

Entwicklung selbst-desinfizierender Kunststoffoberflächen auf TiO_2 -Basis



Serhiy Yatsenko, Theresa Fischer, Markus Ahrens, Marieluise Lang, Thomas Hochrein, Markus Eblenkamp, Martin Bastian

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Herausgeber)

Entwicklung selbst-desinfizierender Kunststoffoberflächen auf TiO₂-Basis

1. Auflage

SKZ – Forschung und Entwicklung

SKZ - Das Kunststoff-Zentrum (Hrsg.)

**Entwicklung selbst-desinfizierender
Kunststoffoberflächen auf TiO₂-Basis**

Shaker Verlag
Düren 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Autoren:

Serhiy Yatsenko
Theresa Fischer
Markus Ahrens
Dr.-Ing. Marieluise Lang
Dr. Thomas Hochrein
Prof. Dr.-Ing. Martin Bastian
Dr. med. Markus Eblenkamp

Copyright Shaker Verlag 2019

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6849-8

ISSN 2364-754X

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 19079 N der Forschungsvereinigung FSKZ e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Ebenso gilt unser Dank den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses für die hilfreichen Anregungen und lebhaften Diskussionen bei den Ausschusstreffen. Darüber hinaus möchten wir uns bei allen Firmen bedanken, die uns mit Materialspenden unterstützt haben.

Kurzfassung

In diesem Vorhaben konnten grundlegende Erfahrungen zum Einsatz von Titandioxid (TiO_2) als Additiv zur Herstellung keimreduzierender und selbstreinigender Kunststoffe gewonnen werden.

TiO_2 in der Anatas-Modifikation weist unter Strahlungseinwirkung eine antimikrobielle und selbstreinigende Wirkung auf, die auf dessen photokatalytischen Eigenschaften durch die Bildung reaktiver Sauerstoffradikale (ROS) beruht.

In einem Vorgängervorhaben konnte am Beispiel vom Polypropylen gezeigt werden, dass es möglich ist, photokatalytisch wirksames, nanopartikuläres TiO_2 unter Erhalt seiner antimikrobiellen und selbstreinigenden Wirkung in Kunststoffmatrizes mit ausreichender Dispergiertüte einzuarbeiten. Hieraus ergibt sich der attraktive Ansatz, Kunststoffe mit selbst-desinfizierenden Eigenschaften für den Hygiene- und Sanitärbereich zu versehen. Die Eignung der für den Hygiene- und Sanitärbereich relevanten Kunststoffmatrizes für eine Ausstattung mit antimikrobiell wirkendem TiO_2 wurde in diesem Anschlussvorhaben umfassend erforscht. Hierfür wurden Vertreter aus verschiedenen Kunststoffklassen, wie thermoplastische Elastomere, Hochleistungsthermoplaste, Biopolymere, Silikonelastomere und Duroplaste, untersucht. Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Falle der Matrixmaterialien Polylactid (PLA), hochtemperaturvernetzende Silikone und Duroplaste photokatalytisch aktive Oberflächen erzeugt werden konnten, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen. Hochleistungsthermoplaste und thermoplastische Elastomere zeigten keine photokatalytisch aktive Oberfläche.

Die Arbeiten sind als Schritt dahin zu sehen, eine neue Werkstoffklasse zu entwickeln, die als Massenwerkstoff mit ihren antimikrobiellen Eigenschaften breit in zahlreichen Medizin- und Lebensbereichen eingesetzt werden kann.

Abstract

In this project, fundamental experience was gained with the use of titanium dioxide (TiO₂) as an additive in the production of germ reducing and self-cleaning plastics.

TiO₂ in anatase modification has an antimicrobial and self-cleaning effect when exposed to radiation, which is based on its photocatalytic properties due to the formation of reactive oxygen radicals (ROS).

In a previous project, the example of polypropylene showed that it is possible to incorporate photocatalytically effective nanoparticulate TiO₂ into plastic matrices with sufficient dispersion quality while retaining its antimicrobial and self-cleaning effect. This results in the attractive approach of providing plastics with self-disinfecting properties for hygiene and sanitary applications. The suitability of the plastic matrices relevant for hygiene and sanitary applications for antimicrobial TiO₂ was extensively researched in this follow-up project. For this purpose, representatives from various classes of plastics, such as thermoplastic elastomers, high-performance thermoplastics, biopolymers, silicone elastomers and thermosets, were investigated. In summary, it can be stated that, photocatalytically active surfaces with antimicrobial properties could be produced for the matrix materials polylactide (PLA), high-temperature-curing silicone types and thermosets. High-performance thermoplastics and thermoplastic elastomers showed no photocatalytically active surface.

