

*Herstellung und Charakterisierung der  
funktionellen Polyurethane*

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
in der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften  
(BayNAT)  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

***Pin Hu***

Geboren in *Zhejiang*

Bayreuth **2020**



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2018 bis März 2020 in Bayreuth am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II unter Betreuung von Frau Professorin Dr. Seema Agarwal angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 06.04.2020

Zulassung durch das Leitungsgremium: 06.05.2020

Wissenschaftliches Kolloquium: 20.08.2020

Amtierender Direktor: Prof. Dr. Markus Lippitz

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Seema Agarwal (Gutachterin)

Prof. Dr. Josef Breu (Gutachter)

J Prof. Dr. Anna Schenk (Vorsitz)

Prof. Dr. Volker Altstädt



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	i
1. Einleitung .....	1
2. Theoretischer Hintergrund .....	2
2.1 Polyurethane .....	2
2.1.1 Synthese der Polyurethane .....	4
2.2 Antimikrobielle Polymere .....	7
2.2.1 Antimikrobieller Mechanismus .....	9
2.2.2 Herstellung der antimikrobiellen Polyurethane .....	10
2.2.3 Antimikrobielle Testmethoden .....	12
2.3. Biologisch abbaubare Polymere .....	14
2.3.1 Mechanismus des biologischen Abbaus von Polymeren .....	16
2.3.2 Herstellung der biologisch abbaubaren Polyurethane .....	18
2.3.3 Biologische Abbaubarkeit Testmethoden .....	21
2.4 Biologisch abbaubare Polyurethane mit hoher Glasübergangstemperatur .....	24
2.4.1 Herstellung der Polyurethane mit hoher Glasübergangstemperatur .....	25
3. Zielsetzung und Konzept .....	27
4. Ergebnisse und Diskussion .....	29
4.1 Synthese und Charakterisierung der ionischen Polyurethane .....	29
4.1.1 Synthese von speziellem Diol mit tertiärer Aminogruppe .....	29
4.1.2 Synthese des ionischen Polyurethans .....	30
4.1.3 Spinnen des ionischen Polyurethans .....	40
4.1.4 Synthese und Charakterisierung der ionischen Polyurethane als antimikrobieller Klebstoff .....	44
4.1.5 Fazit .....	50
4.2 Synthese und Charakterisierung des abbaubaren Polycaprolacton-Polyurethans mit antibakterieller Eigenschaft .....	51
4.2.1 Synthese und Charakterisierung von abbaubarem Polycaprolacton-Polyurethan .....	51
4.2.2 Fazit .....	80
4.3 Synthese und Charakterisierung der abbaubaren Polyurethane mit hoher Glasübergangstemperatur .....	81
4.3.1 Synthese von Poly(Isosorbid-co-Butandisäure-co-Dimethylterephthalat) .....	81
4.3.2 Synthese des abbaubaren Polyurethans mit hoher Glasübergangstemperatur .....	86
4.3.3 Fazit .....	90

5. Zusammenfassung .....	91
6. Summary .....	94
7. Ausblick .....	96
8. Experimenteller Teil.....	97
8.1 Geräte und Messinstrumente .....	97
8.2 Eingesetzte Chemikalien .....	101
8.3 Synthese .....	102
8.3.1 Synthese von speziellem Diol mit tertiärer Aminogruppe .....	102
8.3.2 Synthese von ionischen Polyurethanen .....	103
8.3.3 Synthese von Poly(Isosorbid-co-Butandisäure-co-Dimethylterephthalat).....	106
8.3.4 Synthese von Polyurethanen mit hoher Glasübergangstemperatur .....	107
9. Literaturverzeichnis.....	109
Danksagung .....	121

### Abkürzungsverzeichnis

ASTM	Amerikanische Gesellschaft für Prüfungen und Materialien international
Abb.	Abbildung
Ag	Silber
BA	Butandisäure
BD	1,4-Butandiol
BDI	1,4-Butandiisocyanat
CEN	Europäisches Komitee für Normung
CLSI	<i>Clinical and Laboratory Standards Institute</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMEA	2-Dimethylaminoethylamin
DMT	Dimethylterephthalat
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
E. coli	<i>Escherichia coli</i>
E-Modul	Elastizitätsmodul
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HDI	1,6-Hexamethylendiisocyanat
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
ISO	Internationale Organisation für Normung
Iso	Isosorbid
KBE/ml	Koloniebildende Einheit pro Milliliter
MALDI	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i>
MBC	minimale antibakterielle Konzentration
MDEA	Methyl-diethanolamin
MDI	4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat
MEHQ	4-Methoxyphenol
MHK	minimale Hemm-Konzentration
MeOH	Methanol
MRSA	Methicillin-resistente <i>S. aureus</i>
$M_n$	Zahlenmittel der molaren Masse
$M_p$	Peakmaximum der molaren Masse
$M_w$	Gewichtsmittel der molaren Masse

## Abkürzungsverzeichnis

---

M <sub>z</sub>	Zentrifugemittel der molaren Masse
N-Diol	Bis(2-hydroxyethyl)3,3'-((2-(dimethylamino)ethyl)azanediyl)dipropanoat
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PBS	<i>phosphate-buffered saline</i>
PCL	Poly(ε-Caprolacton)
PEG	Polyethylenglykol
PGA	Polyglycolsäure
PLGA	Poly(lactid-co-glycolid)
PU	Polyurethan
PUD	polyurethane Dispersion
QAS	quaternäres Ammoniumsalz
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S. aureus	<i>Staphylococcus aureus</i>
TDI	Toluylendiisocyanat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMIO	2,2,5,5,5-Tetramethyl-Imidozolidin-4-on
TPU	thermoplastisches Polyurethan
Tab.	Tabelle
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>m</sub>	Schmelzpunkt
V	Volumen
VRE	vancomycinresistente <i>Enterococcus faecium</i>
WPU	wässrige Polyurethane
gew%	Gewichtsprozent
ppm	<i>parts per million, 10<sup>-6</sup></i>
rpm	<i>revolutions per minute</i>
°C	Celsius
µm	Mikrometer



## 1. Einleitung

Die Erfindung der Polyurethanchemie wird Otto Bayer und seinem Forschungsteam des Chemieunternehmens BASF zugeschrieben. Das erste Patent im Zusammenhang mit diesen Stoffen wurde 1937 angemeldet. Polyurethane können nicht durch eine einfache Struktur charakterisiert werden. Jedes Polymer mit einer Urethan-Wiederholungseinheit wird unabhängig von den anderen eingebauten, funktionellen- oder polymeren Strukturen als Polyurethan klassifiziert. Durch verschiedene funktionelle Gruppen oder Segmente können funktionelle Polyurethane mit verschiedenen Eigenschaften synthetisiert werden.

Diese Arbeit umfasst die Synthese neuer Polyurethane und deren Charakterisierung hinsichtlich Struktur, mechanischer Eigenschaften, thermischer Stabilität, insbesondere biologischer Abbaubarkeit und antibakterieller Merkmale. Die Polyurethane wurden aus verschiedenen Diolen bzw. Polyolen und Isocyanaten als Copolymere durch Polyaddition polymerisiert. Ein Diol besitzt eine tertiäre Aminogruppe. Durch Quaternisierung dieser tertiären Aminogruppe konnten ionische Polyurethane (mit niedrigem Quaternisierungsgrad von  $< 20$  mol%) mit speziellen mechanischen Eigenschaften sowie ionische Polyurethane (mit hohem Quaternisierungsgrad  $\geq 20$  mol%) mit antimikrobiellen Eigenschaften synthetisiert werden. Das neue Konzept mit funktionellen Estergruppen in jeder Wiederholungseinheit führte zu biologischer Abbaubarkeit und guter thermischer Stabilität. Durch das Einsetzen eines aliphatischen Polyesterdiols (Polycaprolactondiols) konnte ein Polyurethan, das in Kompost fragmentiert werden kann, synthetisiert werden. Dieses Polyurethan baute nach drei Monaten im Kompost bei  $45\text{ °C}$  mehr als 90 gew% ab. Bei  $60\text{ °C}$  dauerte der Abbau nur 35 Tage. Die antimikrobiellen und abbaubaren Eigenschaften konnten kombiniert werden. Mit dem Einbringen eines Polyesterdiols mit hoher Glasübergangstemperatur kann ein PU mit guter thermischer Stabilität hergestellt werden.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Polyurethane

Polyurethan (PU) ist ein interessantes Polymer. Dieses Material kombiniert die Haltbarkeit und Zähigkeit von Metallen mit der Elastizität von Gummi und eignet sich daher als Ersatz für Metalle, Kunststoffe und Gummi in mehreren technischen Produkten. Polyurethan wird in einer Vielzahl von Anwendungen in verschiedenen Formen als Elastomer, Thermoplast, Schwämme und Schaumstoffe eingesetzt.<sup>[1-6]</sup> Durch verschiedene Eigenschaften können Polyurethane als thermoplastisches PU (TPU), hartes PU, ionisches PU und wasserbasiertes PU sortiert werden.<sup>[7]</sup>

TPU sind schmelzverarbeitbar, deswegen können sie in Extrusionen, Pressverfahren und Spritzguss verarbeitet werden.<sup>[8]</sup> Sie können auch lösungsmittelbeschichtet oder vakuumgeformt werden, was sie für die Herstellung mit einer Vielzahl von Fertigungstechniken nutzbar macht. TPU sind Blockcopolymere von harten Blöcken und weichen Blöcken. Wegen der Phasenseparation zwischen hartem und weichem Block ist dieses PU elastisch. Harte Blöcke sind starre Strukturen, die physikalisch vernetzt sind, um dem Polymer Festigkeit zu verleihen; weiche Blöcke sind dehbare Ketten, wodurch die Dehnbarkeit verliehen wird. Durch die Art der Zusammensetzung und des Verhältnisses von Hart- und Weichblöcken kann PU an seine Anwendung angepasst werden.<sup>[9]</sup> Die verschiedenen Eigenschaftskombinationen von TPU machen sie für viele Anwendungen geeignet, z.B. in der Automobil-, Schuh- und Bauindustrie,<sup>[10, 11]</sup> sie können auch z.B. als Unterlagen, Möbel, Bettwäsche, Automobilinnenteile, Verpackungen, Biomedizin und Nanokompositen benutzt werden.<sup>[12-15]</sup>

Eine sehr bekannte Anwendung von hartem PU ist PU-Hartschaumstoff. PU-Hartschaumstoff ist einer der bekanntesten und vielseitigen, energiesparenden Dämmstoffe. Die Herstellung von PU-Hartschaumstoffen kann sowohl mit Hilfe von erdölbasierten Polyolen als auch mit biobasierten Polyolen wie pflanzlichen Ölen oder pflanzlichem Lignin erfolgen. So wurden PUs synthetisiert aus diesen beiden Kategorien von Polyolen und zeigen unterschiedliche physikalische und mechanische Eigenschaften.<sup>[16]</sup> Z. B. PU-Hartschaumstoffe mit hohen physikalischen und mechanischen Eigenschaften werden durch eine Mischung aus Glycerin und Rizinusölen hergestellt.<sup>[17]</sup> Darüber hinaus können verschiedene Polyole die physikalischen Eigenschaften der PUs beeinflussen. In einer weiteren Studie wurden hochflammschützende PU-Hartschaumstoffe aus phosphoryliertem Polyol aus epoxidiertem Sojaöl synthetisiert. Die

hergestellten PU-Schaumstoffe wurden für ein breites Anwendungsspektrum gefunden, basierend auf den vielen beobachteten Immobilienverbesserungen.<sup>[18]</sup>

Das Vorliegen von ionischen Gruppen in der Polyurethan-Kette hat viele Vorteile, wie z.B. eine bessere Dispersion in polaren Lösungsmitteln aufgrund ihrer verbesserten Hydrophobie und verbesserte thermische und mechanische Eigenschaften.<sup>[19]</sup> Insbesondere das Formgedächtnis und biokompatible Eigenschaften liefern den Materialien die Voraussetzungen für den Einsatz in biomedizinischen Geräten.<sup>[19-22]</sup> Die Einarbeitung von ionischen Gruppen kann entweder mit ionischen Diolen oder mit ionischen Gruppen, die Diisocyanat enthalten, während der PU-Zubereitung erfolgen.<sup>[19, 20]</sup> Anionische PU kann durch Postfunktionalisierung des PU hergestellt werden.<sup>[21]</sup> Kationische PU kann durch Tertiärisierung eines Schwefelatoms oder Quaternisierung eines Stickstoffatoms hergestellt werden. In diesem Fall sollte das für die PU-Herstellung verwendete Diol Stickstoff oder Schwefel enthalten.<sup>[22, 23]</sup> Eine weitere wichtige Funktion von ionischem PU ist ihre Biokompatibilität. Sulfonat- und Phosphatidylcholin-Gruppen wurden untersucht, um ionisches PU zur Blutverträglichkeit zu entwickeln.<sup>[24-26]</sup> Eine verbesserte Hämokompatibilität von segmentiertem PU und Poly(urethanharnstoffen) wurde von Li et al. beobachtet, wo ein Vergleich mit medizinischem PU eine bessere Leistung des Ersten zeigte.<sup>[26]</sup> Die erfolgreiche Anwendung dieser Materialien findet sich in verschiedenen medizinischen Anwendungen für Kunstherzen, Verbindungsschläuchen für Herzschrittmacher und Hämodialyseschläuchen.<sup>[19]</sup>

Beschichtungen und Klebstoffe aus Polyurethanen, die Wasser als Lösungsmittel verwenden, werden als wässrige Polyurethane (WPU) bezeichnet.<sup>[27, 28]</sup> Polyurethane Dispersion (PUDs) haben den einzigartigen Vorteil, dass die Viskosität der Dispersion nicht vom Molekulargewicht des Polymers abhängig ist. Daher können hochfeststoffhaltige WPU nur durch den Trocknungsprozess hergestellt werden. Die Dispersion ist ein zweiphasiges kolloidales System, das die Polyurethanpartikel und das Wassermedium beinhaltet. Mehrere anhängende Säure- oder tertiäre Stickstoffgruppen in der PU-Kette werden zu Salzen neutralisiert, die im Wesentlichen Zentren für die Wasserdispersierbarkeit bilden. Die Art und Menge der verwendeten Polyole, Isocyanate, Ionomere und Kettenverlängerer sind für die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Dispersion verantwortlich. Vor Kurzem wurde ein neues Verfahren (ein zweistufiger Emulsifikationsprozess) für die Synthese von hochfeststoffhaltigen WPU entwickelt,<sup>[29]</sup> bei dem die Verteilung der bimodalen Partikelgröße streng kontrolliert wurde. Dies ist auf die hohe Bedeutung der Partikelgrößenverteilung als Parameter bei der Bestimmung der Viskosität und des Feststoffgehalts zurückzuführen.<sup>[30]</sup> Es

wurde auch berichtet, dass diese Art von Materialien mit hohem Feststoffgehalt die Raum- und Zeitausbeute der Reaktoren erhöht und die für die Filmbildung benötigte Zeit verkürzt.<sup>[31]</sup> Eine aktuelle Forschungsstudie betraf die Synthese neuer WPU's neuartiger, mittellanger fluorierter Diole.<sup>[32]</sup> Andere bemerkenswerte WPU's, die untersucht wurden, sind WPU's auf Polycarbonatdiolbasis, die mit Silika verstärkt wurde. Es wurde berichtet, dass das produzierte Material eine geeignete Beschichtungsanwendung für flexible Materialien wie Gewebe, Papier und Leder aufweist, insbesondere in Fällen, in denen eine hohe Abriebfestigkeit erforderlich ist.<sup>[33]</sup> Auch für vollständig biobasierte WPU's wurde ein neuer Syntheseweg vorgesehen. Die Methode wurde unter strenger Einhaltung der Anforderungen an die Umweltsicherheit freigegeben, und das synthetisierte Produkt zeigte hervorragende hydrophobe und thermische Eigenschaften. Es wurde auch als geeignete Alternative für konventionelle erdölbasierte Materialien vorgeschlagen.<sup>[34]</sup>

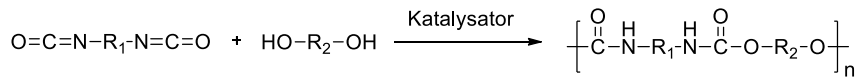
### 2.1.1 Synthese der Polyurethane

Das erste Polyurethan Synthese Verfahren wurde bei Dr. O. Bayer, H. Rinke und W. Siefken aufgefunden, das durch die Reaktion zwischen Diisocyanat und Polyesterdiol entsteht.<sup>[35]</sup>

Die Chemie der PUs führt dazu, dass sie mit anderen Verbindungen gruppiert werden, die gemeinsam als Reaktionspolymere bezeichnet werden. Zu diesen Verbindungen gehören Phenole, ungesättigte Polyester und Epoxide.<sup>[36, 37]</sup> Im Allgemeinen werden PUs aus der Reaktion zwischen einem Isocyanat- und einem Polyolmolekül in Gegenwart eines Katalysators oder einer Aktivierung mit ultraviolettem Licht synthetisiert.<sup>[38]</sup> Abbildung 1 zeigt das allgemeine Synthese Schema eines PU. Diese Isocyanat- und Polyolmoleküle sollten notwendigerweise zwei oder mehr Isocyanatgruppen ( $R-(N=C=O)_{n \geq 2}$ ) bzw. Hydroxylgruppen ( $R-(OH)_{n \geq 2}$ ) enthalten.<sup>[37]</sup> Die ausgestellten Eigenschaften der PUs hängen in der Regel von den benutzten Polyolen und Isocyanaten ab.<sup>[39]</sup> Im Allgemeinen können so elastische Polymere aus flexibel langen Segmenten von Polyolen hergestellt werden. Starre und zähe Polymere können über eine höhere Vernetzungsrate erhalten werden. Dehnbare Polymere können durch lange Ketten mit geringer Vernetzung erhalten werden, während harte Polymere durch kürzere Ketten mit hoher Vernetzungsrate erhalten werden können. Die Zugabe verschiedener Additive neben den Isocyanaten und Polyolen sowie die Änderung der Verarbeitungsbedingungen ermöglichen eine Vielzahl von charakteristischen Eigenschaften, die sie für verschiedene Anwendungen geeignet machen.<sup>[40]</sup>

## Theoretischer Hintergrund

---



R<sub>1</sub> = aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe  
 R<sub>2</sub> = Polyether  
     Polyester  
     Polycarbonat  
     Acryl  
     Alkan

Abb. 1: allgemeines Synthese Schema von PU.

Die für die PU-Synthese verwendeten Polyole bestehen aus zwei oder mehreren -OH-Gruppen. Es gibt verschiedene Arten von Polyolen, die im Labor in unterschiedlicher Synthese hergestellt werden können. So werden beispielsweise Polyetherpolyole durch Copolymerisation von Propylenoxid und Ethylenoxid mit einem kompatiblen Polyolvorläufer erhalten,<sup>[41]</sup> während Polyesterpolyole ähnlich wie die Herstellung von Polyesterpolymeren synthetisiert werden. Eine unterschiedliche Art von Polyetherpolyolen, Poly(tetramethylenether)glykolen, kann durch Polymerisation von Tetrahydrofuran für den Einsatz in hocheffizienten Elastomeranwendungen hergestellt werden.<sup>[42]</sup> Ein Beispiel für die Herstellung von Isocyanat-Terminat-Prepolymeren mit Polytetrahydrofuran und deren Charakterisierungsstudien wurde von Rajendran und Mitarbeitern berichtet.<sup>[43]</sup> Ein Vergleich der Vor- und Nachteile verschiedener Polyolen aus verschiedenen Quellen ist in Tabelle 1 gelistet.<sup>[44]</sup>

Tab. 1: Vergleich der allgemeinen Eigenschaften von Polyolen.<sup>[44]</sup>

<b>Polyole</b>	<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
Polyetherpolyole auf Basis von Propylenoxid und Ethylenoxid	hydrolytische Stabilität, Viskosität, Flexibilität	Oxidationsstabilität, E-Modul/ Festigkeit, thermische Instabilität, Entflammbarkeit
aliphatisches Polyesterpolyole	Oxidationsstabilität, E-Modul/ Festigkeit	hydrolytische Stabilität, Viskosität
aromatisches Polyesterpolyole	Flammschutzwirkung, E-Modul/ Steifigkeit	Viskosität, niedrige Flexibilität
Polyetherpolyole auf Basis von Tetrahydrofuran	hydrolytische Stabilität, E-Modul/ Steifigkeit	Oxidationsstabilität, Viskosität
Polykarbonatpolyole	hydrolytische Stabilität, Oxidationsstabilität, E-Modul/ Festigkeit	Viskosität
Acrylpolyole	hydrolytische Stabilität, Oxidationsstabilität, Härte	Viskosität, niedrige Flexibilität
Polybutadienpolyole	Tieftemperaturflexibilität, Lösungsmittelbeständigkeit	Viskosität, thermisch oxidierbar

## Theoretischer Hintergrund

Andererseits werden Isocyanate aufgrund ihrer hohen Reaktivität über eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung in die PU-Synthese eingebracht, obwohl die Reaktion bei Raumtemperatur langsam ist.<sup>[44]</sup> Diese langsame Geschwindigkeit kann auf die Phaseninkompatibilität der polaren und weniger dichten Polyolphase und der relativ unpolaren und dichteren Isocyanatphase zurückzuführen sein. Daher sind ein geeignetes Tensid und geeignete Katalysatoren<sup>[44]</sup> (Abb. 2) erforderlich, um eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit zwischen ihnen zu erreichen.

