststoffe erfolgt üblicherweise durch das Mischen der Additive mit dem Kunststoff z. B. im Extruder. Für Additive wie beispielsweise antimikrobiell wirksame Stoffe oder Farbstoffe ist es jedoch meist ausreichend, wenn diese nur in der Kunststoffoberfläche eingearbeitet sind. In diesem Fall ist das Extrudieren der Additive mit dem Kunststoff nicht ressourcenschonend, da das Additiv im gesamten Bauteil verteilt ist und dadurch eine große Menge des Additivs eingesetzt werden muss. Das Aufbringen von Additiven auf die Oberfläche von Kunststoffen erfolgt meist durch das Beschichten der Kunststoffe mit additivhaltigen Lacken oder Farben. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass sich das Additiv nur in der Beschichtung befindet. Anhaftungsprobleme der Beschichtungen sowie Beschädigungen der Beschichtung durch Abrieb oder Kratzen können zu einem Funktionsverlust führen. [Dom13]

Eine Möglichkeit der Einbringung von Additiven in die Oberfläche von Kunststoffteilen ist die Imprägnierung. Dabei wird der Kunststoff mit dem mit Additiv beladenen Lösungsmittel, z. B. durch Eintauchen des Kunststoffes in das Lösungsmittel oder durch Umströmen des Kunststoffes, in Kontakt gebracht. Das Gemisch aus Additiv und Lösungsmittel diffundiert in die Oberfläche des Kunststoffes. Im Anschluss wird das Lösungsmittel, z. B. durch Trocknung oder Verdampfung abgetrennt und das Additiv bleibt oberflächennah zurück. Durch die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels und der Einstellung von Temperatur und Imprägnierdauer, können die Eindringtiefe und Konzentration des Additivs im Kunststoff optimiert werden. [Jes13] [Fis15]

Es konnte gezeigt werden, dass die Imprägnierung durch den Einsatz von überkritischem Kohlendioxid verbessert werden kann, da überkritisches Kohlendioxid die geringe Viskosität von Gasen besitzt und dementsprechend tief in das Material eindringt. Zugleich besitzt es die hohe Dichte von Flüssigkeiten sowie eine erhöhte Löslichkeit des Additivs im Kohlendioxid, wodurch eine große Menge des Additivs aufgenommen werden kann und in das Material transportiert wird. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von überkritischem Kohlendioxid ist seine rückstandslose Entfernung aus dem Produkt [Bru94] [Wei12] [Wei15] [Cha15]

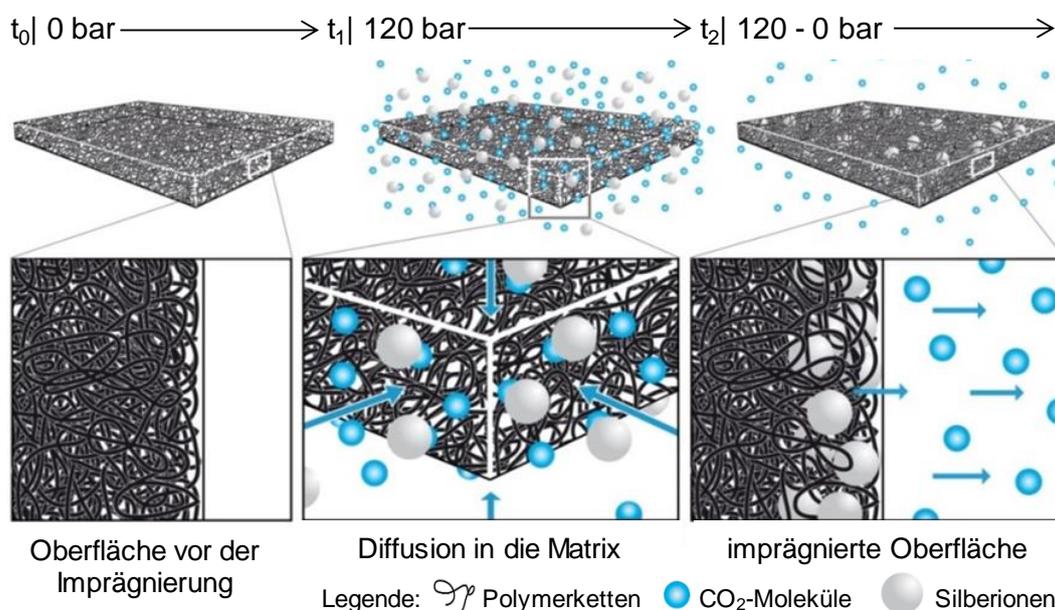


Abbildung 1: Modellvorstellung der Imprägnierung von Polymeren mit in Ethanol gelösten Silberionen unter Einfluss verdichteten Kohlendioxids [Mei15]

In Abbildung 1 ist beispielhaft die Imprägnierung eines amorphen Polymers mit Silberionen unter Einfluss verdichteten Kohlendioxids dargestellt. Während der

Imprägnierung diffundieren die im Ethanol gelösten Silberionen zusammen mit dem Kohlendioxid in das Polymer. Aufgrund von Druck, Temperatur und der Wechselwirkung mit Kohlendioxid schwillt das Polymer an und ermöglicht es Kohlendioxid und Silber tiefer in seine Matrix einzudringen. Verdichtetes Kohlendioxid setzt die Glasübergangstemperatur amorpher Polymere herab. Der Glasübergang ist der Bereich in dem die Polymere vom glas- in den gummiartigen Zustand übergehen, was auch als Plastifizierung bezeichnet wird. Dabei entsteht in der Polymerstruktur freies Volumen, in welchem sich die Moleküle bewegen können und dadurch die Festigkeit des Polymers verringert wird. Der „weichere“ Zustand des Polymers ermöglicht dem Kohlendioxid tiefer in seine Matrix einzudringen. [Mül13] [Con94] Zur Schonung der Polymerstruktur und zur Vermeidung des Aufschäumens durch eine schnelle Gasexpansion wird das System mit einer Geschwindigkeit von wenigen Bar pro Minute entspannt. Während des Druckabbaus entweichen die Gasmoleküle aus dem Polymer und das Kohlendioxid wird rückstandslos entfernt. Das eingebrachte Silber bleibt im Polymer zurück. Durch die Einstellung von Temperatur und Druck während der Imprägnierung lassen sich die Eindringtiefe und Menge des eingebrachten Additivs optimieren.

2.1.2 Stand der Wissenschaft

Die Imprägnierung von Materialien in verdichteter Kohlendioxidatmosphäre wird in vielen Bereichen eingesetzt. Renner et al. verwendeten die Hochdruckimprägnierung zur umweltfreundlichen und abwasserfreien Gerbung von Tierhäuten bei 60 bar über eine Imprägnierdauer von 3 h [Ren12]. Des Weiteren können Polymere mittels Hochdruckimprägnierung gefärbt werden. Die thailändische Firma Tong Siang Co produziert mittels überkritischem Kohlendioxid gefärbte Textilien aus Polyester [Ton14]. Renner et al. imprägnierten Polyamid 12 Pulver mit gelbem Farbstoff über einen Zeitraum von 25 min, bei einem Druck von 225 bar und einer Temperatur von 110 °C [Ren10]. Herek et al. imprägnierten Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) und Granulat aus Polyhydroxybutyrat (PHB) mit dem gelben Farbstoff Kurkumin, überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel und Ethanol als Schleppmittel [Her06]. Van der Kraan et al. färbten synthetische Textilien mit Dispersions-Reaktivfarbstoffen in überkritischer Kohlendioxidatmosphäre [Kra07].

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Ausstattung medizinischer Produkte mittels Hochdruckimprägnierung. Gamse et al. imprägnierten Polyethylen (PE) mit dem

Vitamin E α -Tocopherol, um dieses Material für Knie- und Hüftendoprothesen einzusetzen [Gam07]. Durch die Imprägnierung einer Hüftpfanne über eine Imprägnierdauer von 12 h, bei 300 bar und 170 °C konnte eine homogene Verteilung von 1 Gew.-% α -Tocopherol über dem Querschnitt der Hüftpfanne erreicht werden. Yoganathan et al. imprägnierten biologisch abbaubares Polycaprolacton (PCL) mit Ibuprofen um dieses für medizinische Implantate mit kontrollierter Wirkstoffabgabe zu verwenden [Yog10]. Dabei wurden Proben bei 150 und 200 bar und einer Temperatur von 35 und 40 °C imprägniert. Die größte Wirkstoffbeladung des PCL mit 27,16 Gew.-% wurde bei 150 bar und 40 °C festgestellt.

Eine weitere Anwendung der Hochdruckimprägnierung ist die der Holzimprägnierung. Acda et al. imprägnierten Holz mit dem Biozid Tebuconazol in überkritischer Kohlendioxidatmosphäre mit Methanol als Schlepptmittel [Acd97]. Die höchsten Bioziddichten im Holz wurden über eine Imprägnierdauer von 30 min, 248 bar und einer Temperatur von 45 °C erreicht. Ohne die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid ist die Imprägnierung von einigen Holzarten auf Grund ihrer Impermeabilität, entstehend durch Schmutzablagerungen in den Unebenheiten der Holzoberfläche, limitiert [Acd01]. Kommerziell wird mit Fungiziden imprägniertes Holz von der dänischen Firma Superwood A/S in überkritischer Kohlendioxidatmosphäre produziert [Sup16].

Überdies ist es möglich Lebensmittel durch den Einsatz von überkritischem Kohlendioxid zu Imprägnieren um deren Haltbarkeit zu verlängern. Grüner-Richter et al. imprägnierten Nüsse mit Antioxidantien aus Rosmarin extrahierter Carnosolsäure, um die Oxidationsstabilität der in den Nüssen enthaltenen ungesättigten Fettsäuren zu verbessern und dadurch ein schnelles ranzig werden der Nüsse zu verhindern [Grü12]. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Haltbarkeit mit der Erhöhung der Carnosolsäurekonzentration der Nüsse verlängert. Die beste Haltbarkeit, ohne dabei den Geschmack der Nüsse zu verändern, wurde bei der Imprägnierung über eine Dauer von 60 min, 280-320 bar und 50-60 °C erreicht.

Eine weitere Verwendung der Hochdruckimprägnierung ist die Imprägnierung von Adsorbentien um bestimmte katalytische und sorptive Eigenschaften zu erzielen. Cinquemani et al. imprägnierten Silicagel mit 40 % des Ziegler-Natta-Katalysators Ferrocen, um dieses bei der Synthese maßgeschneiderter Polymere einzusetzen [Cin03].

Hasell et al. zeigten, dass die Imprägnierung von Polycarbonat mit einem silberhaltigen Präkursor ($\text{Ag}(\text{hfac})\text{COD}$) möglich ist [Has08]. Dabei wurde das Polycarbonat in überkritischer Kohlendioxidatmosphäre über 24 h imprägniert und daraufhin über eine Dauer von 3 h in Wasserstoffatmosphäre zu Silbernanopartikeln reduziert. Diese Metall-Polymer-Komposite werden als Substrat in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) eingesetzt, mit welcher sehr niedrige Molekülkonzentrationen detektiert und identifiziert werden können. Im Unterschied zu der Herstellung von Silbernanopartikeln im Polymer durch Hasell et al., ist ein Ziel dieser Masterarbeit die Imprägnierung von Silberionen zur Freisetzung dieser aus der Polymermatrix, um schädliche Mikroorganismen abzutöten. Während Hasell et al. in überkritischer Gasatmosphäre imprägniert, findet der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Imprägnierprozess in flüssiger Ethanol-Phase unter Einfluss verdichteten Kohlendioxids statt.

Morley et al. nutzten ebenfalls überkritisches CO_2 , um poröse Substrate wie Siliziumoxid-Aerogele mit Silberkomplexen zu imprägnieren und so Silbernanopartikel herzustellen, da diese für Mikroelektronik, Katalysen oder neue magnetische Materialien genutzt werden können [Mor02]. Xu et al. imprägnierte Silbernitrat in mesoporöses Siliziumdioxid-Pulver bei einem Druck von 140 bis 260 bar in überkritischem CO_2 , um anschließend Silbernanopartikel in den Poren des Siliziumdioxids herzustellen [Xu12]. Weiterhin imprägnierte Webb et al. thermoplastisches Polyethylen (UHMWPE) mit metallorganischen Silberkomplexen in überkritischem Kohlendioxid und reduzierte diese im Anschluss zu Silbernanopartikeln, um die hergestellten Komposite für Hüftimplantate einsetzen zu können [Web00].

2.1.3 Vorangegangene Arbeiten am Fraunhofer-Institut UMSICHT

Es wurden bereits mehrere Abschlussarbeiten am Fraunhofer UMSICHT im Bereich der Imprägnierung von Kunststoffen in überkritischer Kohlenstoffdioxidatmosphäre verfasst. Erste Hochdruckimprägnierungen führte Schlicht 2009 am Fraunhofer Institut UMSICHT durch [Sch09]. Dabei wurden Thermoplastisches Polyurethan (TPU), Polycarbonat (PC), Polypropylen (PP) und (PA) bei 230 bar und $90\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 bis 10 min mit Farbstoffen imprägniert. Zudem wurden, im Hinblick auf die Möglichkeit der antibakteriellen Ausstattung von Kunststoffen, orientierende Versuche durchgeführt TPU mit Siliziumdioxid-Nanopartikeln zu Imprägnieren.

Giesen imprägnierte 2010 erstmals Kunststoff mit Silbernanopartikeln [Gie10]. Anschließend konnte die antimikrobielle Wirksamkeit der imprägnierten TPU-Proben bestätigt werden. Durchgeführt wurden die Imprägnierungen bei einem Druck von 60, 90, 120 und 250 bar, einer Temperatur von 80 °C und einer Imprägnierdauer von 10 min. Durch REM-Aufnahmen der Querschnitte der durchgebrochenen Proben konnte festgestellt werden, dass die Silbernanopartikel in allen Versuchen in die gesamte, 2 mm starke, TPU-Probe eingedrungen waren. Die größte erkennbare Menge an Silbernanopartikel wurde bei einem Imprägnierdruck von 120 bar in die Probe eingebracht. Durch die Erhöhung des Drucks auf 250 bar konnte optisch keine Vergrößerung der Menge der eingebrachten Partikel festgestellt werden. Die Messung des Silbergehaltes der aufgeschlossenen Proben zeigte jedoch den höchsten Silbergehalt von ca. 0,009-0,014 Gew.-% in der bei 250 bar imprägnierten Probe.

Shabestari führte 2011 die Arbeit von Giesen fort und imprägnierte PC-Proben mit Nanosilberpartikel [Sha11]. Dazu wurden Ethanol-Silber-Dispersionen mit 0,8, 1 und 2 Gew.-% Silber verwendet. Die Imprägnierungen wurden bei Drücken von 60, 90, 120 und 250 bar und einer Temperatur von 80 °C über einen Zeitraum von 10 und 20 min hergestellt. Anschließend wurde die Massenänderung bestimmt. Es konnte eine steigende Massenzunahme mit, von 60 auf 120 bar, steigendem Druck festgestellt werden. Durch die Erhöhung des Drucks auf 250 bar konnte jedoch keine Massenzunahme ermittelt werden. Die antimikrobielle Wirksamkeit aller Proben wurde bestätigt. Ehrenberg imprägnierte 2011 Thermoplastisches Polyurethan und Polycarbonat mit Silbernitrat sowie mit Silbernanopartikeln [Ehr11]. Mittels REM-Aufnahmen und ICP-OES-Messungen konnte ein Silbergehalt in den mit Silbernanopartikeln imprägnierten TPU-Proben nachgewiesen werden, jedoch wurde keine antimikrobielle Wirksamkeit dieser Proben bestätigt. Die mit Silbernitrat imprägnierten TPU-Proben wiesen eine höhere Silberkonzentration auf als die mit Silbernanopartikeln imprägnierten TPU-Proben. Zudem konnte die antimikrobielle Wirksamkeit aller mit Silbernitrat imprägnierten Proben bestätigt werden. Durch die Variation des Drucks zwischen 0 und 250 bar konnte gezeigt werden, dass der Silbergehalt der mit Silbernitrat imprägnierten TPU-Proben mit der Erhöhung des Druckes steigt. Bei 120 bar Imprägnier-Druck wurde ein Silbergehalt von $0,0994 \text{ g}_{\text{Silber}} / \text{kg}_{\text{Kunststoff}}$, bei 250 bar Imprägnier-Druck der höchste Silbergehalt von $4,3 \text{ g}_{\text{Silber}} / \text{kg}_{\text{Kunststoff}}$, gemessen.

Zavjalov führte 2013 die von Ehrenberg ermittelten Ergebnisse fort und imprägnierte TPU-Proben mit Silbernitrat mit Hilfe von verdichtetem Kohlendioxid [Zav13]. Dabei wurden die Temperatur zwischen 20, 40, 80 und 100 °C variiert und die Imprägnierzeit auf 10 min festgelegt. Durch die Bestimmung des Silbergehaltes mittels ICP-OES-Messungen konnte gezeigt werden, dass der Silbergehalt der imprägnierten Proben mit Erhöhung der Temperatur steigt (s. Abbildung 2).

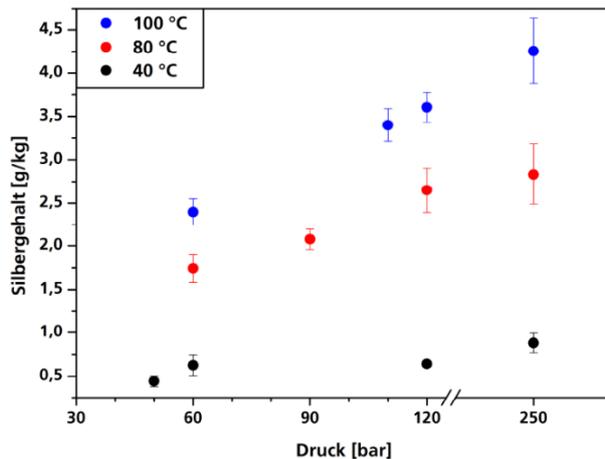


Abbildung 2: Durchschnittlicher Silbergehalt der bei 40, 80 und 100 °C imprägnierten Proben. [Zav13]

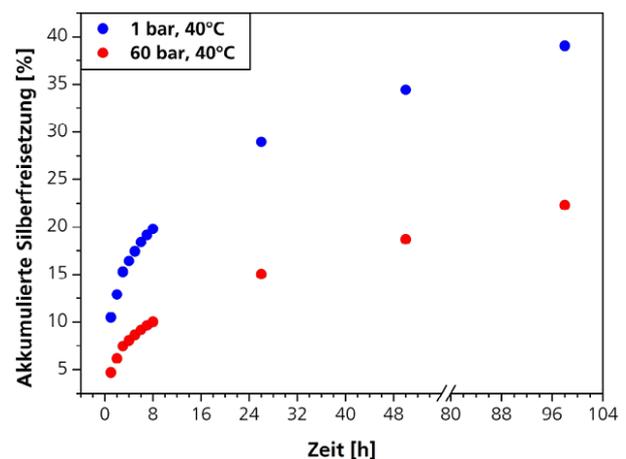


Abbildung 3: Akkumulierte Silberfreisetzung der bei 40 °C imprägnierten Proben. [Zav13]

Desweiteren wurden imprägnierte TPU-Proben in Auswaschtests mit destilliertem Wasser in Kontakt gebracht und mittels eines Schüttler bewegt. Dabei wurde die Silberfreisetzung nach 1 bis 8 Stunden stündlich, sowie nach 26, 50 und 98 h bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass der prozentuale Anteil der freigesetzten Menge Silber an der gesamten in der Kunststoffprobe enthaltenden Silbermenge mit der Erhöhung des Druckes sinkt (s. Abbildung 3). Die bei 1 bar imprägnierte Probe enthielt nach einer Auswaschzeit 98 h ca. 60 % ihrer gesamten Silbermenge. Die bei 120 bar imprägnierte Probe enthielt nach der Auswaschzeit von 98 h noch ca. 90 % ihres Silbergehaltes. Durch die Betrachtung der Eindringtiefe der Silberpartikel im Transmissionselektronenmikroskop wurde gezeigt, dass die Partikel nur im Bereich von wenigen Mikrometern in die Kunststoffproben eindringen.

2015 imprägnierte Meier PC-Proben mittels einer Silbernitrat-Ethanol-Dispersion in verdichtetem Kohlendioxid [Mei15]. Dabei wurden die Temperatur zwischen 20, 40 und 80 °C und der Imprägnierdruck zwischen 1, 10 und 120 bar variiert und über eine Imprägnierdauer von 10 imprägniert. Durch die Bestimmung des Silbergehaltes mittels ICP-OES-Messung konnte eine Abhängigkeit des Silbergehaltes vom Imprägnierdruck festgestellt werden. Während die bei 1 bar imprägnierten Proben

einen Silbergehalt von 4,1 bis 8,9 mg/kg aufwiesen, konnten bei den bei 120 bar imprägnierten Proben deutlich höhere Silbergehalte von 10,2 bis 21 mg/kg ermittelt werden. Die jeweils höchsten Silbergehalte wurden bei den bei einer Imprägniertemperatur von 80 °C hergestellten Proben festgestellt. Die antimikrobielle Wirksamkeit aller in der Hochdrucksichtzelle imprägnierten Proben konnte bestätigt werden.

Tabelle 1: Vergleich der Silbergehalte der in der Sichtzelle imprägnierten PC-Proben mit den im Rührkessel imprägnierten Proben. [Mei15]

Temperatur [°C]	Sichtzelle	Rührkessel
	Silbergehalt [mg/kg]	Silbergehalt [mg/kg]
20	14,7	0,9
40	10,2	1,4
80	21,0	17,8

In den vorangegangenen Arbeiten am Fraunhofer Institut UMSICHT wurden innerhalb eines Imprägnierprozesses bis zu drei Kunststoffproben in einer Hochdrucksichtzelle mit einem Volumen von 63 ml imprägniert. In der Arbeit von Meier wurden ein Scale-Up durchgeführt und erstmals 10 Proben gleichzeitig in einem 1,5 Liter Rührkessel imprägniert. Dabei wurden, bei den bei 120 bar für 10 min imprägnierten Proben, Silbergehalte von 0,9 bis 17,8 mg/kg erreicht, welche unterhalb den der in der Sichtzelle imprägnierten Proben liegen (s. Tabelle 1). Wie auch in der Hochdrucksichtzelle, wurde im Rührkessel der höchste Silbergehalt bei einer Imprägniertemperatur von 80 °C festgestellt. Die antimikrobielle Wirksamkeit konnte hierbei nicht bestätigt werden. Grund dafür und für die geringeren Silbergehalte war, dass die Proben im Rührkessel über eine größere Fläche verfügten, so dass zu Analysezwecken ein Mittelstück herausgeschnitten wurde. Durch die dadurch entstehenden nicht-imprägnierten Kanten des Mittelstückes wurde die imprägnierte Fläche deutlich verringert und die antimikrobielle Wirksamkeit der Proben konnte nicht nachgewiesen werden.

2.2 Antimikrobielle Wirksamkeit von Stoffen

Antimikrobiell wirksame Stoffe sind chemische oder biologische Stoffe, welche in der Lage sind Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilze, zu töten oder ihr Wachstum und ihre Vermehrung zu stoppen. Zu antimikrobiell wirksamen Stoffen zählen

organische und anorganische Säuren, Chlordioxid, Chitosan, Alkohole, Ammoniumverbindungen, Amine und Metalle wie z. B. Silberionen, Silbernanopartikel, Zinkoxid, Titandioxid und Magnesiumoxid. Alle diese antimikrobiell wirksamen Stoffe konnten bereits mittels Mischen, Extrudieren und Pelletieren in Kunststoffe eingearbeitet werden. Zudem sind Bakteriozine wie z. B. Nisin und Pediocin sowie die Enzyme Lysozyme, Lactoperoxidase, Chitinase oder Glukoseoxidase antimikrobiell wirksam und werden als Konservierungsmittel in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. [Lag11]

Saure Oberflächen können antimikrobiell wirksam sein. Z. B. wirken Linoleumböden, die freie Linol- und Linolensäure aufweisen, ebenso wie frisches Silikon, welches Reste von Ameisensäure aus dem Herstellungsprozesse enthält, antimikrobiell. Zudem können Oberflächen mit schlecht wasserlöslichen Übergangsmetalloxiden ausgestattet werden, wie z. B. Molybdän(VI)-oxid (MoO_3) und Wolfram(VI)-oxid (WO_3). Diese Metalloxide reagieren mit Feuchtigkeit zu Lewis-Säuren, d. h. es bilden sich H^+ bzw. H_3O^+ -Ionen, welche für die dauerhafte Zerstörung der Proteinhüllen der Bakterien sorgen. Diese an den Oberflächen entstehenden milden Säuren haben einen pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 und sind dadurch haut- und schleimhautverträglich. Ein weiterer Vorteil dieses Mechanismus ist, dass es für Bakterien nicht möglich ist, im Gegensatz zu dem Einsatz von z. B. Antibiotika, Resistenzen gegen H^+ -Ionen auszubilden. Carbonsäuren eignen sich nicht für eine Langzeitanwendung in antimikrobiell wirkenden Oberflächen, da sie stark wasserlöslich sind. [Lac13] Hauser und Wunderlich verwenden Sorbinsäure in Lack auf Verpackungsfolien, um die Vermehrung von Mikroorganismen auf rohen Lebensmitteln zu reduzieren [Hau11].

Wirkmechanismus von Silberionen:

Seit 4000 v. Chr. ist Silber als Metall bekannt und wird seit Jahrtausenden auf Grund seiner antibakteriellen Wirkung in der Medizin eingesetzt, wobei eine der ersten Anwendungen die Lagerung von Trinkwasser in Behältern aus Silber war [Ale09]. Seit dem 19. Jahrhundert ist bekannt, dass Silberionen der Grund für die antimikrobielle Wirksamkeit von elementarem Silber sind [Lan10]. Silber ist ein sehr edles Metall, welches nicht von Wasser oder Säuren angegriffen, jedoch, durch Sauerstoff als Oxidationsmittel, zu Silberionen oxidiert wird. Dadurch gibt Silber kontinuierlich Silberionen in sehr kleinen Mengen ab. Auf Grund der sehr langsamen

Freisetzung von Silberionen aus elementarem Silber wird bereits seit dem 1. Jahrhundert v. Chr. das Silbersalz Silbernitrat zur Desinfektion eingesetzt. Silbernitrat hat eine sehr hohe Löslichkeit, wodurch lokal eine hohe Silberionenkonzentration auftritt. [Che13]

Treten Silberionen in Kontakt mit Bakterien, greifen sie diese an verschiedenen Stellen an. Silberionen haben eine hohe Affinität zu schwefelhaltigen Gruppen und oxidieren diese, wie z. B. Thiol-Gruppen (SH-Gruppen). Thiol-Gruppen befinden sich an Aminosäuren, wie z. B. L-Cystein, welche Bestandteil vieler Enzyme sind. Die Denaturierung der Proteine durch die Oxidation der Thiol-Gruppen hat zur Folge, dass die Enzyme ihre enzymatischen Fähigkeiten verlieren. Die Inaktivierung der Enzyme in der äußeren Zellmembran und im Zellplasma führt zur Störung der Permeabilität und des Stoffwechsels der Zellen und somit zur Beeinträchtigung der Lebensfähigkeit der Bakterien. Neben der Denaturierung von Proteinen und der Schädigung der Zellwand, stören Silberionen die DNA-Replikation von Bakterien, was zur Folge hat, dass die Bakterien sich nicht mehr Vermehren können. Silberionen wirken antimikrobiell gegen gramnegative sowie grampositive Bakterien, Viren und Pilzinfektionen. [Lag11] [Lan10] [Cha10]

2.3 Anwendungsszenarien

Im medizinischen Bereich werden antimikrobiell wirkende Stoffe u. a. in orthopädischen Implantaten, Prothesen, Gefäßtransplantaten, Herzklappen, Beschichtungen von Kathetern, Amalgam für Zahnfüllungen, Wundauflagen, Salben und chirurgischen Instrumenten eingesetzt [Lag11]. Zudem konnte festgestellt werden, dass viele Gegenstände und Oberflächen in Krankenhäusern mit schädlichen Mikroorganismen kontaminiert sind, wie z. B. Türklinken, Verpackungsoberflächen von sterilen Gegenständen, Wischlappen, Stifte von Krankenhauspersonal, Tastaturen, Telefone sowie Stethoskope [Pag09]. Besonders kleine unebene Oberflächen von Knöpfen, Schaltern und Steuergeräten können nur schwer ausreichend gereinigt werden [Dan11].

In der Lebensmittelindustrie werden Verpackungsmaterialien mit antimikrobiell wirkenden Stoffen ausgestattet, um die Haltbarkeit der Lebensmittel zu verlängern. [Lag11] Hauser und Wunderlich beschichteten Verpackungsfolie mit einem

sorbinsäurehaltigen antimikrobiell wirksamen Lack, um das Wachstum von Mikroorganismen auf Lebensmitteln, wie z. B. Gouda-Käse oder Schweinlenden, zu verhindern [Hau11]. Zudem werden bereits u. a. chlordioxid- oder silberhaltige antimikrobiell wirksame Aufbewahrungsdosen und -tüten für Lebensmittel, Beschichtungen für Pappkartons sowie Milchbehälter hergestellt [App02].