The work should be seen as a step towards developing a new class of materials that can be used widely as a mass-produced material with antimicrobial properties in many areas of medicine and life.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Projektsteckbrief.....	IV
1 Einleitung.....	1
1.1 Anlass für Forschungsvorhaben.....	1
1.2 Problemstellung	1
1.3 Zielsetzung.....	2
2 Grundlagen.....	3
2.1 Antimikrobielle Wirkstoffe.....	3
2.1.1 Silber.....	3
2.1.2 Photokatalysatoren	4
2.2 Kunststoffe.....	9
2.2.1 Hochleistungsthermoplaste.....	9
2.2.2 Biopolymere	11
2.2.3 Thermoplastische Elastomere.....	12
2.2.4 Silikonelastomere	14
2.2.5 Duroplaste.....	16
3 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	17
4 Material und Methoden	18
4.1 Verwendete Materialien.....	18
4.1.1 Polymere.....	18
4.1.2 Titandioxid	19
4.2 Herstellung der Probekörper	20
4.2.1 Compoundieren	20
4.2.2 Spritzgießen.....	21
4.2.3 Pressen	23
4.3 Oberflächenaktivierung	24
4.4 Analytik	25
4.4.1 Dispergiergüte	25
4.4.2 Charakterisierung der Stabilität.....	25
4.4.3 Bestimmung der photokatalytischen Oberflächenwirksamkeit.....	26
4.5 Vergleich der Wirtschaftlichkeit am Beispiel des hochtemperaturvernetzenden Silikonelastomers	28
4.5.1 Berücksichtigte Kostenfaktoren und notwendige Annahmen	28
4.5.2 Berechnung der Kosten - TiO ₂	30
4.5.3 Berechnung der Kosten – Desinfektionsmittel.....	31

5	Ergebnisse und Diskussion	32
5.1	Plasmaätzen	32
5.2	Dispergiertgüte	33
5.3	Charakterisierung der Stabilität	36
5.3.1	Thermische Stabilität	36
5.3.2	UV-Stabilität	40
5.4	Bestimmung der photokatalytischen Oberflächenwirksamkeit	58
5.4.1	Photoinduzierte Hydrophilie	58
5.4.2	Mikrobiologische Untersuchungen	63
5.5	Wirtschaftlichkeitsvergleich am Beispiel des hochtemperaturvernetzenden Silikonelastomers	66
6	Zusammenfassung	68
6.1	Biopolymere	68
6.2	Hochleistungsthermoplaste	68
6.3	Silikonelastomere	69
6.4	Thermoplastische Elastomere	69
6.5	Duroplaste	70
7	Literaturverzeichnis	71

Abkürzungsverzeichnis

EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
FDA	Food and Drug Administration
GPC	Gelpermeationschromatographie
HTV	Hochtemperaturvernetzende Silikontypen
kbE	Koloniebildenden Einheiten
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
MRSA	Methicillin-resistente Staphylococcus aureus
OIT	Oxidationsinduktionszeit
PEEK	Polyetheretherketon
PESU	Polythersulfon
PLA	Polylactid
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROS	Reactive Oxygen Species
RTV	Raumvernetzend
TiO ₂	Titandioxid
TPE	Thermoplastische Elastomere
TPS	Thermoplastisches Elastomer auf Styrolbasis
TPU	Thermoplastisches Polyurethan
UV	Ultraviolett
ZnO	Zinkoxid

Projektsteckbrief

Titandioxid (TiO_2) in der Anatas-Modifikation weist unter Strahlungseinwirkung eine antimikrobielle und selbstreinigende Wirkung auf, die auf dessen photokatalytischen Eigenschaften durch die Bildung reaktiver Sauerstoffradikale (ROS) beruht. In einem Vorgängervorhaben konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, photokatalytisch wirksames nanopartikuläres TiO_2 unter Erhalt seiner antimikrobiellen und selbstreinigenden Wirkung in Kunststoffmatrizes mit ausreichender Dispergiertüte einzuarbeiten. Hieraus ergibt sich der attraktive Ansatz, Kunststoffe mit selbst-desinfizierenden Eigenschaften für den Hygiene- und Sanitärbereich zu versehen. Am Beispiel von Polypropylen (PP) wurde bereits die antimikrobielle Wirkung von TiO_2 in Kunststoffen erfolgreich nachgewiesen. Da dieses Polymer gegenüber der Photokatalyse äußerst empfindlich ist, wurde zudem ein für die PP-Matrix geeignetes Stabilisatorsystem entwickelt, welches gegenüber dem Abbauprozess wirksam ist. Die Eignung der für den Hygiene- und Sanitärbereich relevanten Kunststoffmatrizes für eine Ausstattung mit antimikrobiell wirkenden TiO_2 wurde in diesem Anschlussvorhaben umfassend untersucht. Hierfür wurden Vertreter aus verschiedenen Kunststoffklassen, wie Thermoplastische Elastomere, Hochleistungsthermoplaste, Biopolymere, Silikonelastomere und Duroplaste, eingesetzt. Zusammenfassend ist festzustellen dass im Falle der Matrixmaterialien Polylactid (PLA), Hochtemperaturvernetzende Silikontypen und Duroplasten photokatalytisch aktive Oberflächen erzeugt werden konnten, die antimikrobielle Eigenschaften aufweisen. Die Hochleistungsthermoplaste und thermoplastischen Elastomere zeigten keine photokatalytisch aktive Oberfläche.

„Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht“

AiF/IGF-Projekt *Projektnummer*: 19079 N

„Entwicklung selbst-desinfizierender und beständiger Kunststoffoberflächen auf Basis von photokatalytisch aktivem Titandioxid für Hygieneanwendungen“

Dauer: 01.04.2016 – 31.03.2018

Unterstützt durch den projektbegleitenden Ausschuss:

- A. Schulman GmbH
- Atlas Material Testing Technology
- Evonik Industries AG
- Habasit AG
- Huntsman Corporation
- Krüss GmbH
- Pro3dure medical GmbH
- Solvay (Schweiz) AG
- ALLOD Werkstoff GmbH & Co. KG
- BMP GmbH
- Freudenberg Medical Europe GmbH
- HPT GmbH & Co. KG
- Kronos Titan GmbH
- M+S Silicon GmbH & Co.KG
- SCIENTICON
- VEKA AG