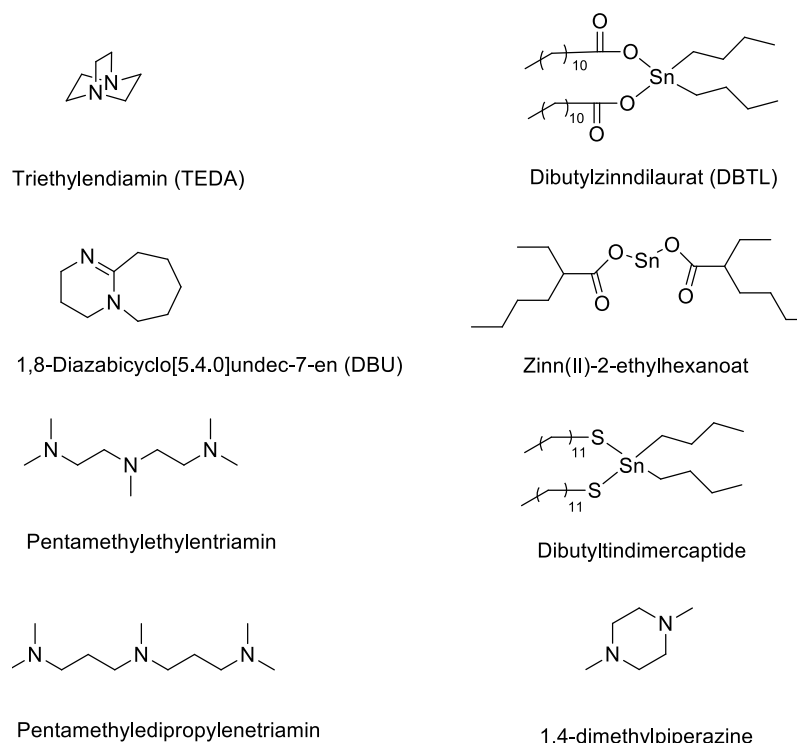


Abb. 2: Häufige benutzte Katalysatoren für die Urethan- und Harnstoffbildung.<sup>[44]</sup>

Isocyanate sind sehr wichtige Bestandteile für die PU-Herstellung. Unter den verschiedenen verfügbaren Optionen sind die am häufigsten verwendeten Methyldiphenylisocyanat (MDI), Toluylendiisocyanat (TDI) und aliphatische Diisocyanate, z.B. 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) 4,4-Diisocyanat-dicyclohexylmethan (hydriertes MDI oder H<sub>12</sub>MDI) und 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI). Die Strukturen einiger gängiger Isocyanate sind in Abbildung 3 dargestellt.<sup>[17]</sup>

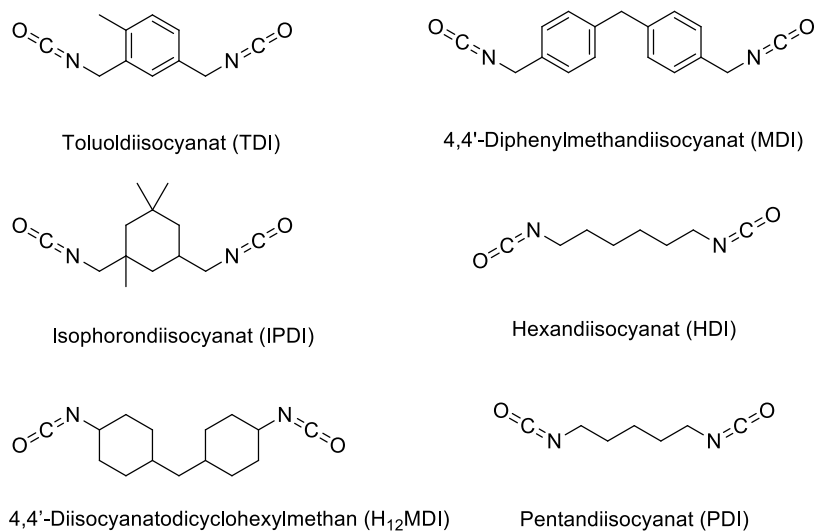


Abb. 3: Struktur wichtiger Diisocyanate. <sup>[17]</sup>

Eine weitere Gruppe von Verbindungen, die in der polymeren Morphologie von PU eine wichtige Rolle spielen, sind die Kettenverlängerer und Vernetzer. Diese Verbindungen sind normalerweise mit Amin- und Hydroxyl-Endgruppe, mit niedrigem Molekulargewicht. Sie sind sehr nützlich zur Verbesserung der Morphologie von PU-Klebstoffen, Elastomeren, Fasern und einigen anderen wichtigen Mikrozellen- und Hautschaumstoffen.<sup>[45, 46]</sup> Einige der am häufigsten verwendeten Kettenverlängerer sind 1,4-Butandiol (BD), Cyclohexandimethanol, Ethylenglykol, Hydrochinonbis(2-hydroxyethyl)ether und 1,6-Hexandiol.

### 2.2 Antimikrobielle Polymere

Es werden mehrere neue Konzepte und Materialien entwickelt, um das Problem der bakteriellen Kontamination anzugehen, das in wichtigen Anwendungsbereichen von Medizinprodukten über Haushalte bis hin zu Textilien und Lebensmittelverpackungen ein großes Problem darstellt.<sup>[47-49]</sup> Das antibakterielle Material kann in Wechselwirkung mit der bakteriellen Zellmembran zum Zelltod führen.<sup>[50]</sup> Die Verwendung von antibakteriellen Additiven ist eine der häufigsten Methoden, um antibakterielle Polymere durch Mischen herzustellen.<sup>[47, 51-54]</sup> Daher wurde eine Reihe antimikrobieller PUs entwickelt, indem entweder antimikrobielle Mittel (z.B. Antibiotika, Metallionen, quaternäre Ammoniumsalze und N-Halaminverbindungen) physikalisch eingemischt oder kovalent an die Polymere gebunden wurden. Polyurethan-Silber-Kombinationen wurden für eine Reihe von nicht-medizinischen Anwendungen berichtet, bei denen sich ihre elektrische Leitfähigkeit, Lichtstreuung und katalytische Aktivität als besonders wichtig erwiesen haben.<sup>[55]</sup> Für die Medizin sind die antimikrobiellen Eigenschaften von Silber (Ag) vielversprechend; der Wirkmechanismus, die

Entwicklung der Bakterienresistenz, die Toxikologie und der klinische Nutzen wurden ausführlich untersucht.<sup>[56-58]</sup> Ag hat eine der höchsten Toxizitätsstufen für Mikroorganismen, aber die geringste Toxizität für eukaryotische Zellen.<sup>[59]</sup> Das antimikrobielle Spektrum von Ag ist außergewöhnlich breit, und es gibt auch eine signifikante viruzide Aktivität.<sup>[60]</sup> Eine ausreichende Konzentration an freien Silberionen ist erforderlich, und während wasserlösliche Silbersalze die notwendigen hohen Konzentrationen liefern können, wird dies durch Sequestrierung mit Proteinen und anderen Makromolekülen verhindert. Vorgeformte Ag-Partikel können verwendet werden, und hier gilt: Je kleiner das Partikel und je größer die relative Oberfläche, desto effizienter ist die antibakterielle Aktivität,<sup>[61]</sup> höchstwahrscheinlich das Ergebnis einer erhöhten Silberionenfreisetzung.

Die Polymere mit antimikrobiellen Mitteln physikalisch eingemischt wirken durch die Freisetzung der aktiven antibakteriellen Komponente. Der Nachteil liegt in der Auswaschung des antibakteriellen Additivs bei Einwirkung von Feuchtigkeit/Wasser, das die Umgebung kontaminiert, sowie in der verminderten Effizienz des Polymers für die antibakterielle Wirkung mit der Zeit. Die antibakteriellen Polymere vom Typ Nichtauswaschung/Kontaktabtötung haben kovalent angebrachte antibakterielle Einheiten an das Polymer. Die am häufigsten verwendeten antibakteriellen Einheiten sind quaternäre Ammonium- und Phosphoniumgruppen, die im ersten Schritt mit der zytoplasmatischen Membran und der Außenmembran von grampositiven bzw. gramnegativen Bakterienstämmen interagieren, gefolgt von einem komplexen Mechanismus, der zur Abtötung von Bakterien führt.<sup>[55, 57]</sup>

Die Idee der N-Halaminverbindungen wurde erstmals 1969 von Kovacic und Mitarbeitern vorgeschlagen.<sup>[62, 63]</sup> Eine N-Halogenaminverbindung kann definiert werden als eine Verbindung, die eine oder mehrere stickstoffhalogenierte kovalente Bindungen enthält, die normalerweise durch Halogenierung von Imid-, Amid- oder Amingruppen gebildet wird.<sup>[64-66]</sup> Im Jahr 2008 synthetisierten Ahmed et al.<sup>[67, 68]</sup> ein neuartiges N-Halamin-Polyurethan, indem sie ein heterocyclisches Monomer auf Ringbasis entweder mit Tolylen-2,6-diisocyanat oder Toluol-2,4-diisocyanat copolymerisierten. Die entstehenden Polyurethane wurden halogeniert, d.h. chloriert, bromiert oder jodiert.

Quaternäre Ammoniumsalze (QASs) wurden erstmals aus der irreversiblen und sehr effizienten Reaktion zwischen tertiären Aminen und Alkylhalogeniden gewonnen.<sup>[69]</sup> In den letzten Jahren wurden mehrere interessante polymere<sup>[70-74]</sup> oder polymerisierbare kationische Amphiphile<sup>[75-79]</sup> synthetisiert, einige davon mit dem Hauptziel der Genverabreichung<sup>[80-82]</sup> und einige mit dem Ziel, antimikrobielle oder andere biologische Effekte<sup>[83-86]</sup> zu bewerten.



DNA/Polykationkomplexe, die durch Polykationen mit quartären Amingruppen, d.h. Poly(N-alkyl-4-vinylpyridinium)bromiden, Poly(N,N-dimethyldiallylammonium)chlorid und Ionenbromid gebildet wurden, waren pH-unabhängig und am wenigsten tolerant gegenüber Dissoziation durch das zugesetzte Salz.<sup>[81]</sup> Moderate und pH-abhängige Stabilität wurde für DNA-Komplexe, die mit Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) mit tertiären Amingruppen in der Kette oder mit verzweigten Poly(ethyleniminen) mit primären, sekundären und tertiären Amingruppen im Molekül gebildet wurden, nachgewiesen. Die Quaternisierung eines Teils der tertiären Amingruppen von Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat) führte zu einer Verringerung der Stabilität der DNA-enthaltenden Komplexe in Wassersalzlösungen. Die Dissoziation von Komplexen, die aus einem statistischen Copolymer aus 4-Vinylpyridin und N-Ethyl-4-Vinylpyridiniumbromid gebildet wurden, war pH-empfindlich und konnte unter pH-Wert und Ionenstärke nahe den physiologischen Bedingungen durchgeführt werden.<sup>[81]</sup>

### 2.2.1 Antimikrobieller Mechanismus

Die häufigsten Infektionserreger sind grampositiver *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) und *Staphylococcus epidermidis* und gramnegativer *Escherichia coli* (*E. coli*) und *Pseudomonas aeruginosa*, obwohl die Infektionen bei *S. aureus* und *E. coli* tendenziell stärker sind.<sup>[87]</sup>

Silber ist weniger anfällig für mikrobielle Resistenzen als Antibiotika, insbesondere wenn eine schnelle bakterizide Wirkung erreicht wird.<sup>[88]</sup> Relativ geringe Konzentrationen von Silberionen sind erforderlich, möglicherweise aufgrund der aktiven Aufnahme und Konzentration durch Mikroorganismen. Organische Komponenten in biologischen Flüssigkeiten können die Wirksamkeit signifikant verringern,<sup>[89]</sup> und es wurden Konzentrationen von bis zu 0,56 mM vorgeschlagen.<sup>[90, 91]</sup> Sobald Silber an mikrobielle Zellen bindet, denaturiert es wichtige Proteine, zerstört DNA und RNA, hemmt die Zellreplikation und verursacht schließlich den Zelltod. Silber kann auch andere gebundene Metallkationen verdrängen, die für das Überleben der Zellen unerlässlich sind. Dementsprechend ist ionisches Silber gegen eine Reihe von pathogenen Organismen aktiv, die einer Komplexitätswirkung unterliegen.<sup>[92]</sup>

Polyionen biologische Effekte waren: (1) bakterizide Wirkung, (2) Bildung unlöslicher Komplexe mit DNA und Heparin, (3) neuromuskuläre Blockade, (4) Zellaggregation und Lyse und (5) Zelladhäsion.<sup>[93]</sup>

Oberflächen, die mit quaternäre Ammoniumsalze (QASs) haltigen Polymeren beschichtet sind, zeigen sich sehr effektiv, um eine Vielzahl von Mikroorganismen abzutöten, wie z. B.

grampositive und gramnegative Bakterien, Hefen und Pilze. Quaternäre Ammoniumsalze funktionalisierte Oberflächen haben eine hohe positive Ladungsdichte, die eine starke elektrostatische Wechselwirkung mit negativ geladenen Bakterien aufbaut. Nach der Adsorption an die Bakterienzelle diffundieren QASs durch die Zellwand und zerstören die Zytoplasmamembran, um Kalium und andere Bestandteile freizusetzen, die den Zelltod verursachen.<sup>[94]</sup>

### 2.2.2 Herstellung der antimikrobiellen Polyurethane

Um Polyurethan mit antibakteriellen Eigenschaften herzustellen, können die Metall- und Metalloxid-Nanopartikel wie Silber (Ag), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und Zinkoxid (ZnO) entweder mit PU extrudiert, oder bei der In-situ-Bildung von PU zur Erzielung einer antibakteriellen Aktivität verwendet werden.<sup>[95, 96]</sup> Dies hat Nachteile durch die Aggregation von Partikeln, verminderte thermische Stabilität und mechanische Eigenschaften sowie das Auslaugverhalten.

Eine neue Klasse von Polyurethan(PU)-Nanofasern, die Silber(Ag)-Nanopartikel(NPs) enthalten, wurde durch Elektrosponnen synthetisiert. Typischerweise wurde ein Sol-Gel aus AgNO<sub>3</sub>/PU elektrosponnen und eine Woche lang gelagert. Ag-NPs wurden in/auf PU-Nanofasern gebildet.<sup>[97]</sup> Francolini et al. haben einen neuen Ansatz entwickelt, um Silberionen in Polymere einzubinden. so entsteht ein System, das Wachstum von Staphylococcus epidermidis und Pseudomonas aeruginosa für mindestens einen Monat zu inhibieren.<sup>[98]</sup> Zvekcic, D. und andere Mitarbeiter haben ZnO Nanopartikel in Polyurethan dispergiert. Es wurde gezeigt, dass die ZnO-Nanopartikel das Wachstum der Kolonien von Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa und Saccharomyces cerevisiae wirkungsvoll hemmen, aber ihre Aktivität gegen Escherichia coli wurde als fragwürdig befunden.<sup>[99]</sup> Es wurde eine neuartige antimikrobielle Polyurethan-Kunstlederbeschichtung mit in-situ erzeugtem Nano-TiO<sub>2</sub> bei Chen et al. hergestellt. Die antibakterielle Wirkung war gegen S. aureus, E. coli, Pseudomonas aeruginosa, Micrococcus luteus usw.<sup>[100]</sup> In einer weiteren Studie wurden Silbernanopartikel und hydrophobes 1H, 1H, 2H, 2H, 2H-Perfluordecaneithiol zur Herstellung von PU-Oberflächen antibakteriell und antifouling.<sup>[101]</sup> Weiterhin wurden PUs mit kationischem Rückgrat unter Verwendung von ionischem Monomer hergestellt, wie z.B. 1,6-Bis(dimethyl-3-hydroxylpropyl)ammoniumchlorid/Zinkchlorid mit anderen Diolen und 4,4-Diphenylmethandiisocyanat (MDI). Das Polymer war nur antibakteriell in Form des ZnCl<sub>2</sub>-Komplexes mit Auslaugeeffekt.<sup>[102]</sup>

Eine Methode zur Synthese von Polyurethan mit anhängenden quaternären Ammoniumsalzen/quaternären Phosphorsalzen ist polymerisierbare quaternäre Ammoniumsalze/quaternäre Phosphorsalze Monomere herzustellen, die anschließend mit anderen Monomeren polymerisiert oder copolymerisiert werden. Ein weiteres Verfahren ist die Quaternisierung von Polyurethan, die entweder tertiäre Ammonium-/Phosphoniumgruppen oder Alkylhalogenide enthalten. Quaternäre Ammoniumeinheiten wurden von Wang et al. in einer mehrstufigen Reaktion auf PU gepfropft. Obwohl das Polymer angeblich antibakteriell gegen *S. aureus* wirkte, war im Agarplatten-Test eine Auslaufzone sichtbar, die eine nicht-effiziente Pfropfreaktion der antibakteriellen Einheiten zeigte.<sup>[103]</sup> In der Untersuchung von Jeong et al. wurden kationische PUs mit unterschiedlichen Mengen an quartären Ammoniumgruppen synthetisiert und erfolgreich zu Nanofaservliesen elektrogewoben, die in antimikrobiellen Nanofilteranwendungen eingesetzt werden. Die kationischen PUs zeigten sehr starke antimikrobielle Aktivitäten gegen *S. aureus* und *E. coli*.<sup>[104]</sup>

Um antimikrobielle Eigenschaften zu verleihen, wurde ein Teil von 2,2,5,5,5 Tetramethyl-Imidozolidin-4-on (TMIO) Hydantoin erfolgreich auf die mikroporöse PU-Membranoberfläche als N-Halamin-Vorläufer durch ein zweistufiges Verfahren aufgepfropft.<sup>[105]</sup> Eine neue N-Halamin-basierte PU war bei Sun et al. durch Polymerisation von 5,5-dimethylhydantoin und Isocyanat hergestellt. Diese PU zeigte eine starke antimikrobielle Wirkung gegen *Staphylococcus aureus* (grampositives Bakterium), *E. coli* (gramnegatives Bakterium), Methicillin-resistente *S. aureus* (MRSA, medikamentenresistente grampositive Bakterien), vancomycinresistente *Enterococcus faecium* (VRE, medikamentenresistente grampositive Bakterien) und *Candida albicans* (Pilze) und verhinderten erfolgreich die Bildung von Bakterien und Pilzen.<sup>[106]</sup>

Kontaktantimikrobielle Polyurethanoberflächen, die Softblock-Seitenketten enthalten, wurden durch statistische Copolymerisation von 1,3-Propylenoxid mit QAS und entweder von Polyethylenglykol (PEG) oder Trifluorethoxy-Seitenketten entwickelt (Abb. 4). Die antimikrobiellen Tests gegen *S. aureus*, *E. coli* und *P. aeruginosa* zeigten, dass sowohl die PEG- als auch die trifluorethoxyhaltigen Polyurethanbeschichtungen, die durch Quaternäre Ammoniumsalze mit sechs Kohlenstoffketten modifiziert wurden, besser bakterizid wirkten als die durch quaternäre Ammoniumsalze mit 12 Kohlenstoffketten modifizierten.<sup>[107]</sup>

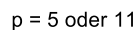
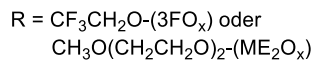
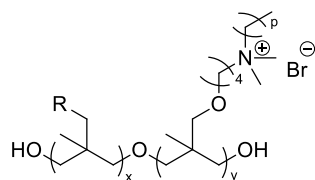


Abb. 4: Statistisches Oxetan copolymeres mit quaternärem Ammoniumsalz und entweder Trifluorethoxy oder PEGlyted Seitenketten. <sup>[107]</sup>

### 2.2.3 Antimikrobielle Testmethoden

Eine Vielzahl von labortechnischen Methoden kann verwendet werden, um die antimikrobielle Aktivität eines Extrakts oder einer reinen Verbindung *in vitro* zu testen. Hier werden einige oft benutzte Methoden diskutiert.

Agar-Diffusionstest, 1940 entwickelt,<sup>[108]</sup> ist die offizielle Methode, die in vielen klinischen mikrobiologischen Laboren zur routinemäßigen antimikrobiellen Empfindlichkeitsprüfung eingesetzt wird. Obwohl nicht alle Bakterien mit dieser Methode genau getestet werden können, wurde die Standardisierung vorgenommen, um bestimmte anspruchsvolle bakterielle Krankheitserreger wie Streptokokken, Haemophilus influenzae, Haemophilus parainfluenzae, Neisseria gonorrhoeae und Neisseria meningitidis unter Verwendung spezifischer Nährmedien, verschiedener Inkubationsbedingungen und interpretativer Kriterien für Hemmungszonen zu testen.<sup>[109]</sup> Bei diesem bekannten Verfahren werden Agarplatten mit einem standardisierten Inokulum des Testmikroorganismus inokuliert. Filterpapierscheiben, die die Prüfsubstanz in einer gewünschten Konzentration enthalten, werden auf die Agaroberfläche aufgelegt. Die Petrischalen werden unter geeigneten Bedingungen inkubiert. Im Allgemeinen diffundiert ein antimikrobielles Mittel in den Agar und hemmt die Keimung und das Wachstum des Testmikroorganismus, und dann werden die Durchmesser der Hemmungswachstumszonen gemessen (Tab. 2).

Die Mikro- oder Makroverdünnung der Brühe ist eine der einfachsten antimikrobiellen Empfindlichkeitsprüfmethoden. Das Verfahren beinhaltet die Herstellung von zweifachen Verdünnungen des antimikrobiellen Mittels (z.B. 1, 2, 4, 8, 16 und 32 mg/ml) im flüssigen Wachstumsmedium, das in Röhrcchen mit einem Mindestvolumen von 2 mL (Makroverdünnung) oder mit kleineren Volumen unter Verwendung einer 96-Well-Mikrotitrationsplatte

(Mikroverdünnung) abgegeben wird. Anschließend wird jedes Rohr oder jede Well mit einem mikrobiellen Inokulum inokuliert, das im gleichen Medium nach Verdünnung der standardisierten mikrobiellen Suspension, die auf den Wert von 0,5 McFarland eingestellt ist, hergestellt wird. Nach der guten Vermischung werden die Röhren oder die 96-Well-Mikrotitrationsplatte je nach Prüfmikroorganismus unter geeigneten Bedingungen inkubiert (meist ohne Rühren) (Tab. 2). Die minimale Hemm-Konzentration (MHK) ist die niedrigste Konzentration antimikrobieller Mittel, die das Wachstum des Organismus in Röhren oder Mikroreaktionsgefäßen vollständig hemmt, wie sie vom selbstständigen Auge erkannt wird.<sup>[110]</sup> Die minimale antibakterielle Konzentration (MBC) ist definiert als die niedrigste Konzentration antimikrobieller Mittel, die benötigt wird, um 99,9% des letzten Inokulums nach 24 h Inkubation unter standardisierten Bedingungen, wie in Dokument M26-A<sup>[111]</sup> beschrieben, abzutöten.

Der Time-kill-Test ist die am besten geeignete Methode zur Bestimmung der bakteriziden oder fungiziden Wirkung. Es ist ein gutes Hilfsmittel, um Informationen über die dynamische Interaktion zwischen dem antimikrobiellen Mittel und dem mikrobiellen Stamm zu erhalten. Der Time-kill-Test zeigt eine zeitabhängige oder konzentrationsabhängige antimikrobielle Wirkung.<sup>[112]</sup> Für Bakterien wird es in einem Nährmedium von drei Röhren durchgeführt, die eine Bakteriensuspension von  $5 \times 10^5$  KBE/mL enthalten. Die ersten und zweiten Röhren enthalten das Molekül oder den Extrakt, der normalerweise in Endkonzentrationen von 0,25 MHK und 1 MHK getestet wird, und das dritte Röhren gilt als Wachstumskontrolle. Die Inkubation erfolgt unter geeigneten Bedingungen (Tab. 2) für unterschiedliche Zeitintervalle (0, 4, 6, 8, 10, 12 und 24 h). Anschließend wird der Prozentanteil der toten Zellen relativ zur Wachstumskontrolle berechnet, indem die Anzahl der lebenden Zellen (KBE/mL) jedes Röhrens nach dem Agarplattenzählverfahren bestimmt wird. Im Allgemeinen wird die antibakterielle Wirkung mit einem Letalitätsgrad von 90% für 6 h oder 99,9% der Letalität für 24 h erzielt.<sup>[113]</sup>

Qualiscreen-Messung (Bakteriensuspensionstest) ist eine neue Methode, um die antimikrobiellen Eigenschaften von Materialoberflächen zu testen. Die Prüfproben werden in Bakteriensuspension bei 37 °C 1 Stunde inkubiert. Nach dem definierten Waschschrte werden die Proben mit 1%iger Nutrient-Broth-Lösung (in phosphatgepufferter Salzlösung) bedeckt und 18 h bei 37 °C inkubiert. Nach der Inkubationszeit werden die Proben in jede 50 µl Nutrient-Broth-Lösung (30 g/L) zugegeben. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt die photometrische Messung bei 37 °C und einer Wellenlänge von 600 nm über einen Zeitraum von 48 h unter Schütteln.

## Theoretischer Hintergrund

Die antimikrobielle Wirksamkeit wird dabei im Vergleich zu einer nicht-antimikrobiellen Nullprobe gemessen. Ein Wirkstoff wird nur dann als antimikrobiell im Sinne der QualiScreen-Messung betrachtet, wenn es ihm im Beobachtungszeitraum gelingt, im Vergleich zur Nullprobe die Bildung von mindestens 99,9% der Tochterzellen (entspricht einem Netto-Onset-OD (das ist die für die überlebenden Tochterzellen erforderliche Stundenzahl, um schließlich zu einer Zellkultur bestimmter optischer Dichte heranzuwachsen) von 6 h) zu verhindern.