Ein weiterer Anwendungsbereich ist die Ausstattung von Schiffsrümpfen mit organischen Bioziden, um deren Befall mit Algen und Seepocken zu reduzieren und den damit verbundenen erhöhten Kraftstoffverbrauch zu vermeiden. Zudem können antimikrobiell wirksame Stoffe auf den Rieselkörpern von Kühltürmen eingesetzt werden, um den durch Algenwachstum hohen Strömungswiderstand der Luft zu senken. [Lun14] Weiterhin werden antimikrobiell wirkende Stoffe, u. a. Titandioxid oder Chitosan, in Membranen oder an Oberflächen von Wassertanks zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. [Li08] Eine weitere Anwendung ist die antimikrobielle Ausstattung von Oberflächen von Maschinen, um die Anlagerung von Pilzen und Bakterien an Bereichen zu vermeiden die schwer oder gar nicht zu reinigen sind. Dadurch soll die Ausbreitung von Biofilmen verhindert werden, die zur Verkeimung der ganzen Anlage führen kann und demzufolge zu Qualitätsverlusten in der Fertigung und erhöhten Produktionskosten. [Pet07]

2.4 Grundlagen bezüglich der Testverfahren von Kunststoffen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mit Silbernitrat imprägnierten Polycarbonatproben an Hand von Testverfahren auf die Beständigkeit und die Lebensdauer ihrer antimikrobiellen Wirksamkeit geprüft. In diesem Kapitel werden der Stand der Wissenschaft sowie die DIN-Normen beschrieben, anhand welcher die Testverfahren durchgeführt wurden.

2.4.1 Auswaschtest

In Auswaschtests soll untersucht werden, welche Mengen Silber über einen längeren Zeitraum mittels verschiedener Flüssigkeiten ausgewaschen werden und ob die Kunststoffproben nach der Prüfung noch antimikrobiell wirksam sind.

Rechercheergebnisse

Das Auswaschen von Silberionen mittels Flüssigkeiten und die anschließende Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit der ausgewaschenen Materialien wurden bereits in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben. Yang et al. stellten mit Silbernanopartikel beladene mesoporöse Siliziumdioxid-Mikrokapseln her und untersuchten deren Freisetzung von Silberionen in destilliertem Wasser über einen Zeitraum von 6 h bis 10 Tagen sowie die antimikrobielle Wirksamkeit nach zwei Monaten [Yan12]. Ziel dabei war es, eine langsame Silberfreisetzung und eine damit verbundene langanhaltende antimikrobielle Wirksamkeit der Mikrokapseln zu erreichen. Dazu wurden 0,2 g der Mikrokapseln in 20 ml destilliertem Wasser eingeweicht und in einem Schüttler bei 60 rpm geschüttelt. Anschließend wurde die Probe zentrifugiert und die Auswaschflüssigkeit mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) auf ihren Silbergehalt hin analysiert. Die Freisetzung des Silbers erfolgte am ersten Tag schnell, an den folgenden Tagen etwas langsamer und erreichte zwischen dem 6. und 10. Tag eine konstante Silberfreisetzung. Zudem wurden Mikrokapseln mit einem Silbergehalt von 20,34 Gew.-% in destilliertem Wasser für zwei Monate eingeweicht und anschließend die antimikrobielle Wirksamkeit der Proben von 99,2 % festgestellt.

Kumar und Münstedt untersuchten die Auslösung von Silberionen aus mit Silber gefüllten Polyamidkompositen [Kum05]. Während der Lagerung der Proben in Wasser wurde nach 2, 4, 7 sowie nach 14 Tagen die Silberkonzentration des Wassers mittels Anodischer Stripping-Voltammetrie (ASV) und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelt. Es wurde gezeigt, dass die Silberkonzentration des Wassers mit dem Silbergehalt der Polyamidkomposite und mit der Dauer der Lagerung ansteigt. Zwischen Tag 4 und Tag 6 wurde nur eine geringe Zunahme der Silberkonzentration im Wasser festgestellt. Der Grund dafür könnte die innerhalb dieses Zeitpunktes fast konstante Diffusionsrate des Wassers in die Probe sein. Nach einer Lagerung des Polyamidkomposits in Wasser für 5 Monate wurde das Wasser erneuert und nach zwei Tagen die Silberkonzentration des Wassers gemessen. Diese war ähnlich wie die anfängliche Silberkonzentration der Probe nach den ersten zwei Tagen. Zudem konnte die antimikrobielle Wirksamkeit der Polyamidkomposite nach ASTM E 2149 01, nach einer Lagerung der Proben in Wasser für 7, 14 und 28 Tage, bestätigt werden. Liu et al. imprägnierten mesoporöse

TiO₂ Dünnschichten mittels Fotoreduktion mit Silber und untersuchen die Auslösung des Silbers mittels ASV-Messungen [Liu08]. Es konnte eine starke Auslösung des Silber in den ersten 5 Tagen und eine schwächere Auslösung zwischen Tag 5 und Tag 20 festgestellt werden.

Damm et al. beschreiben die Auslösung von Silberionen aus Polyamid 6/Silber-Nano und Mikrokompositen über einen Zeitraum von 40 Tagen in Abhängigkeit von ihrem Silbergehalt und ihrer antimikrobiellen Wirksamkeit [Dam08]. Dabei wurde festgestellt, dass die Auslöserate des Silbers mit dem Silbergehalt der Komposite steigt. Grund dafür ist die mit dem Silbergehalt des Polymers steigende Diffusion der Silberionen aus dem Polymer an seine Oberfläche. Weiterhin zeigten Damm et al. dass die Auslöserate des Silbers aus den Nanokompositen eine Größenordnung größer ist als die der Mikrokomposite, was an der weitaus größeren spezifischen Oberfläche der Silbernanopartikel liegt. Zudem konnte gezeigt werden, dass die antimikrobielle Wirkung der Komposite mit der Erhöhung der Auslöserate steigt. Eine Auslöserate der Silberionen von mindestens 0,00095 mg/(l cm² d) waren notwendig, um alle Bakterien nach 24 h Inkubationszeit vollständig zu eliminieren. Bei der Verwendung der Nanokomposite kann diese Auslöserate bei einem Silbergehalt von 0,06 Gew.-% erreicht werden. Im Gegensatz dazu ist ein Silbergehalt der Mikrokomposite von 1,9 Gew.-% notwendig um diese Auslöserate zu erreichen.

DIN EN ISO 175

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Auswaschtest (s. Kapitel 6.2) wird in Anlehnung an die DIN EN ISO 175 durchgeführt, in welcher ein Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens von Kunststoffen gegen flüssige Chemikalien beschrieben wird [DIN10]. Dabei werden die Kunststoffproben über eine festgelegte Dauer und Temperatur vollständig in eine ausgewählte Prüfflüssigkeit eingetaucht sowie vor und nach der Prüfung die Eigenschaften der Kunststoffprobe ermittelt, um diese zu vergleichen zu können. Für eine Kurzzeitprüfung wird eine Prüfdauer von 24 h empfohlen, für eine Standardprüfung eine Dauer von einer Woche und für eine Langzeitprüfung 16 Wochen. Für die Prüfung der Eigenschaften des Kunststoffes in Abhängigkeit von der Zeit, können folgende Prüfdauerreihen ausgewählt werden: 1 h - 2 h - 4 h - 8 h - 16 h - 24 h - 38 h - 96 h - 168 h, 2 Wochen - 4 Wochen - 8 Wochen - 16 Wochen - 26 Wochen - 52 Wochen - 78 Wochen oder 1,5 Jahre - 2 Jahre - 3 Jahre - 4 Jahre - 5 Jahre. Als Prüftemperaturen werden 23 ± 2 °C sowie 70 ± 2 °C

empfohlen. Des Weiteren sollten mindestens $8 \text{ ml}_{\text{Prüfflüssigkeit}}/\text{cm}^2_{\text{Gesamtoberfläche}}$ verwendet werden und der Prüfkörper sollte vollständig mit Prüfflüssigkeit bedeckt sein. Während der Prüfung sollte die Prüfflüssigkeit einmal pro Tag umgerührt werden und bei Versuchsdauern von über 7 Tagen die Flüssigkeit alle 7 Tage durch dieselbe Menge an Originalflüssigkeit ausgetauscht werden. Nach der Lagerung des Prüfkörpers wird dieser für 15 bis 30 min in eine frische Menge Prüfflüssigkeit gelegt, anschließend gründlich mit Wasser oder einem nicht aggressiven, flüchtigen Lösemittel gespült und mit einem faserfreien Tuch abgewischt.

2.4.2 Bestrahlung mit UV-Licht

Die Bestrahlung mit UV-Licht ist eine Möglichkeit, den Einfluss der Strahlung auf die Beständigkeit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Proben und bezüglich einer möglichen Vergilbung der Proben zu ermitteln. In diesem Kapitel werden Grundlagen zu dem Einfluss von UV-Licht auf Kunststoffe, zum Gelbwert und zur Vergilbungszahl sowie die DIN-Norm beschrieben, anhand welcher der Bestrahlungstest durchgeführt wurde.

Stand der Wissenschaft

Die Sonnenstrahlung kann in vier Spektralbereiche eingeteilt werden, den UVB-Bereich von 280 bis 320 nm, den UVA-Bereich von 320 bis 380 nm, den sichtbaren Bereich von 400 bis 780 nm und den Infrarot-Bereich von 780 bis 3000 nm.

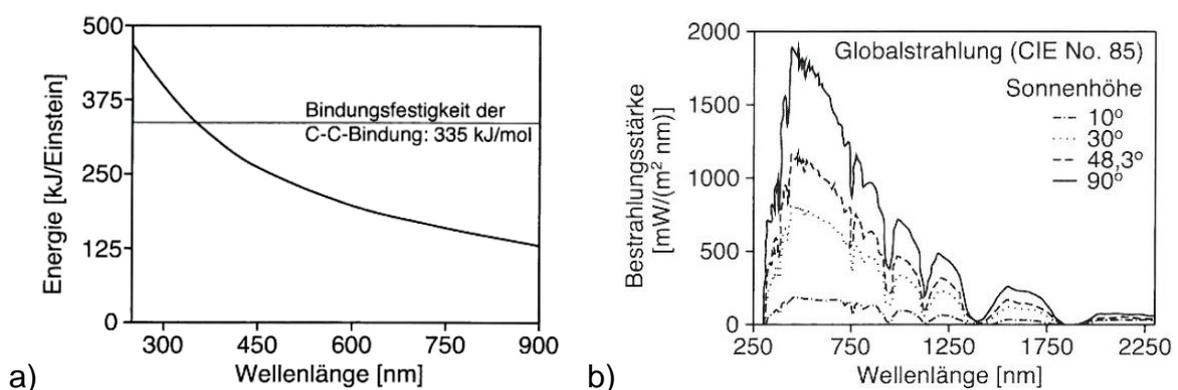


Abbildung 4: a) Strahlungsenergie der Sonne in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes [Ehr07] und b) Bestrahlungsstärke der Globalstrahlung in Abhängigkeit von der Sonnenhöhe und der Wellenlänge des Lichtes [CIE89]

Die langwelligeren Anteile des Lichtes sind Grund für die Erwärmung der bestrahlten Körper. Der energiereiche kurzwellige Anteil des Lichtes mit $\lambda < 400 \text{ nm}$ ist der photochemisch wirksame Anteil, welcher eine zerstörende Wirkung auf alle

anorganischen Materialien besitzt. Die Bestrahlungsstärke des Lichtes im Bereich von 320 bis 400 nm macht nur einen Anteil von 5,6 % der Energiemenge der Globalstrahlung aus [Vog99]. Durch die Absorption der Lichtenergie in die chemischen Strukturen können photochemische Abbaureaktionen von Kunststoffen ausgelöst werden. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung eines Kunststoffes gibt es einen Wellenlängenbereich der Strahlung, bei welchem die meisten photochemischen Reaktionen ausgelöst werden. Für Polycarbonat liegt der Wellenlängenbereich der Strahlung bei 280 bis 305 nm. Die Vergilbung von Polycarbonat findet allerdings schon bei energieärmeren Wellenlängen des UV-Lichtes statt. Es wird vermutet, dass der Grund dafür die Oxidation der Seitenketten des Polycarbonats und die damit verbundenen folgenden Oxidationsreaktionen zu gefärbten Oxidationsprodukten ist. [Ben99] [Ehr07]

In Abbildung 4 ist die an der Erdoberfläche wirksame Strahlungsenergie der Sonne in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge dargestellt. Schon ab einer Energiemenge von 343 kJ/mol bei einer Wellenlänge von 350 nm können viele Bindungen in Kunststoffen gespalten werden. Zudem kann die Bestrahlung von Kunststoffen mit UV-Licht auch Kettenvernetzungen, die Bildung von Monomeren und niedermolekularen Verbindungen sowie die Veränderung vorhandener oder die Bildung neuer funktioneller Gruppen bewirken. Bei Polycarbonat dominieren die Kettenspaltungen im Gegensatz zur Kettenvernetzung. [Vog99] [Ben99] [Ehr07]

UV-Strahlung im Ruhrgebiet

Die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin misst in ihrer UV-Messstation in Dortmund jeden Tag von einer halben Stunde nach Sonnenaufgang bis einer halben Stunde vor Sonnenuntergang nach einem Zeitintervall von 6 Minuten die Sonnenstrahlung im Bereich von 290 bis 450 nm sowie die Globalstrahlung im Bereich von 280 bis 3000 nm. [Ott15] Am 30. Juni 2015 wurden für das gesamte Jahr die höchsten UV-Strahlungswerte im Bereich von 290 bis 450 nm gemessen (s. Abbildung 20 in Kapitel 9). Die Globalstrahlung an diesem Tag betrug 905,8 W/m² (s. Tabelle 16 in Kapitel 9). Bei einem Anteil der Strahlung im Bereich von 320 bis 400 nm an der Globalstrahlung von 5,6 %, kann auf eine UV-Strahlung ca. 50,72 W/m² geschlossen werden [Vog99]. Laut der DIN EN ISO 11341:2004 beträgt die Transmission des Sonnenlichtes zwischen 320 und 400 nm durch 3 mm dickes Fensterglas 76,5 % [DIN04]. Aus diesem Grund

kann eine Bestrahlungsstärke der Sonne auf ein Objekt hinter Fensterglas von 38,8 W/m² berechnet werden.

Visueller Transmissionsgrad

Die Transmission gibt den Anteil der durch die Probe gestrahlten Lichtstärke an, welcher von der Probe nicht absorbiert sondern durchgelassen wird. Zur Beurteilung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Transmissionspektren der bestrahlten und nicht bestrahlten Polycarbonatproben wird der visuelle Transmissionsgrad T_v im Bereich von 380 bis 780 nm angegeben.

$$T_v = \frac{\int S_{\text{Bezugslichtart}} \cdot \tau(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot d\lambda}{\int S_{\text{Bezugslichtart}} \cdot V(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (1)$$

mit $S_{\text{Bezugslichtart}}$: Spektraler Strahlungsfluss der Bezugslichtart
 $\tau(\lambda)$: Spektrale Transmission
 $V(\lambda)$: Verlauf der Spektralempfindlichkeit des menschlichen Auges

T_v wird in Abhängigkeit der Spektralempfindlichkeit des menschlichen Auges, dem Verlauf der Empfindlichkeit gegenüber grünem Licht im Bereich von 500 nm und der Unempfindlichkeit des Auges gegenüber blauem und rotem Licht im Bereich von 400 und 700 nm, berechnet. [Bin15] Mit Hilfe des im Rahmen der Transmissionsmessungen dieser Arbeit verwendeten Programmes WinSpec Pro wird T_v nach Formel (1) berechnet (s. Kapitel 4.1) [Thy15].

Gelbwert und Vergilbungszahl

Auf Grund von Einflüssen wie Strahlung, Temperatur, Feuchtigkeit und chemischen Reaktionen vergilben weiße oder farblose Kunststoffe im Laufe der Zeit [Ber12]. Die Vergilbung von Kunststoffen hat eine höhere Absorption des Lichts im Bereich von < 490 nm zur Folge und wird durch einen Abfall der Transmissionskurve in diesem Wellenlängenbereich sichtbar [Int03] [Li08] [Ber12] [Li08] [Kle10].

$$G = 100 \cdot \frac{1,277 \cdot X - 1,059 \cdot Z}{Y} \quad (2)$$

$$V = G_{\text{nach}} - G_{\text{vor}} \quad (3)$$

mit G_{vor} : Gelbwert vor der Beanspruchung der Probe zum Zeitpunkt $t=0$
 G_{nach} : Gelbwert nach der Beanspruchung der Probe

Die Vergilbung von Kunststoffproben kann über den Gelbwert G und die Vergilbungszahl V charakterisiert werden. Der Gelbwert wird über die Anteile des roten (X), grünen (Y) und blauen (Z) Lichts am sichtbaren Spektrum von 400-780 nm nach der DIN 6167 berechnet (s. Formel (2)) [DIN80]. Die Vergilbungszahl V wird über die Änderung des Gelbwertes über eine Zeitspanne oder vor und nach einer Beanspruchung der Kunststoffprobe berechnet (s. Formel (3)) [Kle10].

DIN EN ISO 4892-3

Das in Kapitel 6.3 beschriebene Vorgehen zur Bestrahlung der Polycarbonatproben mit UV-Licht wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 4892-3 durchgeführt [DIN14]. Diese DIN-Norm beschreibt das künstliche Bestrahlen oder Bewittern von Kunststoffen in Geräten mittels UV-Leuchtstofflampen, um die Effekte nachzubilden, die auftreten, wenn Werkstoffe im Gebrauch der Globalstrahlung im Freien oder hinter Fensterglas ausgesetzt sind. Beim Bewittern werden die Bedingungen im Freien nachgebildet und der Prüfkörper UV-Strahlung, Wärme und Wasser ausgesetzt. Beim Bestrahlen werden die Bedingungen hinter Fensterglas nachgestellt und der Prüfkörper wird UV-Strahlung ausgesetzt. Für die Simulation der Bestrahlung hinter Fensterglas sollte eine Leuchtstofflampe mit einem Emissionspeak bei 353 nm, Lampentyp „UVA-351 (Typ 1B)“, verwendet werden. Desweiteren sollte die Strahlungsemission unterhalb von 310 nm weniger als 1 % des gesamten Strahlungsflusses betragen. Wird eine Lampe des Typs „UVA-351“ verwendet, sollte eine Bestrahlungsstärke der Lampe von 0,76 W/(m²nm) eingestellt werden.

2.4.3 Handabriebtest

In dieser Arbeit wurden imprägnierte Polycarbonatproben mit Hilfe eines Abriebgerätes mechanischer Beanspruchung, in Form eines Prüfkörpers welcher über die Probe reibt, ausgesetzt. Dieser Test soll den Einfluss von Abrieb auf die Beständigkeit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Proben ermitteln, welcher durch das Wischen mit einem Finger oder einer Hand über die Kunststoffoberfläche verursacht wurde. In diesem Kapitel wird die DIN-Norm beschrieben anhand welcher der Handabriebtest durchgeführt wurde.

DIN EN 60086-2-70

Die DIN EN 60068-2-70 beschreibt die Prüfung der Beständigkeit von Bedienteilen gegen Abrieb verursacht durch Wischen mit Fingern und Händen[DIN96]. Die Prüfoberfläche wird wiederholt mittels eines Prüfstempels durch Reibbewegungen unter einem Winkel von $45 \pm 5^\circ$ belastet, um den Druck und die Reibung durch einen menschlichen Finger zu imitieren. Der Prüfstempel wird mit Gewebe umspannt, welches mit Prüfflüssigkeiten, z.B. künstlichem Schweiß, getränkt werden kann und nach spätestens 10000 Betätigungen ausgetauscht werden sollte. Die Andruckkraft des Prüffingers darf auf $1 \pm 0,2$ N, 5 ± 1 N, 10 ± 2 N, 50 ± 10 N oder 100 ± 20 N festgelegt werden. Die Anzahl der Beanspruchungszyklen soll zwischen 10^1 , 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 oder 10^7 ausgewählt werden. Außerdem darf die Andruckdauer nicht kürzer als 0,2 s sein und es sollen $2 \pm 0,5$ Betätigungen in der Sekunde stattfinden.

2.5 Eingesetzte Substanzen

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substanzen beschrieben. Polycarbonat, Kohlendioxid, Silbernitrat und Ethanol werden im Imprägnierungsprozess eingesetzt. Die synthetische Schweißsimulanz und das Flächendesinfektionsmittel Kohrsolin FF dienen als Auswaschflüssigkeit in den durchgeführten Auswaschtests. Zudem wird der künstliche Schweiß im Rahmen der Handabriebtests eingesetzt.

Polycarbonat

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Bisphenol A-Polycarbonat (BPA-Polycarbonat) des Typs CALIBRE™ 201-10 der Firma Styron verwendet. CALIBRE™ wurde gemäß der EU-Richtlinie für den Kontakt mit Lebensmitteln hergestellt und besitzt bis auf Formtrennmittel keine weiteren Additive, wie z. B. UV-Stabilisatoren. [Tyr14] [Tri15] Polycarbonat auf der Basis des Monomers Bisphenol A hat eine Dichte von $1,2 \text{ g/cm}^3$ und eine amorphe Struktur von glasklarer Transparenz. Weitere Eigenschaften von BPA-Polycarbonat sind seine hohe Festigkeit und hohe Wärmeformbeständigkeit im Bereich von -150 bis $135 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie seine gute Verarbeitbarkeit und hohe Witterungsbeständigkeit. [Dom13]

Kohlendioxid

Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist ein farbloses, unbrennbares und geruchloses Gas mit einer Dichte von $1,9768 \text{ kg/m}^3$ (bei Normbedingungen: $T_n = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p_n = 1,01325 \text{ bar}$) [Har04] [Spa15]. Die kritische Temperatur von CO_2 liegt bei $30,98 \text{ }^\circ\text{C}$ und der kritische Druck bei $73,773 \text{ bar}$ [Spa15]. Im überkritischen Zustand verbessert sich das Lösungsvermögen des CO_2 durch seine niedrige Viskosität und nicht vorhandene Grenzflächenspannung erheblich [Wei15]. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Kohlendioxid wird über den Zulieferer Yara beschafft.

Silbernitrat

Silbernitrat, auch Höllenstein oder Silbersalpeter genannt, ist ein farbloser, durchsichtiger Kristall. Es besitzt einen bitteren Geschmack, ist giftig und gut wasserlöslich. Silbernitrat hat die Summenformel AgNO_3 , eine relative Molmasse von $169,9$ und enthält $63,51 \%$ Silber. Zudem ist chemisch reines Silbernitrat beständig gegenüber Licht, es zersetzt sich jedoch in Gegenwart von organischen Stoffen wie Papier oder Staub und färbt sich im Licht schwarz. [Coe13] Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Silbernitrat der Firma Carl Roth mit der CAS-Nummer $7761-88-8$ weist eine Reinheit von $\geq 99,9 \%$ und eine Dichte von $4,35 \text{ g/cm}^3$ auf.

Ethanol

Ethanol (Summenformel $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) gehört zu den einwertigen Alkoholen und ist eine farblose, leicht entzündliche, hygroskopische Flüssigkeit [Bau06]. Das in dieser Arbeit eingesetzte Ethanol mit einer Reinheit von $\geq 99,8 \%$ stammt von der Firma Carl Roth und wurde mit ca. 1% Methylethylketon vergällt. Das Ethanol mit der CAS-Nummer $64-17-5$ enthält $\leq 0,2 \%$ Wasser und besitzt eine relative Dichte von $0,78$ bis $0,81 \text{ g/cm}^3$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$). [Car14]

Desinfektionsmittel Kohrsolin FF

Kohrsolin FF ist ein aldehydhaltiges Flächendesinfektionsmittel der Firma HARTMANN. Es setzt sich aus folgenden Inhaltsstoffen zusammen: 5 bis 10% Glutaral, $2,5$ bis 5% Didecyldimethylammoniumchlorid, 3 bis 5% Fettalkoholpolyglykoether, 3 bis 5% Tridecanol, 3 bis 5% Benzyl-C12-18-alkyldimethylammoniumchloride und 1 bis 3% Propan-2-ol. Bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt Kohrsolin FF eine Dichte von $1,01 \text{ g/cm}^3$ und einen PH-Wert von $3,2$. Das als

Konzentrat erhältlich Kohrsolin FF wird in 1,5 %-iger Konzentration verwendet. Diese Konzentration entspricht der Anwendung von Kohrsolin FF zur Wischdesinfektion von Oberflächen in Krankenhäusern.

Künstlicher Schweiß

Es wird eine, gemäß Din 53160-2 hergestellte, synthetische Schweißsimulanz der Firma Synthetic Urine e.K. verwendet. Der künstliche Schweiß weist einen pH-Wert von $6,5 \pm 0,1$ auf. Seine Zusammensetzung ist in

Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Schweißsimulanz nach Din 53160-2 [DIN10]

Reagenzien	Massenanteil [g/l]
Natriumchlorid	5,0
Harnstoff	1,0
Milchsäure (> 88 %, Massenanteil)	1,0
Ammoniumhydroxid-Lösung (1 %, Massenanteil)	Zugabe bis pH-Wert von $6,5 \pm 0,1$

3. Anlagen

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Apparate gegeben. Zum Imprägnieren der Polycarbonatproben wurde ein Hochdruckrührkesselreaktor eingesetzt sowie für den Handabriebtest ein Abriebgerät und zur Befeuchtung der Proben ein Perfusor. Zudem erfolgte die Bestrahlung der Proben in einem Teststand mit UV-Leuchtstofflampen.

3.1 Rührautoklav

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Imprägnierungen wurden in einem Hochdruckrührautoklav der Firma MEDIMEX High Pressure durchgeführt (s. Abbildung 5). Der Rührautoklav besteht aus einem senkrecht ausgerichteten Autoklavenzylinder mit einem Volumen von 2 Litern, welcher durch eine Mantelheizung elektrisch beheizt werden kann. Durch das Absenken des Autoklavenzylinders kann der Autoklav befüllt und, durch das Herausnehmen des Autoklavenbehälters, entleert werden. Der Autoklav wird mit einem Flansch am Deckel verschlossen. Der maximale Betriebsdruck des Autoklaven beträgt 300 bar und die maximale Betriebstemperatur 300 °C.



Abbildung 5: Verwendeter 2 Liter-Rührautoklav

3.2 Teststand zur Bestrahlung mit UV-Licht

Zur Prüfung der Beständigkeit der imprägnierten Polycarbonatproben gegen UV-Licht werden die Proben in einem UV-Teststand mit bestrahlt. Der Teststand ist ca. 0,5 m breit und 0,45 m hoch und die Wände sind mit UV-Licht undurchlässigem Acrylglas verkleidet. Es befindet sich eine höhenverstellbare Platte in dem Teststand auf welcher die zu bestrahlenden Proben platziert werden können. In der Öffnung im Dach des Teststandes ist eine Lampenhalterung der Firma VILBER Lourmat mit drei UV-Leuchtstofflampen angebracht. Die Lampenhalterung beinhaltet einen gebogenen Reflektor, der für eine optimale Bestrahlungsstärke der Lampen sorgt. Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Leuchtstofflampen des Typs L BLUE UVA 15 W/78 G13 der Firma Osram verwendet. Eine Lampe hat eine Leistung von 15 W und eine fotometrische Leistung im Bereich von 315 bis 400 nm von 4 W.

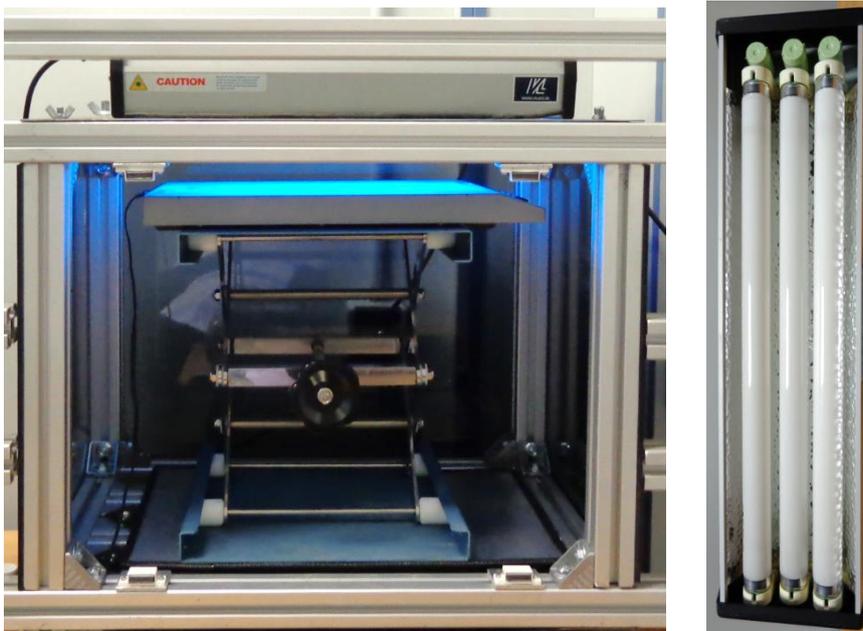


Abbildung 6: Links ist der vorne offene Teststand zur Bestrahlung mit UV-Licht und rechts die verwendeten UV-Leuchtstofflampen in der Lampenhalterung dargestellt.

3.3 Taber Abraser und Braun Perfusor: Handabrieb

Der Handabriebtest wird mittels des Abriebgerätes Taber Linear Abraser Model 5750 der Firma TABER Industries durchgeführt (s. Abbildung 7). Mit dem Taber Abraser können Probenoberflächen kontrolliert durch das Verursachen von Abrieb, Kratzern und Rillen beschädigt und dadurch die Abnutzung des Materials simuliert werden. Am vorderen Teil des Abriebgerätes befinden sich ein Display und eine

Bedienoberfläche sowie im oberen Teil des Gerätes ein waagrecht angebrachter Arm, an welchem eine vertikal ausgerichtete Stange befestigt ist. Am unteren Ende der Stange ist ein Prüfkopf angebracht, der auf der Probenoberfläche aufliegt. Durch das Bewegen des Armes in waagerechter Richtung reibt der Prüfkopf über die Probe. Da die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polycarbonatproben eine Größe von 10 x 15 x 2 mm besitzen und somit etwas kleiner sind als der Prüfkopf, wird die Probe in einer aus Acrylglas gefertigten Probenhalterung mit der gleichen Dicke von 2 mm befestigt. Die Stoßlänge des Prüfkopfes kann zwischen 5 und 102 mm und die Geschwindigkeit des Prüfkopfes auf 2 bis 75 Bewegungszyklen pro Minute eingestellt werden. Der Prüfkopf drückt mit einer Kraft von 3,25 N auf die Probe. Die Andruckkraft kann durch das Befestigen von Gewicht an der Stange erhöht werden. Um den Abrieb eines Fingers zu simulieren, wird am unteren Ende der Stange ein Prüfstempel befestigt. Über diesen Prüfstempel ist ein Gewebe gespannt, welches nach der DIN EN ISO 12947-1 hergestellt wurde und die Haptik der menschlichen Haut simuliert. Der Taber Abraser kann für Tests im trockenen sowie durch das Befeuchten des Prüfkopfes im nassen Milieu durchgeführt werden. Zur kontinuierlichen Befeuchtung des Prüfkopfes wird das Dauerinfusionsgerät Perfusor segura FT der Firma B.BRAUN verwendet (s. Abbildung 7).



Abbildung 7: Taber Abraser und Perfusor (links) und Detailaufnahme des am Taber Abraser befestigten Prüfkopfes auf der Probehalterung aufliegend (rechts)

Der Perfusor umfasst eine Spritze mit einem Volumen von 50 ml, in welcher sich die eingesetzte Flüssigkeit befindet. Der an der Spritzenöffnung befestigte dünne Schlauch kann in der Nähe des Prüfkopfes angebracht werden, damit das Schlauchende bei jedem Bewegungszyklus leicht den Prüfkopf berührt und diesen dadurch befeuchtet. Die gewünschte Förderrate kann zwischen 0,1 und 99,9 ml/h eingestellt werden.

4. Analysen

In diesem Kapitel werden die zur Analyse der Polycarbonatproben eingesetzten Verfahren beschrieben. Die Transmission der bestrahlten Proben wurde mittels einer Ulbrichtkugel und eines Spektrometers gemessen, die antimikrobielle Wirksamkeit wurde anhand des dynamischen Kontaktverfahrens geprüft und der Silbergehalt wurde durch ICP-OES-Messungen bestimmt.

4.1 Ulbricht-Kugel und Spektrometer: Messung der Transmission

Die Transmission der mit UV-Licht bestrahlten Polycarbonatproben wird mit Hilfe der Ulbricht-Kugel ISP 250 und des daran angeschlossenen Array-Spektrometers CAS 140CT der Firma Instrument Systems gemessen.

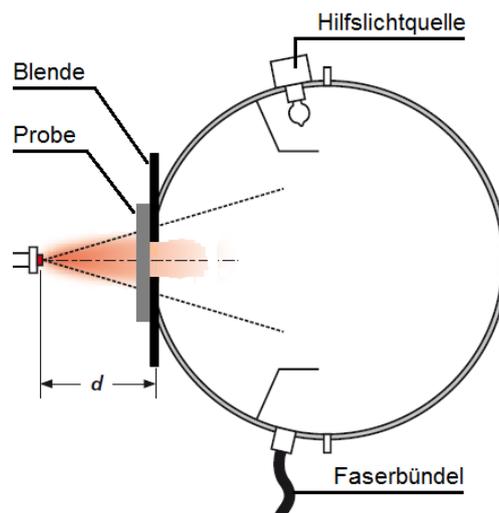


Abbildung 8: Messaufbau und Funktionsweise der Ulbricht-Kugel ISP 250 während der Messung der Transmission [Ins07]

Die Ulbricht-Kugel (s. Abbildung 8) hat einen Innendurchmesser von 250 mm und eine Messöffnung mit einem Durchmesser von 75 mm. Zudem wird eine Adapterplatte mit einer Blende von 7 mm Durchmesser auf der Messöffnung verwendet, durch die Proben mit einem Durchmesser von etwas mehr als 7 mm gemessen werden können. Die Hohlkugel ist mit Bariumsulfat beschichtet, welches für eine möglichst perfekt diffuse Reflektion des einstrahlenden Lichts sorgt. Für die Messung der totalen Transmission der Polycarbonatproben liegt die Probe auf der Messöffnung der Ulbricht-Kugel. Eine Halogen-Lichtquelle ist vor der Probe angebracht. [Ins07]

Zu Beginn wird eine Referenzmessung durchgeführt, indem das Spektrum der Halogenlampe, ohne eine Probe zwischen Lichtquelle und Ulbricht-Kugel, gemessen wird. Die dem Referenzspektrum zugeordnete Transmission von 100 % wird mit den Messungen der Transmission der Polycarbonatproben verrechnet. Während der Messung der Transmission der Polycarbonatproben durchdringt der Lichtstrahl der Halogenlampe die Probe und gelangt in die Ulbricht-Kugel. Das von der Probe diffus und direkt transmittierte Licht wird an der Innenseite der Kugel reflektiert und gelangt in den Detektor. [Ber08] [Ins07] Über den Faseranschluss am Detektorport wird die Ulbricht-Kugel mit dem Array-Spektrometer CAS 140CT verbunden. Die mittels des Spektrometers gemessene Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge im Bereich von 300 bis 1020 nm wird mit Hilfe des Programms SpecWin Pro aufgezeichnet. [Ins11]:

4.2 ASTME 2149-01: Dynamisches Kontaktverfahren

Die Prüfung der Polycarbonatproben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit wird in Anlehnung an das dynamische Kontaktverfahren nach ASTM E 2149-01 [AST01] durchgeführt. Im Rahmen dieses Tests werden die Polycarbonatproben mit verdünnter Escherichia coli (E. coli)-Bakteriensuspension in Kontakt gebracht und für eine Stunde geschüttelt. Im Anschluss werden die koloniebildenden Einheiten (KBE) durch das Ausplattieren der Bakteriensuspension auf Agarplatten nach 24 h und nach 48 h bestimmt. Die Reduktion der Bakterien wird in Log-Stufen berechnet. Pro Versuchsdurchführung können bis zu 6 Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit getestet werden. Zudem werden ein Blindwert und eine Referenzprobe getestet sowie eine Probe des Anfangs- und Endwertes der eingesetzten Bakterienlösung bestimmt. Als Blindwert wird ein Glasplättchen und als Referenzprobe eine unbehandelte Polycarbonatprobe verwendet. Zur Vorbereitung des Tests werden eine Pufferlösung, eine Gebrauchspufferlösung, Standard I-Bouillon und Agarplatten hergestellt. Die Beschreibung zur Herstellung der Lösungen und Agarplatten befindet sich im Anhang.

Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wird ein Schnappdeckelglas pro Probe mit Aluminiumfolie abgedeckt und zur Sterilisation für 15 min bei 121 °C autoklaviert. Daraufhin wird je eine Probe in ein Schnappdeckelglas gelegt und 70 %-igen Ethanol dazugegeben bis

die Probe bedeckt ist. Nach einer Einwirkzeit von 15 min wird der Ethanol abgeschüttet und das Schnappdeckelglas zusammen mit Probe und mit Aluminiumfolie bedeckt für 1 bis 2 Stunden im Trockenschrank bei 80 °C gelagert bis der restliche Ethanol abgedampft ist.

Ansetzen der E. coli-Suspension

Unter der Sterilbank wird 1 ml \pm 0,1 ml E. coli-Bakterien in 100 ml des Standard I-Bouillons pipettiert. Die inkubierte Bakteriensuspension wird bei 37 °C für 18-20 Stunden im Brutschrank gelagert und sollte deshalb einen Tag vor der Durchführung des Versuchs hergestellt werden.

Beschrifteten Agarplatten und Reagenzgläser

Vor Versuchsbeginn werden alle Agarplatten und Reagenzgläser beschriftet. Für jede Probe, Blindprobe, Referenzprobe, Anfangs- und Endwert werden je zwei Agarplatten pro Verdünnung verwendet. Da mit 5 verschiedenen Verdünnungen gearbeitet wird, werden pro Probe 10 Agarplatten beschriftet. Zudem werden vier Reagenzgläser je Probe beschriftet.

Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Versuches wird die Bakterienkonzentration in der Pufferlösung anhand der Messung der Absorption eingestellt, damit für jeden Versuch ungefähr dieselbe Bakterienkonzentration eingesetzt wird. Dafür wird 1 \pm 0,1 ml der E. coli-Suspension in ein Reagenzglas mit 9 ml Pufferlösung pipettiert und die Absorption der Lösung im Spektralphotometer bei 475 nm gemessen. Bei einer Absorption von $0,28 \pm 0,01$ beträgt die Bakterienkonzentration der Lösung die geforderte Bakterienkonzentration von $1,5$ bis $3,0 \cdot 10^8$ KBE/ml (KBE steht für koloniebildende Einheit). Liegt die gemessene Absorption unter oder über der geforderten, wird in einem weiteren Reagenzglas proportional mehr oder weniger als 1 ml der E. coli-Suspension hinzugefügt und die Absorption erneut gemessen. Im Anschluss werden $0,1 \pm 0,01$ ml der Pufferlösung mit der eingestellten Bakterienkonzentration in ein Glas mit 100 ml Pufferlösung pipettiert und somit auf die gewünschte Keimkonzentration von $1,5$ bis $3,0 \cdot 10^5$ KBE/ml verdünnt. 2,5 ml der hergestellten Ausgangslösung werden zu der Blindprobe in das Schnappdeckelglas pipettiert und für eine Stunde mittels einer Schüttelapparatur bei 100/min geschüttelt. Nachdem die Probe für eine Stunde mit der Ausgangslösung in Kontakt war, wird diese Lösung in vier Schritten verdünnt. Dafür werden 1 ml \pm 0,1 ml der Lösung aus dem

Schnappdeckelglas in ein Reagenzglas mit 9 ml Pufferlösung pipettiert und eine Konzentration von $1,5$ bis $3,0 \cdot 10^4$ KBE/ml eingestellt. Daraufhin werden $1 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ dieser Lösung in ein weiteres Reagenzglas zu 9 ml Pufferlösung hinzugefügt und auf eine Konzentration von $1,5$ bis $3,0 \cdot 10^3$ KBE/ml verdünnt. Dieser Schritt wird zwei weitere Male durchgeführt, sodass man zudem ein Reagenzglas mit einer Konzentration von $1,5$ bis $3,0 \cdot 10^2$ KBE/ml und ein Reagenzglas mit einer Konzentration von $1,5$ bis $3,0$ KBE/ml vorliegen hat. Nun werden aus jedem Reagenzglas und aus der Ausgangslösung jeweils $0,1 \pm 0,01 \text{ ml}$ der Lösungen auf zwei Agarplatten pipettiert und mit einem Spatel verteilt bis die Agarplatten trocken sind, sodass man pro Probe, Blindprobe, Referenzprobe, Ausgangs- und Endwert je zehn Agarplatten vorliegen hat. Bei einer Probenanzahl von vier Polycarbonatproben erhält man demnach 80 mit Bakteriensuspension bestrichene Agarplatten. Zuletzt werden die Agarplatten in Tüten verpackt und mit dem Agar nach oben für insgesamt 48 Stunden im Brutschrank bei einer Temperatur von $37 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. In Abbildung 9 sind beispielhaft für 24 Stunden gelagerte Agarplatten dargestellt.

Auswertung

Nach einer Lagerzeit der Agarplatten von 24 Stunden im Brutschrank werden Bakterienkolonien ausgezählt. In der oberen Fotoreihe in Abbildung 9 ist ein Beispiel für das Bakterienwachstum einer mit einer Referenzprobe in Kontakt gebrachten Bakteriensuspension dargestellt.

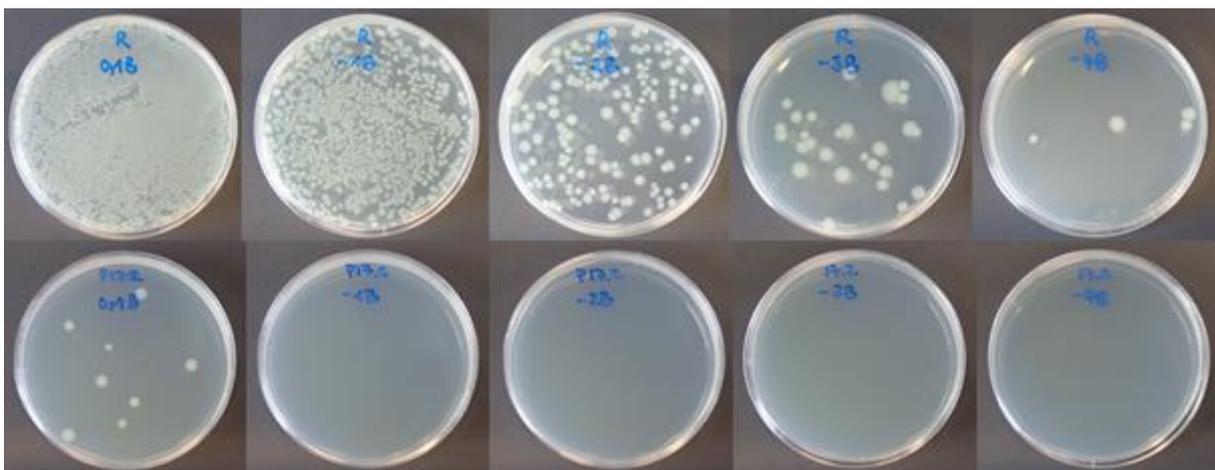


Abbildung 9: Die oberen fünf Agarplatten zeigen das Bakterienwachstum der mit einer Referenzprobe in Kontakt gebrachten Bakteriensuspension. Auf den unteren fünf Agarplatten ist das Bakterienwachstum der mit einer imprägnierten Polycarbonatprobe in Kontakt gebrachten Bakteriensuspension dargestellt.

Im Vergleich dazu ist in der unteren Reihe das Bakterienwachstum einer mit Silbernitrat imprägnierten Probe zu erkennen, welche antimikrobiell wirksam ist. Die jeweils ersten Agarplatten von Links zeigen die Agarplatten mit den am höchsten konzentrierten Bakteriensuspensionen der Ausgangslösung von 1,5 bis $3,0 \cdot 10^5$ KBE/ml. Die zweite bis fünfte Platte zeigen die Agarplatten mit den von 1,5 bis $3,0 \cdot 10^4$ KBE/ml bis 1,5 bis 3,0 KBE/ml verdünnten Bakteriensuspensionen. Aus der Anzahl der gewachsenen Bakterien kann die Keimreduktion (s. Formel (4)), welche ein Maß für die antimikrobielle Wirksamkeit der Probe ist, berechnet werden.

$$\text{Keimreduktion [\%]} = \frac{B-A}{B} \cdot 100 \quad (4)$$

mit: A [KBE/ml]: Anzahl der KBE pro ml nach 1 h Kontaktzeit mit Probe

B [KBE/ml]: Anzahl der KBE pro ml der Ausgangslösung vor Kontakt mit Probe

Die Anzahl der koloniebildenden Einheiten pro ml unverdünnter Bakteriensuspension \bar{c} [KBE/ml] wird nach der Farmiloe'schen Formel im gewogenen arithmetischen Mittel der auswertbaren Verdünnungsstufen berechnet:

$$\bar{c} \text{ [KBE/ml]} = \frac{\sum c}{(n_1 \cdot 1) + (n_2 \cdot 0,1)} d \quad (5)$$

mit: $\sum c$: Summe der Anzahl aller Bakterienkolonien, die zur Berechnung herangezogen werden (niedrigste und nächst höhere auswertbare Verdünnungsstufe)

n_1 : Anzahl der Platten der niedrigsten auswertbaren Verdünnungsstufe

n_2 : Anzahl der Platten der nächsthöheren auswertbaren Verdünnungsstufe

d : Verdünnungsfaktor der niedrigsten auswertbaren Verdünnungsstufe

Einstufung der Proben als antimikrobiell wirksam

Die Reduktion der koloniebildenden Einheiten kann sowohl als Keimreduktion oder auch als Log10-Reduktionsstufen, kurz Log-Stufen, angegeben werden. Die Log10-Reduktion berechnet sich aus der Differenz des dekadischen Logarithmus der Anzahl der koloniebildenden Einheiten der nicht imprägnierten Referenzprobe und der imprägnierten Probe (s. Formel (7)).

$$\text{Log10-Reduktion} = \text{Log10} (KBE_{\text{Referenzprobe}}) - \text{Log10} (KBE_{\text{imprägnierte Probe}}) \quad (6)$$

In Tabelle 3 sind Beispiele für Log10-Reduktionsstufen in Abhängigkeit der überlebenden KBE der imprägnierten Referenzprobe. Dabei wird von einer Anzahl

der KBE der nicht imprägnierten Probe von 100000 ausgegangen und die Log10-Reduktion bezüglich dieses Ausgangswerts berechnet. Die Anzahl der überlebenden KBE von 100 Stück entspricht demnach einer Keimreduktion von 99,9 % und einer Log10-Reduktionsstufe von 3.

Tabelle 3: Beispiele für Log10-Reduktionsstufen der imprägnierten Proben für einer Ausgangszahl der KBE der nicht imprägnierten Referenzprobe von 100000 KBE (Log10 (100000) = 5)

KBE der imprägnierten Probe	Log10 (KBE der imprägnierten Probe)	KR [%]	Log10- Red.
10000	4	90	1
1000	3	99	2
500	2,7	99,5	2,3
100	2	99,9	3
10	1	99,99	4
1	0	99,999	5

Nach der japanischen Norm JIS Z 2801: 2000 zur Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit von Produkten aus Plastik oder Textilien gilt ein Produkt als antimikrobiell wirksam, wenn von 10^5 KBE mindestens 10^3 KBE abgetötete wurden, was einer Keimreduktion von 99 % und einer Log10-Reduktion von 2-Reduktionsstufen entspricht [JIS00]. Laut der Richtlinien des Nationalen Komitees für klinische Laboratorienstandards (National Committee for Clinical Laboratory Standards, NCCLS) gilt ein Stoff als antimikrobiell wirksam, wenn eine Keimreduktion von 99,9 % erreicht wurde, was einer Log10-Reduktion von 3-Reduktionsstufen entspricht [Nat99]. Zur Beurteilung der antimikrobiellen Wirksamkeit der im Rahmen dieser Arbeit geprüften Proben wird eine Keimreduktion der Proben von mindestens 99,5 % festgelegt, welche als antimikrobiell wirksam gilt. Die Keimreduktion von mindestens 99,5 % entspricht einer Log10-Reduktion von mindestens 2,3 Stufen (s. Tabelle 3).

4.3 ICP-OES-Messung: Bestimmung des Silbergehaltes

Die Analyse des Silbergehaltes der imprägnierten Polycarbonatproben und der silberhaltigen Auswaschflüssigkeiten Kohrsolin und künstlicher Schweiß erfolgt durch die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES). Die ICP-OES zählt zu den wichtigsten Techniken in der instrumentellen Elementanalytik und kann für die

Bestimmung von ca. 70 verschiedenen Elementen eingesetzt werden. Bei der ICP-OES wird die zu analysierende Substanz, in diesem Fall die flüssige Probe nach Zerstäubung einem ionisierten heißen Gas, dem Argon-Plasma, zugeführt. Das Plasma verhält sich stabil, da über eine Induktionsspule elektromagnetisch Energie übertragen wird. Auf Grund der hohen Temperaturen des Plasmas werden alle chemischen Bindungen der zu analysierende Substanz aufgespalten und die Elemente können unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert werden. Die im Plasma ionisierten Substanzen emittieren elementspezifische Wellenlängen, welche spektral zerlegt und mittels einer Optik den Elementen zugeordnet werden. Die Intensität der elektromagnetischen Strahlung gibt Aufschluss über die Konzentration des Elements. [Nöl12] [Kra13a]

Zur Analyse der Feststoffproben aus Polycarbonat müssen diese erst in Lösung gebracht sowie deren organische Matrix zerstört werden. Die organischen Bestandteile der Auswaschflüssigkeiten Kohrsolin und Schweiß müssen ebenfalls vor der ICP-OES-Messung zersetzt werden. Die hohen Kohlenstoffgehalte würden ansonsten die ICP-OES-Messung negativ beeinflussen. Durch Zugabe von Salpetersäure zu der Probe und anschließendem Aufschluss in der Mikrowelle wird der organische Kohlenstoff zu CO₂ umgesetzt.

Mikrowellen-Aufschluss der Flüssigkeitsproben

Zu Beginn werden 5 g der Auswaschflüssigkeit zusammen mit 5 ml Salpetersäure in der Mikrowelle SP-D der Firma CEM aufgeschlossen. Anschließend werden unter Rühren 10 ml Salzsäure zur Stabilisierung des Silbers hinzugefügt, um ein Ausfallen von Silberchlorid zu verhindern. Nach der Bestimmung des Gewichtes der Lösung wird diese im Emissionsspektrometer Varian 720-ES auf ihren Silbergehalt hin analysiert. Als dritte Auswaschflüssigkeit neben Kohrsolin und Schweiß wurde in dieser Arbeit Wasser verwendet, welches nicht in der Mikrowelle aufgeschlossen wird, da es keine organischen Bestandteile enthält. 5 g des Wassers werden ebenfalls unter Rühren mit 5 ml Salzsäure versetzt und anschließend mittels der ICP-OES-Messung analysiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Feststellung der Wiederfindungsrate des Silbers in Kohrsolin sowie im künstlichen Schweiß die für den Auswaschtest eingesetzten Ausgangslösungen dieser Flüssigkeiten aufgeschlossen und analysiert.

Dazu wurden je drei Ausgangslösungen Kohrsolin und je drei Ausgangslösungen Schweiß mit 50 µl eines Silberstandards mit einer Konzentration von 0,00898 g/kg sowie je drei Ausgangslösungen des Kohrsolins und des Schweißes mit 50 µl eines Silberstandards mit einer Konzentration von 0,093272 g/kg versetzt. Der Aufschluss und die Analyse ergaben für das Kohrsolin eine Wiederfindungsrate von 94 bis 95 % und für den künstlichen Schweiß eine Wiederfindungsrate von 101 bis 105 %.

Mikrowellen-Aufschluss der Polycarbonat-Feststoffproben

Das Aufschließen der Polycarbonatproben erfolgt in der Mikrowelle SPD-80 der Firma CEM. Dazu wird die Probe mit einem Gewicht von ca. 0,4 g zusammen mit 10 ml Salpetersäure aufgeschlossen und anschließend unter Rühren 10 ml Salzsäure zur Stabilisierung hinzugegeben. Danach wird die Lösung gewogen und ebenfalls mit dem Emissionsspektrometer Varian 720-ES der Silbergehalt bestimmt.

Zur Ermittlung der Wiederfindungsrate des Silbers im Polycarbonat wurden nicht imprägnierte Polycarbonatproben aufgeschlossen und analysiert. Dazu wurden je 2 Polycarbonatproben mit 50 µl eines Silberstandards mit einer Konzentration von 0,00898 g/kg versetzt, 2 weitere Proben mit 50 µl und einer Konzentration des Standards von 0,093272 g/kg und 2 Proben mit 50 µl eines Silberstandard mit einer Konzentration von 0,987 g/kg. Der Aufschluss und die Analyse ergaben eine Wiederfindungsrate für das Polycarbonat von 86 bis 91 %.

5. Färbung des imprägnierten Polycarbonats

Durch die im Rahmen dieser Arbeit und in vorangegangenen Arbeiten durchgeführten Imprägnierungen von Polycarbonat mit Silbernitrat ist bekannt, dass die Proben nach der Imprägnierung bei höheren Temperaturen verfärbt sind. Die in dieser Arbeit bei 80 °C, 120 bar und über 10 min imprägnierten PC-Proben weisen eine gelb-braune Färbung und eine leichte Trübung auf, die bei 20 °C behandelten Proben weisen hingegen keine Färbung oder Trübung auf. In vorangegangenen Arbeiten zur Imprägnierung von Polycarbonat mit Silbernitrat wurde ebenfalls eine Färbung der Polycarbonatproben bei der Einstellung bestimmter Prozessparametern festgestellt. Die von Meier bei einem Druck von 120 bar, einer Imprägnierdauer von 10 min und einer Temperatur von 80 °C imprägnierten PC-Proben färbten sich gelb-braun und waren milchig [Mei15]. Die bei einer Temperatur von 20 °C oder 40 °C imprägnierten Proben, zeigten keine Verfärbung oder Trübung. Es konnte ein deutlich höherer Silbergehalt der bei 80 °C imprägnierten Proben festgestellt werden als der bei niedrigeren Temperaturen behandelten Proben.

In diesem Kapitel werden mögliche Ursachen für diese Verfärbung der Polycarbonatproben genannt und diskutiert. In Abbildung 10 ist dargestellt, welche Moleküle und Ionen während der Imprägnierung vorliegen. Während des Prozesses befinden sich Polycarbonat, Silbernitrat, Ethanol und Kohlendioxid im Autoklav (s. Abbildung 10). Da das Silbernitrat im Ethanol gelöst ist, befinden sich ebenso Silberionen und Nitratanionen in der Lösung. Zudem wurde 99,8 %-iges mit 1 % Methylethylketon vergälltes Ethanol mit $\leq 0,2$ % Wasser verwendet, sodass sich Methylethylketon, Wasser und Oxoniumionen, bedingt durch das saure Medium während der Imprägnierung, in geringen Mengen in der Prozesslösung befinden.

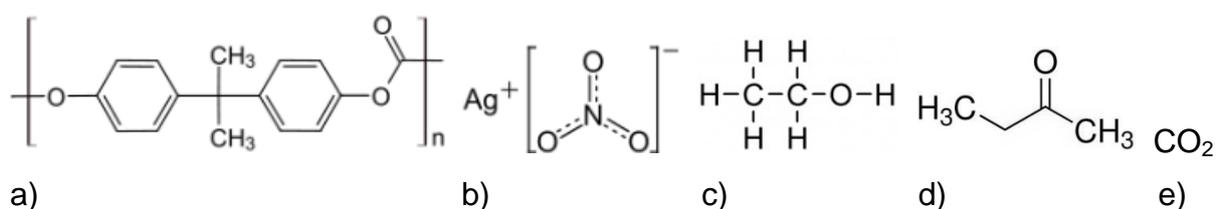


Abbildung 10: Während der Imprägnierung sind die hier abgebildeten Moleküle und Ionen vorhanden.: a) Polycarbonat, b) Silberionen und Nitratanion, c) Ethanol, d) Methylethylketon und e) Kohlendioxid. Zudem befinden sich Wasser und Oxoniumionen in der Prozesslösung. [Dom13] [Hol07] [Ort06]

Eine Möglichkeit für die Färbung der Proben ist eine Reaktion der Silberionen mit Hydroxidionen zu dunkelbraunem Silber(I)oxid (Ag_2O) sein (s. Gl.(7)). Ag_2O wird bei Raumtemperatur und Belichtung leicht zu Silber reduziert. Die Bildung von Ag_2O mit Hydroxidionen kann bei den vorherrschenden Prozessbedingungen jedoch ausgeschlossen werden, da diese Reaktion in einer alkalischen Umgebung stattfindet. [Hol07]



Des Weiteren ist es möglich, dass Silberionen mit Kohlendioxid zu Silber(I)oxid oxidiert werden und sich Kohlenmonoxid bildet (s. Gl. (8)). Nach Jost et al. ist es notwendig eine Aktivierungsenergie von 212 kJ/mol aufzubringen, damit diese Reaktion bei Umgebungsbedingungen stattfindet [Jos83]. Dazu bringen sie die Energiemenge mittels einer Schwingmühle auf Silberpulver auf.



Zudem ist es denkbar, dass gebildetes Silber(I)oxid mit Kohlendioxid zu hellgelbem Silbercarbonat (Ag_2CO_3) reagiert (s. Gl. (9)) [Jos83] [Hol07]. Ag_2CO_3 entsteht bei Umgebungsbedingungen, sobald Ag_2O Luft ausgesetzt wird [Gab10]. Nach Drake findet die Reaktion nach Gleichung (9) ab einer Temperatur von 56 °C statt [Dra34]. Slager et al. bringen Ag_2O mit CO_2 bei einem Druck von 0,5 bar und Umgebungstemperatur zusammen, um Ag_2CO_3 herzustellen [Sla72]. Ag_2CO_3 zersetzt sich erst bei einer Temperatur von 200 °C in Ag_2O und CO_2 [Gab10]. Zudem nehmen Force und Bell an, dass das CO_2 an der Ag_2O -Oberfläche als Hydrogencarbonat oder als Carbonat vorliegt (s. Abbildung 11) [For75].