Tab. 2: Nährmedien, mikrobielle Inokulumgröße und Inkubationsbedingungen für antimikrobielle Empfindlichkeitsprüfmethoden nach den Empfehlungen von CLSI.<sup>[114]</sup>

Methoden	Mikroorganismus	Wachstumsmedium	Inokulumgröße	InkubationT/°C	Inkubationszeit/h
Agar-Scheibendiffusions-test	Bakterien	MHA	(0,5 McFarland) (1-2) x 10 <sup>8</sup> KBE/mL	35±2	16-18
	Hefe	MHA+GMB	(0,5 McFarland) (1-5) x 10 <sup>8</sup> KBE/mL	35±2	20-24
	Schimmelpilze	Nicht ergänzte MHA	(0,4-5) x 10 <sup>6</sup> KBE/mL	-	-
Brühe - Mikroverdünnung	Bakterien	MHB	5 x 10 <sup>5</sup> KBE/mL	35±2	20
	Hefe	RPMI 1640	(0,5-2,5) x 10 <sup>3</sup> KBE/mL	35	24-48
	Schimmelpilze	RPMI 1640	(0,4-5) x 10 <sup>4</sup> KBE/mL	35	48
Brühe - Makroverdünnung	Bakterien	MHB	5 x 10 <sup>5</sup> KBE/mL	35±2	20
	Hefe	RPMI 1640	(0,5-2,5) x 10 <sup>3</sup> KBE/mL	35	46-50
	Schimmelpilze	RPMI 1640	(0,4-5) x 10 <sup>4</sup> KBE/mL	35	48
Time-Kill-Test	Bakterien	MHB	5 x 10 <sup>5</sup> KBE/mL	35±2	0, 4, 18, 24

MHA: Mueller Hinton Agar. MHB: Mueller Hinton Bouillon.

GMB: das Medium wurde mit 2% Glukose und 0,5mg/ml Methylenblau ergänzt.

RPMI 1640: Roswell Park Memorial Institute Medium (mit Glutamin, ohne Bikarbonat und mit Phenolrot als pH-Indikator) war 1640, mit MOPS ("Morpholin-Propansulfonsäure") bei 0,165 M gepuffert auf pH 7,0.

### 2.3. Biologisch abbaubare Polymere

Eine Vereinheitlichung der Definition von biologisch abbaubaren Kunststoffen erfolgte durch ISO/TC61/SC5/WG22 (ISO 472/DAM3, Amendment 3, General Terms and Terms Relating to Degradable Plastics). Ideale biologisch abbaubare Kunststoffe werden als Materialien definiert, die durch die Einwirkung natürlicher Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und Algen vollständig zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.<sup>[115]</sup>

## Theoretischer Hintergrund

---

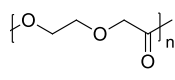
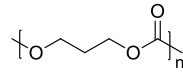
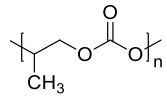
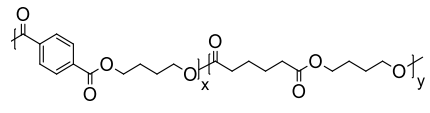
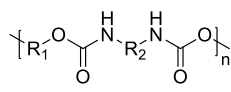
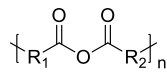
In den letzten zwei Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts fand ein Paradigmenwechsel von biostabilen Biomaterialien zu biologisch abbaubaren (hydrolytisch und enzymatisch abbaubaren) Biomaterialien für medizinische und verwandte Anwendungen statt.<sup>[116-118]</sup> Es gibt mehrere Gründe für die günstige Berücksichtigung von biologisch abbaubaren gegenüber biostabilen Materialien für biomedizinische Anwendungen. Obwohl die biomedizinischen Anwendungen von enzymatisch abbaubaren natürlichen Polymeren wie Kollagen Jahrtausende alt sind, begann die Anwendung von synthetischen biologisch abbaubaren Polymeren erst in der zweiten Hälfte der 1960er Jahre.<sup>[119]</sup> In den letzten zwei Jahrzehnten wurde jedoch eine Reihe neuer Produkte entwickelt: Eine Generation synthetischer biologisch abbaubarer Polymere und analoger natürlicher Polymere, die speziell für biomedizinische Anwendungen entwickelt wurden. Die Hauptursache dafür ist zum Teil das Aufkommen neuartiger biomedizinischer Technologien, darunter: Tissue Engineering, Regenerative Medizin, Gentherapie, kontrollierte Wirkstoffabgabe und Bionanotechnologie, auf denen biologisch abbaubare Plattformmaterialien aufbauen müssen.

Dabei handelt es sich um synthetische Polymere mit hydrolysierbaren Funktionen wie Ester, Amid und Urethan oder Polymere mit Kohlenstoffgerüst, denen Additive wie Antioxidantien zugesetzt werden. Die Hauptklassen und neue Familien synthetischer Polymere werden in Tab. 3 erläutert.<sup>[120]</sup>

Tab. 3: häufig benutzte biologisch abbaubare Polymere.

Polymer	Synthese Methode	Struktur
Polyglycolsäure (PGA)	Ringöffnungspolymerisation durch cyclischen Lactons, Glycolid	
Poly(lactid) (PLA)	Polykondensation von D- oder L-Milchsäure oder Ringöffnungspolymerisation von Lactid	
Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA)	Copolymerisation von L-Milchsäure und DL-Milchsäure mit Glycolsäure	
Polycaprolacton (PCL)	Ringöffnungspolymerisation von ε-Caprolacton	
Polybutylensuccinat (PBS)	Polykondensation von Glycol und aliphatische Dicarbonsäuren	

## Theoretischer Hintergrund

Poly-p-dioxanon (PPDO)	Ringöffnungspolymerisation von p-Dioxanon	
Poly(trimethylencarbonat) (PTMC)	Ringöffnungspolymerisation von Trimethylencarbonat	
Poly(propylencarbonat) (PPC)	Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlendioxid	
Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT)	Polykondensation von 1,4-Butandion mit Adipinsäure und Terephthalsäure	
Polyurethan (PU)	Polyaddition von Polyester Polyol (PCL-Diol, PLA-Diol usw.) mit Diisocyanate	
Polyanhydrid	Polykondensation von Disäure oder Ringöffnungspolymerisation von Anhydrid	

### 2.3.1 Mechanismus des biologischen Abbaus von Polymeren

Es gibt 4 Hauptarten des Polymerabbaus: Photo-, mechanischer, thermischer und chemischer Abbau. Photoabbau kann bei der Belichtung von Polymeren mit UV- oder Gammastrahlung auftreten. Mechanische und thermische Abbaue können während der Polymerverarbeitung auftreten, z.B. bei Extrusion, Spritzguss usw. Chemischer Abbau ist der wichtigste für biologisch abbaubare Polymere.<sup>[121]</sup>

Biologischer Abbau ist ein chemischer Abbau von Materialien, der durch die Wirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Pilzen und Algen hervorgerufen wird. Natürliche Polymere (d.h. Proteine, Polysaccharide, Nukleinsäuren) sind Abbau in biologischen Systemen durch Oxidation und Hydrolyse.<sup>[122]</sup> Biologisch abbaubare Materialien werden zu Biomasse, Kohlendioxid und Methan abgebaut. Bei synthetischen Polymeren ist eine mikrobielle Nutzung des Kohlenstoffgerüsts als Kohlenstoffquelle erforderlich.<sup>[123]</sup> Der biologische Abbau von polymeren Biomaterialien beinhaltet die hydrolytische oder enzymatische Spaltung der Verbindungen im Polymer, die zur Polymererosion führen.<sup>[124]</sup> Die Temperatur ist einer der wichtigsten Faktoren, die das Wachstum von Mikroorganismen beeinflussen. Ebenfalls wichtig sind die Quellen von Kohlenstoff und Stickstoff sowie der pH-Wert.



Bei Vorhandensein von Sauerstoff kommt es zu einem aeroben biologischen Abbau und zur Bildung von Kohlendioxid. Wenn kein Sauerstoff vorhanden ist, kommt es zu einem anaeroben Abbau und es entsteht anstelle von Kohlendioxid Methan (Abb. 5).<sup>[125]</sup>

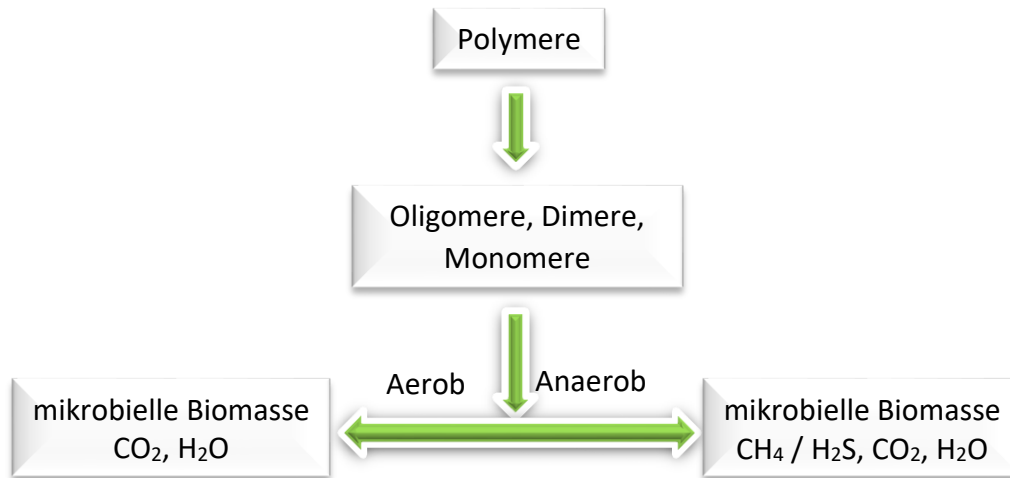


Abb. 5: Polymerabbau unter aeroben und anaeroben Bedingungen.<sup>[125]</sup>

Drei wesentliche biologische abbaubare Mechanismen sind, 1) Physischer biologischer Abbau: Polymere werden von Mikroorganismen erodiert und durch Zellwachstum zerstört; 2) Chemischer biologischer Abbau: Durch die direkte Wirkung biologischer Enzyme erodieren Mikroorganismen die Polymerkette, was zur Depolymerisation führt. Zuerst wirken sie auf die Oberfläche des Materials, um die Polymerketten abubrechen und niedermolekulare Verbindungen zu erstellen. Danach werden die niedermolekularen Verbindungen bei den Mikroorganismen über Stoffwechselwege aufgenommen und dann in Biomasse und Bioenergie transformiert, bis Endprodukte aus CO<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub> und Wasser gewonnen werden können.<sup>[126]</sup> 3) Die Wechselwirkung zwischen Mikroorganismen und Polymeren bildet neue Makromoleküle.<sup>[127]</sup> Polymere werden in der Regel nicht durch einen einzelnen Mechanismus, sondern durch eine komplexe Kombination aus biophysikalischem, biochemischem und physikalisch-chemischem Mechanismus abgebaut.<sup>[127]</sup>

Die Erosion von hydrolytisch abbaubaren Polymeren beginnt mit der Diffusion von Wasser in das Polymer. Wenn die Polymerketten hydratisiert werden, hydrolysieren die funktionellen Gruppen und nehmen einen Teil des Wassers auf. Während des Abbaus wird das Polymer in Oligomere und Monomere gespalten. Alle biologisch abbaubaren Polymere können eine Oberflächen- oder Volumenerosion erfahren. Welche Art und Weise eine Polymermatrix erodiert, hängt schließlich von der Diffusionsfähigkeit des Wassers im Inneren der Matrix, der Abbaurrate der funktionellen Gruppen des Polymers und den Dimensionen der Matrix ab. Bei

Volumenerosion wird Wasser schneller in die Polymermatrix diffundiert als das Polymer abgebaut. Die hydrolysierbaren Bindungen der gesamten Polymermatrix werden homogen verteilt, was zu einer homogenen Abnahme des durchschnittlichen Molekulargewichts des Polymers führt. Bei Oberflächenerosion diffundiert Wasser langsamer in die Polymermatrix als die Abbaurate des Polymers. Der Abbau findet nur an der Oberflächenschicht statt. Eine Molekulargewichtsänderung der Probe wird also nicht beobachtet. Die Oberflächenerosion ist ein heterogener Prozess, der eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe hat. F von Burkersroda et al. hat ein theoretisches Modell entwickelt. Aus diesen Parametern erlaubt das Modell, für eine individuelle Polymermatrix eine dimensionslose 'Erosionszahl'  $\epsilon$  zu berechnen. Der Wert von  $\epsilon$  gibt die Art der Erosion an. Basierend auf  $\epsilon$  kann eine kritische Gerätedimension  $L_{\text{critical}}$  berechnet werden. Wenn eine Matrix größer als  $L_{\text{critical}}$  ist, erfährt sie eine Oberflächenerosion, anderenfalls eine Volumenerosion.<sup>[128]</sup>

### 2.3.2 Herstellung der biologisch abbaubaren Polyurethane

Der biologische Abbau der Polyurethane hängt von den vielfältigen Eigenschaften des Polymers ab, wie z. B. der molekularen Orientierung, Kristallinität, Vernetzung und den chemischen Gruppen in den Molekülketten, die die Zugänglichkeit zu den abbauenden Enzymsystemen bestimmen. Der mikrobielle Abbau von Polyester-Polyurethan ist hypotrophiert, so dass er hauptsächlich auf die Hydrolyse von Ester-Verbindungen durch diese Esterase-Enzyme zurückzuführen ist.<sup>[129]</sup> Die chemische Struktur der Polyolen, beeinflusst die Eigenschaften von Polyurethanen und insbesondere die Abbaugeschwindigkeit. Zu den gängigen Polyolen, die bei der Formulierung von biologisch abbaubaren Polyurethanen eingesetzt werden, gehören Poly( $\epsilon$ -caprolacton), Poly(ethylenglykol), Poly(propylenglykol), Polyole auf Basis von Hydroxysäuren wie Glykolsäure, Milchsäure und deren Copolymere sowie Poly(3-hydroxybutyrat)-Diolen (sehen Tab. 4).<sup>[130]</sup>

## Theoretischer Hintergrund

Tab. 4: Polyole von biologisch abbaubaren Polyurethanen und Polyurethanharnstoffen.<sup>[130]</sup>

Chemischer Name	Polyole Struktur
Poly(ethylenoxid)-Diol PEO-Diol	
Poly(tetramethylenoxid)-Diol PTMO-Diol	
Poly(propylenoxid)-Diol PPO-Diol	
Poly(D,L-lactid)-Diol PLA-Diol	
Poly(ε-Caprolacton)-Diol PCL-Diol	
Poly(glykolid)-Diol PGA-Diol	
Poly(propylenfumarat)-Diol PPF-Diol	
Poly(milchsäureethylglykol-co-milchsäure)-Diol PCL-co-PEG-co-PCL-Diol	

Poly(caprolacton)diol ist das am meisten untersuchte Polyole in biologisch abbaubaren Polyurethanen. Heijkants et al. hat abbaubare Polyurethane auf Basis von Poly(ε-Caprolacton) (PCL) (750-2800 g/mol) und 1,4-Butandiisocyanat (BDI) mit unterschiedlichen Weichsegmentlängen und konstanter gleichmäßiger Hartsegmentlänge in Abwesenheit von Katalysatoren synthetisiert.<sup>[131]</sup> Diese Arbeit zeigt, dass aus ε-PCL-Diol ein Polyurethan mit guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden kann und die Wahl des Molekulargewichts von ε-PCL-Diol einen Einfluss auf die Morphologie hat.<sup>[131]</sup>

Viele Forschungsarbeiten haben diesen Ansatz genutzt, bei dem eine Mischung aus Polyolen oder Copolymeren verschiedener Monomere verwendet wird, um die mechanischen Eigenschaften, das hydrophil/hydrophobe Gleichgewicht, die Biokompatibilität zu verbessern und die Abbaukinetik zu verändern.

Poly(urethan-ester) wurde durch Polymerisation von 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) (MDI) und Präpolymeren aus  $\epsilon$ -Caprolacton und 2,2-Dimethyl-1,3-Propandiol-Monomeren P(CL-DP) mit verschiedenen Kettenlängen als Polyolquellen bei Arcana et al. hergestellt. Die maximalen mechanischen Eigenschaften und auch die biologische Abbaubarkeit im aktivierten Schlamm wurden in Poly(urethan-ester) beobachtet, die durch Polymerisation von 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) (MDI) und P(CL-DP) Prepolymeren mit einem DP/CL-Verhältnis von 1/20 hergestellt wurden.<sup>[132]</sup> Biologisch abbaubare Polyurethan-Elastomere mit Potenzial für Anwendungen in medizinischen Implantaten mit einstellbarer Abbaurate und physikalischen Eigenschaften wurden durch Reaktion von epoxidterminierten Polyurethanen (EUP) mit 1,6-Hexamethyldiamin (HMDA) als Aushärtemittel bei Yeganeh et al. synthetisiert. Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL) und Poly(ethylenglykol) (PEG) sowie 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurden zur Herstellung von isocyanat-terminierten Polyurethanen verwendet, die anschließend mit Glycidol zur Herstellung von EUPs blockiert wurden.<sup>[133]</sup> Jiang und Mitarbeiter haben eine Reihe von ungiftigen vernetzten Polyurethanen auf Wasserbasis entwickelt und mit Isophorondiisocyanat (IPDI), Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) (PCL), Poly(ethylenglykol) (PEG), 1,4-Butandiol (BD) und L-Lysin synthetisiert, ohne dass andere organische Mittel in den gesamten Syntheseprozess einbezogen wurden. Und die Änderung der Zug-Dehnung-Eigenschaften mit zunehmender Menge an PEG in den Polymeren konnte der Änderung der Mikrophasenabscheidung zugeordnet werden.<sup>[134]</sup> Es wurde Poly( $\epsilon$ -Caprolacton-co-b-Butyrolacton) (PCLBL)-basiertes Polyurethan (PCLBL-PU) synthetisiert und seine Zug-Dehnung-Eigenschaften und hydrolytische Abbaubarkeit bei Hong et al. untersucht, um die Abbaubarkeit des Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)-basierten Polyurethans (PCL-PU) zu verbessern. Die Kristallinität des weichen Segments von PCLBLPU nahm mit zunehmendem BL-Gehalt ab und damit nahm die hydrolytische Abbaurate deutlich zu.<sup>[135]</sup> Um ein kontrollierbares, stufenweise biologisch abbaubares Polymer für multifunktionelle Antitumor-Wirkstoffträger herzustellen, wurden zunächst pH-empfindliche, biologisch abbaubare Polyurethane unter Verwendung von Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) (PCL) und pH-empfindlichem Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)-Hydrazon-Poly(ethylenglykol)-Hydrazon-Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)-Makrodiol (PCLH) als Weichsegment bei Zhou et al. synthetisiert. L-Lysin-Ethylester-Diisocyanat (LDI), L-Lysin-Derivat Tripeptid und 1,4-Butandiol (BD) wurden als Hartsegment und hydrazonverknüpftes Methoxyl-Poly(ethylenglykol)(m-PEG-Hyd) als Endkappen benutzt.<sup>[136]</sup> Eine Reihe von Polyurethan (PU)-Schaumstoffen auf Polyhydroxybutyrat (PHB)-Basis wurden durch die Reaktion einer Mischung aus PHB und Polycaprolactontriol (PCLt) mit einem aliphatischen Diisocyanat in Gegenwart von Wasser als Treibmittel bei Lin et al. synthetisiert.<sup>[137]</sup> Vier verschiedene

PLA-basierte thermoplastische Polyurethan (PLAPU)-Polymere wurden durch die Reaktion von PLA-Diol mit Hexamethylendiisocyanat und anschließender Kettenverlängerung mit Polycaprolacton (PCL)-Diol bei Ali et al. synthetisiert. Die relativen Zusammensetzungen der harten PLA- und der weichen PCL-Diole in den PLAPU-Polymeren wurden systematisch kontrolliert, um die physikalischen Eigenschaften der Polymere zu optimieren.<sup>[138]</sup>

Bei anderen Arbeiten, z. B. Polyurethannetzwerke auf der Basis von Rizinusöl als nachwachsender Rohstoff Polyol und Poly(ethylenglykol) (PEG) mit einstellbaren Bioabbauraten für biomedizinische Implantate und Tissue Engineering, wurden durch die Reaktion von epoxidterminierten Polyurethan-Präpolymeren (EPUs) mit 1,6-Hexamethyldiamin-Härter bei Yeganeh et al. synthetisiert.<sup>[139]</sup> Ein neuartiges, nicht toxisches, biologisch abbaubares Urethan-Polymer auf Lysin-Di-Isocyanat (LDI)-Basis wurde für den Einsatz in Tissue-Engineering-Anwendungen bei Zhang et al. entwickelt. Diese Matrix wurde mit hochgereinigtem LDI aus dem Lysindiethylester synthetisiert. Der Ethylester des LDI wurde mit Glycerin zu einem Präpolymer polymerisiert. Die LDI-Glycerin-Matrix wurde in wässrigen Lösungen bei 100, 37, 22 und 43 °C mit einer Rate von 27, 7, 1,8, 0,8 und 0,1 mM pro 10 Tage abgebaut.<sup>[140]</sup> Ein neuartiges, ungiftiges, biologisch abbaubares, schwammartiges Polyurethan-Gerüst wurde aus Lysin-Di-Isocyanat (LDI) und Glycerin bei Zhang et al. synthetisiert. Ascorbinsäure (AA) wurde mit LDI-Glycerin copolymerisiert.<sup>[141]</sup> Cateto et al. hat Polyurethan-Hartschaumstoffe (RPU) unter Verwendung von Polyolen auf Ligninbasis synthetisiert, die durch Oxypropylierung von vier verschiedenen Ligninen (Alcell, Indulin AT, Curan 27-11P und Sarkanda) gewonnen wurden. Bei den getesteten ligninabbauenden Pilzen war der biologische Abbau von ligninbasierten RPU-Schäumen bei Verwendung von *P. chrysosporium* und *T. versicolor* sowie bei Formulierungen mit Mischpolyolen deutlicher zu erkennen.<sup>[142]</sup> Orgiles-Calpena et al. hat über die Entwicklung von potenziell biologisch abbaubaren Polyurethan-Klebstoffen, die Polyole aus pflanzlichen Rohstoffen, wie z.B. Sojaölen, geforscht. Außerdem wurden sie mit 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer synthetisiert.<sup>[143]</sup>

### 2.3.3 Biologische Abbaubarkeit Testmethoden

Biologisch abbaubare Polymere, die in bioaktiven Umgebungen entsorgt werden, werden durch die enzymatische Wirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Pilzen und Algen abgebaut, und ihre Polymerketten können auch durch nicht enzymatische Prozesse wie chemische Hydrolyse abgebaut werden. Bei den soliden Umgebungen, unter denen die biologisch abbaubaren Polymere abgebaut werden, werden in der Fachliteratur, in den Normen und auf

dem Markt zwei Hauptkategorien betrachtet: a) die Materialien, die unter Kompostierungsbedingungen biologisch abbaubar sind (kompostierbare Materialien; die Kompostierungsbedingungen können jedoch variieren) und b) die Materialien, die in Erde biologisch abbaubar sind (biologisch abbaubar in Erdmaterialien). Einige kompostierbare Materialien sind auch in der Erde biologisch abbaubar, aber in vielen Fällen werden kompostierbare Materialien in der Erde nicht biologisch abgebaut.<sup>[144]</sup>

Ein kompostierbares Material ist es, wenn die Polymerketten unter der Einwirkung von Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Algen) zerfallen, die Gesamtmineralisierung erreicht wird (Umwandlung in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, anorganische Verbindungen und Biomasse unter aeroben Bedingungen) oder die Mineralisierungsrate hoch und mit dem Kompostierungsprozess kompatibel ist.<sup>[145]</sup> Tabelle 5 stellt die wichtigsten Normen zur Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen dar.