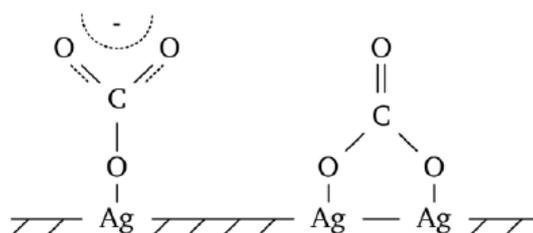


Abbildung 11: Hydrogencarbonat (links) und Carbonat (rechts) auf einer Silberoberfläche [Gab10]; [For75]

Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von Silberionen mit Halogenid-Ionen wie Chlor, Brom, Iod und Fluor zu Silberhalogeniden (s. Gl. (10)), H steht für Halogenid). [Hol07]



Silberchlorid (AgCl) ist ein feines weißes Pulver, welches sich bei Licht, über lila und hellviolett, dunkelviolett färbt [Sit09a]. Im Gegensatz dazu ist Silberbromid (AgBr) ein blassgrünlich, gelber Stoff, welcher ebenfalls lichtempfindlich ist und sich bei Licht schnell hellgrau, violett färbt [Sit09b]. Bei Silberiodid (AgI) handelt es sich um einen gelb gefärbten Stoff, welcher sich bei Licht dunkel verfärbt [Hol07]. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen kann die Bildung von Silberhalogeniden jedoch ausgeschlossen werden, da sich während der Imprägnierung keine Halogenid-Ionen im Autoklav befinden.



Eine weitere Ursache für die Färbung des Polycarbonats könnte die Reduktion von Silberionen zu elementarem Silber sein (s. Gl. (11)). Damit Silberionen zu Silber reduziert werden, muss ein anderer Stoff oxidiert werden. [Ker61] Silber ist ein Edelmetall, starkes Oxidationsmittel und steht deshalb in der elektrochemischen Spannungsreihe unterhalb von Kupfer, Eisen und Zink. Da der verwendete Autoklav Eisen enthält wäre ist möglich, dass das unedlere Eisen oxidiert wird (s. Gl. (12))) und Silberionen zu elementarem Silber umgesetzt werden. [Hol07]



Diese Möglichkeit kann allerdings ausgeschlossen werden, da durch die Reduktion von Silberionen in der Prozesslösung eine gelb-braune Färbung der Lösung oder ein schwarzer Niederschlag des entstehenden elementaren Silbers zu erkennen wäre. Zudem wurde eine Imprägnierung von Polycarbonat mit einer Ethanol-Silbernitrat-Lösung über eine Dauer von 5 Stunden bei 70 °C im Becherglas durchgeführt. Da nach diesem Versuch eine gelbliche Färbung des Polycarbonats festgestellt werden konnte, kann die Oxidation von Eisen als Grund für eine Reduktion zu Silber ausgeschlossen werden.

Überdies ist es möglich, Silberionen mit Hilfe von Wasserstoff zu elementarem Silber zu reduzieren. Hasell et al. imprägnierten Polycarbonat mit einem silberhaltigen

Präkursor in überkritischer Kohlendioxidatmosphäre und bei einem Druck von 100 bar, einer Temperatur von 40 °C über eine Imprägnierdauer von 24 h [Has08]. Anschließend wurde der Autoklav entspannt und mit Wasserstoff bis zu einem Druck von 70 bar befüllt. Der Präkursor wurde bei einer Temperatur von 70 °C und über eine Dauer von 3 h zu Silbernanopartikeln reduziert. Hasell et al. konnten eine braune Färbung der mit Silbernanopartikeln imprägnierten Polycarbonatproben erkennen. Da sich während der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Imprägnierungen kein Wasserstoff im Autoklav befindet, kann die Reduktion des Silbers durch Wasserstoff ausgeschlossen werden.

Eine weitere Ursache für die Färbung der imprägnierten Polycarbonate könnte die Entstehung von Abbauprodukten des Polycarbonats sein, welche bei einer Vergilbung von Polycarbonat durch die Bestrahlung mit UV-Licht entstehen (s. Kapitel 2.4.2). Dabei würden die Silberionen als Initiator agieren und die Entstehung von gelblich gefärbten Abbauprodukten des Polycarbonats auslösen. Die normalerweise langsam stattfindenden Abbaureaktionen würden durch die Reduktion der Silberionen zu elementarem Silber deutlich schneller ablaufen und das Polycarbonat dadurch färben. In weiterführender Forschungsarbeit sollte durch die Analyse des imprägnierten Polycarbonats untersucht werden, ob während der Imprägnierung Abbauprodukte entstanden sind.

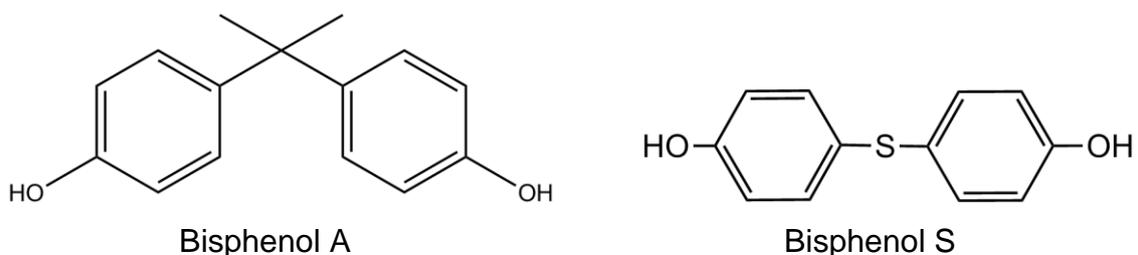
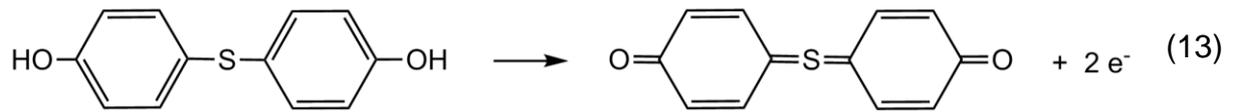


Abbildung 12: Polycarbonat wird oft aus den Monomere Bishenol A und Bisphenol S hergestellt. [Dom13]

Da es sich bei dem verwendeten Polycarbonat um keinen hochreinen Kunststoff handelt, ist es wahrscheinlich, dass im Kunststoff enthaltene Unreinheiten oxidiert werden. Polycarbonat wird oftmals mittels der Monomere Bisphenol A (BPA) und Bisphenol S (BPS) hergestellt (s. Abbildung 12). Polycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und S, auch Copolycarbonate genannt, besitzen eine hohe Schlagzähigkeit, sind hochtransparent sowie verarbeitungsstabil (s. Abbildung 12). [Dom13] Aromatische Verbindungen, wie z. B. Bisphenol A und Bisphenol S, sind in der Lage unter Reduktionsbedingungen Elektronen abzugeben.



In Formel (13) ist beispielhaft die Oxidation des Bisphenol S dargestellt. Somit ist anzunehmen, dass in dem verwendeten Polycarbonat Monomere enthalten sind und diese der Grund für die Reduktion der Silberionen zu elementarem Silber und die damit verbundene Färbung der Proben sind. In weiterführenden Versuchen sollte durch das Hinzufügen von Bisphenol A oder Bisphenol S zu einer Silbernitrat-Ethanol-Dispersion herausgefunden werden, ob Silberionen durch die Stoffe zu elementarem Silber reduziert werden.

6. Experimenteller Teil

Dieses Kapitel über den experimentellen Teil dieser Arbeit gliedert sich in vier Teile. Der erste Teil ist die Imprägnierung und der zweite, dritte und vierte Teil sind die durchgeführten Testverfahren Auswaschtest, Bestrahlung mit UV-Licht und Handabriebtest. Alle vier Teile gliedern sich in die Abschnitte Versuchsdurchführung und Ergebnisse und Diskussion.

6.1 Imprägnierung

Es wurden zwei Imprägnierungen von Polycarbonat mit einer Ethanol-Silbernitrat-Lösung im 2-Liter Rührautoklav (s. Kapitel 3.1) in verdichtetem Kohlendioxid durchgeführt. Dadurch konnten jeweils 50 Polycarbonatproben mit einer Größe von 10 x 15 mm und einer Dicke von 2 mm imprägniert werden. Die Auswahl der Parameter erfolgte in Orientierung an vorangegangene Arbeiten (s. Kapitel 2.1.3). Es konnte gezeigt werden, dass die größten Silbergehalte von Polycarbonatproben bei der Imprägnierung bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur von 80 °C erreicht wurden und geringere Silbergehalte bei Temperaturen von 20 °C und 40 °C [Mei15]. Aus diesem Grund wurde eine Imprägnierung bei einem Druck von 120 bar, einer Temperatur von 80 °C und einer Zeit von 10 min durchgeführt. Zum Vergleich der Beständigkeit der antimikrobiellen Wirksamkeit von Proben mit geringeren Silbergehalten, wurde die andere Imprägnierung bei einer Temperatur von 20 °C und ebenfalls 120 bar und einer Dauer von 10 min realisiert. Anschließend wurden die Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit und auf ihren Silbergehalt hin analysiert.

6.1.1 Versuchsdurchführung

In vorangegangenen Arbeiten konnte kein Einfluss des Mischungsverhältnisses der Silbernitrat-Ethanol-Lösung zum Kohlendioxid zwischen 0,19 und 0,4 festgestellt werden. Voraussetzung für eine erfolgreiche Imprägnierung ist, dass alle Proben mit der Silbernitrat-Ethanol-Lösung bedeckt sind. [Mei15] Damit die 50 Proben im 2-Liter Rührautoklav von der Lösung bedeckt sind und der Rührer vollständig in der Lösung eintaucht, wurden 500 g Ethanol eingesetzt. Dies entspricht einem Mischungsverhältnis der Silbernitrat-Ethanol-Lösung zu Kohlendioxid von 0,25. Zur Herstellung der Lösung wurden 7 g Silbernitrat in 500 g Ethanol über einen Zeitraum

von einer Stunde unter Rühren vollständig gelöst. Im Anschluss wurden die 50 Proben sowie die Silbernitrat-Ethanol-Lösung in den Autoklaven gegeben und dieser über den Flansch verschlossen. Nach dem Einstellen der Mantelheizung auf die gewünschte Temperatur von 20 oder 80 °C und der Einstellung des Rührers auf eine Drehzahl von 270 1/min, wurde nach einer Vorlaufzeit von 30 min der Druck innerhalb von 10 min auf 120 bar aufgebaut. Nach der Imprägnierzeit von 10 min konnte der Druckabbau nach folgendem Schema durchgeführt werden:

Tabelle 4: Schema des Druckabbaus von 120 auf 0 bar für die Imprägnierung von Polycarbonat

Druckbereich [bar]	Entspannungsgeschwindigkeit [bar/min]	Zeit [min]
120 auf 40	5	16
40 auf 0	1	40

Dabei wird der Autoklav von 120 auf 40 bar mit einer Geschwindigkeit von 5 bar/min sowie von 40 auf 0 bar mit einer Geschwindigkeit von 1 bar/min entspannt. Ziel des langsamen Druckabbaus ist die Schonung des Materials und die Vermeidung von strukturellen Schäden durch eine zu schnelle Gasexpansion, wie z. B. die Bildung von Blasen. Nach dem Öffnen des Autoklavs, Herausnehmen der Proben und Trocknen der Proben für 24 h im Exsikkator, wurden die Probe nach dem Verfahren von Ehrenberg intensiv gereinigt (s. Tabelle 5) [Ehr11]. Ziel der Reinigung war es, an der Probenoberfläche anhaftendes Silber zu entfernen, damit nur die in den Kunststoff eingedrungenen Moleküle mittels ICP-OES analysiert werden.

Tabelle 5: Reinigung der Proben nach der Imprägnierung [Ehr11]

Reinigungsschritte
1. Wasser-Tauchbad für 30 min
2. Ethanol-Tauchbad, 30 min
3. Oberfläche mit Ethanol getränktem Einwegtuch 15-mal abwischen
4. Wasser-Tauchbad, 10 min
5. Ethanol-Tauchbad, 10 min
6. Oberfläche mit Ethanol getränktem Einwegtuch 5-mal abwischen

Die Proben wurden im Wasser- und im Ethanol-Tauchbad für je 30 min mittels eines Magnetrührers mit 600 U/min gereinigt. Anschließend wurden sie mit einem in Ethanol getränktem Tuch 15-mal abgewischt und wieder in einem Wasser- und einem Ethanol-Tauchbad gereinigt, diesmal für eine Dauer von je 10 min. Der letzte

Schritt ist das 5-malige Abwischen der Proben mit einem in Ethanol getränktem Tuch. Die Proben wurden in einem braunen offenen Glas im Exsikkator gelagert, um Einflüsse durch Feuchtigkeit und Sonnenstrahlung zu vermeiden. Im Anschluss wurde der visuelle Transmissionsgrad (nach Kapitel 4.1) gemessen sowie die antimikrobielle Wirksamkeit (nach Kapitel 4.1) und der Silbergehalt (nach Kapitel 4.3) der Proben bestimmt. Nach der Lagerung der Proben für 3 Monate im Exsikkator wurde erneut die antimikrobielle Wirksamkeit der Proben geprüft, um einen möglichen Einfluss der Lagerung auf die Wirksamkeit der Proben erkennen zu können.

6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen nach der Imprägnierung sowie die Ergebnisse der Transmissionsmessung, der Tests auf die antimikrobielle Wirksamkeit und der Bestimmung des Silbergehaltes dargestellt und diskutiert.

Beobachtungen

Nach der Imprägnierung der Proben bei einer Temperatur von 20 °C waren keine Verfärbungen der Proben zu erkennen (s. Abbildung 13, linke Probe). Zudem blieben alle scharfen Kanten der Proben erhalten und es konnten keine strukturellen Schädigungen wie Riss- oder Blasenbildung erkannt werden. Im Gegensatz dazu war eine deutliche gelb-hellbraune Färbung und eine Quellung der Probenkanten der bei 80 °C imprägnierten Proben zu beobachten (s. Abbildung 13, mittlere und rechte Probe). Überdies wiesen 3 von 50 Proben viele Blasen auf, wie beispielhaft an der rechten Probe in Abbildung 13 zu sehen ist. Auf 7 von 50 Proben konnten durchschnittlich 1 bis 2 Blasen beobachtet werden und alle anderen Proben wiesen keinerlei Blasenbildung auf.



Abbildung 13: Bei 20 °C imprägniertes PC (linke Probe) und bei 80 °C imprägniertes PC (mittlere und rechte Probe)

Transmissionsmessungen

Um die Färbung der Proben zu vergleichen zu können, wurde das Transmissionspektrum der Proben gemessen und der visuelle Transmissionsgrad im sichtbaren Bereich des Lichtes (380-780 nm) und der Gelbwert berechnet. Dazu wurden die Messungen an 2 bis 3 Proben durchgeführt sowie an je drei Stellen pro Probe gemessen und anschließend der Mittelwert des visuellen Transmissionsgrades und des Gelbwertes berechnet. In Tabelle 6 sind die Werte für die visuelle Transmission und die Gelbwerte aufgelistet. Für die nicht imprägnierte Probe und die bei 20 °C imprägnierte Probe ergaben sich sehr ähnliche Transmissionen von 97 % und 97,28 % sowie ähnliche Gelbwerte von 22,12 und 22,24. Im Gegensatz dazu wurden für die bei 80 °C imprägnierten Proben eine deutlich geringere Transmission von 92,66 % und ein deutlich höherer Gelbwert von 27,30 gemessen. Diese Ergebnisse bestätigen die Beobachtung, dass die bei 80 °C imprägnierten Proben eine gelbliche Färbung aufweisen. Ebenso können die Beobachtungen durch die Transmissionsmessung verifiziert werden, dass optisch kein Unterschied und keine Verfärbung der nicht imprägnierten Probe und der bei 20 °C imprägnierten Probe zu erkennen war.

Tabelle 6: Visueller Transmissionsgrad und Vergilbungszahl der nicht imprägnierten, bei 20 °C und bei 80 °C imprägnierten Proben

Probenbezeichnung	visueller Transmissionsgrad [%]	Gelbwert [-]
nicht imprägniert	97,00	22,12
bei 20 °C imprägniert	97,28	22,24
bei 80 °C imprägniert	92,66	27,30

Antimikrobielle Wirksamkeit

In dem oberen Abschnitt der Tabelle 7 sind die Ergebnisse des Tests der imprägnierten Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit dargestellt. Für alle sechs Proben konnte eine Keimreduktion von 99,978 % bis 99,996 % festgestellt werden, was der Reduktion von 3,66 bis 4,44 Log₁₀-Stufen entspricht. Für eine Kontamination von 10 000 Bakterienkolonien würde dieser Wert eine Abtötung der Bakterien auf eine Anzahl von ca. 1 bis 3 Bakterienkolonien bedeuten. Die antimikrobielle Wirksamkeit aller Proben konnte demnach bestätigt werden.

Tabelle 7: Log10-Stufen-Reduktion und Keimreduktion der Proben nach der Imprägnierung (Proben 1-6) und nach einer Lagerung der Proben für 3 Monate (Proben 20.1, 20.2, 80.1, 80.2)

	$T_{\text{impr.}} [^{\circ}\text{C}]$	Log10-Red.	KR [%]
Probe 1	20	3,71	99,981
Probe 2	20	3,66	99,978
Probe 3	20	4,44	99,996
Probe 4	80	3,93	99,988
Probe 5	80	3,93	99,988
Probe 6	80	3,93	99,988
Probe 20.1	20	0,63	76,329
Probe 20.2	20	1,05	91,135
Probe 80.1	80	3,59	99,974
Probe 80.2	80	4,13	99,993

Im unteren Bereich von Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Tests der für drei Monate gelagerten imprägnierten Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die bei 80 °C imprägnierten Proben eine Keimreduktion von 99,974 % und 99,993 % und eine Reduktion von 3,59 und 4,13 Log10-Stufen erzielten. Diese Werte stimmen mit den Werten der Proben überein, welche direkt nach der Imprägnierung geprüft wurden. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Lagerung der Proben über einen Zeitraum von drei Monaten keinen Einfluss auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit hat und diese vollständig erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu wurden für die bei 20 °C imprägnierten und für 3 Monate gelagerten Proben eine Keimreduktion von 76,329 % und 91,135 % gemessen, was einer Reduktion von 0,63 und 1,05 Log10-Stufen entspricht. Bei einer Kontamination mit 10 000 Bakterienkolonien würde dies eine Abtötung der Bakterien auf ca. 900 bis 2400 Bakterienkolonien bedeuten. Somit liegt die Keimreduktion deutlich unter 99,5 % und die Log10-Reduktionsstufen deutlich unter 2,3. Die antimikrobielle Wirksamkeit dieser Proben konnte demnach nicht bestätigt werden. Es ist bekannt, dass Silbernitrat in Kontakt mit organischen Stoffen wie Staub zu elementarem Silber reduziert wird [Coe13]. Demzufolge ist denkbar, dass die Silberionen in der oberflächennahen Schicht der Probe reduziert wurden, was zu einer langsameren Freisetzung von Silberionen während des Kontaktes mit der Bakteriensuspension

führt und ein Grund für die nicht nachgewiesene antimikrobielle Wirksamkeit sein könnte. Zudem ist es möglich, dass Silberionen aus der oberflächennahen Schicht tiefer in den Kunststoff diffundieren sind, was ebenso zum Verlust der antimikrobiellen Wirksamkeit geführt haben kann.

Silbergehalt

Nach der Imprägnierung wurde der Silbergehalt von 6 bei 20 °C imprägnierten Proben und von 6 bei 80 °C imprägnierten Proben mittels ICP-OES ermittelt. Die Silbergehalte der bei 20 °C imprägnierten Proben liegen zwischen 1,69 und 3,68 mg/kg und die Silbergehalte der bei 80 °C imprägnierten Proben liegen bei 19,63 bis 29,65 mg/kg (s. Tabelle 8).

Tabelle 8: Silbergehalte der Proben nach der Imprägnierung

	T _{impr.} [°C]	Silbergehalt [mg/kg]
Probe 1	20	1,69
Probe 2	20	3,68
Probe 3	20	2,20
Probe 4	20	2,44
Probe 5	20	1,74
Probe 6	20	2,43
Probe 7	80	21,90
Probe 8	80	27,05
Probe 9	80	29,65
Probe 10	80	24,79
Probe 11	80	19,63
Probe 12	80	23,22

Es ist zu erkennen, dass bei einer Imprägnierung bei 80 °C durchschnittlich 10-mal so viel Silber in das Polycarbonat eingebracht wurde wie durch eine Imprägnierung bei 20 °C. Ein Grund dafür ist wahrscheinlich, dass bei höheren Temperaturen der Kunststoff weicher wird und es dadurch möglich ist, dass eine größere Menge an Silbernitrat in den Kunststoff transportiert wird. Zudem befindet sich das Kohlendioxid bei der Imprägnierung bei 80 °C und 120 bar im überkritischen Zustand, wohingegen die Imprägniertemperatur von 20 °C unter der kritischen Temperatur des Kohlendioxids von 30,98 °C liegt. Durch die geringere Viskosität des Kohlendioxids im überkritischen Zustand ist es denkbar, dass das Silbernitrat bei 80 °C tiefer in den

Kunststoff eingebracht wird. Ein Grund für die unterschiedlichen Silbergehalte der Proben innerhalb einer Charge könnte sein, dass die Proben mit der Hand mit einer Säge zurecht geschnitten wurden und dadurch unterschiedliche Probengrößen mit Längen zwischen 14,5 und 15,5 mm und Breiten zwischen 9,5 und 10,5 mm verwendet wurden. Dadurch, dass das Silbernitrat in die Oberfläche der Probe eindringt, können unterschiedlich große Probenoberflächen Einfluss auf den Silbergehalt der Proben ausüben. Überdies wurden die Randflächen der gesägten Proben manuell mit Schmirgelpapier abgeschliffen, wobei die dadurch bearbeiteten unterschiedlich glatten Ränder ebenso Einfluss auf die in die Oberfläche eindringende Menge an Silber ausüben können.

6.2 Auswaschtest

Die Auswaschtests wurden in Anlehnung an die in Kapitel 2.4.1 beschriebene DIN EN ISO 175 zur Bestimmung des Verhaltens von Kunststoffen gegen flüssige Chemikalien durchgeführt. Als Prüfflüssigkeiten wurden destilliertes Wasser, künstlicher Schweiß und das Desinfektionsmittel Kohrsolin eingesetzt und diese über insgesamt 4 Wochen mit dem imprägnierten Kunststoff in Kontakt gebracht. Dabei wurde nach 24 h, 48 h, 72 h, 1 Woche, 2 Wochen die Prüfflüssigkeit mittels ICP-OES auf ihren Silbergehalt hin analysiert und durch frische Flüssigkeit ersetzt. Dadurch konnte festgestellt werden, welche Menge an Silber aus der Probe durch den Kontakt mit der Prüfflüssigkeit herausgelöst wurden. Nach der DIN-Norm entspricht die Dauer von 24 h einer empfohlenen Prüfdauer für Kurzzeitprüfungen und die Dauer von 1 Woche der Prüfdauer für Standardprüfungen. Anstelle der empfohlenen Dauer von 16 Wochen für Langzeitprüfungen, wurde aus zeitlichen Gründen der Zeitraum von 4 Wochen gewählt. Zudem wurden die Prüfflüssigkeiten mittels eines Schüttlers kontinuierlich bewegt, anstelle des in der DIN-Norm vorgeschriebenen einmaligen Umrührens der Flüssigkeit alle 24 h. Am Ende der Prüfdauer von 4 Wochen wurden der Silbergehalt der Proben analysiert sowie die Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit hin getestet, um ihre Langzeitbeständigkeit gegen die ausgewählten Flüssigkeiten zu ermitteln. In vorangegangenen Arbeiten wurde bereits Silber aus imprägniertem TPU über Zeitspannen von 1 bis 98 h in Wasser ausgewaschen und festgestellt, dass die bei 120 bar imprägnierten Proben nach 98 h noch 90 % ihres Silbergehaltes aufwiesen und das Silber somit langsam

freigesetzt wurde [Zav13]. Auf Grund der von Meier ermittelten deutlich geringeren Silbergehalte im PC als im TPU, wurden längere Zeiträume zwischen dem Austauschen der Flüssigkeiten gewählt, um keine unterhalb der Nachweisgrenze von Silber liegenden Messergebnisse zu erhalten [Mei15].

6.2.1 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurden 24 imprägnierte PC-Proben mit je 10 ml Prüfflüssigkeiten in ein verschließbares Kunststoffgefäß gefügt, davon 12 der bei 20 °C und 12 der bei 80 °C imprägnierten Proben. Jeweils 4 der 12 Proben wurden mit Wasser, 4 mit künstlichem Schweiß und 4 mit Kohrsolin in Kontakt gebracht und mittels eines Schüttlers bewegt. Zudem wurde als Blindwert je ein Gefäß ohne Probe mit Wasser, Schweiß und Kohrsolin gefüllt und ebenfalls geschüttelt. Nach der ersten Prüfdauer von 24 h wurden die Flüssigkeiten zur Analyse des Silbergehaltes in neue Kunststoffgefäße umgefüllt, die PC-Proben mit destilliertem Wasser abgespült und vorsichtig mit einem Tuch abgetupft. Anschließend wurden die Proben zu 10 ml frischer Prüfflüssigkeit in ein neues Gefäß gefügt und wieder in den Schüttler eingespannt. Dieses Vorgehen wurde nach 48 h, 72 h, 1 Woche, 2 Wochen und 4 Wochen wiederholt und nach jedem Auswechseln der Prüfflüssigkeiten jeweils zwei der vier Flüssigkeitsproben mit denselben Versuchsparemetern und die Blindwerte auf ihren Silbergehalt hin analysiert. Insgesamt wurden somit 90 Flüssigkeiten analysiert. Überdies wurden je zwei der vier ausgewaschenen PC-Proben mit denselben Versuchsparemetern, also 12 Proben, auf ihren Silbergehalt hin analysiert. Die anderen 12 PC-Proben wurden auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit geprüft.

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Auswaschtests, der Silbergehalt der ausgewaschenen Proben und die Silberfreisetzung in den Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Dauer des Auswaschens sowie die Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit der Proben nach der Auswaschung von 4 Wochen, dargestellt und diskutiert.

Silbergehalt

In Tabelle 9 sind die Silbergehalte der für 4 Wochen ausgewaschenen Proben sowie die aus den Proben ausgewaschene Menge an Silber dargestellt. Dabei wiesen die bei 20 °C imprägnierten und anschließend ausgewaschenen Proben Silbergehalte von 0,73 und 1,00 mg/kg auf. Die bei 80 °C imprägnierten und ausgewaschenen Proben enthielten deutlich höhere Silbergehalte zwischen 14,40 und 19,90 mg/kg, einer durchschnittlichen Menge von fast 19-mal so viel Silber wie in den bei 20 °C imprägnierten und ausgewaschenen Proben.

Tabelle 9: Silbergehalte der ausgewaschenen Proben und die aus den Proben nach 4 Wochen ausgewaschene Silbermenge, wobei Probe 4.1 auf Grund einer Störung während des Mikrowellen-Aufschlusses nicht auf seinen Silbergehalt hin analysiert werden konnte

	$T_{\text{impr.}}$ [°C]	Auswasch- flüssigkeit	Silbergehalt nach Auswaschen [mg/kg]	Ausgewaschene Silbermenge [mg/kg]
Probe 1.1	20	H ₂ O	0,89	0,76
Probe 1.2	20	H ₂ O	0,90	0,58
Probe 2.1	20	Schweiß	0,74	1,30
Probe 2.2	20	Schweiß	0,73	1,25
Probe 3.1	20	Kohrsolin	1,00	1,14
Probe 3.2	20	Kohrsolin	0,89	1,00
Probe 4.1	80	H ₂ O	-	4,55
Probe 4.2	80	H ₂ O	14,60	5,40
Probe 5.1	80	Schweiß	14,40	6,37
Probe 5.2	80	Schweiß	14,40	5,99
Probe 6.1	80	Kohrsolin	19,90	4,32
Probe 6.2	80	Kohrsolin	16,30	4,78

Vergleicht man den Unterschied von fast 19-mal so viel Silber in den bei 80 °C imprägnierten und ausgewaschenen Proben mit den Proben nach der Imprägnierung von durchschnittlich 10-mal so viel Silber in den bei 80 °C imprägnierten Proben als in den bei 20 °C imprägnierten Proben (s. Kapitel 6.1.2), so befindet sich in den ausgewaschenen Proben im Verhältnis deutlich mehr Silber in den 80 °C Proben. Folglich bedeutet das, dass weniger Silber im Bezug auf ihren Anfangs-Silbergehalt aus den 80 °C-Proben herausgewaschen wurde. Diese Auffälligkeiten lassen sich durch die in Tabelle 9 dargestellten ausgewaschenen Silbermengen bestätigen. Obwohl nach der Imprägnierung 10-mal so viel Silber in den 80 °C-Proben enthalten war, wurden jedoch Silbermengen aus den 80 °C-Proben herausgewaschen, die nur 5-mal so hoch waren wie die aus den 20 °C-Proben ausgewaschenen Mengen. Der

Grund dafür könnte sein, dass durch die Imprägnierung bei 80 °C das Silbernitrat tiefer in den Kunststoff eingebracht wurde als bei der Imprägnierung bei 20 °C und dadurch während des Auswaschens der Proben nur Silber aus den oberflächennahen Schichten herausgewaschen wurde.

Des Weiteren ist in Tabelle 9 zu erkennen, dass die Silbergehalte der im Kohrsolin ausgewaschenen Proben etwas höher liegen als die in Wasser oder Schweiß ausgewaschenen Proben. Im Durchschnitt unterscheiden sich die Silbergehalte der 20 °C-Proben nach dem Auswaschen um bis zu 0,1 mg/kg und die der 80 °C-Proben um bis 5,5 mg/kg. Im Vergleich dazu konnten deutlich höhere Unterschiede der Silbergehalte der Proben nach der Imprägnierung, bei den 20 °C-Proben um bis zu 1,99 mg/kg und bei den 80 °C-Proben um bis zu 10,02 mg/kg, festgestellt werden (s. Tabelle 8). Aus diesem Grund kann der ermittelte höhere Silbergehalt der im Kohrsolin ausgewaschenen Proben auch durch einen höheren Silbergehalt der Proben nach der Imprägnierung erklärt werden und dadurch keine Abhängigkeit der Art der Auswaschflüssigkeit zur ausgewaschenen Silbermenge festgestellt werden.

Silberfreisetzung in den Auswaschflüssigkeiten

Nach einer Auswaschdauer von 24 h wurde in Wasser eine deutlich geringere Menge an Silber von 0,026 mg_{Ag}/l_{H₂O} aus den bei 20 °C imprägnierten Proben herausgelöst als in Schweiß und Kohrsolin mit 0,049 mg_{Ag}/l_S und 0,04 mg_{Ag}/l_K (s. Tabelle 10).

Tabelle 10: Ausgewaschene Menge an Silber nach 24 h sowie nach 4 Wochen

	T _{impr.} [°C]	Auswasch- flüssigkeit	ausgewaschene Silbermenge nach 24 h [mg/l]	ausgewaschene Silbermenge nach 4 Wochen [mg/l]
Probe 1	20	H ₂ O	0,026	0,026
Probe 2	20	Schweiß	0,049	0,049
Probe 3	20	Kohrsolin	0,040	0,040
Probe 4	80	H ₂ O	0,186	0,191
Probe 5	80	Schweiß	0,149	0,236
Probe 6	80	Kohrsolin	0,047	0,173

Ein Grund dafür könnten die unterschiedlichen Silbergehalte der Proben nach der Imprägnierung sein. Dagegen spricht jedoch, dass alle Werte in Doppelbestimmung ermittelt wurden und mit 0,029 und 0,022 mg_{Ag}/l_{H₂O} für Wasser, 0,051 und 0,047

0,049 mg_{Ag}/l_S für Schweiß und 0,043 und 0,038 mg_{Ag}/l_K für Kohrsolin keine erheblichen Abweichungen zu erkennen sind. Im Vergleich dazu wurden aus den bei 80 °C imprägnierten Proben größere Mengen an Silber in Wasser und in Schweiß von 0,186 mg_{Ag}/l_{H₂O} und 0,149 mg_{Ag}/l_S freigesetzt. Die im Kohrsolin gelöste Menge war deutlich geringer und lag mit 0,047 mg_{Ag}/l_K im Bereich der bei 20 °C imprägnierten Proben. Auffällig ist, dass aus den bei 80 °C imprägnierten Proben die größte Menge Silber im Wasser herausgelöst wurde und aus den bei 20 °C imprägnierten Proben die geringste Menge.

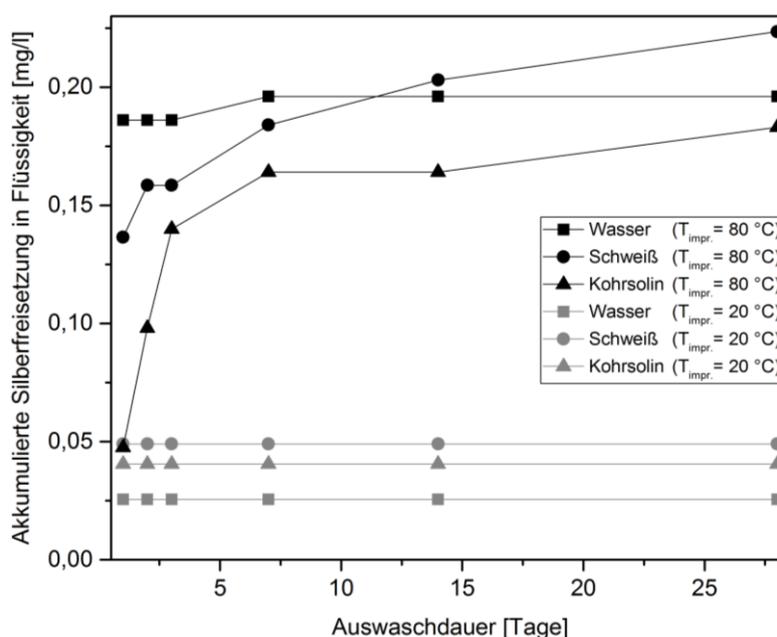


Abbildung 14: Akkumulierte Silberfreisetzung in der Auswaschflüssigkeit in Abhängigkeit von der Auswaschdauer

In Kapitel 5 wird der Grund für die Färbung der bei 80 °C imprägnierten Proben diskutiert und die Reduktion der Silberionen zu elementarem Silber durch die Oxidation von Unreinheiten, wie z. B. Monomere, im Polycarbonat als am Wahrscheinlichsten erachtet. Wie bereits in Kapitel 2.2 geschrieben wurde, ist die Freisetzung von Silberionen aus elementarem Silber deutlich geringer als die der Silberionen selbst. Demzufolge ist es denkbar, dass durch den Kontakt des Polycarbonats mit Schweiß und Kohrsolin eine weitere Reduktion von Silberionen zu elementarem Silber verursacht und dadurch ein im Vergleich zum Wasser langsames Herauslösen der Silberionen aus dem Polycarbonat bewirkt wurde. Es ist bekannt, dass Aldehyde leicht durch Silberionen oxidiert werden [Bud15]. Demnach könnte das im Kohrsolin enthaltene Aldehyd Glutaral als Reduktionsmittel auftreten und zu einer Carbonsäure oxidiert werden. Bezüglich der bei 20 °C

imprägnierten Proben wäre es möglich, dass die geringen enthaltenden Mengen an Silberionen bereits größtenteils während der Imprägnierung reduziert wurden und aus diesem Grund kein erkennbar schlechteres Herauslösen des Silbers bewirkt werden würde.

In Abbildung 14 ist die akkumulierte Menge an freigesetztem Silber in der Auswaschflüssigkeit in Abhängigkeit der Auswaschdauer dargestellt. Dazu wurde der Mittelwert der freigesetzten Menge an Silber von jeweils zwei Flüssigkeitsproben berechnet, die bei denselben Parametern hergestellt wurden. Es ist zu erkennen, dass nach dem Auswaschen der bei 20 °C imprägnierten Proben für 24 h kein weiteres Silber herausgelöst wurde. Der Grund dafür ist sehr wahrscheinlich der geringe Silbergehalt in den bei 20 °C imprägnierten Proben. Zudem lag die Nachweisgrenze für Silber in Wasser bei 0,009 mg_{Ag}/l_{H₂O}, was ca. ein Drittel der nach 24 h herausgewaschenen Menge entspricht. Für Schweiß und Kohrsolin lag die Nachweisgrenze für Silber mit 0,018 mg_{Ag}/l_{S/K} über der Nachweisgrenze von Silber im Wasser. Es ist demnach möglich, dass Silber zwischen den Auswaschzeiträumen von 24 h und den 4 Wochen in Konzentrationen unter den Nachweisgrenzen herausgelöst, jedoch nicht detektiert wurden. In weiterführenden Versuchen sollte die Auswaschflüssigkeit nach 24 h und dann nach 4 oder 8 Wochen auf Silber analysiert werden, um herauszufinden ob weitere Mengen an Silber über diesen Zeitraum in einem der drei Flüssigkeiten herausgewaschen werden, die über der Nachweisgrenze des Silbers liegen.

Im Gegensatz dazu wurde aus den bei 80 °C imprägnierten Proben innerhalb der Auswaschung für 4 Wochen weiteres Silber herausgewaschen. Auffällig ist, dass sich das Freisetzungsverhalten des Silbers in den drei Auswaschflüssigkeiten deutlich in seiner Auswaschgeschwindigkeit unterscheidet. Im Wasser wurde nach 24 h bereits fast 95 % der gesamten ausgewaschenen Menge an Silber herausgelöst. Die restlichen 5 % konnten nach der ersten Woche detektiert werden. Im Gegensatz dazu lösten sich ca. 60 % der ausgewaschenen Menge an Silber im Schweiß nach 24 h und der Rest kontinuierlich innerhalb der vier Wochen. Im Kohrsolin lösten sich in den ersten drei Tagen jeweils ca. 25 % der insgesamt herausgewaschenen Menge an Silber. Anschließend sank die Auswaschrage, sodass nach 4 Wochen ungefähr dieselbe Menge an Silber herausgewaschen wurde wie im Wasser nach 24 h. Insgesamt wurde nach vier Wochen die größte Menge Silber im

Schweiß von $0,236 \text{ mg}_{\text{Ag}}/\text{l}_\text{S}$ festgestellt (s. Tabelle 10). Die ausgewaschenen Mengen im Wasser mit $0,191 \text{ mg}_{\text{Ag}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$ und im Kohrsolin mit $0,173 \text{ mg}_{\text{Ag}}/\text{l}_\text{K}$ lagen darunter. Auch hier ist es möglich, dass durch Bestandteile des Kohrsolins Silberionen zu Silber reduziert wurden und dadurch das Herauslösen von Silberionen aus dem Kunststoff deutlich vermindert wurde. Betrachtet man die unterschiedlichen Silbergehalte der Proben nach der Imprägnierung, könnte ein Grund für die unterschiedlich hohen ausgewaschenen Silbermengen ein unterschiedlicher Silbergehalt der Proben vor dem Auswaschen sein. Zudem könnte das Silbernitrat in diesen Proben unterschiedlich tief eingebracht worden sein und dadurch unterschiedlich hohe Mengen herausgewaschen worden sein.

Antimikrobielle Wirksamkeit

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit der Proben nach dem Auswaschen mittels Wasser, Schweiß und Kohrsolin aufgelistet.

Tabelle 11: Antimikrobielle Wirksamkeit der imprägnierten PC-Proben nach dem vier wöchigen Auswaschen in Wasser, Schweiß und Kohrsolin

	$T_{\text{impr.}} [\text{°C}]$	Auswasch- flüssigkeit	Log10- Red.	KR [%]
Probe 1.3	20	H ₂ O	-0,08	-19,861
Probe 1.4	20	H ₂ O	0,04	8,686
Probe 2.3	20	Schweiß	0,08	16,543
Probe 2.4	20	Schweiß	0,25	43,605
Probe 3.3	20	Kohrsolin	-0,02	-4,632
Probe 3.4	20	Kohrsolin	-0,05	-11,870
Probe 4.3	80	H ₂ O	0,27	46,055
Probe 4.4	80	H ₂ O	0,27	46,351
Probe 5.3	80	Schweiß	0,60	74,915
Probe 5.4	80	Schweiß	0,17	32,257
Probe 6.3	80	Kohrsolin	0,40	59,993
Probe 6.4	80	Kohrsolin	0,36	56,542

Die Keimreduktionen der bei 20 °C imprägnierten Proben nach dem Auswaschen mit Wasser oder Kohrsolin betragen zwischen -19,861 und 8,686 %, was bedeutet, dass auf den Proben mit einer negativen Keimreduktion mehr Bakterien als auf der

unbehandelten PC-Referenzprobe überlebten. Die bei 20 °C imprägnierten und danach mit Schweiß ausgewaschenen Proben wiesen höhere Keimreduktionen von 16,543 und 43,605 % auf. Vor der Prüfung der Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit wurden alle Proben für 15 min in 70 %-igen Ethanol gelegt, um diese zu Reinigen. Anschließend wurde der Ethanol abgeschüttet und die Proben bei 80 °C im Trockenschrank, locker mit Aluminiumfolie abgedeckt, für zwei Stunden getrocknet. Ein Grund für die leicht erhöhte Keimreduktion der im Schweiß ausgewaschenen Proben könnten somit geringe Ethanolrückstände auf den Proben sein, falls diese im Trockenschrank nicht komplett abgedampft wurden. Zudem ist es denkbar, dass durch das vierwöchige Auswaschen der Proben Schweißrückstände in den Proben zurück blieben, welche auf Grund der enthaltenen Milchsäure Einfluss auf die antimikrobielle Wirksamkeit der Probe ausübten. Überdies ist es mit dem Hinblick auf die unterschiedlichen Silbergehalte der Proben nach der Imprägnierung möglich, dass der Grund für die leicht erhöhten Keimreduktion höhere anfängliche Silbergehalte in den mit Schweiß ausgewaschenen Proben vorhanden waren. Alle berechneten Log₁₀-Reduktionsstufen der ausgewaschenen Proben liegen deutlich unter 2,3 Stufen und sind somit nicht antimikrobiell wirksam. Der Grund dafür ist vermutlich, dass durch das 4-wöchige Auswaschen der Proben das meiste Silber aus den oberflächennahen Schichten herausgewaschen wurden und deshalb dort nicht genug Silber vorhanden war, um die Bakterien während des Test auf die antimikrobielle Wirksamkeit abzutöten.

Die bei 80 °C imprägnierten und anschließend ausgewaschenen Proben weisen Keimreduktionen zwischen 32,257 und 59,993 % auf und liegen alle im positiven Bereich, d. h. es wurden mehr Bakterien durch diese Proben abgetötet als durch die PC-Referenzproben. Zudem liegen alle Keimreduktionen und somit auch die berechneten Log₁₀-Reduktionsstufen mit 0,17 bis 0,6 über den der bei 20 °C imprägnierten Proben, jedoch ebenfalls deutlich unter der Log₁₀-Stufe von 2,3. Die antimikrobielle Wirksamkeit dieser Proben kann demnach nicht festgestellt werden. Betrachtet man die in Tabelle 9 gezeigten Silbergehalte der bei 80 °C imprägnierten und ausgewaschenen Proben fällt auf, dass die Proben Silbergehalte von 14,4 bis 19,9 mg/kg aufweisen. Der Grund dafür, dass die Proben trotz dem noch relativ hohen Silbergehaltes nicht mehr antimikrobiell wirksam sind ist vermutlich, dass das Herauswaschen des Silbers innerhalb des 4-wöchigen Auswaschtests eine zu geringe Restkonzentration an Silber in den oberflächennäheren Schichten zur Folge

hat. Überdies könnten sich Silberrückstände in tieferen Schichten des Polycarbonats befinden, welche durch den einstündigen Kontakt des Polycarbonats mit den Bakterien nicht in ausreichend hoher Konzentration an die Oberfläche gelangen würden um die Bakterien abtöten zu können.

6.3 Bestrahlung mit UV-Licht

Die Bestrahlung der imprägnierten Polycarbonatproben erfolgte in Anlehnung an die in Kapitel 2.4.2 beschriebene DIN EN ISO 4892-3 zur künstlichen Bestrahlung oder Bewitterung von Kunststoffen in Geräten mittels UV-Leuchtstofflampen. Das Ziel der Bestrahlung war es, den Kunststoff die Menge an UV-Licht auszusetzen, welche durch ein Fensterglas auf den Kunststoff auftreffen würde und ihn anschließend im Hinblick auf entstandene Veränderungen zu analysieren. Dazu wurden die Proben in dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Teststand zur Bestrahlung mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurden die Einflüsse des UV-Lichtes auf die Färbung der Proben durch die Messung der Transmission festgestellt sowie die antimikrobielle Wirksamkeit der Proben nach der Bestrahlung geprüft.

6.3.1 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurden die drei im UV-Teststand verwendeten Leuchtstofflampen inklusive ihrer Lampenhalterung in einer Ulbricht-Kugel vermessen, um den quantitativen Verlauf der Strahlungsleistung der Lampen im Bereich von 320 bis 400 nm zu erhalten. Dazu wurde die Ulbricht-Kugel ISP 1000 der Firma Instrument Systems mit einem Innendurchmesser von 1 m verwendet, welche ebenfalls nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Prinzip der Ulbricht-Kugel ISP 250 funktioniert. Zudem wurde die Bestrahlungsstärke der Leuchtstofflampen mittels des Radiometers VLX-3W der Firma Vilber Lourmat in einem Abstand von 5 cm zu den Lampen im Bereich von 355 bis 375 nm ermittelt. Auf Grundlage des festgestellten quantitativen Verlaufs und der gemessenen Bestrahlungsstärke konnte auf die gesamte Bestrahlungsstärke der UV-Lampen im Bereich von 320 bis 400 nm geschlossen werden, um diese mit der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen maximalen Globalstrahlung im Bereich von 320 bis 400 nm zu vergleichen. Dadurch konnte überprüft werden, ob die Kunststoffproben mit vergleichsweise realen Bestrahlungsstärken bestrahlt

wurden, um den Einfluss des UV-Lichtes auf in Innenräumen verbauten Kunststoffen festzustellen.

Vor der Bestrahlung der Proben wurde das Transmissionsspektrum aller Proben gemessen. Dazu wurden jeweils drei Spektren pro Probe aufgenommen, das erste Spektrum in der Mitte der Probe, das zweite Spektrum etwas weiter links und das dritte etwas weiter rechts. Es wurden 24 Polycarbonatproben, davon 9 der bei 20 °C und 9 der bei 80 °C imprägnierten Proben und zudem 6 nicht imprägnierte Referenzproben der UV-Strahlung ausgesetzt. In Abbildung 15 ist die Anordnung der Proben unter den UV-Lampen (schraffierte Fläche) dargestellt, wobei nur Teile der schraffierten Lampenflächen zu sehen sind da diese viel größer sind als die gesamte Fläche aller Proben. Die Proben mit den Nummern 11.1 bis 13.3 (hellgraue Flächen) zeigen die bei 20 °C imprägnierten Proben, die Proben 17.1 bis 19.3 (dunkelgraue Flächen) die bei 80 °C imprägnierten Proben und die Proben 14.1 bis 16.3 (weiße Flächen) sind die nicht-imprägnierten Referenzproben. Alle Proben liegen in einem Abstand von 5 cm entfernt von den UV-Lampen.

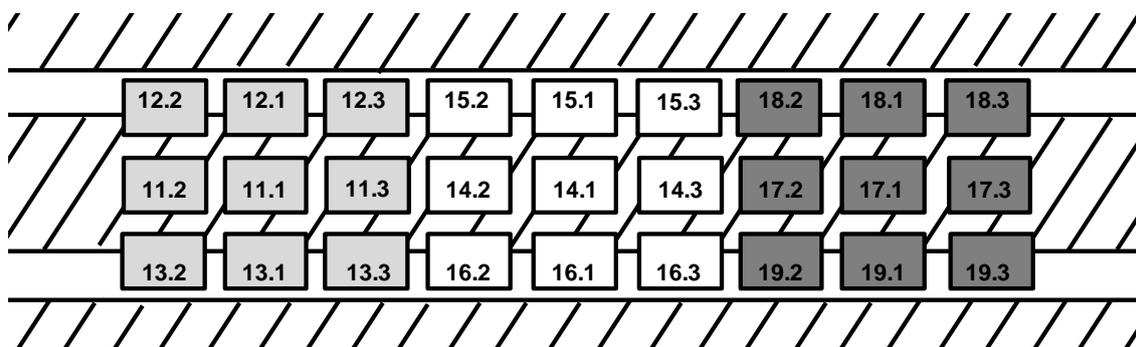


Abbildung 15: Anordnung der PC-Proben unter den drei UV-Lampen (schraffierte Fläche = Fläche der über den Proben angebrachten UV-Lampen; weiße Proben = nicht imprägniert, hellgraue Proben = bei 20 °C imprägniert und dunkelgraue Proben = bei 80 °C imprägnierte Proben)

Nach der Bestrahlung der Proben für 24 h wurden alle Proben gewendet sowie die Platte auf der die Proben lagen um 180° gedreht, sodass die in Abbildung 15 dargestellte Probe 12.2 an der Stelle der Probe 19.3 liegt. Durch das Wenden der Proben wurden diese von beiden Seiten bestrahlt und durch das Drehen der Probenplatte sollte eine eventuell vorhandene unregelmäßige Strahlungsintensität der Leuchtstofflampen über die Probenflächen ausgeglichen werden. Nach der Bestrahlung der Proben von insgesamt 48 h wurde die Transmission aller Proben gemessen sowie die Proben aus der mittleren Reihe mit den Nummern 11.1 bis 11.3, 14.1, 14.2 und 17.1 bis 17.3 herausgenommen. Die Proben 11.1, 11.2, 17.1 und 17.2

wurde auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit geprüft und alle anderen entnommenen Proben wurden dunkel gelagert, um später Fotos anzufertigen. Die restlichen Proben wurden für weitere sechs Tage von der einen Seite und sechs Tage von der anderen Seite bestrahlt, um eine gesamte Bestrahlungsdauer von 2 Wochen zu erreichen. Anschließend wurden wieder die Transmissionen aller Proben gemessen, die Proben mit den Nummern 12.1 bis 12.3, 15.1, 15.2 und 18.1 bis 18.3 herausgenommen sowie die antimikrobielle Wirksamkeit der Proben 12.1, 12.2, 18.1 und 18.2 getestet. Die restlichen Proben wurden für weitere zwei Wochen von der einen Seite sowie zwei Wochen von der anderen Seite bestrahlt, wobei jede Woche die Proben gewendet und die Probenplatte um 180° gedreht wurden. Nach einer gesamten Bestrahlungsdauer der restlichen Proben von sechs Wochen wurde ebenfalls die Transmission aller Proben gemessen und die Proben 13.1, 13.2, 19.1 und 19.2 auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit geprüft. Dadurch dass die Transmissionen vor der Bestrahlung und nach den drei Bestrahlungsdauern gemessen wurden und dabei jeweils drei Messungen pro Probe, wurden insgesamt 243 Transmissionsmessungen durchgeführt. Zuletzt wurden Fotos von allen bestrahlten und von nicht bestrahlten Proben aufgenommen.

6.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Im Kapitel Ergebnisse und Diskussion werden die Ergebnisse der Messung der Bestrahlungsstärke der verwendeten UV-Leuchtstofflampen, die Ergebnisse der Transmissionsmessungen sowie der Prüfungen der antimikrobiellen Wirksamkeit der Proben dargestellt und diskutiert. Es wurden keine Silbergehalte der Proben nach der Bestrahlung gemessen, da angenommen wurde, dass der Silbergehalt der Proben selbst durch die Bildung von Silberverbindungen oder elementarem Silber der Silbergehalt der Proben konstant bleibt.

Messung der Bestrahlungsstärke

Abbildung 16 zeigt die mit der Ulbricht-Kugel gemessene Strahlungsleistung der UV-Lampen im Bereich von 320 bis 400 nm. Der Leistungspeak der Lampen liegt bei ca. 365 nm. Durch das Integrieren der Kurve erhält man eine Leistung der Lampen von 1,096 W zwischen 355 bis 375 nm und eine Leistung von 1,635 W zwischen 320 und 400 nm, was einem Verhältnis von 1:1,492 entspricht.

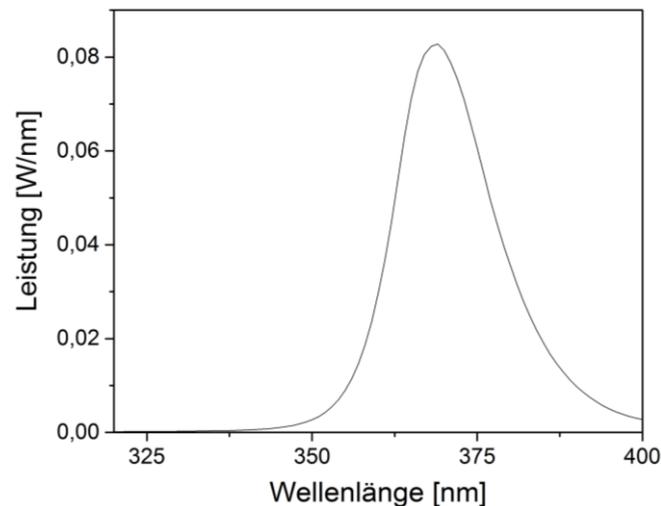


Abbildung 16: Quantitativer Verlauf der Strahlung der verwendeten UV-Leuchtstofflampen im Bereich von 320 bis 400 nm

Mit Hilfe des Radiometers VLX-3W wurde die Bestrahlungsstärke der drei Leuchtstofflampen im Bereich von 355 und 375 nm von 45 W/m^2 gemessen. Durch das ermittelte Verhältnis von 1:1,492 ist es nun möglich, die Bestrahlungsstärke der Lampen von $67,14 \text{ W/m}^2$ im Bereich von 320 bis 400 nm zu berechnen. Vergleicht man die Bestrahlungsstärke der UV-Lampen mit der in Kapitel 2.4.2 berechneten Bestrahlungsstärke der Sonne hinter Fensterglas von $38,8 \text{ W/m}^2$, so ist diese 1,73-mal so hoch, wie die der Sonne. Laut dem Deutschen Wetterdienst schien die Sonne zwischen 1961 und 1990 durchschnittlich 1528,4 Stunden im Jahr, was einer durchschnittlichen Sonnenscheindauer von 4,19 Stunden/Tag entspricht [Bre14]. Multipliziert man nun die Bestrahlungsdauer der imprägnierten Proben von 42 Tagen, also 1008 Stunden, mit dem Faktor der Bestrahlungsstärke der verwendeten Lampe von 1,73, kommt man auf eine Bestrahlungsdauer von 1743,84 Stunden. Teilt man nun die Bestrahlungsdauer von 1743,84 Stunden durch die Sonnenscheindauer von 4,19 Stunden/Tag kommt man auf Bestrahlungsdauer von 416 Tagen. Führt man diese Berechnung auch mit den Bestrahlungen mit den UV-Lampen für 48 h und 2 Wochen durch, so erhält man für 48 h eine mit den realen Bestrahlung der Sonne vergleichende Bestrahlungsdauer von 19,8 Tagen und für 2 Wochen eine vergleichende Bestrahlungsdauer von 138,7 Tage.

Diese Berechnung soll einen groben Vergleich der Bestrahlungsstärke der UV-Lampen mit der Sonnenstrahlung hinter Fensterglas liefern. Dabei muss beachtet werden, dass die genaue Verteilung der Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Wellenlänge zwischen 320 und 400 nm nicht in die Berechnung mit einfließt. Es wird nur die gesamte Bestrahlungsstärke in diesem Wellenlängenbereich verglichen.

Zudem wurden die Proben in der UV-Testkammer kontinuierlich bestrahlt, wohingegen Proben die von der Sonnenstrahlung hinter Fensterglas bestrahlt werden unregelmäßigen Bestrahlungsstärken sowie Dunkelperioden z. B. in der Nacht ausgesetzt sind.

Beobachtungen

In Abbildung 17 sind die imprägnierten PC-Proben sowie nicht imprägnierte PC-Proben vor und nach der Bestrahlung in der UV-Testkammer dargestellt. Zwischen den nicht imprägnierten Proben und den bei 20 °C imprägnierten Proben vor und nach der Bestrahlung von 2 Wochen waren keine Verfärbungen zu sehen. Bei den Proben nach der Bestrahlung von 6 Wochen war eine leichte gelblich-braune Färbung zu erkennen. Im Gegensatz dazu waren die bei 80 °C imprägnierten Proben nach der Bestrahlung von 2 Wochen sowie von 6 Wochen deutlich dunkler gefärbt als die bei 80 °C imprägnierten Proben vor und nach 48 h Bestrahlung.