Tab. 5: Normen für biologisch abbaubaren Kunststoff unter Kompostierungsbedingungen.<sup>[145]</sup>

<b>Amerikanische Gesellschaft für Prüfungen und Materialien international (ASTM)</b>	
ASTM D6400-04	Standard Spezifikation für kompostierbare Kunststoffe
ASTM D5338-98 (2003)	Standard Testmethode zur Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen unter kontrollierten Kompostierungsbedingungen
ASTM D6002-96 (2002)	Standard Anleitung zur Bestimmung der Kompostierbarkeit von ökologisch abbaubaren Kunststoffen
ASTM D6340-98	Standard Testmethode zur Bestimmung der aeroben biologischen Abbauarbeit von radioaktiv markierten Kunststoffen in einer wässrigen oder kompostierten Umgebung
ASTM D6003-96	Standard Testmethode zur Bestimmung des Gewichtsverlusts von Kunststoffen, die einer simulierten aeroben Kompostumgebung für festen Abfall (MSW) ausgesetzt sind
ASTM D5509	Standard Methode für die Exposition von Kunststoffen in einer simulierten Kompostumgebung
ASTM D5512	Standard Verfahren für die Exposition von Kunststoffen in einer simulierten Kompostumgebung unter Verwendung eines externen beheizten Reaktors
ASTM D5988	Standard Testverfahren zur Bestimmung des aeroben biologischen Abbaus von Kunststoffen im Erdboden oder Kunststoffresten nach der Kompostierung
ASTM D5951	Standard Verfahren zur Aufbereitung von Restfeststoffen, die nach den Standard Methoden zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit und der Kompostqualität gewonnen wurden - Prüfung von Verbleib und Wirkung
<b>Internationale Organisation für Normung (ISO)</b>	
ISO 17088:2008	Spezifikationen für kompostierbare Kunststoffe

## Theoretischer Hintergrund

---

ISO 14855-1:2005	Bestimmung der endgültigen aeroben biologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen unter kontrollierten Kompostierungsbedingungen - Verfahren durch Analyse des entstandenen Kohlendioxids - Teil 1: Allgemeines Verfahren
ISO 14855-2:2007	Bestimmung der endgültigen aeroben biologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen unter kontrollierten Kompostierungsbedingungen - Verfahren durch Analyse des entwickelten Kohlendioxids - Teil 2: gravimetrische Messung des im Labormaßstab entstandenen Kohlendioxids
ISO 16929:2002	Kunststoffe - Bestimmung des Zerfallsgrades von Kunststoffen unter definierten Kompostierungsbedingungen in einem Pilotversuch.
ISO 20200:2004	Kunststoffe - Bestimmung des Zerfallsgrades von Kunststoffen unter simulierten Kompostierungsbedingungen in einem Laborversuch
<b>Europäisches Komitee für Normung (CEN)</b>	
EN 13432-2000	Verpackungen - Anforderungen an Verpackungen, die durch Kompostierung und biologischen Abbau verwertbar sind - Testschema und Bewertungskriterien für die Endabnahme von Verpackungen
EN 14995-2006	Kunststoffe - Bewertung der Kompostierbarkeit - Prüfverfahren und Spezifikationen
EN 14045-2003	Verpackungsbewertung des Zerfalls von Verpackungsmaterialien in praxisnahen Tests unter definierten Kompostierungsbedingungen
EN 14046-2003	Verpackungsbewertung der endgültigen aeroben biologischen Abbaubarkeit von Verpackungsmaterialien unter kontrollierten Kompostierungsbedingungen - Methode durch Analyse des freigesetzten Kohlendioxids
EN 14086-2005	Verpackung - Vorläufige Bewertung der Zersetzung von Verpackungsmaterialien unter simulierten Kompostierungsbedingungen im Labormaßstab
EN ISO 14855-2004	Bestimmung der endgültigen aeroben biologischen Abbaubarkeit und des Zerfalls von Kunststoffen unter kontrollierten Kompostierungsbedingungen - Methode durch Analyse des entstandenen Kohlendioxids (ISO 14855:1999)
EN ISO 20200-2005	Kunststoffe - Bestimmung des prozentualen Aufschlusses in einer Labor-Kompostierumgebung
<b>Deutsches Institut für Normung (DIN)</b>	
DIN V 54900-1998	Prüfung der Kompostierbarkeit von polymeren Werkstoffen
DIN V 54900-1	Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen - Teil 1: Chemische Prüfung
DIN V 54900-2	Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen - Teil 2: Prüfung der vollständigen biologischen Abbaubarkeit von Kunststoffen im Labortest
DIN V 54900-3	Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen - Teil 3: Prüfung unter praxisrelevanten Bedingungen und Methode zur Prüfung der Qualität der Komposte
DIN V 54900-4	Prüfung der Kompostierbarkeit von polymeren Werkstoffen - Teil 4: Prüfung der Ökotoxizität der Komposte

DIN EN 13432	Anforderungen an Verpackungen, die durch Kompostierung und biologischen Abbau verwertbar sind - Prüfschema und Bewertungskriterien für die Annahme von Verpackungen
DIN EN 14045	Bewertung des Aufschlusses von Verpackungsmaterialien in praxisnahen Tests unter definierten Kompostierungsbedingungen
DIN EN 14995	Kunststoffe - Bewertung der Kompostierbarkeit - Testschema und Spezifikationen

---

### 2.4 Biologisch abbaubare Polyurethane mit hoher Glasübergangstemperatur

Auf dem Kunststoffmarkt sind Hochtemperatur-Thermoplaste der am stärksten spezialisierte und deutlich wachsende Bereich. Die Hauptanwendungsgebiete für Hochtemperatur-Thermoplaste sind der medizinische Markt sowie die Automobil-, Luftfahrt- und Elektronikindustrie.<sup>[146]</sup> Hohe Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) bzw. hohe Schmelztemperatur ( $T_m$ ) und hohe Zersetzungstemperatur sind die entscheidenden thermischen Eigenschaften von Hochtemperatur-Thermoplasten.

Derzeit werden fast alle kommerziell verfügbaren Hoch- $T_g$ -Polymere aus nicht erneuerbaren, erdölbasierten Rohstoffen gewonnen. Die Verwendung von biologisch erneuerbaren Zuckerderivaten wie Isosorbid wird jedoch gegenüber erdölbasierten Analoga immer kostengünstiger. Darüber hinaus sind diese Zuckerderivate chemisch starr und funktional, was sie als biobasierte Polymerbausteine sehr begehrt macht. Isosorbid wurde in einer Vielzahl von Polymeren, einschließlich Polyestern, Polycarbonaten, Polyethern und Polyurethanen, verwendet. Oulame und Mitarbeiter verwendeten Ferulasäure zur Herstellung von Polyurethanen. Die ungesättigte aromatische Säure wurde hydriert und anschließend mit Diolen (z.B. Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Isosorbid) über enzymatische Methoden (*C. antarctica* lipase B) zu Bisphenolestern kondensiert. Diese Bisphenole wurden mit handelsüblichem Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Toluoldiisocyanat (TDI) in Masse oder in Methylethylketon (MEK) polymerisiert. Die  $T_g$  waren bei TDI (62-127 °C) stets höher als bei HDI (28-68 °C). Bei der Auswirkung von Diolen auf die  $T_g$  lag Isosorbid deutlich vor den linearen Diolen:  $T_g$  von Isosorbid/HDI lag zwischen 67 und 68 °C, von linearen Diols/HDI lagen zwischen 28 °C und 40 °C; Isosorbid/TDI lag zwischen 106 °C und 127 °C und lineare Diols/TDI lagen zwischen 62 °C und 96 °C.<sup>[147]</sup>



### 2.4.1 Herstellung der Polyurethane mit hoher Glasübergangstemperatur

Polyurethan, bestehend aus alternierenden Weich- und Hartsegmenten, zeigt eine zweiphasige Morphologie. Die Hartsegmentphase entsteht durch Aggregation von Urethaneinheiten durch starke Wasserstoffbindung und ist entweder glasig oder teilkristallin. Die Weichsegmentphase setzt sich aus flexiblen Ketten wie Polyether- oder Polyesterdiol zusammen und weist typischerweise Glasübergangstemperaturen auf, die niedriger als die Raumtemperatur sind. Die Funktionen der beiden Phasen in Polyurethan sind unterschiedlich; die Hartsegmentphase trägt wesentlich zum Modul des Polyurethans bei, und die flexible Weichsegmentphase beeinflusst hauptsächlich die elastischen Eigenschaften von Polyurethan.

Die Herstellung von Polyurethan mit hohem  $T_g$  kann durch die Einsetzung von hohen  $T_g$  Komponenten oder andere Additive oder durch Vernetzung erreicht werden.

Polyurethan-Hartschaumstoffe wurden mit Polyol auf Algenölbasis bei Pawar et al. synthetisiert. Biobasierte Polyole wurden aus Algenöl durch Oxidation mit dem umweltfreundlichen Reagenz Wasserstoffperoxid und Essigsäure und anschließender Epoxidringöffnung mit Milchsäure oder Ethylenglykol hergestellt. Die synthetisierten biobasierten Polyole wurden mit Methylendiphenyldiisocyanat bei konstantem NCO/OH-Verhältnis (1,2 : 1) unter Verwendung von Cyclopentan als Treibmittel formuliert, um Polyurethanschäume zu erhalten. Die hergestellten PU-Schaumstoffe hatten eine hohe  $T_g$  bis 96 °C.<sup>[148]</sup> Mohanty et al. haben ein biobasiertes Polyurethan aus Sojaöl-basiertem Polyol und Diisocyanat auf Verstärkung mit Glasfasern hergestellt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Mit 30 gew% Glasfasern konnte die  $T_g$  auf 90 °C erhöht werden.<sup>[149]</sup> Eine Reihe von Polyurethanen mit unterschiedlichen NCO/OH-Molverhältnissen von Sonnenblumenöl wurden in einem einstufigen Verfahren bei Omrani und Mitarbeitern synthetisiert. Da das Verhältnis NCO/OH von 0,5 auf 1,05 M stieg, erhöhten sich die  $T_g$  von 46 °C auf 86 °C.<sup>[150]</sup> Cho und Jeong haben einen Reaktiven Polyurethan-Schmelzklebstoff mit Acrylat-Copolymer-Nanokompositen modifiziert und die  $T_g$  war 70 °C.<sup>[151]</sup> Zwei Serien von gehärteten, halbleitenden Polyanilin (PANI)/Polyurethan (PU)-Epoxid (PANI/PU-EPOXY) Nanokompositen wurden mit einem leitfähigen Polymer, PANI und PU-Prepolymer-modifizierten Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA) Epoxid bei Chiou et al. hergestellt und die  $T_g$  war mehr als 100 °C.<sup>[152]</sup> Cohnet-Georjon und Mitarbeiter haben gezeigt, dass 1,4:3,6-Dianhydrosorbit eine gute Auswahl für die Kettenverlängerung segmentierter Polyurethane war, da es dem Modell-Hartsegment auf der Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat ( $T_g = 190$  °C) eine bemerkenswert hohe

Glasübergangstemperatur verleiht, während gleichzeitig eine relativ niedrige Schmelztemperatur ( $T_m = 235 \text{ °C}$ ) beibehalten wird.<sup>[153]</sup>

Park et al. haben eine neue harte Polymerstruktur durch Vernetzungsreaktion zwischen Poly[(phenylisocyanat)-co-formaldehyd] und 4-[[N-(2-Hydroxyethyl)-N-methylammo]phenyl]-4'-[(6-Hydroxyhexyl)sulfonyl]azobenzol mit einer Glasübergangstemperatur von  $142 \text{ °C}$  entwickelt.<sup>[154]</sup> In Han und Lis Arbeit wurden interpenetrierende Polymernetzwerke von Bismaleimid- und Polyether-Polyurethan(polyoxypropylen)-vernetztem Epoxid (BMI/PU(PPG)-EP IPNs) mit Hilfe der Technik der simultanen Massenpolymerisation hergestellt. Die BMI/PU(PPG)-EP IPNs zeigten 2 unterschiedliche Übergangstemperaturen. Der niedrigere Temperaturübergang liegt etwa bei  $-40 \text{ °C}$  bis  $-60 \text{ °C}$ , der höhere  $T_g$  war bei  $110 \text{ °C}$  bis  $140 \text{ °C}$ .<sup>[155]</sup> Ein Netzwerk von Bismaleimid modifizierten Polyurethan-Epoxyssystemen wurde aus dem Bismaleimid mit Esterbindungen, polyurethanmodifiziertem Epoxy hergestellt und von 4,4-Diaminodiphenylmethan gehärtet. Dieses Material zeigte eine  $T_g$  über  $140 \text{ °C}$ .<sup>[156]</sup>

### 3. Zielsetzung und Konzept

Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Untersuchung von funktionellen Polyurethanen mit antimikrobieller und biologisch abbaubarer Eigenschaft mit hoher Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ). Die Polyurethane werden durch Polyaddition von verschiedenen Diolen und Polyolen, die funktionelle Gruppen enthalten, mit Isocyanat polymerisiert.

Das Arbeitskonzept (Abb. 6) sieht die Verwendung eines speziellen Diols (Bis(2-hydroxyethyl)3,3'-((2-(dimethylamino)ethyl)azanediyl)dipropanoat, N-Diol) vor, das sowohl Estereinheiten als auch quaternisierbare Aminogruppen für die Herstellung von Polyurethan bereitstellt. Auf diese Weise kann jede Wiederholungseinheit eine abbaubare Estereinheit in den PU-Ketten aufweisen. Die quaternisierbare Aminogruppe kann in verschiedenen Graden quaternisiert werden. Der Quaternisierungsgrad eröffnet ein breites Spektrum von Ketteneigenschaften, von physikalisch vernetzendem Elastomer bis hin zu antibakteriellem, thermoplastischem Polyurethan. Das physikalisch vernetzte PU könnte ein interessantes Hystereseverhalten beim Dehnen und Entspannen aufgrund der Wirkung zwischen ionischen Gruppen aufweisen.

Außerdem können aliphatische Esterdiole und starre Diole als Kettenverlängerer oder als eines der PU-Segmente verwendet werden, um die Abbaubarkeit und die hohe Glasübergangstemperatur zu optimieren.

# Zielsetzung und Konzept

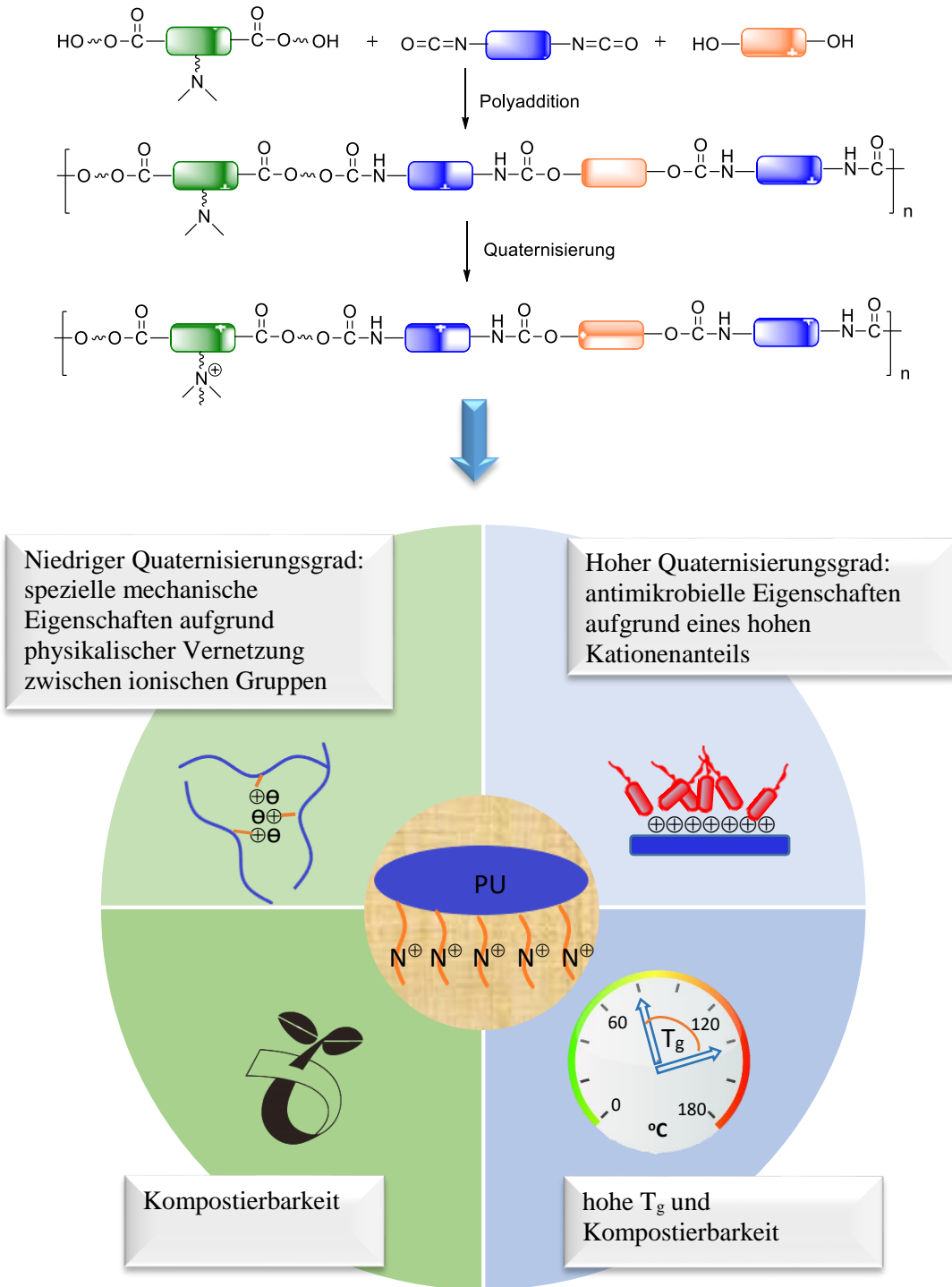


Abb. 6: Schematische Darstellung des Stufenkonzeptes zur Entwicklung neuer Polyurethane mit verschiedenen Eigenschaften.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese und Charakterisierung der ionischen Polyurethane

Polyurethane mit unterschiedlichem Anteil ionischer Gruppen wurden synthetisiert. Die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen, die erzielten Eigenschaften sowie die Untersuchung der mechanischen und antimikrobiellen Charakteristiken des neu entwickelten ionischen Polyurethans sind im Folgenden zusammengestellt.

#### 4.1.1 Synthese von speziellem Diol mit tertiärer Aminogruppe

N-Diol mit einer anhängenden tertiären Aminogruppe wurde im Labor nach dem beschriebenen Verfahren entsprechend dem unteren Reaktionsschema aus 2-Dimethylaminoethylamin (DMAE) und 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) (Abb. 7) hergestellt:<sup>[157]</sup>

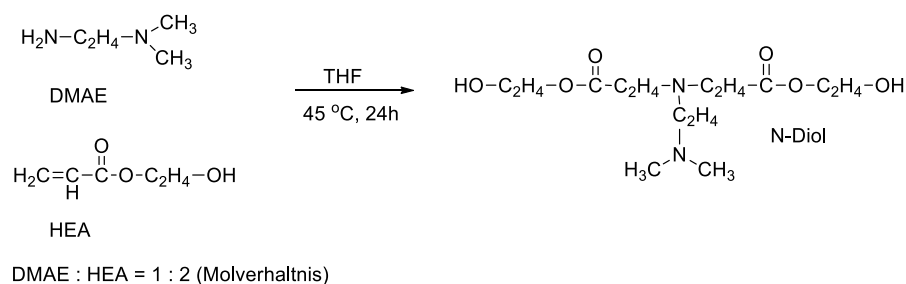


Abb. 7: Reaktionsschema zur Synthese von Monomer N-Diol.

Die Struktur wurde durch <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert (Abb. 8). Die Resonanz bei 2,1 ppm stellt die Methylgruppe (-CH<sub>3</sub> mit Nr. 5) dar, jene zwischen 2,2 ppm und 2,5 ppm die -CH<sub>2</sub>- Gruppen (mit Nr. 4) neben den tertiären Aminen.

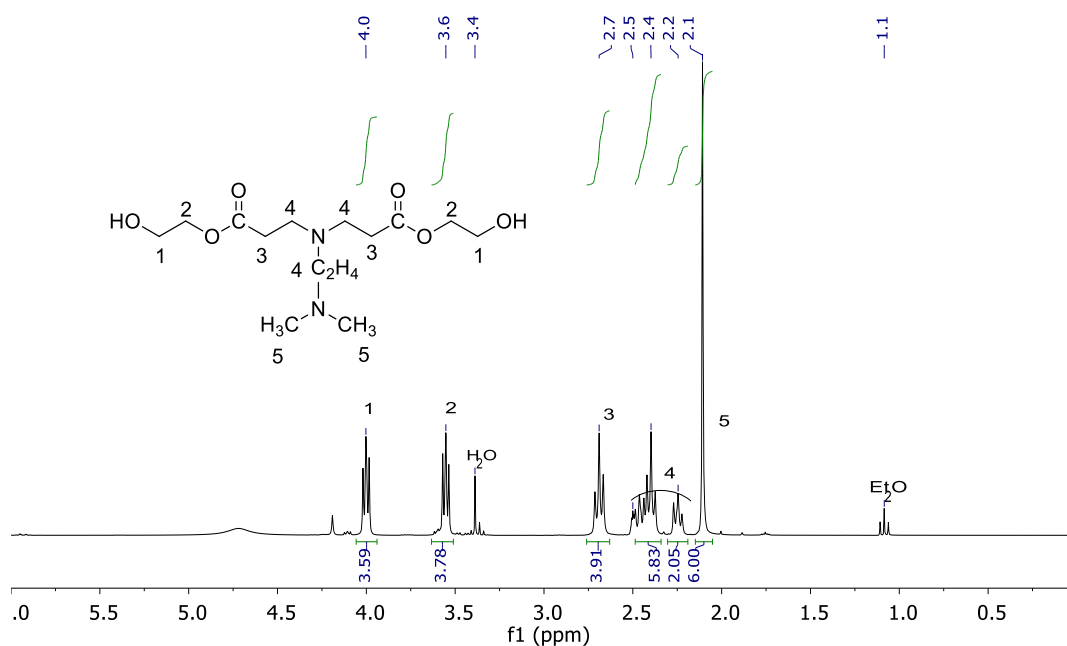


Abb. 8: <sup>1</sup>H-NMR von Monomer-N-Diol in d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz.



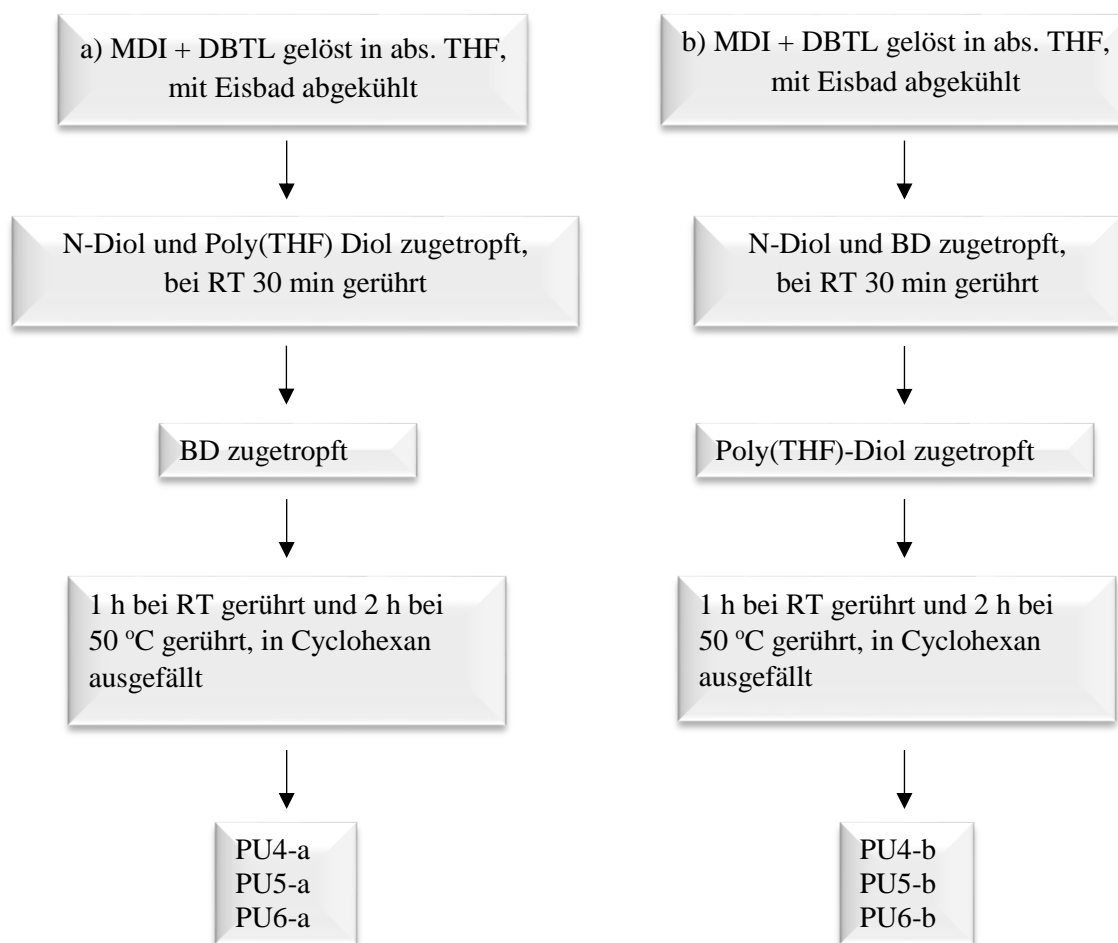


Abb. 10: Zwei unterschiedliche Reihenfolgen der Monomerzugabe.

Tab. 6: PU-Synthese-Versuche.

Versuche	N-Diol / eq	Poly(THF)-Diol / eq	BD / eq	MDI / eq
PU1	1	0	0	1,04
PU2	1	0	1	2,08
PU3	0	1	1	2,08
PU4-a/PU4-b	0,5	1	0,5	2,08
PU5-a/PU5-b	1	0,5	0,5	2,08
PU6-a/PU6-b	0,5	0,5	1	2,08

Die Strukturen der hergestellten Polyurethane konnten durch  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt werden (Abb. 11). Die Resonanzen bei 2,1 ppm, 2,2 ppm, 2,4 ppm, 2,7 ppm und 4,2 ppm rühren von den Protonen der N-Diole her. Bei 7,1 ppm und 7,3 ppm zeigten sich die Resonanzen des Benzolrings der MDI. Die  $-\text{CH}_2-$ Gruppe zwischen Benzolringen hat eine Resonanz bei 3,8 ppm. Die Peaks bei 9,5 ppm und 9,6 ppm waren die entsprechenden Resonanzen von  $-\text{NH}-$ Gruppen.

Die starken Resonanzen bei 1,5 ppm und 3,3 ppm stammen von Poly(THF)-Diol. Die Resonanzen der -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Gruppe von BD waren bei 1,7 ppm und 4,1 ppm.

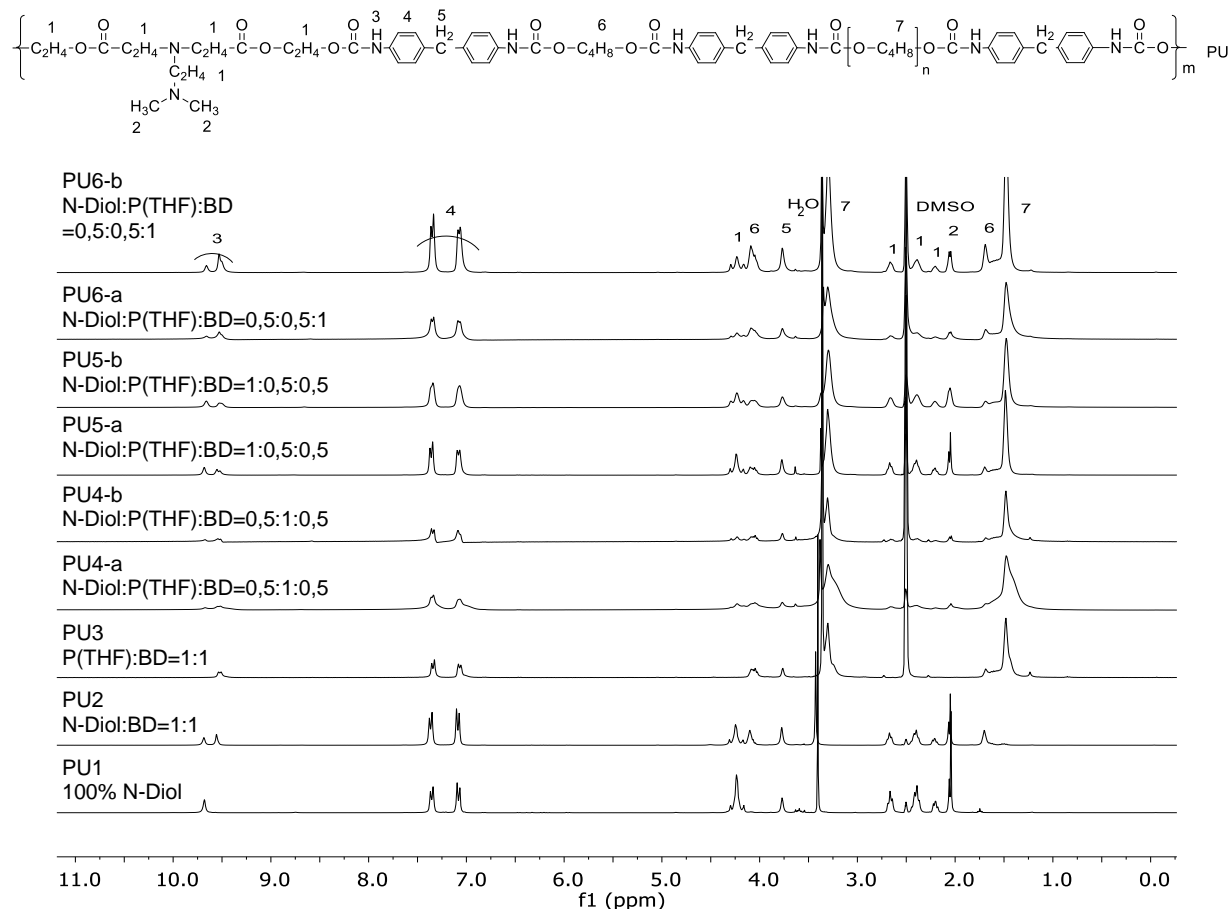


Abb. 11: <sup>1</sup>H-NMR der Polyurethane aus verschiedenen Verhältnissen von drei Diol-Monomeren in d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz.

Die hergestellten PU1 und PU2 zeigten eine multimodale Verteilung und niedrige Peakmaximum der molaren Masse ( $M_p = 5,3 \times 10^3$  für PU1 und  $M_p = 1,2 \times 10^4$  für PU2) bei der GPC Messung, wie in Abb. 12 und Tab. 7 gezeigt. Ohne weiche Blöcke (Poly(THF)-Diol) und Kettenverlängerer (BD) konnte kein Polyurethan mit hoher molarer Masse hergestellt werden.

Die Polyurethane, die in der Reihenfolge a) hergestellt wurden, zeigten die Zahlenmittel der molaren Masse  $\bar{M}_n = 1,6 \times 10^4 \sim 3,1 \times 10^4$ , während die in der Sequenz b) gefertigten die Zahlenmittel der molaren Masse  $\bar{M}_n = 3,1 \times 10^4 \sim 4,3 \times 10^4$  (Abb. 12, Tab. 7) aufwiesen. Die höhere molare Masse führte zu einer erhöhten Schlagzugzähigkeit der Polymere, mithin besseren Materialeigenschaften der Polyurethane. Deswegen wurden für die weiteren Quaternisierungsversuche die Polyurethane, die nach der Zugabereihenfolge b) hergestellt wurden, benutzt.



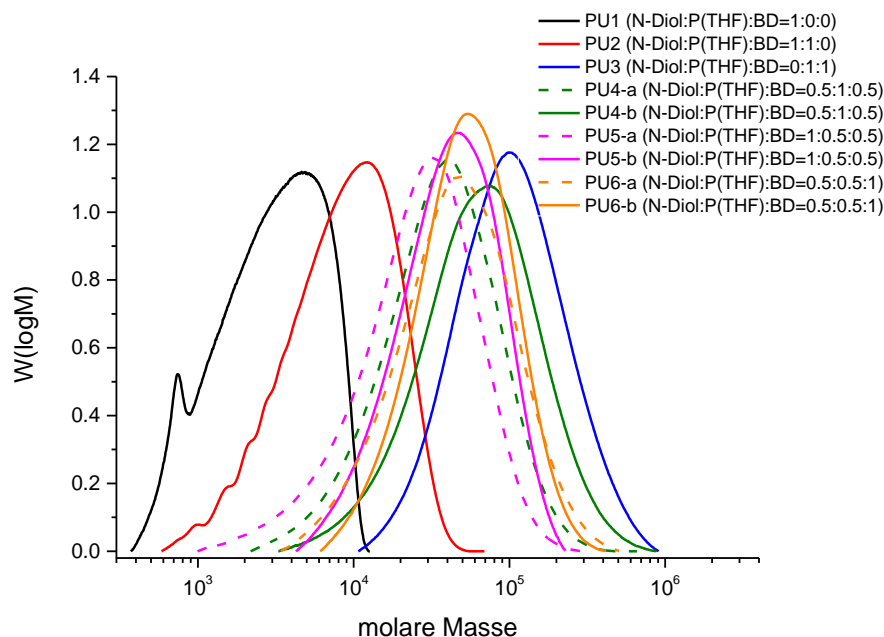


Abb. 12: GPC von Polyurethanen aus verschiedenen Verhältnissen von drei Diol-Monomeren und verschiedenen Zugabereihenfolgen, Lösungsmittel: THF, Standard: PS.

Tab. 7: GPC-Daten von PU-Proben.

Probe	$\bar{M}_n$	$M_p^*$	$D (\bar{M}_w / \bar{M}_n)$
PU1	-	$5,3 \times 10^3$	1,4
PU2	-	$1,2 \times 10^4$	1,9
PU3	$7,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	1,8
PU4-a	$2,3 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$	2,1
PU4-b	$4,3 \times 10^4$	$7,7 \times 10^4$	2,1
PU5-a	$1,6 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$	2,2
PU5-b	$3,1 \times 10^4$	$4,9 \times 10^4$	1,7
PU6-a	$3,1 \times 10^4$	$5,3 \times 10^4$	2,0
PU6-b	$4,0 \times 10^4$	$5,6 \times 10^4$	1,6

\* für multimodale Verteilung wurde nur das Peakmaximum der molaren Masse angegeben.

Die thermische Stabilität der hergestellten Polyurethane wurde durch eine thermogravimetrische Analyse (TGA) ermittelt (Abb. 13). Wie in Tab. 8 dargestellt, zeigten die Proben PU3 und PU4-a/b eine viel höhere 5-gew%-Zersetzungstemperatur als andere Proben. Aufgrund größerer Poly(THF)-Diol-Anteile (N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD = 0 : 1 : 1 für die Probe PU3, N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD = 0,5 : 1 : 0,5 für die Proben PU4-a/b), erhielten die Proben PU3 und PU4-a/b mehr Ethergruppen als andere Proben, da eine

## Ergebnisse und Diskussion

Ethergruppe eine bessere thermische Stabilität besitzt als eine Estergruppe. Wegen größerer N-Diol-Anteile zeigten die Proben PU5-a/b eine geringere 5-gew%-Zersetzungstemperatur. Die Esterverbindung im N-Diol senkte die thermische Stabilität des PUs.

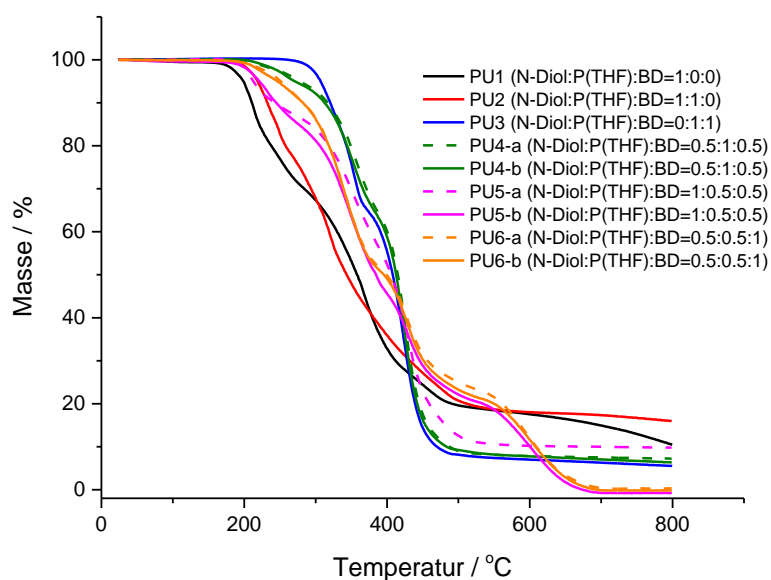


Abb. 13: TGA von Polyurethanen aus verschiedenen Zugabereihenfolgen und Monomerverhältnissen, 25-800 °C, 10 K/min, unter N<sub>2</sub>/Luft.

Tab. 8: 5-gew%-Zersetzungstemperatur von PU-Proben.

Probe	T <sub>5%</sub> / °C
PU1	199
PU2	219
PU3	307
PU4-a	278
PU4-b	271
PU5-a	213
PU5-b	221
PU6-a	246
PU6-b	251

## Ergebnisse und Diskussion

Die Quaternisierung von PU5-b und PU6-b erfolgte unter Verwendung von 1-Brombutan als Alkylierungsmittel und die Quaternisierungsreaktion erfolgte in verschiedenen Zeitintervallen.

Abb. 14 zeigte  $^1\text{H-NMR}$  einer repräsentativen Probe PU5-b- $\text{N}^+$ \_45min der Quaternisierung von PU, die durch die Reaktion von N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD im Verhältnis von 1 : 0,5 : 0,5 hergestellt wurde. Der Quaternisierungsgrad (mol% der N-Diol-Einheiten im Polymer, die quaternisiert wurden) wurde durch das Verhältnis der Peak-Intensitäten der  $-\text{CH}_3$ -Protonen der Butylgruppe (Proton 1) und der  $-\text{CH}_3$ -Protonen der DMEA (Proton 2) bestimmt (siehe Formel unten). Dieser Quaternisierungsgrad steht in Zusammenhang mit den mol% der N-Diol-Anteile. Der Quaternisierungsgrad von verschiedenen Proben wird in Tab. 9 gestellt.

$$\text{Quaternisierungsgrad} = \frac{\text{Integration Peak 1/3}}{\text{Integration Peak 2/6} + \text{Integration Peak 1/3}} * 100 \text{ mol\%} \quad \text{Formel 1}$$

z.B.

$$\frac{0,3/3}{\frac{0,3}{3} + \frac{6}{6}} \times 100 \text{ mol\%} = 9 \text{ mol\%}$$

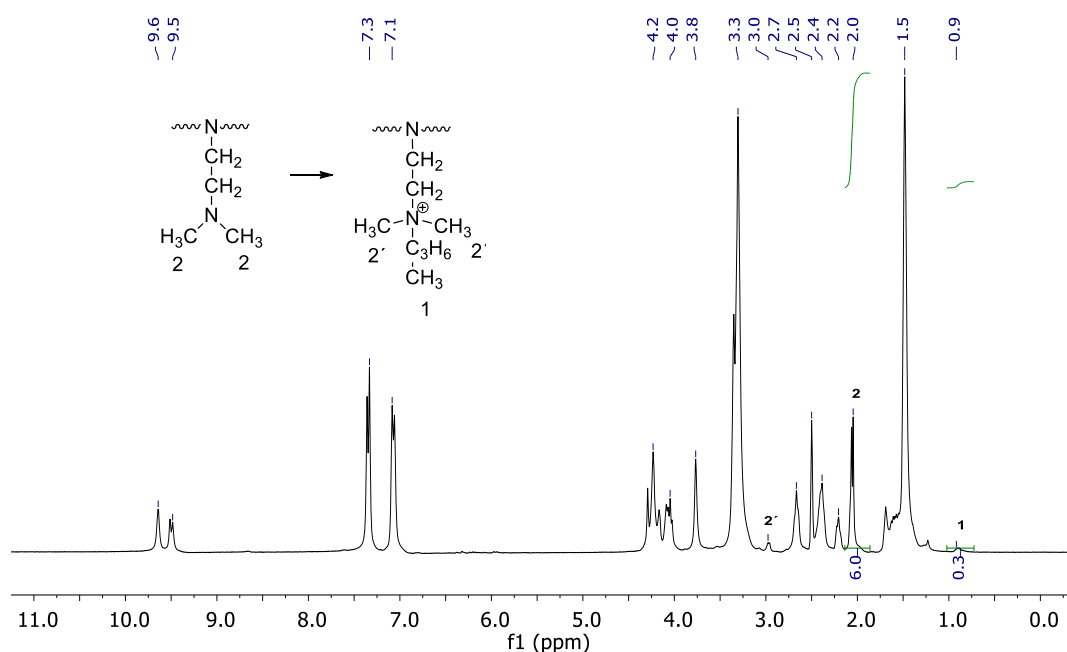


Abb. 14:  $^1\text{H-NMR}$  von Probe PU5-b- $\text{N}^+$ \_45min in  $\text{d}_6$ -DMSO, 300 MHz.

## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 9: Versuche von ionischen PUs.

ionisches PU	Monomerverhältnisse	Quaternisierungszeit	Quaternisierungsgrad
PU6-b-N <sup>+</sup> _24h	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=0,5:0,5:1	24 h	64 mol%
PU5-b-N <sup>+</sup> _24h	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5	24 h	58 mol%
PU5-b-N <sup>+</sup> _90min	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5	90 min	18 mol%
PU5-b-N <sup>+</sup> _45min	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5	45 min	9 mol%

Der Einfluss des Quaternisierungsgrads auf thermische Eigenschaften wurde mittels dynamisch-mechanischer Thermoanalyse (DMTA) ermittelt. zwei Punkte sind aus der DMTA-Analyse sehr deutlich ersichtlich: 1) Die Zunahme der BD-Menge führte zu einer Erhöhung der  $T_g$  von 40 °C auf 55 °C (siehe Abb. 15a und 16a). 2) Beim Vergleich der DMTA (Abb. 15a und b; Abb. 16a und b) der Proben PU5-b und PU6-b mit den quaternisierten Proben PU5-b-N<sup>+</sup>\_24h / PU6-b-N<sup>+</sup>\_24h wurde in der quaternisierten Probe mit einer Temperatur von 70 °C ein neuer  $T_g$ -Peak festgestellt. Außerdem wurde eine kleine Schulter bei 40 °C bzw. 55 °C gesehen. Dies könnte auf die physikalische Vernetzung der makromolekularen Ketten durch ionische Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Die Ketten im ionischen Cluster zeigen eine höhere  $T_g$  als die Ketten im flexiblen Teil.

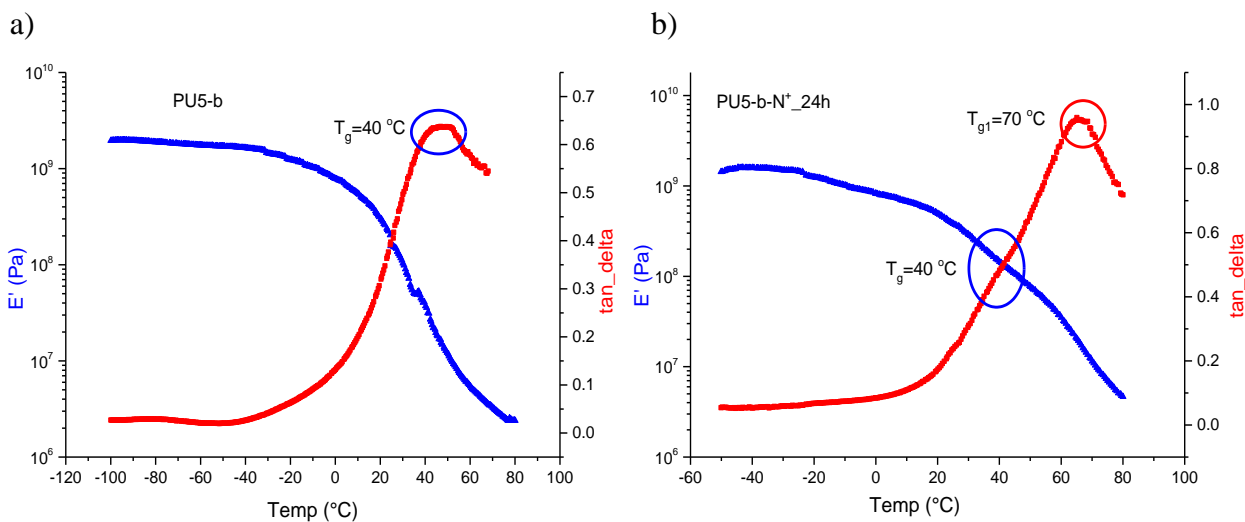


Abb. 15: DMTA-Messungen von Probe a), PU5-b, und b), PU5-b-N<sup>+</sup>\_24h mit 58 mol% N<sup>+</sup>. E' = Speichermodul, tan-delta = Verlustfaktor, Temp = Temperatur.

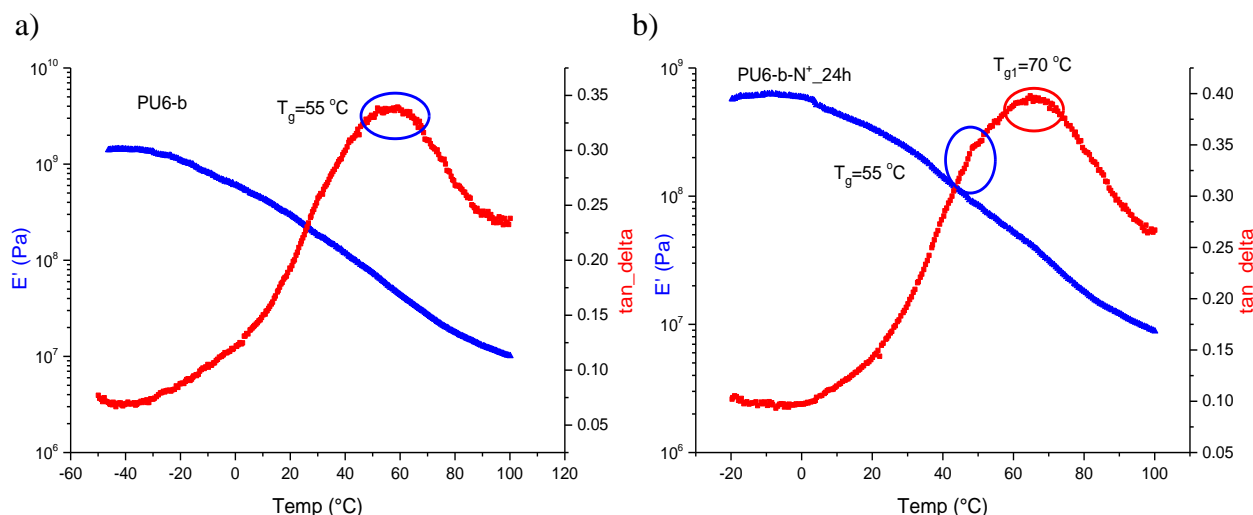


Abb. 16: DMTA-Messungen von Probe a), PU6-b, und b), PU6-b-N<sup>+</sup><sub>24h</sub> mit 64 mol% N<sup>+</sup>. E' = Speichermodul, tan-delta = Verlustfaktor, Temp = Temperatur.