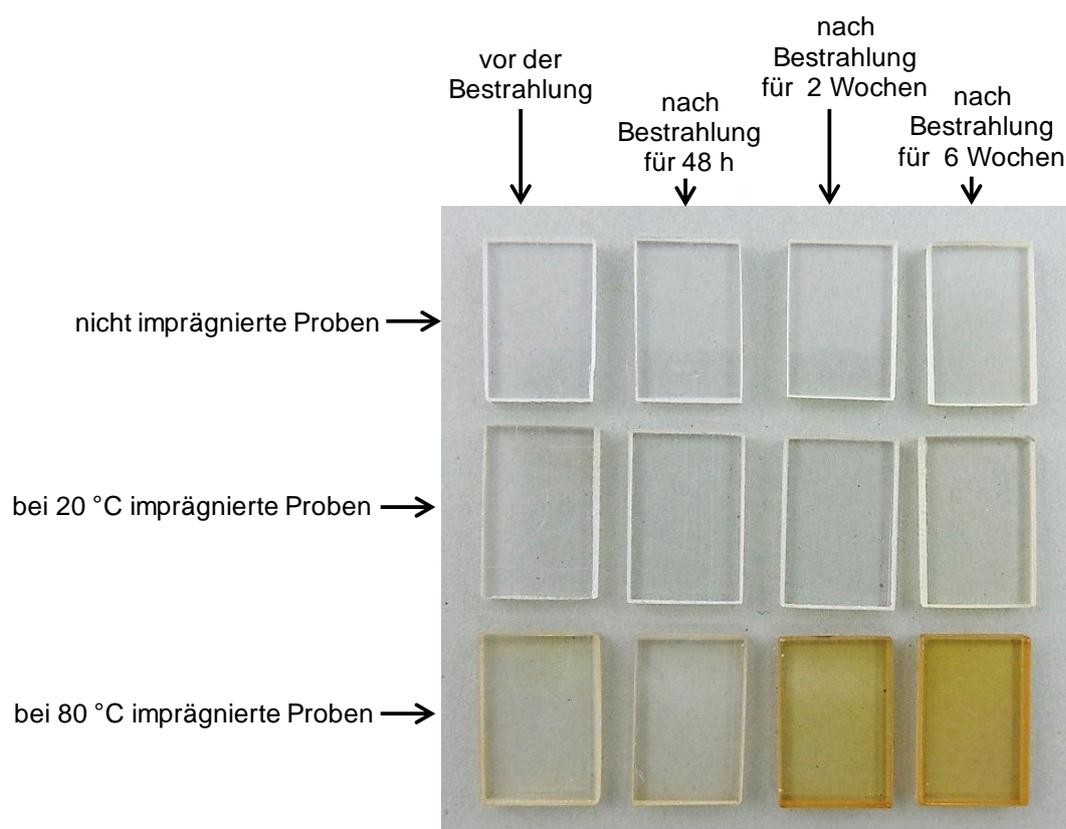


Abbildung 17: Erste Reihe: nicht imprägnierte Proben vor der Bestrahlung (erste Probe) und nach der Bestrahlung von 48 h, 2 Wochen und 6 Wochen (2., 3. und 4. Probe); Zweite Reihe: bei 20 °C imprägnierte Proben vor der Bestrahlung (erste Probe) und nach der Bestrahlung von 48 h, 2 Wochen und 6 Wochen (2., 3. und 4. Probe); dritte Reihe: bei 80 °C imprägnierte Proben vor der Bestrahlung (erste Probe) und nach der Bestrahlung von 48 h, 2 Wochen und 6 Wochen (2., 3. und 4. Probe)

Transmissionsmessungen

Die Transmissionspektren der Proben wurden vor der Bestrahlung der Proben sowie nach einer Bestrahlungsdauer von 48 h, 2 Wochen und 6 Wochen, wie in Kapitel 4.1 beschrieben gemessen, um die Färbung der Proben durch die Bestrahlung mit UV-Licht vergleichen zu können.

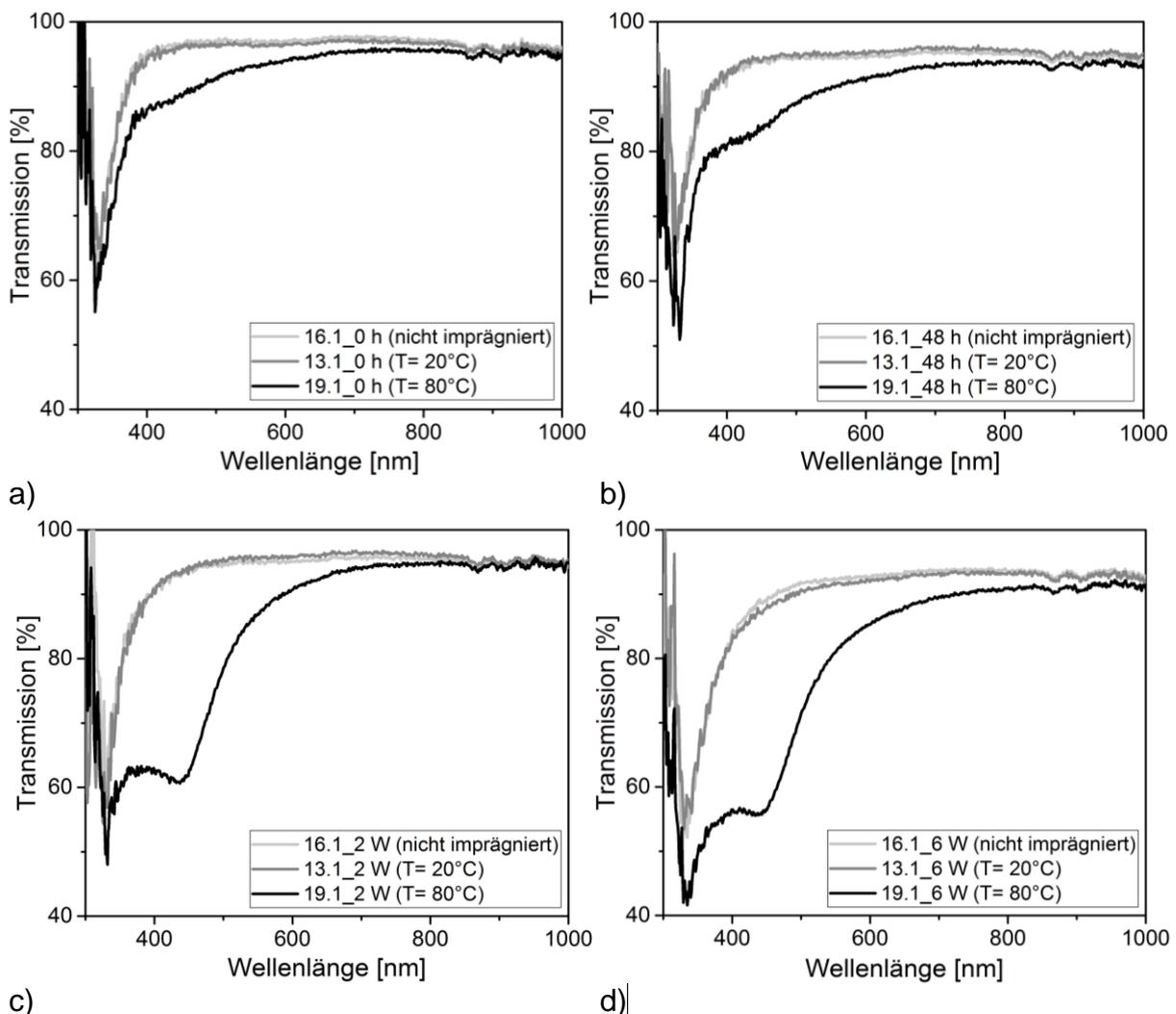


Abbildung 18: Transmissionsspektren der Proben vor der Bestrahlung (a) sowie nach einer Bestrahlung von 48 h (b), 2 Wochen (c) und 6 Wochen (d)

In Abbildung 18 sind die gemessenen Transmissionsspektren der Proben dargestellt, wobei die Transmission über einen Wellenlängenbereich von 300 bis 1000 nm dargestellt ist. Die Spektren mit der Bezeichnung a) zeigen die Transmissionskurven der Proben vor der Bestrahlung. Dabei ist zu erkennen, dass die Kurve der nicht imprägnierten Proben und die Kurve der bei 20 °C imprägnierten Proben gleich verlaufen. Im Gegensatz dazu verläuft die Kurve der bei 80 °C imprägnierten Proben deutlich tiefer, d. h. es wurden deutlich geringere Transmissionen gemessen. Die

Spektren b), welche die Transmissionskurven der für 48 h bestrahlten Proben zeigen, verlaufen ähnlich wie die Spektren in Abbildung 18 a), jedoch ist zu erkennen, dass die drei Kurven etwa um 3 % geringere Transmissionen aufweisen. In den Spektren c) sind die Transmissionskurven der für 2 Woche bestrahlten Proben dargestellt. Es ist kein Unterschied im Verlauf der Kurven der nicht imprägnierten Proben sowie der Kurven der bei 20 °C imprägnierten Proben nach der Bestrahlung von 48 h und nach der Bestrahlung von 2 Wochen zu erkennen.

Die Kurve der bei 80 °C imprägnierten Kurven nach der Bestrahlung von 2 Wochen verläuft jedoch mit einer Transmission von 62,6 % bei 450 nm um fast 20 % tiefer als die nach der Bestrahlung von 48 h. Nach einer Bestrahlung von 6 Wochen sind die Transmissionskurven der nicht imprägnierten, bei 20 °C imprägnierten und bei 80 °C imprägnierten Proben im Gegensatz zu den für 2 Wochen bestrahlten um eine Transmission bei 450 nm von ca. 5-6 % gesunken. Die gemessenen Transmissionspektren bestätigen die in diesem Kapitel beschriebenen optischen Beobachtungen. Dort wo ein deutlicher Abfall der Transmissionspektren zu erkennen war, z. B. zwischen den bei 80 °C imprägnierten Proben vor der Bestrahlung oder nach 48 h Bestrahlung im Vergleich zu Proben nach einer Bestrahlung von 2 Wochen oder 6 Wochen, wurde auch optisch eine starke dunklere Färbung der Proben festgestellt. Die leichte Verfärbung der Proben zwischen der Bestrahlung von 2 Wochen und der Bestrahlung von 6 Wochen konnte ebenfalls in dem Abfall der Transmissionskurven erkannt werden.

Ein Grund für die unterschiedlichen Transmissionen der bei 20 °C und der bei 80 °C imprägnierten Kurven könnte der unterschiedliche Silbergehalt der Proben sein, da durch die Imprägnierung bei einer höheren Temperatur mehr Silberionen in die Proben eingebracht wurden. Überdies könnte der Grund für die deutliche Verfärbung der bei 80 °C imprägnierten Proben nach einer Bestrahlung von 2 bis 6 Wochen die Reduktion der in den Proben enthaltenden Silberionen zu elementarem Silber sein. Dies würde bedeuten, dass nach einer Bestrahlung von 2 Wochen der größte Teil der Silberionen zu Silber reduziert wurde, da die Verfärbung zwischen der Bestrahlung von 2 und 6 Woche nur leicht zunimmt. Wie in Kapitel 2.4.2 bereits beschrieben wurde, ist bekannt, dass der Abbau von Kunststoffen durch auftreffende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von 300 bis 400 nm initiiert wird. Durch den Abbau des Kunststoffes, können Elektronen abgegeben werden, was die

Voraussetzung für die Reduktion der Silberionen zu Silber ist. Im Anhang sind weitere Diagramme der Transmissionsspektren dargestellt (s. Abbildung 21 in Kapitel 9).

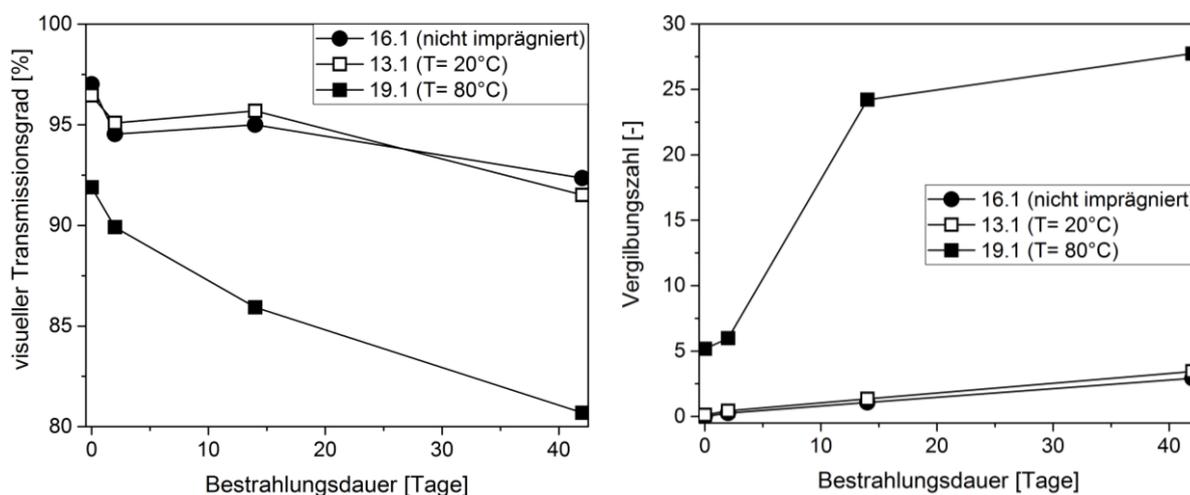


Abbildung 19: Visueller Transmissionsgrad über die Bestrahlungsdauer (links) und Vergilbungszahl über die Bestrahlungsdauer (rechts)

In Abbildung 19 im linken Diagramm ist der visuelle Transmissionsgrad über die Bestrahlungsdauer und im rechten Diagramm die Vergilbungszahl über die Bestrahlungsdauer dargestellt. Der visuelle Transmissionsgrad wird mit Hilfe der gemessenen Transmissionen im sichtbaren Wellenlängenbereich (380 bis 780 nm) berechnet und soll einen Überblick über die Verfärbung der Proben in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer liefern (s. Kapitel 2.4.2). Die Kurven des visuellen Transmissionsgrades zeigen genauso wie die Transmissionsspektren, die Verringerung der Transmissionen der Proben über die Dauer der Bestrahlung. Es ist zu erkennen, dass die nicht und die bei 20 °C imprägnierten Proben sehr ähnlich verlaufen und sich nur um einen visuellen Transmissionsgrad von 0,5 bis 0,8 % unterscheiden. Solche geringen Unterschiede im Transmissionsgrad können vernachlässigt werden, da diese bereits durch Fingerabdrücke auf den Proben oder kleine Kratzer in der Probenoberfläche entstehen können.

Nach einer Bestrahlungsdauer von 48 h ist ein Abfall des visuellen Transmissionsgrades von 2,5 % der nicht imprägnierten Probe und 1,5 % der bei 20 °C imprägnierten Probe zu erkennen. Diese geringen Änderungen der Transmission konnten mit bloßem Auge nicht beobachtet werden. Die Verringerung der Transmission nach der Bestrahlung für 6 Wochen von bis zu 4,8 % konnte jedoch in einer leichten Färbung der Probe erkannt werden. Der visuelle

Transmissionsgrad der bei 20 °C und der bei 80 °C imprägnierten Proben unterscheidet sich um bis zu 11 % deutlich voneinander, was sich ebenso in der Färbung der Proben widerspiegelt.

Die in Abbildung 19 im rechten Diagramm in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer dargestellte Vergilbungszahl wird aus der Änderung des Gelbwertes berechnet und gibt einen Überblick über die Vergilbung. Der kontinuierliche Anstieg der Kurven der nicht imprägnierten und bei 20 °C imprägnierten Proben zeigt ein langsames Vergilben der Proben auf Grund der Bestrahlung der Proben. Wie bereits in Kapitel 2.4.2 erklärt, vergilben Kunststoffe auf Grund der durch das UV-Licht initiierten Abbaureaktionen im Kunststoff. Der steile Anstieg der Vergilbungszahl zwischen der Bestrahlung für 48 h und für 2 Wochen der bei 80 °C imprägnierten Proben, lässt sich allerdings nicht alleine durch die üblichen Abbaureaktionen im Kunststoff erklären.

Die Steigung der Kurven der bei 80 °C imprägnierten Proben zwischen der Bestrahlung für 2 Wochen und 6 Wochen stimmt mit der Steigung der Kurven der bei 20 °C und der nicht imprägnierten Proben überein. Der Grund dafür könnte sein, dass während der Bestrahlung für 2 Wochen alle im Kunststoff eingebrachten Silberionen bereits zu elementarem Silber reduziert wurden und dadurch danach keine weitere Vergilbung auf Grund der Entstehung von elementarem Silber stattfand. Der leichte Anstieg der Vergilbung aller Proben zwischen der Bestrahlung für 2 Wochen und der Bestrahlung für 6 Wochen könnte nur auf Grund der üblichen Vergilbung von Kunststoffen durch Abbaureaktionen entstanden sein.

Antimikrobielle Wirksamkeit

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Prüfung der mit UV-Licht bestrahlten Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit, die Keimreduktionen sowie die Reduktionen der Log₁₀-Stufen, dargestellt. Die Keimreduktionen der bei 20 °C imprägnierten Proben variieren stark und liegen zwischen 0 und 89,879 %. Ein Grund dafür könnten unterschiedliche Silbergehalte der Proben vor der Bestrahlung sein. Zudem ist denkbar, dass die Silberionen durch die Imprägnierung unterschiedlich tief in den Kunststoff eingebracht wurden und dadurch unterschiedliche Mengen an Silberionen während dem Kontakt mit der Bakteriensuspension herausgelöst wurden um die Bakterien abzutöten.

Tabelle 12: Keimreduktion und Reduktion der Log10-Stufen der bei 20 °C und 80 °C imprägnierten Proben nach ihrer Bestrahlung mit UV-Licht

	$T_{\text{impr.}} [^{\circ}\text{C}]$	Dauer der UV- Bestrahlung beider Probenseiten	Log10- Red.	KR [%]
Probe 11.1	20	48 h	0,64	77,217
Probe 11.2	20	48 h	0,24	42,536
Probe 12.1	20	2 Wochen	0,00	0,000
Probe 12.2	20	2 Wochen	0,10	20,602
Probe 13.1	20	6 Wochen	0,99	89,879
Probe 13.2	20	6 Wochen	0,11	22,162
Probe 17.1	80	48 h	3,35	99,955
Probe 17.2	80	48 h	3,35	99,955
Probe 18.1	80	2 Wochen	2,91	99,876
Probe 18.2	80	2 Wochen	3,43	99,963
Probe 19.1	80	6 Wochen	3,25	99,944
Probe 19.2	80	6 Wochen	3,13	99,926

Vergleicht man die unterschiedlichen Keimreduktionen mit den in Tabelle 7 gezeigten Keimreduktionen der imprägnierten Proben nach einer Lagerung für 3 Monate, liegen die Keimreduktionen einiger bestrahlten Proben im selben Bereich von 76 bis 91 % oder sie liegen mit 0 bis 42,536 % deutlich unter diesem Bereich. Dadurch, dass stark abweichende Keimreduktionen von z. B. 22,162 und 89,879 % bei Proben festgestellt wurden, die beide gleichzeitig für 6 Woche mit UV-Licht bestrahlt wurden, kann keine Abhängigkeit der Keimreduktionen von der Bestrahlungsdauer der Proben festgestellt werden. Auf Grund der Keimreduktionen von unter 99,5 % und der Reduktion der Log10-Stufen deutlich unter 2,3 Stufen kann die antimikrobielle Wirksamkeit der bei 20 °C imprägnierten und anschließend mit UV-Licht bestrahlten Proben nicht festgestellt werden.

Im Gegensatz dazu weisen die bei 80 °C imprägnierten Proben Keimreduktionen im Bereich von 99,876 bis 99,963 % sowie Log10-Reduktionsstufen zwischen 2,91 und 3,43 auf und sind demnach alle antimikrobiell wirksam. Vergleicht man die Keimreduktionen mit den Keimreduktionen der Proben nach der Imprägnierung von 99,988 %, liegen die Keimreduktionen der bestrahlten Proben leicht unter dieser. Wie

in diesem Kapitel bereits diskutiert wurde, könnten imprägnierte Silberionen durch die Bestrahlung zu elementarem Silber reduziert worden sein. Dies würde zu einer langsameren Freisetzung von Silberionen führen und könnte somit ein Grund für die etwas geringeren Keimreduktionen sein. Zudem könnte es möglich sein, dass die Silberionen oder das elementare Silber durch die Bestrahlung angeregt wurden und dadurch tiefer in den Kunststoff eingedrungen sind. Dies hätte ebenfalls zur Folge, dass eine geringere Menge an Silberionen während des Kontaktes der Polycarbonatprobe mit der Bakteriensuspension freigesetzt werden würde.

6.4 Handabriebtest

In diesem Kapitel werden die Versuchsdurchführung des Handabriebtestes sowie die Ergebnisse beschrieben und diskutiert. Durch den Handabriebtest sollen die Auswirkungen des Betätigens von z. B. Lichtschaltern oder Bedienoberflächen auf den Silbergehalt und die antimikrobielle Wirksamkeit des imprägnierten Polycarbonats festgestellt werden.

6.4.1 Versuchsdurchführung

Der Handabriebtest erfolgte in Anlehnung an die in Kapitel 2.4.3 beschriebene DIN EN 60086-2-70 welche die Prüfung der Beständigkeit von Bedienteilen gegen Abrieb, verursacht durch das Wischen mit Fingern und Händen, behandelt. Zur Durchführung des Handabriebtestes wurden der in Kapitel 3.3 dargestellte Linear Abraser der Firma Taber und der Perfusor der Firma Braun verwendet. Durch die Einstellung des Abriebgerätes auf die maximale Anzahl an Bewegungszyklen von 75 Zyklen pro Minute wurde die Geschwindigkeit des Prüfkopfes auf 49,86 mm/s eingestellt. Es wurden insgesamt 8 Proben getestet, 4 Proben der bei 20 °C imprägnierten Proben und 4 Proben der bei 80 °C imprägnierten Proben. Jede Seite der Probe wurde nacheinander mit einer Anzahl von jeweils 10000 Bewegungszyklen beansprucht. Nach den 20000 Bewegungszyklen pro Probe wurde das um den Prüfstempel gespannte Gewebe durch ein neues Gewebe ersetzt, um Einfluss des Abnutzens des Gewebes auf die Probe zu verhindern. Je 2 der 4 der bei 20 °C und 80 °C imprägnierten Proben wurden trocken, also ohne das Befeuchten des Prüfstempels abgerieben. Die anderen 2 der 4 Proben wurden in nassen Milieu, durch das Befeuchten des Prüfkopfes mit künstlichem Schweiß abgerieben. Dazu

wurde die in Kapitel 2.5 beschriebene Schweißsimulanz der Firma Synthetic Urine e.K. eingesetzt und mittels des Braun Perfusors mit einer eingestellten Fließgeschwindigkeit 0,2 ml pro Stunde der Prüfkopf kontinuierlich befeuchtet.

6.4.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Silbergehalte der abgeriebenen Proben sowie die Prüfung der Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit vorgestellt und diskutiert.

Silbergehalt

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Messung des Silbergehaltes der abgeriebenen Proben mittels ICP-OES-Messungen dargestellt. Die Silbergehalte der bei 20 °C imprägnierten und anschließend abgeriebenen Proben liegen zwischen 1,74 und 2,93 mg/kg und die Silbergehalte der bei 80 °C imprägnierten und abgeriebenen Proben liegen zwischen 18,10 und 26,50 mg/kg.

Tabelle 13: Silbergehalte der mit künstlichem Schweiß oder ohne den Einsatz einer Flüssigkeit abgeriebenen Polycarbonatproben

	$T_{\text{impr.}} [^{\circ}\text{C}]$	Auswasch- flüssigkeit	Silbergehalt [mg/kg]
Probe 7.3	20	keine	1,81
Probe 7.4	20	keine	2,93
Probe 9.3	20	Schweiß	1,74
Probe 9.4	20	Schweiß	2,00
Probe 8.3	80	keine	22,20
Probe 8.4	80	keine	21,70
Probe 10.3	80	Schweiß	18,10
Probe 10.4	80	Schweiß	26,50

Zwischen den trocken abgeriebenen und den mit Einsatz von Schweiß abgeriebenen Proben kann kein Unterschied im Silbergehalt erkannt werden. Vergleicht man den durchschnittlichen Silbergehalt der abgeriebenen Proben von 2,12 mg/kg für die 20 °C-Proben und 22,13 mg/kg für die 80 °C-Proben mit den durchschnittlichen Silbergehalten der Proben nach der Imprägnierung von 2,36 und 24,37 mg/kg, so liegen die Silbergehalte der abgeriebenen Proben leicht unter diesen Proben. Da es sich nur um einen geringen Unterschied der durchschnittlichen Silbergehalte handelt

und der Silbergehalt der Proben nach der Imprägnierung sich stark unterscheidet, kann angenommen werden, dass der Silbergehalt durch den Abrieb der Proben verringert wurde.

Antimikrobielle Wirksamkeit

In Tabelle 14 sind die Log10-Reduktionsstufen und die Keimreduktion der abgeriebenen imprägnierten Polycarbonatproben dargestellt. Es wurden Keimreduktionen der bei 20 °C imprägnierten und trocken abgeriebenen Proben von 53,790 und 64,184 % ermittelt. Diese liegen damit etwas höher als die mit Schweiß befeuchteten abgeriebenen Proben mit Keimreduktionen von 0 und 30,325 %. Dadurch kann vermutet werden, dass mehr Silber durch den Abrieb mittels des mit Schweiß befeuchteten Prüfkörpers aus den imprägnierten Proben entfernt wurde, sodass in diesen Proben nicht mehr genug Silber in den oberflächennahen Schichten vorhanden war, um Bakterien abzutöten. Die Keimreduktionen der bei 20 °C imprägnierten abgeriebenen Proben liegen deutlich unter 99,5 % und die Log10-Reduktionsstufen deutlich unter 2,3 Stufen. Dadurch kann keine antimikrobielle Wirksamkeit dieser Proben nachgewiesen werden.

Tabelle 14: Die Log10-Reduktionsstufen und die Keimreduktionen der auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit geprüften abgerieben Proben

	$T_{\text{impr.}} [^{\circ}\text{C}]$	Auswasch- flüssigkeit	Log10- Red.	KR [%]
Probe 7.1	20	keine	0,34	53,790
Probe 7.2	20	keine	0,45	64,184
Probe 9.1	20	Schweiß	0,00	0,000
Probe 9.2	20	Schweiß	0,16	30,325
Probe 8.1	80	keine	4,64	99,998
Probe 8.2	80	keine	3,43	99,963
Probe 10.1	80	Schweiß	1,71	98,068
Probe 10.2	80	Schweiß	2,32	99,525

Demgegenüber wurden Keimreduktionen der bei 80 °C imprägnierten und trocken abgeriebenen Proben von 99,998 und 99,963 % und Log10-Reduktionsstufen von 4,64 und 3,43 Stufen bestimmt. Verglichen mit den ermittelten Keimreduktionen der Proben nach der Imprägnierung konnte keine Verringerung der Keimreduktion

festgestellt werden. Demzufolge konnte die antimikrobielle Wirksamkeit dieser Proben nach dem Handabrieb bestätigt werden. Im Gegensatz dazu wurden niedrigere Keimreduktionen der bei 80 °C imprägnierten und mit Schweiß abgeriebenen Proben von 98,068 und 99,525 % sowie Log₁₀-Reduktionsstufen von 1,71 und 2,32 ermittelt. Damit liegen die Keimreduktionen und Log₁₀-Stufen deutlich unter den nach der Imprägnierung der Proben festgestellten Werten.

Als Konsequenz kann vermutet werden, dass durch den Abrieb mit Schweiß deutlich mehr Silber aus den Proben entfernt werden. Der Grund dafür könnte sein, dass sich Silberionen im Schweiß lösen und dadurch zusätzlich zum Abrieb herausgelöst wurden. Die antimikrobielle Wirksamkeit der Probe mit einer Keimreduktion von 98,068 % kann nicht bestätigt werden. Die Probe, welche eine Keimreduktion von 99,525 % besitzt, ist noch antimikrobiell wirksam, da die Keimreduktion leicht über der geforderten Keimreduktion von 99,5 % liegt. Der Grund für diese unterschiedlichen Werte könnte ein verschieden hoher Silbergehalt der Proben vor dem Handabriebtest sein. Zudem könnte auch hier das Silber in diesen Proben während der Imprägnierung unterschiedlich tief in die Probe eingedrungen sein und dadurch ein unterschiedlicher Silbergehalt an den oberflächennahen Schichten vorhanden sein.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Themenschwerpunkte erarbeitet. Die Imprägnierung im Scale-Up von jeweils 50 Polycarbonatproben mit Silbernitrat bei 20 °C sowie 80 °C, die Recherche zu den möglichen Ursachen für die Verfärbung der imprägnierten Polycarbonatproben und die Entwicklung von Testverfahren zur Prüfung der imprägnierten Proben in der Langzeitanwendung.

Die imprägnierten Polycarbonatproben wurden durch Transmissionsmessungen, durch die Bestimmung des Silbergehaltes sowie durch die Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit analysiert. Anschließend wurden die Testverfahren zur Prüfung der Beständigkeit der imprägnierten Proben entwickelt, durchgeführt und die eingesetzten Proben ebenfalls analysiert. Die Rechercheergebnisse und die Diskussion der Ursachen für die Verfärbung des imprägnierten Polycarbonats wurden auf die Ergebnisse der Imprägnierungen sowie der Testverfahren übertragen und in diesem Zusammenhang diskutiert.

Die Imprägnierungen bei 20 °C und 80 °C, über eine Dauer von 10 min sowie bei einem Druck von 120 bar konnten erfolgreich durchgeführt werden. Es wurden Silbergehalte der 20 °C-Proben zwischen 1,7 und 3,7 mg/kg und der 80 °C-Proben zwischen 19,6 und 29,7 mg/kg festgestellt. Anhand der Transmissionsmessungen und der Berechnung der visuellen Transmissionsgrade sowie der Gelbwerte war es möglich, die Beobachtung der gelb-braunen Verfärbung der 80 °C-Proben zu bestätigen. Des Weiteren wurde die antimikrobielle Wirksamkeit der Proben durch die ermittelten Keimreduktionen der Proben zwischen 99,978 und 99,996 % erfolgreich nachgewiesen. Eine erneute Prüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit der Proben nach einer Lagerung von 3 Monaten bestätigte eine stabile Wirksamkeit der 80 °C-Proben. Die antimikrobielle Wirksamkeit der 20 °C-Proben nach der Lagerung wurde auf Grund des Abfalls der Keimreduktionen auf 76,329 bis 91,135 % nicht bestätigt. Es wird vermutet, dass Gründe dafür die langsamere Freisetzung von Silberionen durch ihre Reduktion zu Silber oder das Diffundieren der geringen Silbermengen tiefer in das Polycarbonat sind. Der Grund für die unterschiedlichen Silbergehalte der Proben innerhalb einer Charge wird in der manuellen Herstellung der Probenrohlinge durch Schleifen und Sägen vermutet. Dadurch besaßen die Proben unterschiedlich große Oberflächen. In weiterer Forschungsarbeit sollte die

Abhängigkeit des Silbergehaltes der Proben von der Art der Vorbehandlung, der Probengröße und -oberfläche sowie von glatten oder rauen Probenkanten, ermittelt werden.

Weiterhin wurden erfolgreich Auswaschtests zur Prüfung der Beständigkeit der imprägnierten Proben gegen destilliertes Wasser, künstlichen Schweiß und das Desinfektionsmittel Kohrsolin durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass aus den für 4 Wochen ausgewaschenen Proben im Verhältnis zu den Anfangs-Silbergehalten nach der Imprägnierung weniger Silber aus den 80 °C- als aus den 20 °C-Proben herausgewaschen wurde, was zudem durch die in den Auswaschflüssigkeiten detektierten Mengen an Silber bestätigt werden konnte. Als Grund dafür wird vermutet, dass durch die höhere Temperatur während der Imprägnierung das Silber tiefer in den Kunststoff eingebracht, jedoch bevorzugt aus den oberflächennahen Schichten herausgewaschen wurde. Die Ergebnisse der Prüfung der ausgewaschenen Proben auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit bestätigten diese Annahme, da trotz der Silbergehalte der ausgewaschenen 80 °C-Proben zwischen 14,4 und 19,9 mg/kg ihre Wirksamkeit nicht bestätigt wurde. Die 20 °C-Proben waren nach dem vierwöchigen Auswaschen ebenfalls nicht mehr antimikrobiell wirksam, wodurch angenommen werden kann, dass die Silbergehalte aller Proben in den oberflächennahe Schichten nicht mehr hoch genug waren, um genug Silberionen während des Kontaktes mit den Bakterienkolonien freizusetzen. In weiterführender Forschungsarbeit könnte nach dem Auswaschen der Proben eine dünne Oberflächenschicht entfernt werden, um festzustellen ob anschließend höhere Keimreduktionen ermittelt werden.

An Hand der detektierten Silbermengen der Auswaschflüssigkeiten nach 24 h, 48 h, 72 h, 1 Woche, 2 Wochen und 4 Wochen konnte festgestellt werden, dass sich das Freisetzungverhalten des Silbers in den drei Auswaschflüssigkeiten deutlich in seiner Auswaschgeschwindigkeit unterscheidet. Während im Wasser nach 24 h bereits 95 % der gesamten ausgewaschenen Menge detektiert wurde, wurden im künstlichen Schweiß nach 24 h nur 60 % sowie der Rest kontinuierlich über die 4 Wochen gelöst. Im Kohrsolin lösten sich in den ersten 3 Tagen jeweils ca. 25 % und anschließend sank die Auswaschrates deutlich sodass nach 4 Wochen ungefähr dieselbe Silbermenge herausgewaschen worden war wie im Wasser nach 24 h. Es wird vermutet, dass der Grund dafür unterschiedliche Silbergehalte der Proben vor

dem Auswaschen gewesen sein könnten. Ebenfalls ist es denkbar, dass durch Bestandteile des Kohrsolins Silberionen zu Silber reduziert wurden und dadurch das Herauslösen des Silbers deutlich langsamer ablief. Weiterhin wurde festgestellt, dass nach 24 h geringe Mengen und danach kein weiteres Silber in den Auswaschflüssigkeiten der 20 °C-Proben detektiert wurden. Grund dafür sind vermutlich die geringen Silbergehalte dieser Proben. In weiterführenden Versuchen sollten Auswaschversuche über einen längeren Zeitraum von 4 bis 8 Wochen durchgeführt werden, um herauszufinden ob innerhalb dieses Zeitraums Mengen an Silber über der Nachweisgrenze von Silber in diesen Flüssigkeiten freigesetzt werden.

Mit der Bestrahlung der imprägnierten Proben mit UV-Licht wurde ein weiteres Testverfahren zur Prüfung der Langzeitbeständigkeit erfolgreich durchgeführt. Im Rahmen dieses Tests konnte die Bestrahlungsdauer von 42 Tagen als eine unter realen Bedingungen vergleichbare Bestrahlungsdauer von ungefähr 416 Tagen berechnet werden. Diese Umrechnung erfolgte mit Hilfe von in Dortmund gemessenen Bestrahlungsstärken der Sonne. Nach der Bestrahlung der 80 °C-Proben für 2 und 6 Wochen konnte eine deutliche dunklere Färbung der Proben festgestellt werden, welche durch die Messung der Transmissionsspektren und der Berechnung des visuellen Transmissionsgrades bestätigt werden konnte. Zudem war es möglich mittels dieser Messungen die Vergilbungszahl aller Proben zu berechnen und die kontinuierliche langsame Vergilbung der nicht imprägnierten und der 20 °C-Proben festzustellen, welche durch UV-Licht initiierte Abbaureaktionen im Kunststoff erklärt werden können. Es wird vermutet, dass der steile Anstieg der Vergilbungszahl der 80 °C-Proben zwischen der Bestrahlung für 48 h und 2 Wochen durch die Reduktion von Silberionen zu elementarem Silber ausgelöst wurde. Weiterhin ist es denkbar, dass der oxidative Abbau des Kunststoffes zu gefärbten Abbauprodukten stattfand, welcher durch die Reduktion der Silberionen beschleunigt wurde. Die antimikrobielle Wirksamkeit der 20 °C-Proben konnte nicht bestätigt werden. Im Unterschied dazu wurde die antimikrobielle Wirksamkeit der bestrahlten 80 °C-Proben nachgewiesen und deren Beständigkeit gegen UV-Licht bestätigt.

Durch den Handabriebtest konnten die Auswirkungen des 10000-maligen Betätigens von z. B. Lichtschaltern oder Bedienoberflächen auf den Silbergehalt sowie auf die antimikrobielle Wirksamkeit des imprägnierten Polycarbonats erfolgreich festgestellt

werden. Es wurde ein leicht geringerer Silbergehalt der abgeriebenen Proben festgestellt, was bei den 20 °C-Proben zum Verlust der antimikrobiellen Wirksamkeit führte. Zudem wurden niedrigere Keimreduktionen der mit künstlichem Schweiß abgeriebenen Proben festgestellt, wodurch vermutet wird, dass zusätzlich zum Abrieb Silberionen im Schweiß gelöst wurden und dadurch weniger Silberionen in der oberflächennahen Schicht vorhanden waren. Im Gegensatz dazu blieben die Keimreduktionen der trocken abgeriebenen 80 °C-Proben konstant und es konnte ihre antimikrobielle Wirksamkeit sowie die Beständigkeit gegen Handabrieb nachgewiesen werden. In weiterführender Forschungsarbeit sollten die Abriebzyklen erhöht werden sowie die Beständigkeit des Abriebs mit Flüssigkeiten wie Wasser oder Desinfektionsmittel geprüft werden.

8. Literaturverzeichnis

- [Acd01] Acda, Menandro; Morrell, Jeffrey J.; Levien, K. L. (2001): Supercritical fluid impregnation of selected wood species with tebuconazole. In: *Wood Science and Technology* 2001 (35), S. 127–136.
- [Acd97] Acda, Menandro; Morrell, Jeffrey J. (1997): Effect of process variables on supercritical fluid impregnation of composites with tebuconazole. In: *Wood and fiber science* 1997 (29(3)), S. 282–290.
- [Ale09] Alexander, J. Wesley (2009): History of the Medical Use of Silver. In: *Surgical Infections* (10), S. 289–292.
- [App02] Appendini, Paola; Hotchkiss, Joseph H. (2002): Review of antimicrobial food packaging. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3 (2), S. 113–126.
- [AST01] ASTM 2149-01, 2001: Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions.
- [Bau06] Baum, Matthias (2006): Römpp Enzyklopädie online - Ethanol. Hg. v. Georg Thieme Verlag KG. Stuttgart. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-01878>, zuletzt aktualisiert am 03.2006.
- [Ben99] Bendler, J. T. (1999): *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*: Taylor & Francis.
- [Ber08] Berginski, M. (2008): Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen: Forschungszentrum, Zentralbibliothek.
- [Ber12] Bergmair, J.; Washüttl, M.; Wepner, B. (2012): Prüfpraxis für Kunststoffverpackungen: Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikverpackungen: Behr's Verlag DE.
- [Bin15] Binder, Ralf (2015): Farbmatrik/ Transmission. Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig. Online verfügbar unter <http://www.imn.htwk-leipzig.de/~physics/praktikum/anleitung/o11.pdf>, zuletzt aktualisiert am 09.10.2015.
- [Bre14] Breyer, Juliane; Friedrich, Karsten (2014): Klimastatusbericht 2013. Hg. v. Deutscher Wetterdienst DWD. Online verfügbar unter https://www.dwd.de/DE/leistungen/klimastatusbericht/publikationen/ksb_2013.html, zuletzt aktualisiert am 08.04.2015.
- [Bru94] Brunner, G. (1994): Gas extraction. An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes. Darmstadt, New York: Steinkopff; Springer (Topics in physical chemistry, vol. 4).
- [Bud15] Buddrus, J.; Schmidt, B. (2015): *Grundlagen der Organischen Chemie*: De Gruyter.
- [Car14] Carl Roth (2014): Sicherheitsdatenblatt Ethanol vergällt. Online verfügbar unter https://www.carlroth.com/de/de/Chemikalien/A-Z-Chemikalien/E/Ethanol-absolut/Ethanol-verg%C3%A4llt/p/0000000100000dbb00020023_de.
- [Cha10] Chaloupka, Karla; Malam, Yogeshkumar; Seifalian, Alexander M. (2010): Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. In: *Trends in Biotechnology* 28 (11), S. 580–588.
- [Cha15] Champeau, M.; Thomassin, J-M; Tassaing, T.; Jérôme, C. (2015): Drug loading of polymer implants by supercritical CO₂ assisted impregnation: A review. In: *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* 209, S. 248–259.
- [Che13] Chernousova, Svitlana; Epple, Matthias (2013): Silber als antibakterielles Agens. Ion, Nanopartikel, Metall. In: *Angew. Chem.* 125 (6), S. 1678–1696.
- [CIE89] International commission on illumination (Hg.) (1989): *Solar spectral irradiance*. 1st ed. Vienna: Commission internationale de l'éclairage (CIE publications, 85).

- [Cin03] Cinquemani, C.; Heil, V.; Jakob, J. (2003): Überkritische Imprägnierung technisch hochwertiger Adsorbentien. In: *GIT. Labor-Fachzeitschrift* 2003 (7), S. 748–750.
- [Coe13] Coehn, A.; Jung, G.; Daimer, J. (2013): Photochemie und Photographische Chemikalienkunde: Springer Vienna.
- [Con94] Condo, P. D.; Johnston, K. P. (1994): In situ measurement of the glass transition temperature of polymers with compressed fluid diluents. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* (32), S. 523–533.
- [Dam08] Damm, C.; Münstedt, H.; Rösch, A. (2008): The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites. In: *Materials Chemistry and Physics* 108 (1), S. 61–66.
- [Dan11] Dancer, S. J. (2011): Hospital cleaning in the 21st century. In: *European journal of clinical microbiology & infectious diseases : official publication of the European Society of Clinical Microbiology* 30 (12), S. 1473–1481.
- [DIN04] DIN EN ISO 11341:1998-02, 12/ 2004: Beschichtungsstoffe - Künstliches Bewittern und künstliches Bestrahlen - Beanspruchung durch gefilterte Xenonbogenstrahlung.
- [DIN10] DIN 53160-2, 10 / 2010a: Bestimmung der Farblässigkeit von Gebrauchsgegenständen - Teil 2: Prüfung mit Schweißsimulanz.
- [DIN10] DIN EN ISO 175, 10 / 2010b: Kunststoffe – Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien.
- [DIN14] DIN EN ISO 4892-3, 02 / 2014: Kunststoffe – Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten – Teil 3: UV-Leuchtstofflampen.
- [DIN80] DIN 6167, 0 1/ 1980: Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien.
- [DIN96] DIN EN 60068-2-70, 07 / 1996: Umweltprüfungen Teil 2: Prüfung der Beständigkeit von Kennzeichnungen und Aufschriften gegen Abrieb, verursacht durch Wischen mit Fingern und Händen.
- [Dom13] Domininghaus, D.I.H. (2013): Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen: Springer Berlin Heidelberg.
- [Dra34] Drake, Leonard C.; Benton, Arthur F.: Adsorption of Carbon Dioxide and Hydrogen on Bare and Oxygen-covered Silver Surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 1934 (3), S. 506–511.
- [Ehr07] Ehrenstein, Gottfried W.; Pongratz, Sonja (2007): Beständigkeit von Kunststoffen. München: Hanser (Edition Kunststoffe).
- [Ehr11] Ehrenberg, Julia (2011): Antibakteriell-wirkende Imprägnierung von Polymeroberflächen mit Silberpartikeln und Silberverbindungen durch Anwendung überkritischen Kohlendioxids. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum. Institut für Thermo- und Fluidodynamik.
- [Fis15] Fishedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M. (Hg.) (2015): CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie: Springer Berlin Heidelberg.
- [For75] Force, Edwin L.; Bell, Alexis T. (1975): The relationship of adsorbed species observed by infrared spectroscopy to the mechanism of ethylene oxidation over silver. In: *Journal of Catalysis* 40 (3), S. 356–371.
- [Gab10] Gabriel, Arndt (2010): Zur Rolle der Silberoxide bei der heterogen katalysierten Epoxidation von Ethylen. Dissertation. Technische Universität Darmstadt.
- [Gam07] Gamse, Thomas; Marr, Rolf; Wolf, Christian; Lederer, Klaus (2007): Supercritical CO₂ impregnation of polyethylene components for medical purposes. In: *Hemijaska industrija* 2007 (61), S. 229–232.
- [Gie10] Giesen, Bastian (2010): Imprägnierung polymerer Matrices durch Anwendung des überkritischen Kohlendioxids. Hochschule Niederrhein.
- [Grü12] Grüner-Richter, Sabine; Otto, Frank; Weidner, Eckhard (2012): Impregnation of oil containing fruits. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 66, S. 321–327.

- [Har04] Hartmann-Schreier, Jenny (2004): Römpp Enzyklopädie online - Kohlendioxid. Hg. v. Georg Thieme Verlag KG. Stuttgart. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-01458>, zuletzt aktualisiert am 05.2004.
- [Has08] Hasell, T.; Lagonigro, L.; Peacock, A. C.; Yoda, S.; Brown, P. D.; Sazio, P. J. A.; Howdle, S. M. (2008): Silver Nanoparticle Impregnated Polycarbonate Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. In: *Adv. Funct. Mater.* 18 (8), S. 1265–1271.
- [Hau11] Hauser, Carolin; Wunderlich, Joachim (2011): Antimicrobial packaging films with a sorbic acid based coating. In: *Procedia Food Science* 1, S. 197–202.
- [Her06] Herek, L. C. S.; Oliveira, R. C.; Rubira, A. F.; Pinheiro, N. (2006): Impregnation of PET films and PHB granules with curcumin in supercritical CO₂. In: *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 23 (02), S. 227–234.
- [Hol07] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. (2007): Lehrbuch der anorganischen Chemie: Walter de Gruyter.
- [Ins07] Instrument Systems (2007): Produktdatenblatt ISP 250. Online verfügbar unter <http://www.instrumentsystems.de/fileadmin/editors/downloads/Products/ISP250.pdf>.
- [Ins11] Instrument Systems (2011): Produktdatenblatt CAS 140CT. Online verfügbar unter <http://www.instrumentsystems.de/fileadmin/editors/downloads/Products/CAS140CT.pdf>.
- [Int03] International, A. S.M.; Lampman, S. (2003): Characterization and Failure Analysis of Plastics: A S M International.
- [Jes13] Jess, A.; Kragl, U.; Wasserscheid, P. (2013): Chemical Technology: An Integral Textbook: Wiley.
- [JIS00] JIS Z 2801: 2000, 2000: Antimicrobial products-Test for antimicrobial activity and efficacy.
- [Jos83] Jost, H.; Jedamzik, J.; Backhaus, K.-O.; Langenstrassen, R. (1983): Zur Reaktion von Silber mit Kohlendioxid. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (2), S. 224–228.
- [Ker61] Kerschagl, R. (1961): Silber: F. Enke.
- [Kle10] Klein, G. A. (2010): Industrial Color Physics: Springer New York.
- [Kra07] van der Kraan, M.; Fernandez Cid, M. V.; Woerlee, G. F.; Veugelers, W.J.T.; Witkamp, G. J. (2007): Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 40 (3), S. 470–476.
- [Kra13a] Kramer, M.; Brauweiler, J.; Helling, K. (2013): Internationales Umweltmanagement: Band II: Umweltmanagementinstrumente und -systeme: Gabler Verlag.
- [Kra13b] Kramme, R. (2013): Medizintechnik: Verfahren Systeme Informationsverarbeitung: Springer Berlin Heidelberg.
- [Kum05] Kumar, Radhesh; Münstedt, Helmut (2005): Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. In: *Biomaterials* 26 (14), S. 2081–2088.
- [Lac13] Lackner, Maximilian; Maninger, Silke; Guggenbichler, Josef-Peter (2013): Saure Oberflächen als neuartige Kontaktbiozide. In: *Nachr. Chem.* 61 (2), S. 112–115.
- [Lag11] Lagaron, J. M.; Ocio, M. J.; Lopez-Rubio, A. (2011): Antimicrobial Polymers: Wiley.
- [Lan10] Lansdown, A. B. G. (2010): Silver in healthcare. Its antimicrobial efficacy and safety in use. Cambridge: Royal Society of Chemistry (Issues in toxicology, no. 6).
- [Li08] Li, Qilin; Mahendra, Shaily; Lyon, Delina Y.; Brunet, Lena; Liga, Michael V.; Li, Dong; Alvarez, Pedro J. J. (2008): Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. In: *Water research* 42 (18), S. 4591–4602.
- [Liu08] Liu, Yang; Wang, Xiaolei; Yang, Fan; Yang, Xiurong (2008): Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (1-3), S. 431–439.

- [Lun14] Lunk, Hans-Joachim; Guggenbichler, Joseph-Peter (2014): Antimikrobielle Wirkungen von Übergangsmetalloxiden und ihr Einsatz in Medizin, Industrie und Haushalt. In: *Zeitschrift der Leibniz-Sozietät e.V.* 2014 (16), S. 1–12.
- [Mei03] Meichsner, G.; Mezger, T.; Schröder, J. (2003): Lackeigenschaften messen und steuern: Vincentz.
- [Mei15] Meier, Jana (2015): Antimikrobiell wirksame Ausstattung von Polymeren in überkritischer Kohlendioxidatmosphäre. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum. Institut für Thermo- und Fluidodynamik.
- [Mor02] Morley, Kelly S.; Marr, Patricia C.; Webb, Paul B.; Berry, Andrew R.; Allison, Francis J.; Moldovan, Grigore et al. (2002): Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports. A supercritical route. Electronic supplementary information (ESI) available: synthesis of precursor complexes; preparation of aerogels. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b1/b111111f>. In: *J. Mater. Chem.* 12 (6), S. 1898–1905.
- [Mül13] Müller, M. (2013): Zum Stofftransport schwer flüchtiger Additive in Polymerbeschichtungen - Untersuchungen mit Hilfe der konvokalen Mikro-Raman-Spektroskopie: KIT-Bibliothek.
- [Nat99] National Committee for Clinical Laboratory Standards (1999): Methods for determining bactericidal activity of antimicrobial agents. Wayne, PA: National Committee for Clinical Laboratory Standards (NCCLS document, M26-A = vol. 19, no. 18).
- [Nöl12] Nölte, J. (2012): ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele: Wiley.
- [Ort06] Ortelt, Martin (2006): Ethylmethylketon. Georg Thieme Verlag KG. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-02-03080>.
- [Ott15] Ott, Günter (2015): Strahlungsdaten der UV-Messstation in Dortmund, 15.10.2015. E-Mail an Cornelia Errenst.
- [Pag09] Page, Kristopher; Wilson, Michael; Parkin, Ivan P. (2009): Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections. In: *J. Mater. Chem.* 19 (23), S. 3819.
- [Pet07] Peterschewski, J.; Veltl, G. (2007): Antimikrobielle Beschichtungen für Werkzeugmaschinen. In: *HTM Härtereitechnische Mitteilungen* 2007 (5), S. 210–215.
- [Ren10] Renner, Manfred; Weidner, Eckhard; Bertling, Jürgen (2010): Impregnation of Polymers with Colors and Nanoscale Particles. In: ISASF International Society for Advancement of Supercritical Fluids (Hg.): *New Perspectives in Supercritical Fluids Materials, Nanoscience and Processing*, Bd. 12. 12th European Meeting on Supercritical Fluids. Graz, Austria, 9.-12.5.2010. Online verfügbar unter <http://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Graz/HtmlDir/Papers/CO33.pdf>, zuletzt geprüft am 06.12.2015.
- [Ren12] Renner, Manfred; Weidner, Eckhard; Jochems, Björn; Geihlsler, Helmut (2012): Free of water tanning using CO₂ as process additive—An overview on the process development. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 2012 (66), S. 291–296.
- [Sch07] Schulz, U. (2007): Kurzzeitbewitterung: natürliche und künstliche Bewitterung in der Lackchemie: Vincentz Network.
- [Sch09] Schlicht, Christoph (2009): Imprägnierung von Kunststoffpulvern und Kunststoffbauteilen mittels überkritischem CO₂. Hochschule Niederrhein.
- [Sha11] Shabestari, Solmaz Sedghi (2011): Verfahrensentwicklung zur Imprägnierung polymerer Oberflächen. Rheinische Fachhochschule Köln.
- [Sit09a] Sitzmann, Helmut (2009): Silberchlorid. Hg. v. Georg Thieme Verlag KG. Stuttgart. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/Search.do?queryString=Silberchlorid&page=1&jsonString=&formName=search>, zuletzt aktualisiert am 12.2009.

- [Sit09b] Sitzmann, Helmut (2009): Silberbromid. Hg. v. Georg Thieme Verlag KG. Stuttgart. Online verfügbar unter <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-02387>, zuletzt aktualisiert am 12.2009.
- [Sla72] Slager, T. L.; Lindgren, B. J.; Mallmann, A. James; Greenler, Robert G. (1972): Infrared spectra of the oxides and carbonates of silver. In: *J. Phys. Chem.* 1972 (6), S. 940–943.
- [Spa15] Span, Roland (2015): Stoffeigenschaften von Kohlendioxid. In: M. Fishedick, K. Görner und M. Thomeczek (Hg.): *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*: Springer Berlin Heidelberg, S. 69–92.
- [Sup16] Superwood A/S (2016): Superwood™. Online verfügbar unter <http://www.superwood.eu/>, zuletzt aktualisiert am 02.01.2016.
- [Thy15] Thyroff, Matthias (2015): Berechnung der visuellen Transmission, 09.12.2015. E-Mail an Cornelia Errenst.
- [Ton14] Tong Siang Co., Ltd (2014): Drydye®. Online verfügbar unter <http://www.drydyefabric.com/>, zuletzt aktualisiert am 2014.
- [Tri15] Trinseo S.A. (2015): Technisches Datenblatt Calibre™ 201-10. Online verfügbar unter <http://www.trinseo.com/products/plastics/pc>.
- [Tyr14] Tyrell, J. A. (2014): *Fundamentals of Industrial Chemistry: Pharmaceuticals, Polymers, and Business*: Wiley.
- [Vog99] Vogl, Günter (1999): *Umweltsimulation für Produkte. Zuverlässigkeit steigern, Qualität sichern*. 1. Aufl. Würzburg: Vogel (Vogel-Fachbuch).
- [Web00] Webb, Paul B.; Marr, Patricia C.; Parsons, Andrew J.; Gidda, Harmanjit S.; Howdle, Steven M. (2000): Dissolving biomolecules and modifying biomedical implants with supercritical carbon dioxide. In: *Pure and Applied Chemistry* 72 (7).
- [Wei12] Weidner, E. (Hg.) (2012): *Impregnation via supercritical fluids principles and application*. 10th International Symposium on Supercritical Fluids. San Francisco. CA, USA, 13-16.05.
- [Wei15] Weidner, Eckhard; Pollak, Stefan (2015): Einsatz und Verwendung von CO₂. In: M. Fishedick, K. Görner und M. Thomeczek (Hg.): *CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*: Springer Berlin Heidelberg, S. 93–110.
- [Xu12] Xu, Qin-Qin; Zhang, Chuan-Jie; Zhang, Xian-Zhen; Yin, Jian-Zhong; Liu, Yu (2012): Controlled synthesis of Ag nanowires and nanoparticles in mesoporous silica using supercritical carbon dioxide and co-solvent. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 62, S. 184–189.
- [Yan12] Yang, Hui; Liu, Yan; Shen, Qianhong; Chen, Liangfu; You, Wenhui; Wang, Xinmin; Sheng, Jiansong (2012): Mesoporous silica microcapsule-supported Ag nanoparticles fabricated via nano-assembly and its antibacterial properties. In: *J. Mater. Chem.* 22 (45), S. 24132.
- [Yog10] Yoganathan, Roshan; Mammucari, Raffaella; Foster, Neil R. (2010): Impregnation of Ibuprofen into Polycaprolactone using supercritical carbon dioxide. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 215, S. 12087.
- [Zav13] Zavjalov, Svetlana (2013): Imprägnierung polymerer Oberflächen mit Silbernitrat durch Verwendung verdichteten Kohlendioxids. Masterarbeit. Ruhr-Universität Bochum. Institut für Thermo- und Fluidynamik.

9. Anhang

Ergänzungen zum Dynamisches Kontaktverfahren (Kapitel 4.2)

In diesem Kapitel wird die Herstellung der für das dynamische Kontaktverfahren verwendeten Lösungen und Agarplatten beschrieben. Zudem ist eine Checkliste für Material, welches zur Durchführung des Versuches benötigt wird, dargestellt.

Pufferlösung

Zur Herstellung der Pufferlösung werden $3,4 \pm 0,1$ g Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) und 50 ml destilliertes Wasser in ein Becherglas mit einem Volumen von 100 ml gefüllt. Mittels einer 5-molaren und einer 1-molaren Natriumhydroxidlösung (NaOH-Lösung) wird der pH-Wert der Pufferlösung auf $7,2 \pm 0,1$ eingestellt. Danach wird die Pufferlösung mit Hilfe eines Trichters in einen 100 ml Messkolben gefüllt und dieser bis zu einem Volumen der Lösung von 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird im Kühlschrank bei einer Temperatur von 7 °C gelagert.

Gebrauchspufferlösung

Es werden $1 \pm 0,01$ ml der Pufferlösung und 800 ml destilliertes Wasser in eine 1 l Glasflasche gefüllt und geschüttelt. Folgend werden zwei Flaschen mit je 100 ml der Gebrauchspufferlösung und ca. 80 Reagenzgläser mit 9 ml der Lösung gefüllt. Anschließend werden die zwei Flaschen und die Reagenzgläser zur Sterilisation für 15 min bei 121 °C autoklaviert.

Standard I-Bouillon

Zur Herstellung des Standard I-Bouillons werden 12,5 g des Standard-Nährmediums-I in einer 1 Liter-Flasche abgewogen und 500 ml destilliertes Wasser hinzugefügt. Durch den Einsatz von Rührplatte und Magnetrührfisch wird das Nährmedium im Wasser komplett gelöst. Daraufhin werden je 100 ml Standard I-Bouillon in 250 ml Kolben gefüllt und in der Kühlkammer gelagert.