Die mechanischen Eigenschaften der hergestellten PUs wurden durch Zugdehnungstests ermittelt. Die Polymere wurden in THF gelöst, in Glasschalen gegossen und anschließend 24 Stunden in Abzug unter Luft bei Raumtemperatur, danach weitere 24 Stunden unter Vakuum bei 40 °C getrocknet. Die Dicke der Polymerfilme betrug 180±20 µm. Für die Zugdehnungstests wurden die Polymerfilme zu 5 mm breiten Streifen geschnitten. Wie in Abb. 17 ersichtlich wurde der Polymerfilm durch Backeneinsätze beider Seiten mit einem Abstand von 10 mm fest gespannt. Unter einer Vorspannung von 0,1 kPa wurden die oberen Backeneinsätze mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min nach oben gezogen, bis der Polymerfilm abbrach.

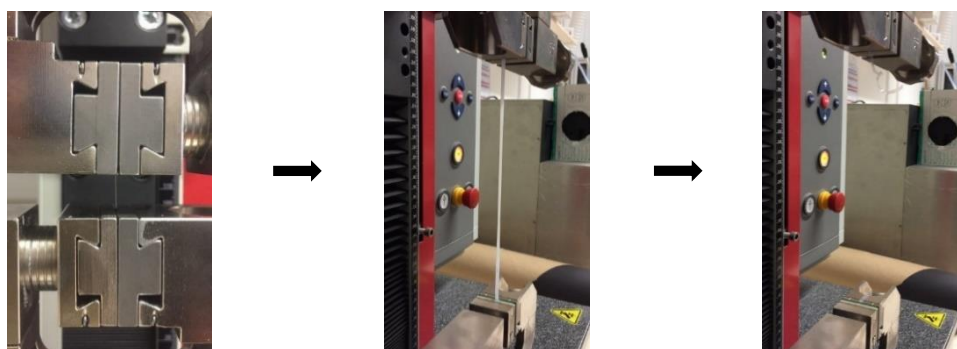


Abb. 17: Die Durchführung des Zugdehnungstests.

Die PUs mit höheren BD-Anteilen hatten ein höheres Elastizitätsmodul (E-Modul) (siehe Tab. 10). E-Modul und Bruchdehnung hängen vom Quaternisierungsgrad ab. Die Proben mit höherem Quaternisierungsgrad (PU5-b-N<sup>+</sup><sub>24h</sub>, PU6-b-N<sup>+</sup><sub>24h</sub>) zeigten höhere E-Module und eine niedrigere Bruchdehnung. Die Proben PU5-b-N<sup>+</sup><sub>45min</sub> und PU5-b-N<sup>+</sup><sub>90min</sub>, mit einem

## Ergebnisse und Diskussion

Quaternisierungsgrad zwischen 9 mol% und 18 mol% und mit einem Monomerverhältnis von N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD = 1 : 0,5 : 0,5, zeigten bessere mechanische Eigenschaften mit einem E-Modul von 12 MPa zu 29 MPa und einer Bruchdehnung zwischen 1000% und 960%.

Tab. 10: Zugdehnungstest von PUs und ionischen PUs.

<b>Probe</b>	<b>E<sub>mod</sub> / MPa</b>	<b>dL % Bruchdehnung</b>	<b>Monomerverhältnis</b>
PU3	12,5	1500	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=0:1:1
PU5-b	10	1500	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5
PU5-b-N <sup>+</sup> _24h	154	800	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5, 58 mol% N <sup>+</sup>
PU5-b-N <sup>+</sup> _90min	29	960	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5, 18 mol% N <sup>+</sup>
PU5-b-N <sup>+</sup> _45min	12	1000	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5, 9 mol% N <sup>+</sup>
PU6-b	95	1000	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=0,5:0,5:1
PU6-b-N <sup>+</sup> _24h	98	780	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=0,5:0,5:1, 64 mol% N <sup>+</sup>

Die Probe PU5-b und die quaternisierte Proben PU5-b-N<sup>+</sup> wurden einem Zyklustest unterworfen. Die Polymerstreifen wurde beidseitig im Abstand von 10 mm mit Backeneinsätzen senkrecht festgespannt. Die oberen Backeneinsätze wurden mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min nach oben bis zu einer Dehnung von 300% ~ 500% gezogen und sodann mit gleicher Geschwindigkeit in die Ausgangsposition zurückgefahren. Danach wurde auf der Startposition 300 Sekunden lang angehalten. Dieser Prozess wurde zweimal wiederholt.

Ohne einen N-Diol-Anteil zeigte das Polymer (Probe PU3) keine spezielle mechanische Eigenschaft. Nach der Entspannung wurde der Film gleich zurück in die originale Länge gefahren (Abb. 18a).

Probe PU5-b zeigte eine leichte verzögerte Dehnungserholung/Hysterese. Nach der Entspannung wurde der Film sofort auf 220% der originalen Länge, nach fünf Minuten Wartezeit auf 120% der originalen Länge zurückgefahren (Abb. 18b).

Ionische PU-Filme zeigten eine deutliche Hysterese. Der Film aus der Probe PU5-b-N<sup>+</sup>\_24h, mit hohem quaternisiertem Anteil (Abb. 18c), wurde nach fünf Minuten auf 180% der originalen Länge zurückgeführt, die restlichen 80% Dehnung innerhalb von sechs Stunden. Die Filme der Proben PU5-b-N<sup>+</sup>\_90min und PU5-b-N<sup>+</sup>\_45min (Abb. 18d und 18e), mit geringem quaternisiertem Anteil, wurden nach fünf Minuten auf 160% der originalen Länge zurückgefahren, die restlichen 60% der Dehnung innerhalb einer Stunde.

# Ergebnisse und Diskussion

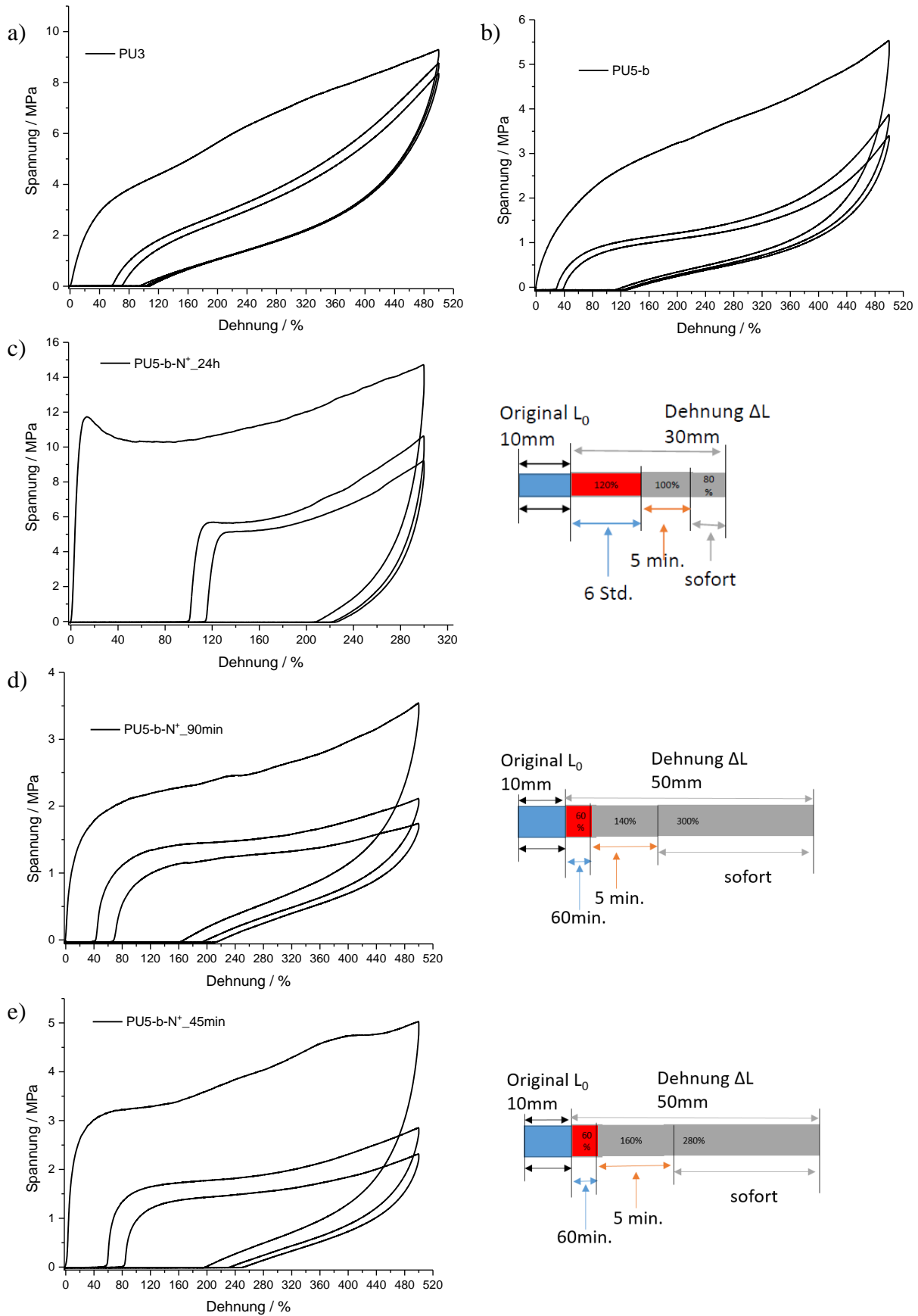


Abb. 18: Zyklus-Test von Probe a), PU3, Haltezeit: 300 s, Dehnung: 500%; b), PU5-b, Haltezeit: 300 s, Dehnung: 500%; c), PU5-b-N<sup>+</sup>\_24h, Haltezeit: 300 s, Dehnung: 300%; d), PU5-b-N<sup>+</sup>\_90min, Haltezeit: 300 s, Dehnung: 500%; e), PU5-b-N<sup>+</sup>\_45min, Haltezeit: 300 s, Dehnung: 500%.

### 4.1.3 Spinnen des ionischen Polyurethans

Um die verzögerte Dehnungserholung der ionischen PU-Fäden zu testen, wurde das ionische Polyurethan als Monofilament gesponnen. Für diese Arbeit kamen zwei Spinnverfahren zum Einsatz, Nass- und Schmelzspinnen.

Für das Nassspinnen wurde das ionische PU5-b-N<sup>+</sup> (N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD = 1 : 0,5 : 0,5, 9 mol% Quaternisierungsgrad,  $\bar{M}_n = 3,4 \times 10^4$ ) in THF (Tetrahydrofuran) als 34-gew%-Lösung gegeben. Diese Lösung wurde mit einer Nassspinnanlage als Monofilament gesponnen und nach dem Trocknen aufgewickelt.

Für das Schmelzspinnen wurde das ionische PU5-b-N<sup>+</sup> (N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD = 1 : 0,5 : 0,5, 12 mol% Quaternisierungsgrad,  $\bar{M}_n = 3,9 \times 10^4$ ) als 1-mm-Pulver mit einer Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 (Abb. 19 links) gemahlen und durch einen Extruder (*Prozess 11*, Abb. 19 rechts) bei 120-130 °C als Monofilament gesponnen. Mit diesem Schmelzspinnprozess konnte das ionische PU leicht und schnell als Monofilament gesponnen werden.

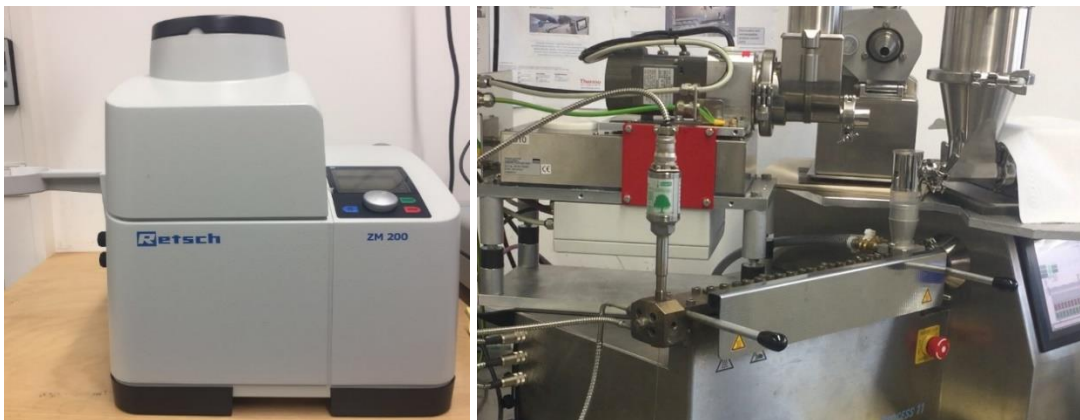


Abb. 19: Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 (links) und Extruder *Prozess 11* (rechts).



## Ergebnisse und Diskussion

Die Morphologie des gesponnenen Filaments wurde durch ein Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Das ionische PU-Filament ist ein Monofilament mit einem Durchmesser von  $250 \pm 40 \mu\text{m}$ . Die Oberfläche der Filamente, die durch Nassspinnen gewonnen wurden (Abb. 20 links), war nicht glatt so wie das Filament aus dem Schmelzspinnverfahren (Abb. 20 rechts) aufgrund der Verdampfung der Lösungsmittel beim Trocknungsprozess.

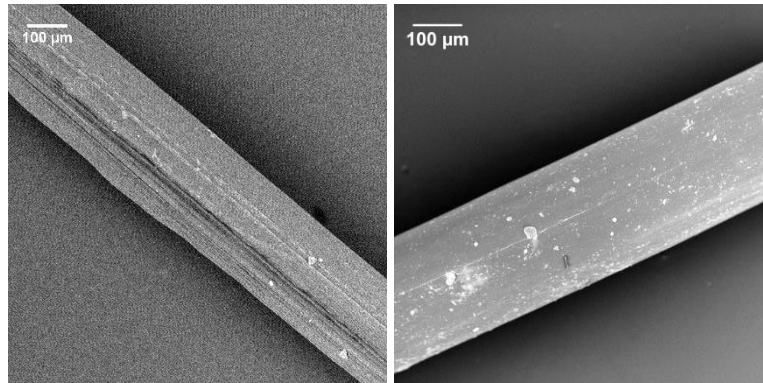


Abb. 20: REM-Aufnahme von ionischem PU-Filament durch Nassspinnen (links) und Schmelzspinnen (rechts).

Die Fäden aus dem Schmelzspinnverfahren waren klebrig. Wenn sie auf die Spule gewickelt wurden, klebten sie zusammen. Um die Klebrigkeit zu reduzieren, wurde die Fadenoberfläche mit Silikonöl beschichtet (Abb. 21a), aber nach der Lagerung klebten die Fäden wieder zusammen und die Umwicklung war schwierig (Abb. 21b). Die zweite Möglichkeit bestand darin, die Fadenoberfläche mit  $\text{SiO}_2$ -Pulver zu beschichten, mit dessen Hilfe das Zusammenkleben sehr gut verhindert werden konnte. Nach der Lagerung konnte der Faden umwickelt werden (Abb. 21c).



Abb. 21: Ionisches PU-Filament (aus Schmelzspinnen). Aussehen nach Beschichten mit Silikonöl bzw.  $\text{SiO}_2$ -Pulver.

## Ergebnisse und Diskussion

---

Tab. 11 zeigt die mechanischen Eigenschaften eines gesponnenen ionischen PU-Fadens. Das Filament mit Silikonöl oder SiO<sub>2</sub>-Pulver zeigte ein niedrigeres E-Modul beim Zugdehnungstest. Weil Silikonöl und SiO<sub>2</sub>-Pulver als Weichmacher für Polymere fungieren, senkten sie die Festigkeit des Materials herab. Dies könnte auch erklären, warum das Filament mit Silikonöl oder SiO<sub>2</sub>-Pulver versetzt eine höhere Bruchdehnung aufwies.

Tab. 11: Zugdehnungstest von ionischem PU-Filament, Vorspannung: 0,1 KPa, Testgeschwindigkeit: 50mm/min, Filamentdurchmesser: 250±50 µm.

<b>Probe</b>	<b>E<sub>mod</sub> / MPa</b>	<b>dL % Bruchdehnung</b>	<b>Monomerverhältnis</b>
Ionisches PU-Filament aus Nassspinnen	5,6	950	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5, 9 mol% N <sup>+</sup>
Ionisches PU-Filament aus Schmelzspinnen mit SiO <sub>2</sub> -Pulver	2,5	1100	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5, 12 mol% N <sup>+</sup>
Ionisches PU-Filament aus Schmelzspinnen mit Silikonöl	3,2	1200	N-Diol:Poly(THF)Diol:BD=1:0,5:0,5, 12 mol% N <sup>+</sup>

Bei einem Zyklustest wurde das ionische PU-Filament beidseitig im Abstand von 10 mm mit Backeneinsätzen senkrecht fest eingespannt. Die oberen Backeneinsätze wurden mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min nach oben bis zu einer Dehnung von 500% auseinandergezogen und daraufhin mit gleicher Geschwindigkeit zur Startposition zurückgefahren. Danach wurde bei der Startposition 300 Sekunden lang gehalten. Dieser Prozess wurde zweimal wiederholt. Wie in Abb. 22 gezeigt, zeigte das ionische PU-Filament eine verzögerte Dehnungserholung. Nach fünf Minuten wurde das Filament fast bis zur originalen Länge zurückgeführt, die restlichen 40-60% der Dehnung innerhalb von 60 Minuten.

## Ergebnisse und Diskussion

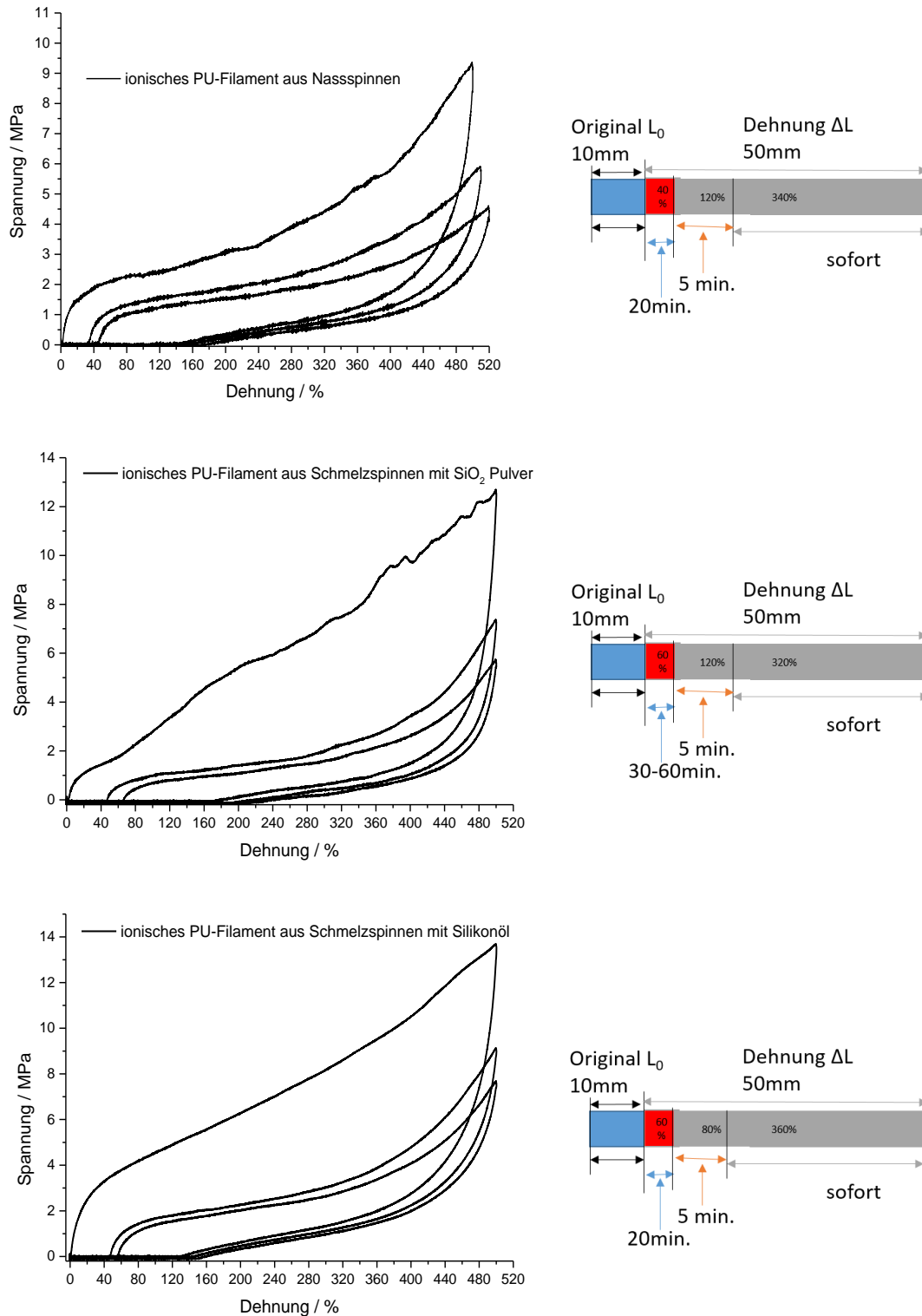


Abb. 22: Zyklustest von ionischem PU-Filament aus Nass- und Schmelzspinnen, Vorspannung: 0,1 kPa, Testgeschwindigkeit: 50 mm/min, Zyklus-Nr.: 3, Dehnung: 500%, Haltezeit: 300 s.

### 4.1.4 Synthese und Charakterisierung der ionischen Polyurethane als antimikrobieller Klebstoff

Weiterhin wurde, um die quaternisierten PUs auf antibakterielle Aktivität hin zu untersuchen, Polyurethan (PU5-b,  $\bar{M}_n = 4,6 \times 10^4$ , Abb. 23) mit einer Komposition im Verhältnis N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD = 1 : 0,5 : 0,5 in einer neuen Charge synthetisiert. PU5-b wurde für verschiedene Zeitintervalle quaternisiert.

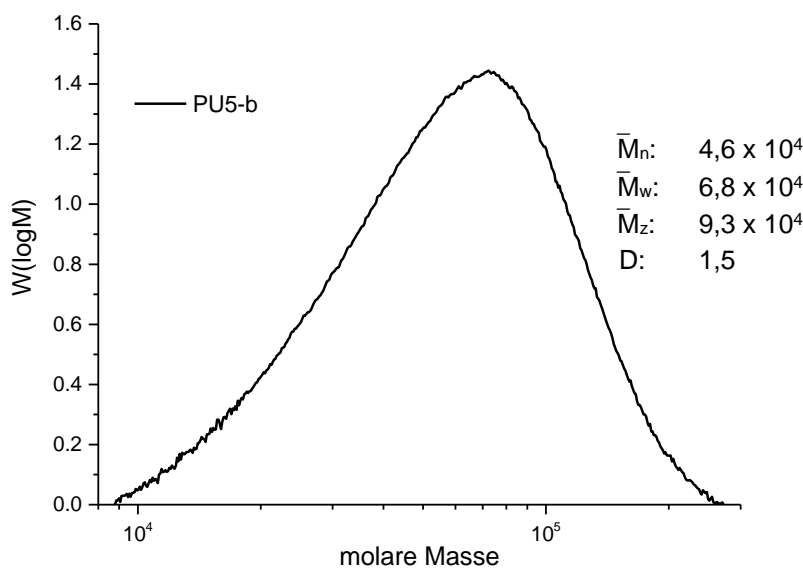


Abb. 23: GPC von PU5-b, Lösungsmittel: THF, Standard: PS.