Agarplatten

Zu Beginn werden 11,75 g Plate-Count Agar abgewogen, zusammen mit 500 ml destilliertem Wasser in eine 1 l-Flasche gefüllt und auf einer Rührplatte für 5 bis 10 min gerührt. Anschließend wird die Agar-Lösung zur Sterilisation für 15 min bei 121 °C autoklaviert. Der Agar wird 50 °C im Wasserbad bis zum Ausgießen warm

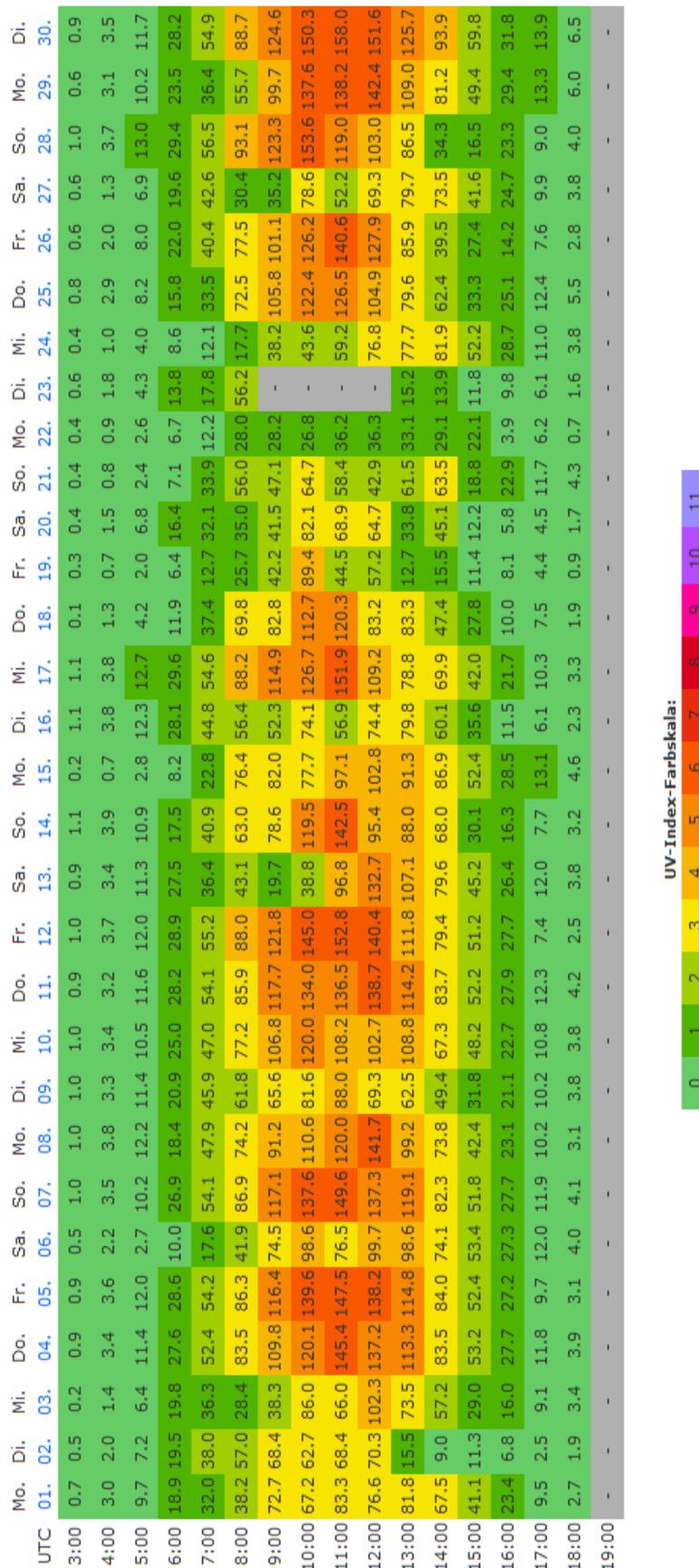
gehalten. Unter der Sterilbank wird der flüssige Agar auf 25 Petrischalen verteilt und für 20 bis 30 min dort getrocknet. Die fertigen Agarplatten werden in Tüten verpackt und in der Kühlkammer gelagert. Agarplatten werden verkehrt herum, mit dem Agar nach oben, gelagert. Dadurch wird verhindert dass sich Kondenswasser auf dem Agar ablagert.

Tabelle 15: Checkliste für Material welches zur Analyse von 3 oder 4 Proben mittels des dynamischen Kontaktverfahrens benötigt wird.

	Analyse von 3 Proben (A; B; R; P1; P2; P3; E)	Analyse von 4 Proben (A; B; R; P1; P2; P3; P4; E)
Gebrauchspufferlösung	Ca. 35 Reagenzgläser mit je 9 ml Lösung 100 ml Flasche mit Lösung	Ca. 40 Reagenzgläser mit je 9 ml Lösung 100 ml Flasche mit Lösung
Standard I-Bouillon	Kolben mit 100 ml, darin wird E. coli angesetzt	Kolben mit 100 ml, darin wird E. coli angesetzt
Agarplatten	Mind. 70 Stück	Mind. 80 Stück
Autoklavierte Pipettenspitzen	Mind. 3 Stück 2500 µl Mind. 30 Stück 1000 µl Mind. 10 Stück	Mind. 4 Stück 2500 µl Mind. 35 Stück 1000 µl Mind. 12 Stück
Spatel	Mind. 7 Stück	Mind. 8 Stück
Proben vorbereitet?	5 Stück	6 Stück
Pipetten	2,5 ml 1000 µl 100 µl	2,5 ml 1000 µl 100 µl

UV-Strahlungsdaten für Juni 2015 (Kapitel 2.4.2)

Abbildung 20: Im Juni 2015 in Dortmund gemessene Bestrahlungsstärken zwischen 290 und 450 nm [Ott15]



UV-Index-Farbskala:



Tabelle 16: Mit einem Pyranometer gemessene, über 360 Sekunden gemittelte Globalstrahlung in Dortmund am 30. Juni 2015 zwischen 4,5 h und 19,3 h und der berechnete Anteil der UV-Strahlung an der Globalstrahlung von 5,6 % [Ott15]

Uhrzeit [h]	Globalstrahlung [W/m ²]	5,6 % der Globalstrahlung [W/m ²]	Uhrzeit [h]	Globalstrahlung [W/m ²]	5,6 % der Globalstrahlung [W/m ²]	Uhrzeit [h]	Globalstrahlung [W/m ²]	5,6 % der Globalstrahlung [W/m ²]
4,5	6,75	0,38	9,5	688,80	38,57	14,5	816,20	45,71
4,6	11,53	0,65	9,6	699,50	39,17	14,6	811,70	45,46
4,7	16,26	0,91	9,7	717,10	40,16	14,7	802,30	44,93
4,8	24,16	1,35	9,8	732,80	41,04	14,8	794,00	44,46
4,9	30,14	1,69	9,9	707,60	39,63	14,9	781,50	43,76
5	38,71	2,17	10	749,30	41,96	15	772,90	43,28
5,1	50,11	2,81	10,1	762,20	42,68	15,1	765,60	42,87
5,2	59,73	3,34	10,2	716,70	40,14	15,2	748,90	41,94
5,3	69,68	3,90	10,3	776,90	43,51	15,3	737,80	41,32
5,4	82,15	4,60	10,4	788,20	44,14	15,4	729,00	40,82
5,5	94,86	5,31	10,5	808,80	45,29	15,5	718,10	40,21
5,6	107,80	6,04	10,6	775,10	43,41	15,6	706,00	39,54
5,7	122,60	6,87	10,7	827,40	46,33	15,7	694,90	38,91
5,8	136,40	7,64	10,8	832,90	46,64	15,8	677,70	37,95
5,9	149,00	8,34	10,9	834,60	46,74	15,9	665,40	37,26
6	162,70	9,11	11	843,70	47,25	16	650,10	36,41
6,1	177,20	9,92	11,1	854,30	47,84	16,1	636,50	35,64
6,2	190,20	10,65	11,2	858,20	48,06	16,2	625,20	35,01
6,3	206,40	11,56	11,3	850,80	47,64	16,3	608,60	34,08
6,4	221,90	12,43	11,4	873,80	48,93	16,4	598,40	33,51
6,5	237,10	13,28	11,5	872,70	48,87	16,5	578,50	32,40
6,6	251,70	14,10	11,6	874,80	48,99	16,6	566,10	31,70
6,7	267,10	14,96	11,7	878,40	49,19	16,7	550,80	30,84
6,8	284,50	15,93	11,8	881,20	49,35	16,8	535,30	29,98
6,9	298,10	16,69	11,9	884,50	49,53	16,9	519,60	29,10
7	313,40	17,55	12	896,30	50,19	17	505,00	28,28
7,1	330,10	18,49	12,1	883,80	49,49	17,1	488,40	27,35
7,2	344,20	19,28	12,2	890,20	49,85	17,2	471,80	26,42
7,3	359,10	20,11	12,3	890,40	49,86	17,3	455,00	25,48
7,4	373,70	20,93	12,4	894,80	50,11	17,4	441,30	24,71
7,5	390,00	21,84	12,5	893,60	50,04	17,5	424,90	23,79
7,6	403,80	22,61	12,6	890,30	49,86	17,6	411,00	23,02
7,7	421,20	23,59	12,7	894,20	50,08	17,7	391,30	21,91
7,8	440,00	24,64	12,8	903,50	50,60	17,8	373,10	20,89
7,9	456,00	25,54	12,9	895,60	50,15	17,9	357,10	20,00
8	471,20	26,39	13	901,30	50,47	18	341,10	19,10
8,1	487,60	27,31	13,1	904,50	50,65	18,1	323,80	18,13
8,2	503,60	28,20	13,2	905,60	50,71	18,2	309,90	17,35
8,3	517,30	28,97	13,3	905,80	50,72	18,3	291,70	16,34
8,4	530,90	29,73	13,4	896,30	50,19	18,4	276,20	15,47
8,5	546,40	30,60	13,5	891,20	49,91	18,5	261,30	14,63
8,6	561,30	31,43	13,6	883,70	49,49	18,6	244,70	13,70
8,7	576,00	32,26	13,7	878,30	49,18	18,7	231,00	12,94
8,8	596,20	33,39	13,8	868,10	48,61	18,8	216,50	12,12
8,9	609,50	34,13	13,9	857,20	48,00	18,9	202,60	11,35
9	622,40	34,85	14	855,60	47,91	19	186,90	10,47
9,1	639,30	35,80	14,1	844,40	47,29	19,1	171,00	9,58
9,2	649,10	36,35	14,2	839,80	47,03	19,2	155,70	8,72
9,3	667,60	37,39	14,3	829,40	46,45	19,3	140,30	7,86
9,4	683,50	38,28	14,4	824,50	46,17			

Transmissionsspektren (Kapitel 6.3.2)

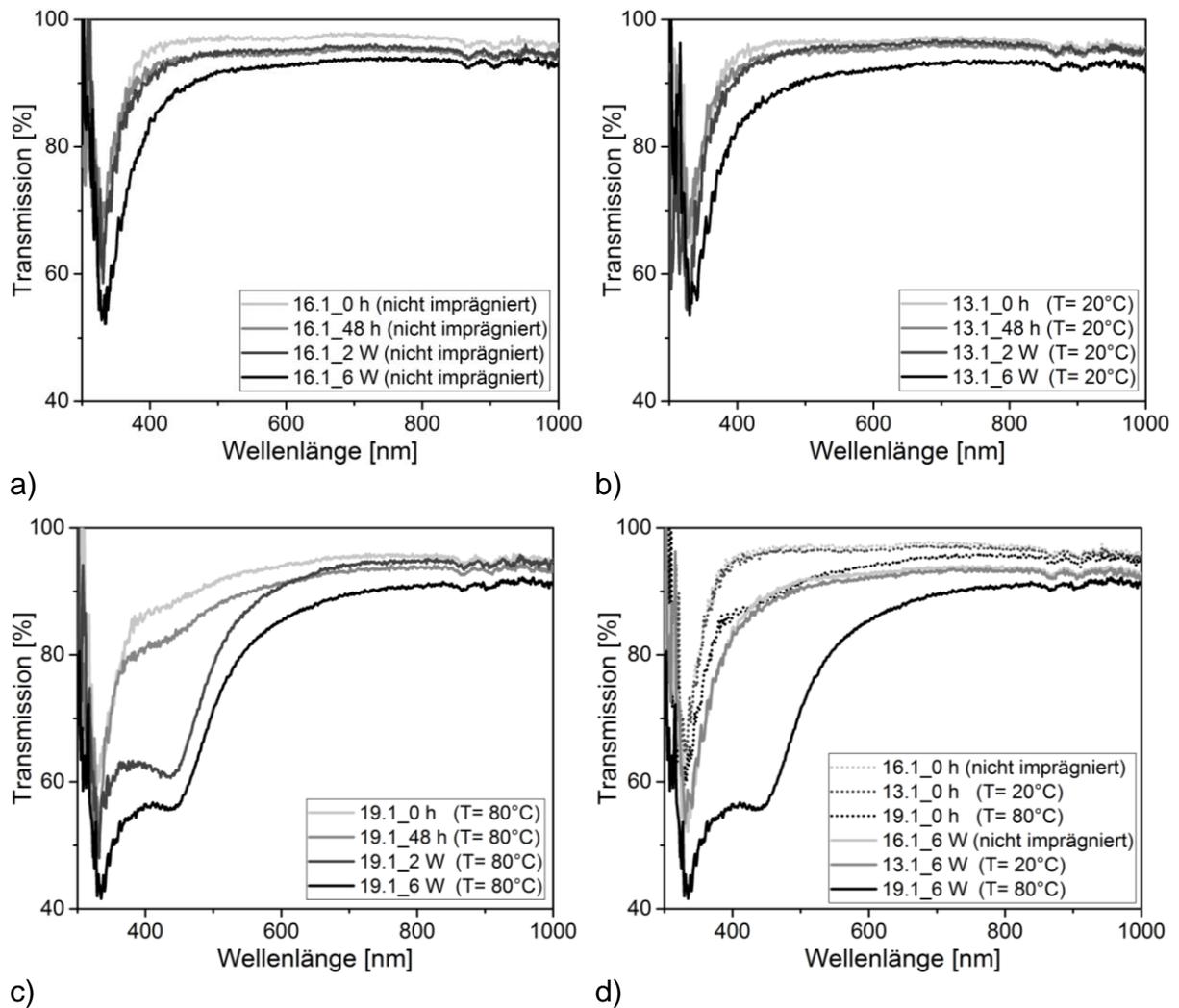


Abbildung 21: Transmissionsspektren der a) nicht imprägnierten, b) bei 20 °C imprägnierten und c) bei 80 °C imprägnierten Proben vor der Bestrahlung sowie nach einer Bestrahlung von 24 h, 1 Woche und 3 Wochen und d) der Vergleich der Proben vor der Bestrahlung und nach der Bestrahlung von 3 Wochen

Protokollierte Ergebnisse des Dynamischen Kontaktverfahrens

Tabelle 17: Ausgezählte koloniebildende Einheiten der bei 20 °C sowie bei 80 °C imprägnierten Proben nach der Imprägnierung sowie der Lagerung von 3 Monaten

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe		Probe		Probe		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C)		Polycarbonat imprägniert (20°C)		Polycarbonat imprägniert (20°C)		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h		
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	0	0	3	3	1	1	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	6	7	*	*	0	0	*	*
c*10^-1	A	1314	1318	*	*	*	*	1	1	0	0	0	1	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	0	0	1	1	0	0	768	774
c*10^-2	A	127	127	185	185	155	156	0	0	0	0	1	1	147	147
c*10^-2	B	154	154	126	126	188	188	0	0	0	0	0	0	141	141
c*10^-3	A	24	24	13	13	13	13	0	0	0	0	0	0	*	*
c*10^-3	B	14	14	26	26	26	26	0	0	0	0	0	0	16	16
c*10^-4	A	2	2	1	1	2	2	0	0	0	0	0	0	5	5
c*10^-4	B	2	2	0	0	3	3	0	0	0	0	0	0	2	2
gewogenes Mittel		159,70		175,20		191,20		3,70		4,20		0,70		152,10	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		159700		175200		191200		37		42		7		152100	
Log10		5,20		5,24		5,28		1,57		1,62		0,85		5,18	
Log10-Reduktion								3,71		3,66		4,44			
Keimreduktion [in %]		-		-9,706		-19,724		99,981		99,978		99,996			

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe		Probe		Probe		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (80°C)		Polycarbonat imprägniert (80°C)		Polycarbonat imprägniert (80°C)		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h		
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	2	2	0	0	1	1	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	1	1	2	3	0	0	*	*
c*10^-1	A	*	*	*	*	*	*	0	0	0	0	3	1	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	1	1	2	2	0	3	*	*
c*10^-2	A	178	178	221	222	173	174	0	0	0	0	0	0	129	129
c*10^-2	B	177	177	137	137	158	158	0	0	0	0	0	0	192	192
c*10^-3	A	22	22	20	22	24	24	0	0	0	0	0	0	23	23
c*10^-3	B	15	15	17	17	19	19	0	0	0	0	0	0	21	21
c*10^-4	A	1	1	1	1	3	3	0	0	0	0	0	0	4	4
c*10^-4	B	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
gewogenes Mittel		196,20		197,70		187,20		2,20		2,20		2,20		182,70	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		196200		197700		187200		22		22		22		182700	
Log10		5,29		5,30		5,27		1,34		1,34		1,34		5,26	
Log10-Reduktion								3,93		3,93		3,93			
Keimreduktion [in %]		-		-0,765		4,587		99,988		99,988		99,988			

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		20.1		20.2		80.1		80.2		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) Lagerung 3 Monate		Polycarbonat imprägniert (20°C) Lagerung 3 Monate		Polycarbonat imprägniert (80°C) Lagerung 3 Monate		Polycarbonat imprägniert (80°C) Lagerung 3 Monate		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h		
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	4	4	0	0	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	4	4	2	2	*	*
c*10^-1	A	*	*	*	*	*	*	331	332	123	123	0	1	0	0	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	308	309	134	134	0	0	0	0	*	*
c*10^-2	A	*	*	146	147	160	160	67	68	15	15	1	1	0	0	125	126
c*10^-2	B	181	181	166	166	145	145	61	61	15	15	1	1	0	0	123	125
c*10^-3	A	23	23	25	25	19	19	9	9	6	6	0	0	0	0	16	16
c*10^-3	B	27	27	26	26	11	11	6	6	3	3	0	0	0	0	11	11
c*10^-4	A	0	0	2	2	2	2	2	2	1	1	0	0	0	0	3	3
c*10^-4	B	2	2	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
gewogenes Mittel		231,20		181,70		162,10		383,70		143,70		4,20		1,20		137,70	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		231200		181700		162100		38370		14370		42		12		137700	
Log10		5,36		5,26		5,21		4,58		4,16		1,62		1,08		5,14	
Log10-Reduktion								0,63		1,05		3,59		4,13			
Keimreduktion [in %]		-		21,410		29,888		76,329		91,135		99,974		99,993			

Tabelle 18: Ausgezählte koloniebildende Einheiten der bei 20 °C sowie bei 80 °C imprägnierten Proben nach den durchgeführten Auswaschtests

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 1.3		Probe 1.4		Probe 3.3		Probe 3.4		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) Auswaschtest H ₂ O		Polycarbonat imprägniert (20°C) Auswaschtest H ₂ O		Polycarbonat imprägniert (20°C) Auswaschtest Kohrsolin		Polycarbonat imprägniert (20°C) Auswaschtest Kohrsolin		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10 ⁻¹	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10 ⁻¹	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10 ⁻²	A	277	278	*	185	109	109	165	165	129	0	153	153	160	161	154	154
c*10 ⁻²	B	*	*	213	126	182	182	212	212	150	0	162	162	170	171	209	209
c*10 ⁻³	A	32	32	19	13	27	27	18	18	12	0	22	22	26	26	21	21
c*10 ⁻³	B	37	38	12	26	27	27	16	16	24	0	24	24	30	30	40	40
c*10 ⁻⁴	A	4	4	1	1	3	3	4	4	2	0	3	3	1	1	2	2
c*10 ⁻⁴	B	6	6	0	0	4	4	3	3	1	0	1	1	5	5	4	4
gewogenes Mittel		346,20		244,20		172,70		20,70		157,70		180,70		193,20		212,20	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		346200		244200		172700		207000		157700		180700		193200		212200	
Log10		5,54		5,39		5,24		5,32		5,20		5,26		5,29		5,33	
Log10-Reduzierung								-0,08		0,04		-0,02		-0,05			
Keimreduktion [in %]		-		-15,080		18,615		-19,861		8,686		-4,632		-11,870			

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 4.3		Probe 4.4		Probe 6.3		Probe 6.4		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (80°C) Auswaschtest H ₂ O		Polycarbonat imprägniert (80°C) Auswaschtest H ₂ O		Polycarbonat imprägniert (80°C) Auswaschtest Kohrsolin		Polycarbonat imprägniert (80°C) Auswaschtest Kohrsolin		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10 ⁻¹	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10 ⁻¹	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10 ⁻²	A	*	*	203	203	*	*	144	144	137	137	109	109	114	114	191	192
c*10 ⁻²	B	199	199	181	182	258	158	*	*	151	152	113	113	127	127	206	207
c*10 ⁻³	A	31	31	25	25	22	22	*	*	15	15	13	13	8	8	22	23
c*10 ⁻³	B	33	34	32	32	24	24	20	20	23	23	8	8	15	15	20	20
c*10 ⁻⁴	A	8	8	4	4	3	3	0	0	3	3	2	2	0	0	6	6
c*10 ⁻⁴	B	4	4	4	4	5	5	1	1	3	3	1	1	1	1	6	6
gewogenes Mittel		263,20		220,70		304,20		164,10		163,20		121,70		132,20		219,70	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		263200		220700		304200		164100		163200		121700		132200		219700	
Log10		5,42		5,34		5,48		5,22		5,21		5,09		5,12		5,34	
Log10-Reduktion								0,27		0,27		0,40		0,36			
Keimreduktion [in %]		-		16,147		-15,578		46,055		46,351		59,993		56,542			

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 2.3		Probe 2.4		Probe 5.3		Probe 5.4		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) Auswaschtest Schweiß		Polycarbonat imprägniert (20°C) Auswaschtest Schweiß		Polycarbonat imprägniert (80°C) Auswaschtest Schweiß		Polycarbonat imprägniert (80°C) Auswaschtest Schweiß		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10 ⁻¹	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	481	482	*	*	*	*
c*10 ⁻¹	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	477	477	*	*	*	*
c*10 ⁻²	A	*	*	273	273	212	212	162	162	106	107	66	70	126	126	134	134
c*10 ⁻²	B	284	284	*	*	*	*	160	160	124	124	125	126	146	149	190	190
c*10 ⁻³	A	32	33	33	33	17	17	31	31	14	14	13	14	12	12	20	20
c*10 ⁻³	B	31	31	32	32	*	*	29	29	14	14	14	14	26	26	17	17
c*10 ⁻⁴	A	5	5	0	0	3	3	4	4	3	3	1	1	2	2	1	1
c*10 ⁻⁴	B	5	5	2	2	4	4	5	5	3	3	2	2	3	3	1	1
gewogenes Mittel		347,20		338,20		229,10		191,20		129,20		574,70		155,20		180,70	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		347200		338200		229100		191200		129200		57470		155200		180700	
Log10		5,54		5,53		5,36		5,28		5,11		4,76		5,19		5,26	
Log10-Reduktion								0,08		0,25		0,60		0,17			
Keimreduktion [in %]		-		2,592		34,015		16,543		43,605		74,915		32,257			

Tabelle 19: Ausgezählte koloniebildende Einheiten der bei 20 °C sowie bei 80 °C imprägnierten Proben nach der Bestrahlung mit UV-Licht

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 11.1		Probe 11.2		Probe 17.1		Probe 17.2		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) 24 h UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (20°C) 24 h UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (80°C) 24 h UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (80°C) 24 h UV-Licht		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	8	8	*	*	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
c*10^-1	A	*	*	*	*	*	*	423	429	*	*	0	0	0	0	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	377	381	*	*	0	0	0	0	*	*
c*10^-2	A	157	157	145	145	*	*	*	*	99	99	0	0	0	0	138	138
c*10^-2	B	181	182	126	126	138	138	30	30	89	89	0	0	0	0	134	134
c*10^-3	A	24	24	14	14	23	23	*	*	12	12	1	1	0	0	19	19
c*10^-3	B	12	12	23	23	21	21	*	*	9	9	0	0	0	0	27	27
c*10^-4	A	1	1	8	8	2	2	0	0	2	2	0	0	0	0	3	3
c*10^-4	B	1	1	0	0	4	4	0	0	1	1	0	0	0	0	2	2
gewogenes Mittel		187,20		154,20		182,20		415,10		104,70		8,20		8,20		159,20	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		187200		154200		182200		41510		104700		82		82		159200	
Log10		5,27		5,19		5,26		4,62		5,02		1,91		1,91		5,20	
Log10-Reduktion								0,64		0,24		3,35		3,35			
Keimreduktion [in %]		-		17,628		2,671		77,217		42,536		99,955		99,955			

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 12.1		Probe 12.2		Probe 18.1		Probe 18.2		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) 1 W UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (20°C) 1 W UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (80°C) 1 W UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (80°C) 1 W UV-Licht		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	13	13	2	2	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	11	12	6	6	*	*
c*10^-1	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	2	2	1	1	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	5	6	0	0	*	*
c*10^-2	A	182	183	108	108	107	108	99	100	78	78	3	3	0	0	*	*
c*10^-2	B	156	156	126	126	110	126	*	*	*	*	0	0	0	0	138	138
c*10^-3	A	18	18	17	17	19	17	15	15	8	8	0	0	0	0	17	17
c*10^-3	B	21	21	13	13	16	13	12	12	14	14	0	0	0	0	28	28
c*10^-4	A	4	4	6	6	0	6	3	3	3	3	0	0	0	0	3	3
c*10^-4	B	3	3	0	0	2	0	3	3	0	0	0	0	0	0	1	1
gewogenes Mittel		188,70		132,20		126,20		126,20		100,20		15,70		4,70		183,20	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		188700		132200		126200		126200		100200		157		47		183200	
Log10		5,28		5,12		5,10		5,10		5,00		2,20		1,67		5,26	
Log10-Reduktion								0,00		0,10		2,91		3,43			
Keimreduktion [in %]		-		29,942		33,121		0,000		20,602		99,876		99,963			

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 13.1		Probe 13.2		Probe 19.1		Probe 19.2		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) 3 W UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (20°C) 3 W UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (80°C) 3 W UV-Licht		Polycarbonat imprägniert (80°C) 3 W UV-Licht		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	7	7	13	13	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	9	9	4	4	*	*
c*10^-1	A	*	*	*	*	*	*	177	178	*	*	2	2	4	4	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	124	125	*	*	0	3	3	3	*	*
c*10^-2	A	125	126	123	123	149	149	13	13	105	106	0	0	0	0	117	118
c*10^-2	B	66	66	68	67	151	151	19	20	132	133	0	0	0	0	*	*
c*10^-3	A	12	12	19	19	15	15	5	5	6	6	0	0	1	0	15	15
c*10^-3	B	10	10	23	23	14	14	9	9	13	15	0	0	0	0	18	18
c*10^-4	A	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4
c*10^-4	B	0	0	1	1	3	3	0	0	1	1	0	0	0	0	2	2
gewogenes Mittel		106,70		116,70		164,70		166,70		128,20		9,20		12,20		150,20	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		106700		116700		164700		16670		128200		92		122		150200	
Log10		5,03		5,07		5,22		4,22		5,11		1,96		2,09		5,18	
Log10-Reduktion								0,99		0,11		3,25		3,13			
Keimreduktion [in %]		-		-9,372		-54,358		89,879		22,162		99,944		99,926			

Tabelle 20: Ausgezählte koloniebildende Einheiten der bei 20 °C sowie bei 80 °C imprägnierten Proben nach dem durchgeführten Handabriebtest

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 7.1		Probe 7.2		Probe 8.1		Probe 8.2		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) Handabrieb trocken		Polycarbonat imprägniert (20°C) Handabrieb trocken		Polycarbonat imprägniert (80°C) Handabrieb trocken		Polycarbonat imprägniert (80°C) Handabrieb trocken		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h		
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	0	14	14	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	0	8	10	*	*
c*10^-1	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0	0	0	0	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1	1	0	0	*	*
c*10^-2	A	214	214	246	246	284	289	125	125	93	94	1	1	0	0	232	232
c*10^-2	B	220	220	185	185	291	291	138	138	97	98	0	0	0	0	224	225
c*10^-3	A	30	30	18	18	29	29	16	16	10	10	0	0	0	0	68	69
c*10^-3	B	39	39	39	39	*	*	*	*	16	16	0	0	0	0	79	79
c*10^-4	A	4	4	4	4	6	6	1	1	2	2	0	0	0	0	1	1
c*10^-4	B	5	5	3	3	7	7	2	2	0	0	0	0	0	0	1	2
gewogenes Mittel		251,70		244,20		302,10		139,60		108,20		0,70		11,20		301,70	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		251700		244200		302100		139600		108200		7		112		301700	
Log10		5,40		5,39		5,48		5,14		5,03		0,85		2,05		5,48	
Log10-Reduktion								0,34		0,45		4,64		3,43			
Keimreduktion [in %]		-		2,980		-20,024		53,790		64,184		99,998		99,963			

Verdünnungsreihe	Platte	Anfangswert		Blindprobe		Referenzprobe		Probe 9.1		Probe 9.2		Probe 10.1		Probe 10.2		Endwert	
		24h	48h	24h	48h	Polycarbonat unbehandelt		Polycarbonat imprägniert (20°C) Handabrieb Schweiß		Polycarbonat imprägniert (20°C) Handabrieb Schweiß		Polycarbonat imprägniert (80°C) Handabrieb Schweiß		Polycarbonat imprägniert (80°C) Handabrieb Schweiß		24 h	48 h
						24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h	24h	48h		
0,1 ml c	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	181	183	52	52	*	*
0,1 ml c	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	41	42	41	42	*	*
c*10^-1	A	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	32	33	13	13	*	*
c*10^-1	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	48	48	22	24	*	*
c*10^-2	A	186	186	214	217	116	116	128	128	74	74	11	11	1	1	120	120
c*10^-2	B	200	201	170	170	120	121	122	122	90	91	12	12	1	2	119	119
c*10^-3	A	16	16	25	25	20	20	10	11	9	9	3	3	0	0	13	13
c*10^-3	B	23	23	29	29	14	15	10	12	15	15	0	0	0	0	12	12
c*10^-4	A	2	2	1	1	1	1	3	3	2	2	0	0	0	0	1	1
c*10^-4	B	2	2	2	2	3	3	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0
gewogenes Mittel		212,70		219,20		135,20		135,20		94,20		261,20		64,20		132,20	
KBE/ml unverdünnter Bakterien-suspension		212700		219200		135200		135200		94200		2612		642		132200	
Log10		5,33		5,34		5,13		5,13		4,97		3,42		2,81		5,12	
Log10-Reduktion								0,00		0,16		1,71		2,32			
Keimreduktion [in %]		-		-3,056		36,436		0,000		30,325		98,068		99,525			