Um die antimikrobielle Eigenschaft zu erhalten, wurde das Polyurethan (PU5-b) durch 1-Brombutan in THF bei 60 °C quaternisiert. Die Versuche wurden mit Reaktionszeiten von 0,5; 1; 2; 4; 18; 24 und 48 Stunden durchgeführt. Die Spitzenintensität der Methylprotonen der Butylgruppe bei 0,90 ppm des Quaternisierungsmittels nahm mit der Quaternisierungszeit zu (Abb. 24). Auch die Methylprotonen aus der nicht-quaternisierten Dimethylaminoethylgruppe nahmen bei 2,1 ppm in ihrer Intensität ab und verschoben sich auf 3,0 ppm mit erhöhter Intensität bei Erhöhung der Quaternisierungszeit. Die Quaternisierungsgrade der Proben sind in Tab. 12 dargestellt. Die Probe PU5-b-N<sup>+</sup>\_0,5h / PU5-b-N<sup>+</sup>\_3h, die für eine halbe Stunde/drei Stunden quaternisiert wurde, zeigte einen Quaternisierungsgrad von 11,4 mol% / 25 mol%, ähnlich wie die Probe PU5-b-N<sup>+</sup>\_1h / PU5-b-N<sup>+</sup>\_4h. Die Proben PU5-b-N<sup>+</sup>\_0,5h und PU5-b-N<sup>+</sup>\_3h wurden nicht weiter analysiert.

## Ergebnisse und Diskussion

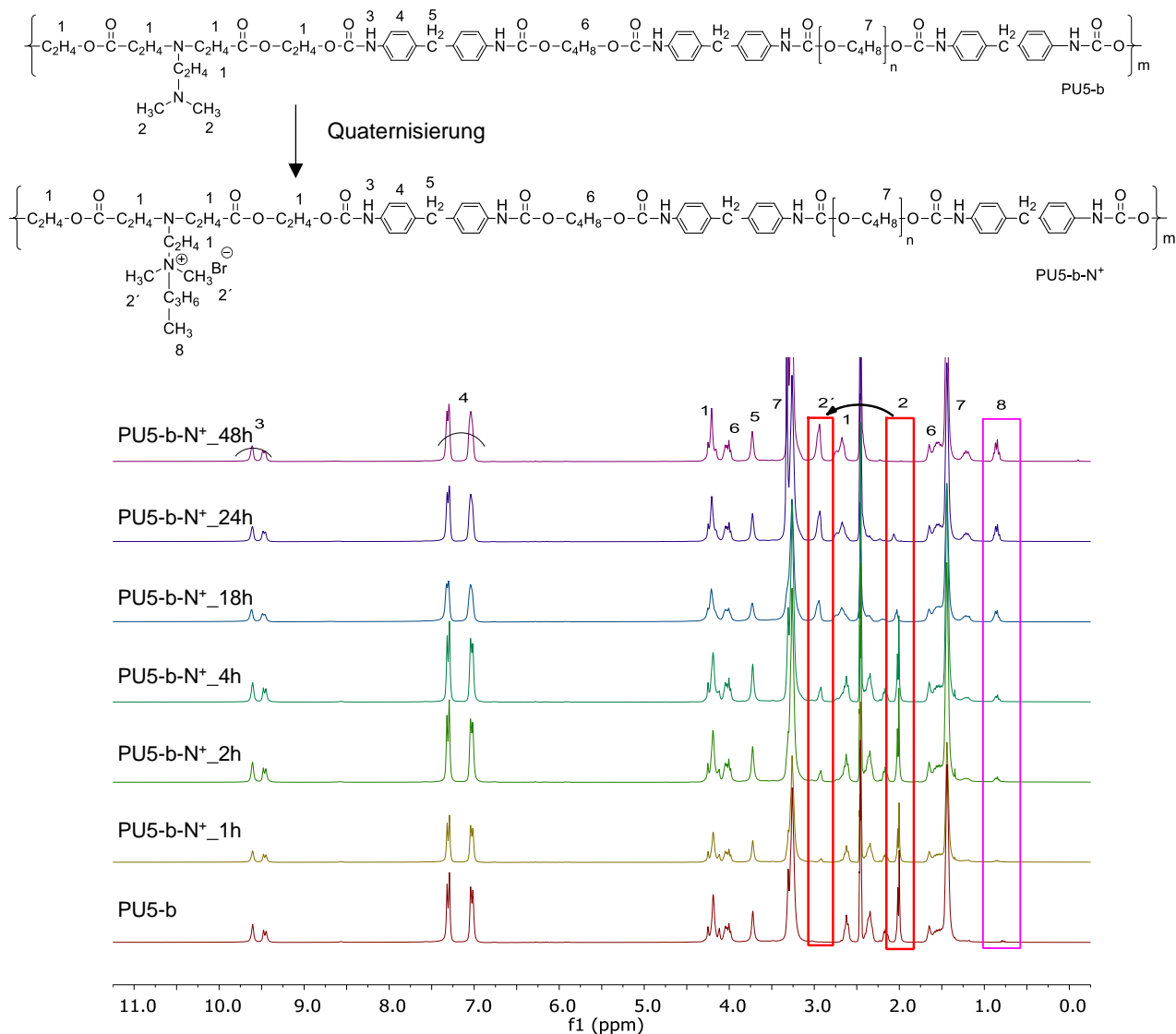


Abb. 24: <sup>1</sup>H-NMR von Probe-PU5-b und PU5-b-N<sup>+</sup> in *d*<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz

Die Proben PU5-b und PU5-b-N<sup>+</sup> (letztere quaternisiert) zeigten eine hohe thermische Stabilität unter Luft, gemessen mittels thermogravimetrischer Analyse. Die Quaternisierung hatte einen geringen Einfluss auf die thermische Stabilität. T<sub>5%</sub> (Temperatur, bei der 5% Massenverlust stattfand) sank von 240 °C auf 225 °C für fast vollständig (zu 99 mol%) quaternisierte DMEA-Einheiten von N-Diol (Abb. 25, Tab. 12).

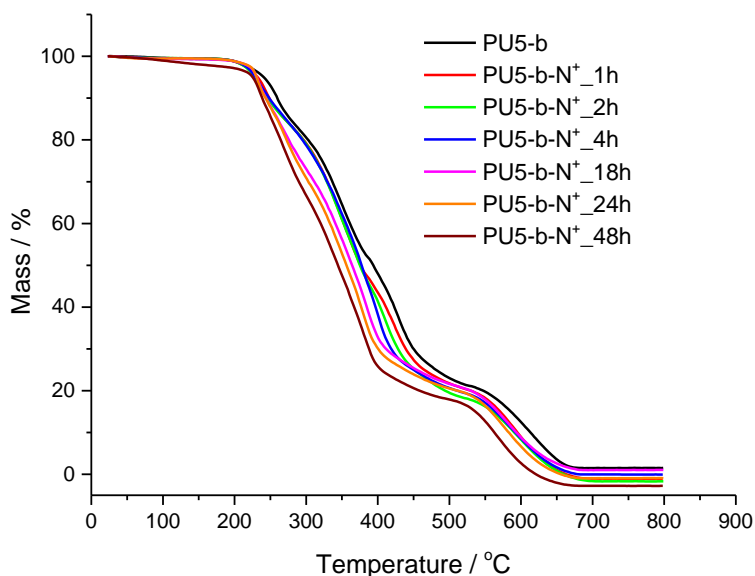


Abb. 25: TGA für die Proben PU5-b, PU5-b-N<sup>+</sup>\_1h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_2h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_4h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_18h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_24h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_48h, 20-800 °C, 10 K/min, unter Luft.

Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) wurde durch eine dynamisch-mechanische Analyse (DMA) bestimmt (Tab. 12, Abb. 26). Sie ergab eine signifikante Änderung der  $T_g$  bei einer Erhöhung der Quaternisierungsgrade. Die  $T_g$  änderte sich von 9 °C für nicht-quaternisiertes PU5-b auf etwa 31 °C für PU5-b-N<sup>+</sup>\_48h mit einer Quaternisierung von etwa 100 mol%. Dies könnte auf die ionischen Wechselwirkungen zwischen den PU-Ketten zurückzuführen sein, die zu einer eingeschränkten Kettenmobilität durch Ionencluster führen, da die Polarität der ionischen Einheiten und des Rests der hydrophoben Polymerkette stark voneinander abweichen.

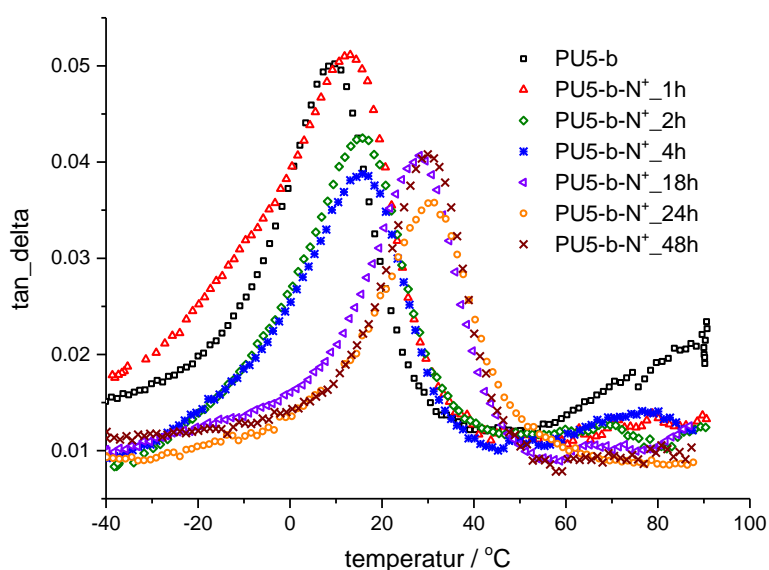


Abb. 26 : DMA für die Proben PU5-b, PU5-b-N<sup>+</sup>\_1h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_2h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_4h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_18h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_24h, PU5-b-N<sup>+</sup>\_48h, -40 °C-90 °C, 2 K/min.

## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 12: Thermische Daten der Proben PU5-b und quaternisierter PU5-b-N<sup>+</sup>.

Proben	Quaternisierungszeit/ h	Quaternisierungsgrad / mol%	T <sub>5%</sub> / °C	T <sub>g</sub> / °C
PU5-b	0	0	240	9
PU5-b-N <sup>+</sup> _1h	1	13,6	232	13
PU5-b-N <sup>+</sup> _2h	2	19,8	228	15
PU5-b-N <sup>+</sup> _4h	4	26,4	229	16
PU5-b-N <sup>+</sup> _18h	18	74,4	231	28
PU5-b-N <sup>+</sup> _24h	24	83,4	230	30
PU5-b-N <sup>+</sup> _48h	48	99,0	225	31

Um die antimikrobiellen Eigenschaften zu bestimmen, wurden verschiedene dafür geeignete Tests durchgeführt. Im Bakteriensuspensionstest wurden die Proben mit einer Bakteriensuspension (*E. coli*;  $1 \times 10^6$  KBE/ml (koloniebildende Einheiten pro Milliliter)) bei 37 °C für 24 Stunden inkubiert, anschließend mit PBS-Puffer gewaschen und mit Nährmedium bei 37 °C weiter inkubiert. Das bakterielle Wachstum in den Proben wurde durch photometrische Messungen bei einer Wellenlänge von 600 nm für 48 Stunden verfolgt. Die Auswertung basiert auf den aufgezeichneten Wachstumskurven, die zur Bestimmung des Onset-OD verwendet wurden. Dieser gibt die Anzahl der Stunden an, die die überlebenden Zellen benötigen, um in einer Zellkultur mit einer optischen Dichte von 0,2 OD zu wachsen. Die antimikrobielle Wirksamkeit wurde im Vergleich zum nicht-quaternisierten PU5-b (Nullprobe) gemessen. Der gemittelte Messwert der Nullprobe wurde vom Messwert der tatsächlichen Proben abgezogen, um den Nettoanfangs-OD der Probe zu erhalten. Das Material gilt als antimikrobiell im Sinne des Bakteriensuspensionstests, wenn es gelingt, die Bildung von mindestens 99,9% der Zellen (entsprechend einem Nettobeginn-OD von 6 Stunden) im Vergleich zur Nullprobe während des Beobachtungszeitraums zu verhindern. Die quaternisierten PUs mit einem Quaternisierungsgrad von mindestens 20 mol% erwiesen sich im Bakteriensuspensionstest im Kirby-Bauer-Test (KB-Test) als antibakterielle Materialien (Tab. 13, Abb. 27). Die Proben mit einem Quaternisierungsgrad von 74 mol% und mehr zeigten im KB-Test eine kleine Hemmzone, da die Proben mit zunehmendem Quaternisierungsgrad immer polarer wurden. Die Probe mit ca. 26 mol% Quaternisierungsgrad (PU5-b-N<sup>+</sup>\_4h) zeigte eine antibakterielle Eigenschaft in Bakteriensuspensionen und in Kirby-Bauer-Tests ohne Hemmzone, was sie vielversprechend als kontaktabtötendes antibakterielles Material macht.

## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 13: Ergebnis des Bakterien suspensionstests für quaternisierte PUs.

Proben	Onset-OD in h brutto	Onset-OD in h netto	Ergebnis
PU5-b	11 h	-	Nullprobe
PU5-b-N <sup>+</sup> _1 h	15 h	4 h	nicht antimikrobiell
PU5-b-N <sup>+</sup> _2 h	> 48 h	> 48 h	antimikrobiell
PU5-b-N <sup>+</sup> _4 h	> 48 h	> 48 h	antimikrobiell
PU5-b-N <sup>+</sup> _18 h	> 48 h	> 48 h	antimikrobiell
PU5-b-N <sup>+</sup> _24 h	> 48 h	> 48 h	antimikrobiell
PU5-b-N <sup>+</sup> _48 h	> 48 h	> 48 h	antimikrobiell

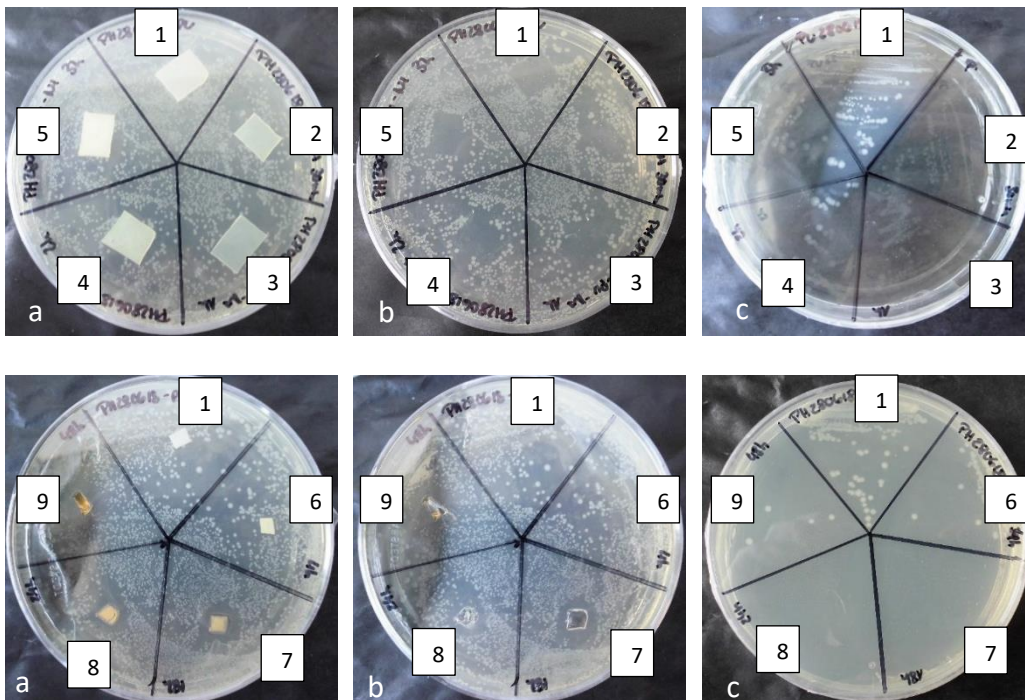


Abb. 27: Kirby-Bauer-Test benutzt *E. coli* für Proben 1: PU5-b, 2: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>0,5h</sub>, 3: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>1 h</sub>, 4: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>2h</sub>, 5: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>3h</sub>, 6: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>4h</sub>, 7: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>18h</sub>, 8: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>24h</sub>, 9: PU5-b-N<sup>+</sup><sub>48h</sub>. (a) Nach 24 h Inkubation, (b) Fläche unter den inkubierten Proben, (c) Ausstriche auf der Agarplatte (Bakterienwachstum nach Übertragung der Tupfer vom Bereich unter den Proben auf eine neue Agarplatte).

Die bakterielle Adhäsion an Materialien ist der erste und entscheidende Schritt für die Biofilmbildung, die zum Ausfall der Funktion der Materialien führt. Hier wurde die Lebensfähigkeit von Adhäsionsbakterien auf PU anhand von Lebend- und Totfärbungen untersucht. Der Eintrag von grünem (SYTO 9) oder rotem Fluoreszenzfarbstoff (PI) in die Bakterienzellen hing von den Durchlässigkeitsunterschieden der Zellmembranen zwischen lebenden (grün) und toten (rot) Bakterien ab. Wie in Abb. 28 gezeigt, befanden sich viele



Bakterien auf den PU5-b-, PU5-b-N<sup>+</sup>\_1h- und PU5-b-N<sup>+</sup>\_2h-Flächen. Die Menge an Bakterien war bei PU5-b-N<sup>+</sup>\_1h und PU5-b-N<sup>+</sup>\_2h größer, da das kationische PU5-b-N<sup>+</sup> die Adhäsion von negativ geladenen Bakterienzellen im Vergleich zu nicht quaternisierten PUs verbessert hat. Auf der PU5-b-N<sup>+</sup>\_2h-Fläche zeigten sich viele tote Bakterien, was zu den Ergebnissen des Bakteriensuspensionstests passt. Wenn die Quaternisierungsgrade auf 74,4 mol% und 99 mol% stiegen, befanden sich, wie im KB-Test gezeigt, aufgrund der auslaugenden antibakteriellen Wirkung nur wenige Bakterien auf den Testflächen, und die meisten von ihnen waren tot, was durch die rote Fluoreszenz in den Bildern deutlich wird.

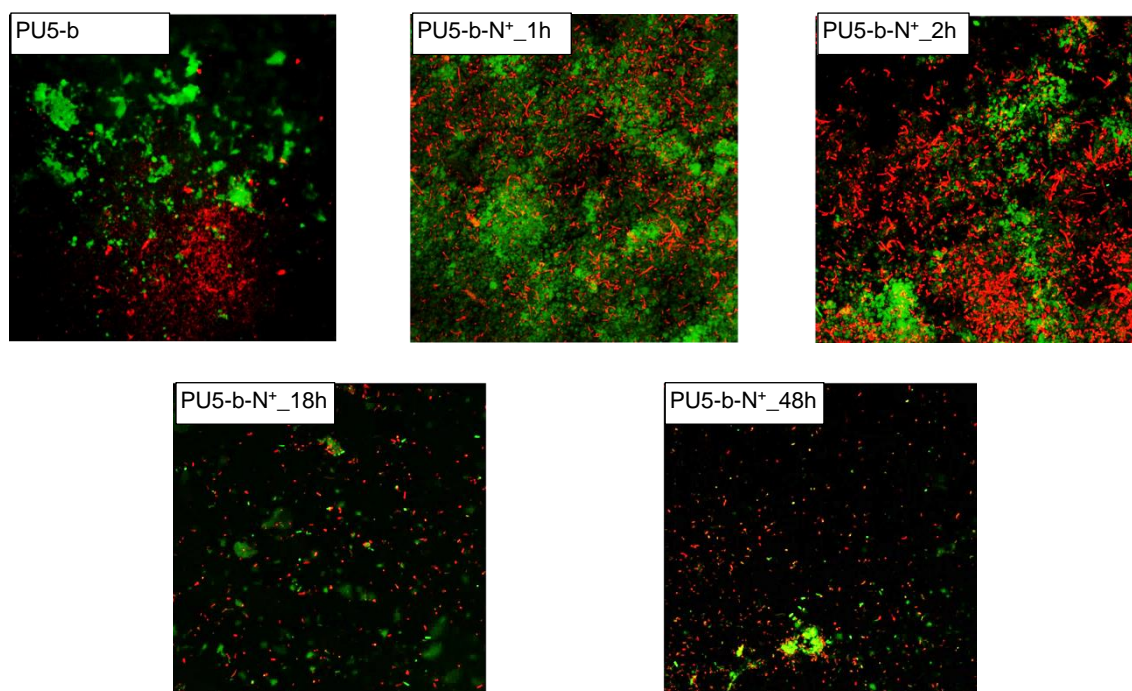


Abb. 28: Fluoreszenzbild von *S. aureus* auf den verschiedenen PU5-b/PU5-b-N<sup>+</sup>-Membranen nach 24-Stunden-Inkubation.

Die Zugscherkraft von PU-Proben auf Glas- und Aluminiumsubstraten wurde mit einer Zugprüfmaschine getestet. 5 mg der Proben wurden auf einer Glasfläche von 0,5 cm x 2,6 cm bzw. einer Aluminiumfläche von 0,8 cm x 2,6 cm aufgebracht und miteinander verklebt. Die verklebten Glas-/Aluminiumplatten wurden im Zugverfahren getestet und die zum Lösen der Teile erforderliche Kraft bestimmt (Vorspannung: 0,01 cN, Prüfungsgeschwindigkeit: 0,5 mm/min). Die erforderliche Kraft betrug mehr als 40 N/cm<sup>2</sup> für Glas und Aluminium bzw. 60 N/cm<sup>2</sup> für hoch quaternisierte Proben (Abb. 29). Wenn die PU5-b/PU5-b-N<sup>+</sup>-Proben auf einer Fläche größer als 1,0 cm x 2,6 cm beschichtet wurden, betrug die Zugscherkraft mehr als 80 N/cm<sup>2</sup>.

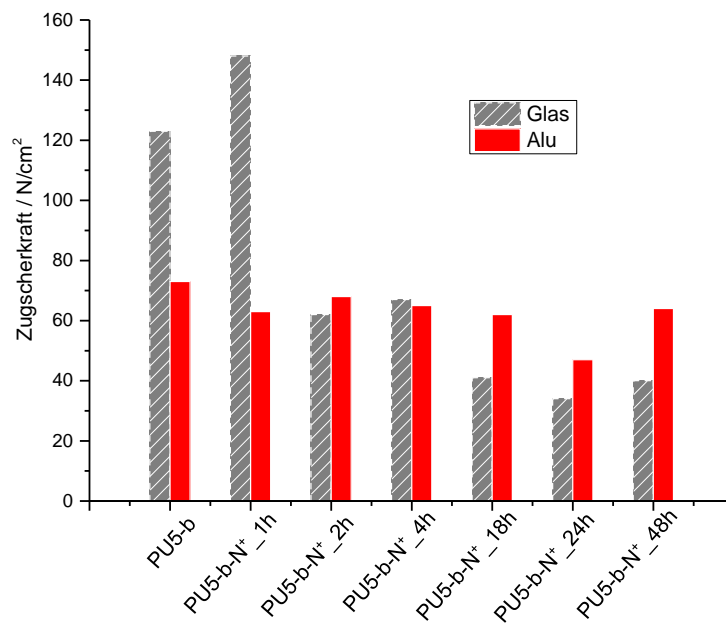


Abb. 29: Zugscherkraft der Proben PU5-b, PU5-b-N<sup>+</sup><sub>1h</sub>, PU5-b-N<sup>+</sup><sub>2h</sub>, PU5-b-N<sup>+</sup><sub>4h</sub>, PU5-b-N<sup>+</sup><sub>18h</sub>, PU5-b-N<sup>+</sup><sub>24h</sub> und PU5-b-N<sup>+</sup><sub>48h</sub>.

### 4.1.5 Fazit

Das Polyurethan konnte durch Polyaddition von N-Diol, Poly(THF)-Diol, BD und MDI mit verschiedenen Verhältnissen synthetisiert werden. Das PU5-b mit einem Monomerverhältnis von N-Diol : Poly(THF)-Diol : BD = 1 : 0,5 : 0,5 zeigte die besten mechanischen Eigenschaften. Quaternisierte PU5-b-N<sup>+</sup> mit unterschiedlichen Quaternisierungsgraden von 9 mol% bis 99 mol% wurden erfolgreich unter Verwendung von 1-Brombutan durch Quaternisierung von PU5-b in der Seitenkette in unterschiedlichen Zeitintervallen hergestellt. Die <sup>1</sup>H-NMR wurde zur strukturellen Charakterisierung und zur Berechnung des Quaternisierungsgrades verwendet.

Das ionische PU5-b-N<sup>+</sup> mit 9-18 mol% Quaternisierungsgrad zeigte verzögerte Dehnungserholung. Die Zeitverzögerung betrug weniger als Stunde.

Das ionische PU5-b-N<sup>+</sup> mit mindestens 20 mol% Quaternisierungsgrad zeigte eine deutlich antimikrobielle Eigenschaft beim Bakteriensuspensionstest und dem Kirby-Bauer-Test. Mittels dieses Quaternisierungsgrades konnte eine Reihe von PU5-b-N<sup>+</sup> mit kontaktabtötender oder auslaugender antibakterieller Wirkung hergestellt werden. PU5-b-N<sup>+</sup>\_4h mit einem Quaternisierungsgrad von ca. 26 mol% erwies sich als ein interessantes Material mit nicht-auslaugender antibakterieller Wirkung und sehr hoher Haftfestigkeit (mehr als 60 N/cm<sup>2</sup>), sowohl für Aluminium als auch für die Glasoberfläche.

### 4.2 Synthese und Charakterisierung des abbaubaren Polycaprolacton-Polyurethans mit antibakterieller Eigenschaft

Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, wurde ein biologisch abbaubares Polycaprolacton-Polyurethan (PCL-PU) durch das Einbringen von abbaubaren Segmenten hergestellt.

#### 4.2.1 Synthese und Charakterisierung von abbaubarem Polycaprolacton-Polyurethan

In diese Arbeit wurde ein Polycaprolactondiol (PCL-Diol,  $\bar{M}_n = 2000$  g/mol) als abbaubares Segment benutzt. Um die Abbaurate zu erhöhen, wurden in dieser Synthese keine nicht-abbaubaren Dirole (z. B. Butandiol) benutzt. Reaktionsschema ist in Abb. 30 dargestellt.

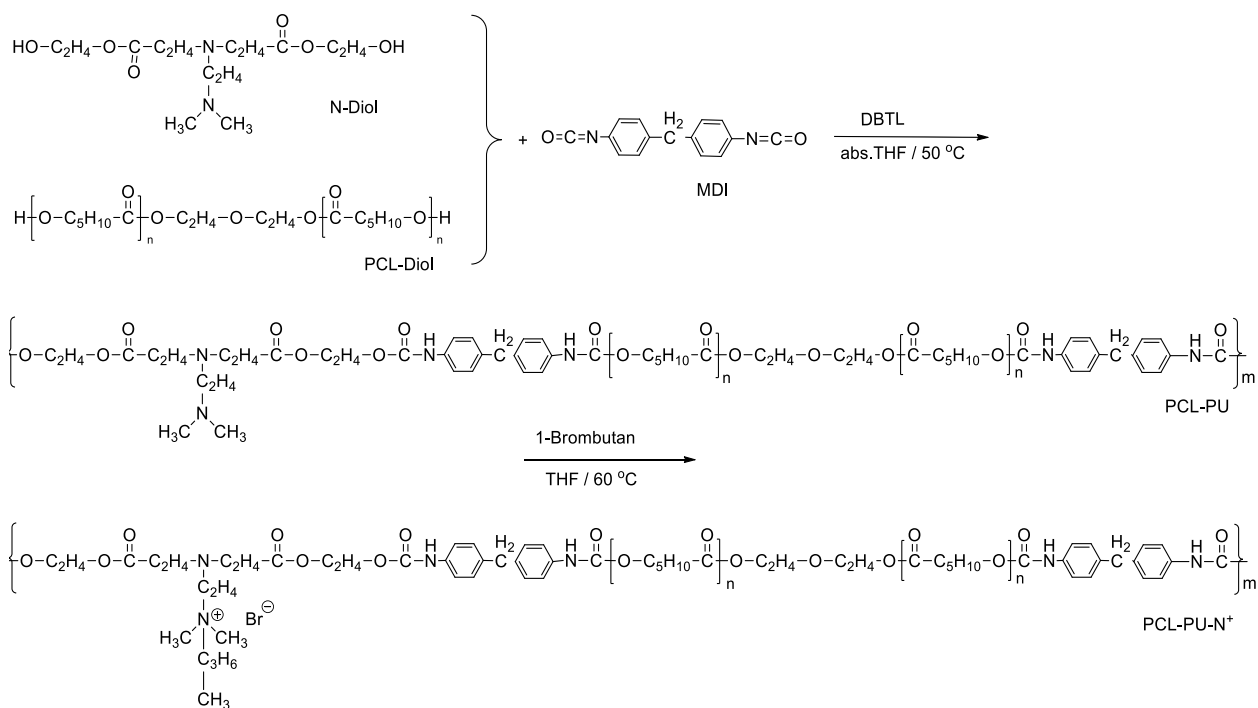


Abb. 30: Reaktionsschema von PCL-PU und quaternisiertem PCL-PU-N<sup>+</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

Die relative molare Masse wurde durch DMF-GPC ermittelt. Das Zahlenmittel der molaren Masse der Probe des PCL-PU lag bei  $3,9 \times 10^4$  (Abb. 31).

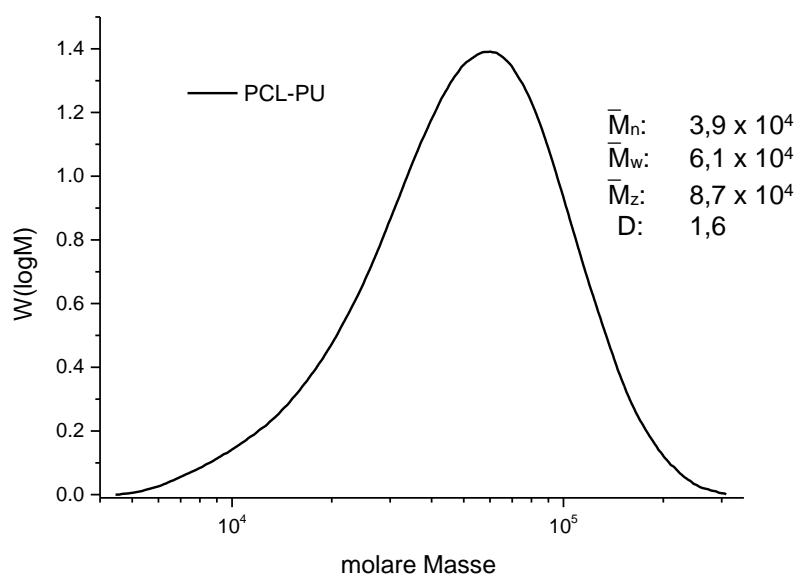


Abb. 31: GPC der Probe des PCL-PU, Lösungsmittel: DMF + LiBr, Standard: PS.

Die chemische Struktur des Polymers konnte durch  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt (Abb. 32) werden. Der Peak von 0,9 ppm geht auf den Katalysator  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  für PCL-Diol-Synthese zurück. Die Intensitätsspitzen bei 1,3 ppm, 1,5 ppm, 2,3 ppm und 4,0 ppm stellen Polycaprolacton dar. Nach Quaternisierung verschob sich die Spitzenintensität des Protons der  $-\text{N-CH}_3$ -Gruppe von 2,1 ppm (Peak 2) nach 3,0 ppm (Peak 2'). Wie in Abb. 33 gezeigt, erhöhte sich die Intensität bei Erhöhung der Quaternisierungszeit bei 3,0 ppm, wohingegen die Intensität der Methylprotonen aus der nicht quaternisierten Dimethylaminoethylgruppe abnahm. Der Quaternisierungsgrad wurde durch das Verhältnis der Integrationen von Peak 2 und 2' berechnet (siehe Formel 2) und in Tab. 14 dargestellt.

$$\text{Quaternisierungsgrad} = \frac{\text{Integration Peak 2'}}{\text{Integration Peak 2} + \text{Integration Peak 2'}} * 100 \text{ mol\%} \quad \text{Formel 2}$$

# Ergebnisse und Diskussion

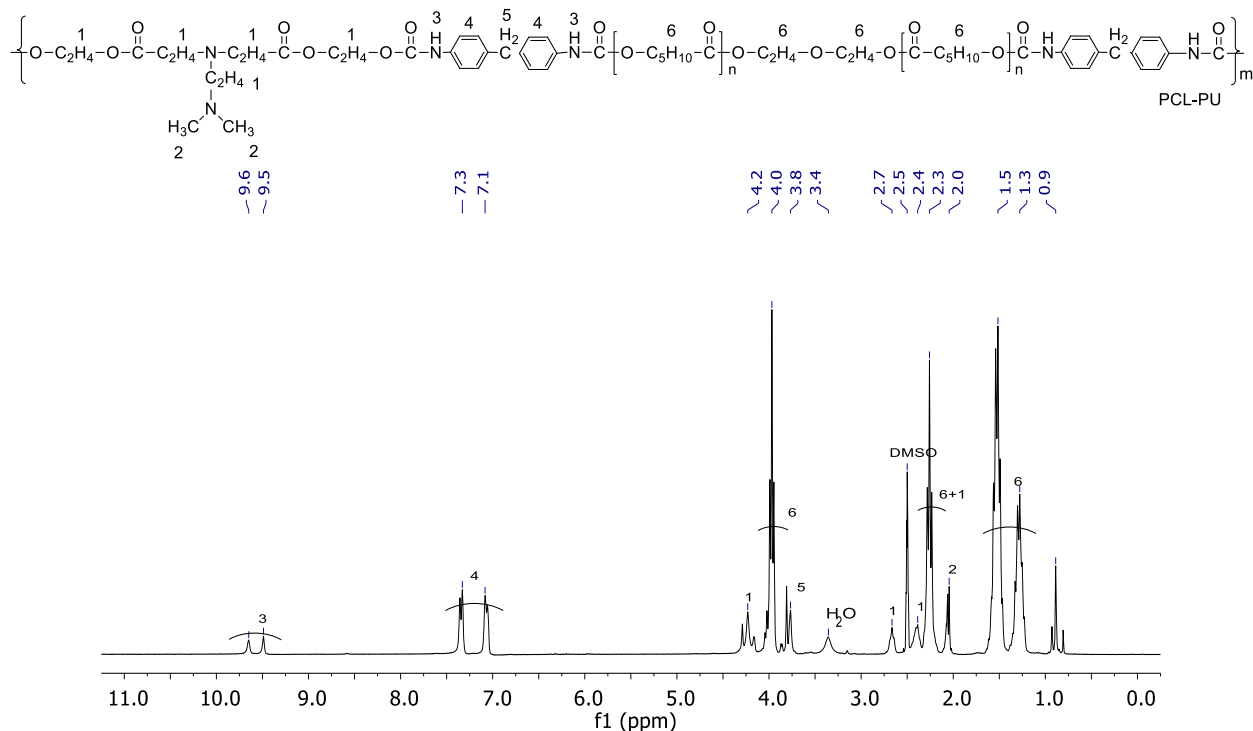


Abb. 32: <sup>1</sup>H-NMR der Probe PCL-PU in d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz.

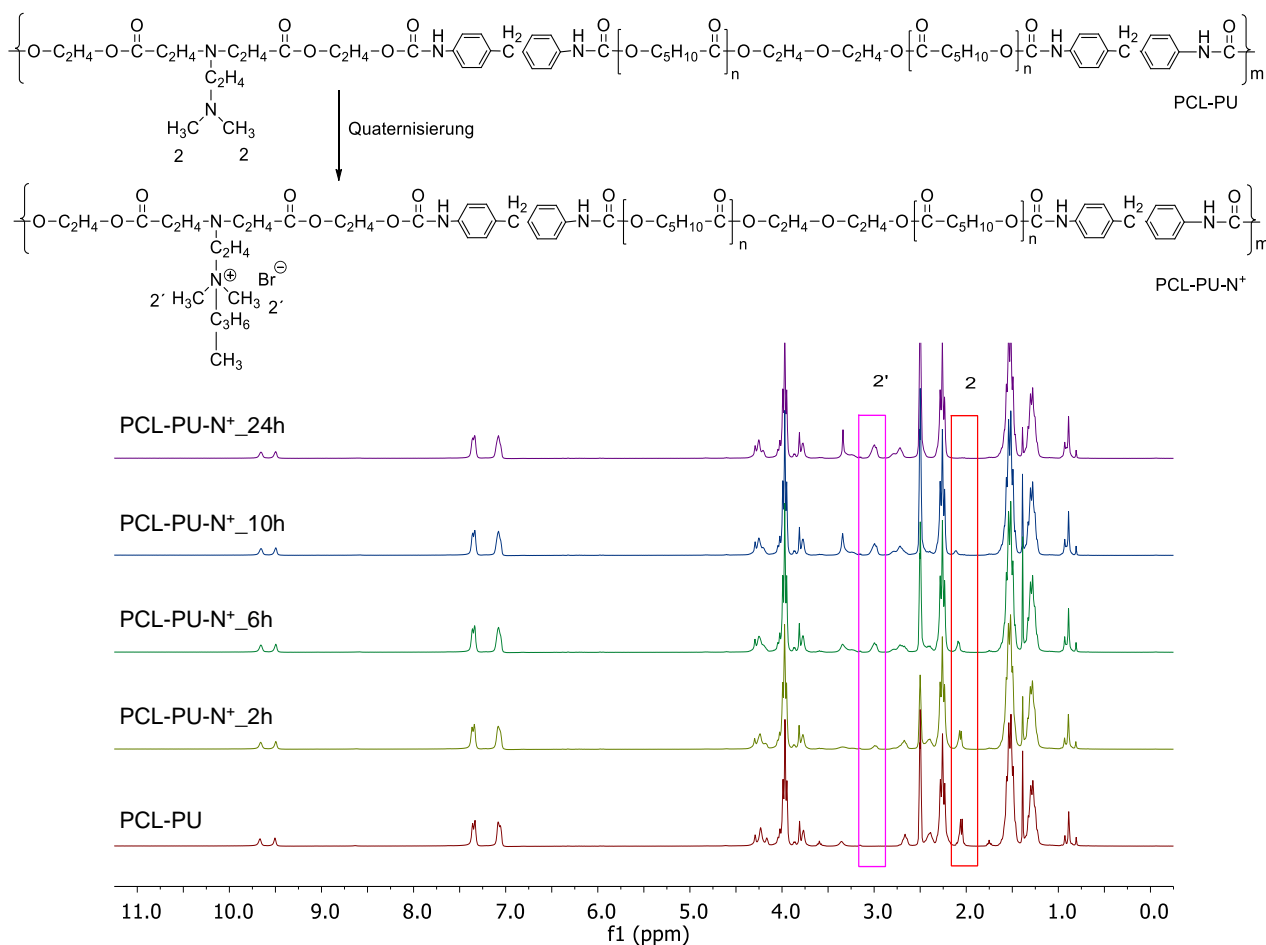


Abb. 33: <sup>1</sup>H-NMR der Proben PCL-PU, PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>2h</sub>, PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>6h</sub>, PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>10h</sub>, PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>24h</sub> in d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz.

Tab. 14: Quaternisierungsgrad der Proben PCL-PU und PCL-PU-N<sup>+</sup>.

Probe	Quaternisierungszeit/h	Quaternisierungsgrad/mol%
PCL-PU	0	0
PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h	2	17,4
PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h	6	55,2
PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h	10	76,5
PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h	24	98,7

Die Morphologie der Phasenseparation wurde durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) beobachtet. Die Proben wurden mit RuO<sub>4</sub> kontrastiert. In der TEM-Messung zeigte sich die Phasenseparation zwischen kristallinen und amphoren Anteilen. Mit RuO<sub>4</sub> konnten die Aromat- und Aminverbindungen des amphoren Anteils aus dem N-Diol-MDI-Anteil eingefärbt werden. In Abb. 34 zeigt sich eine unordentliche Lamellenstruktur, die vom kristallinen Anteil des PCL-Diols herrührt.

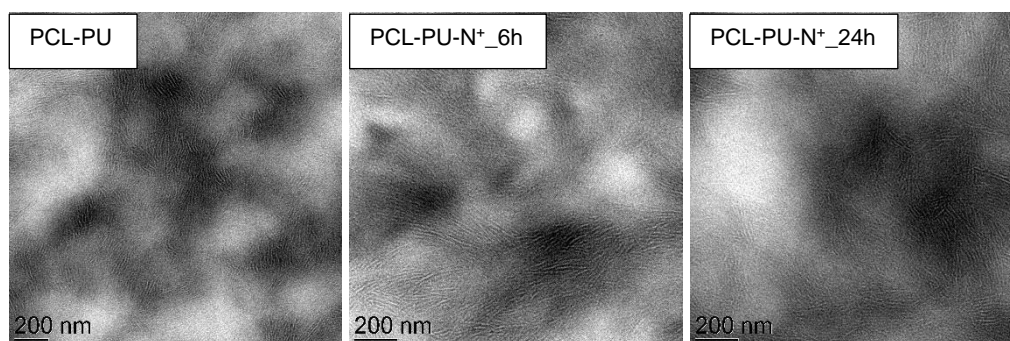


Abb. 34: Phasenseparation der Proben PCL-PU, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h.

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels einer thermogravimetrischen Analyse (TGA), dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) gemessen. Die Quaternisierung hatte einen geringen Einfluss auf die thermische Stabilität. Zunächst sank die 5 gew%-Zersetzungstemperatur von 252 °C auf 236 °C für die Proben mit hohem Quaternisierungsgrad ab. Nach der Quaternisierung zeigten die Proben zwischen 200 °C und 300 °C eine kleine Zersetzungsstufe der Butylseitenketten (Abb. 35). Dies könnte erklären, warum die 5 gew%-Zersetzungstemperatur nach der Quaternisierung absank. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Ionen der Polymerketten fand die Zersetzung der Hauptketten später statt.

Der Schmelzbereich der hergestellten PCL-PU und quaternisierten PCL-PU-N<sup>+</sup> war zwischen 40 °C und 60 °C (Tab. 16). Bei der ersten Heizkurve der DSC zeigten sich zwei Schmelzpunkte

## Ergebnisse und Diskussion

(Abb. 36 links). Weil die Kristallstruktur des Polymers nicht homogen war und Kristalle sich teilweise unvollständig bildeten. Nach 24 Stunden Abkühlungszeit bildeten sich die Kristalle homogen und komplett. Deswegen zeigte sich in der zweiten Heizkurve nur ein Schmelzpunkt (Abb. 36 rechts).

Die Kristallisationsgrade  $X_c\%$  des PU konnten durch die Formel 3 berechnet werden und sind in Tab. 15 dargelegt. Der Kristallisationsgrad nach einmaligem Erhitzen der Proben PCL-PU- $N^+$ \_10h und PCL-PU- $N^+$ \_24h war erheblich niedriger als der anderen Proben.

$$X_c\% = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_0} * 100\% \quad \text{Formel 3}$$

$\Delta H_0 = 134,9 \text{ J/g}$  für PCL mit 100 %-Kristallisationsgrad

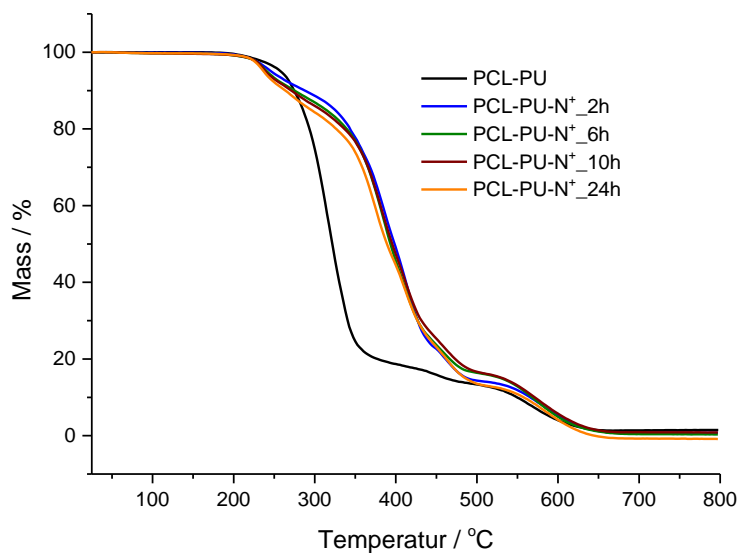


Abb. 35: TGA-Messung der Proben PU, PU- $N^+$ \_2h, PU- $N^+$ \_6h, PU- $N^+$ \_10h, PU- $N^+$ \_24h, 20-800 °C, unter Luft.

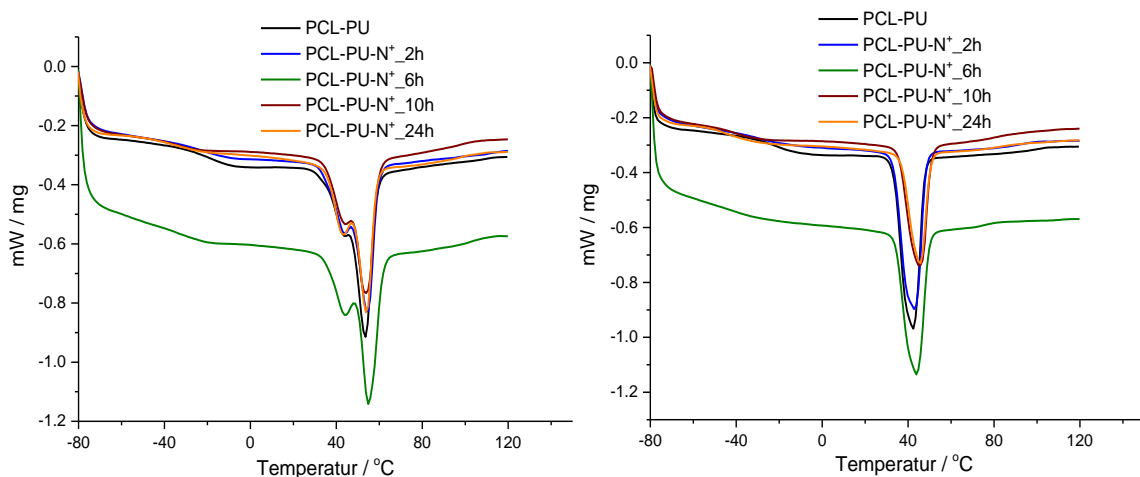


Abb. 36: DSC-Messung der Proben PU, PU- $N^+$ \_2h, PU- $N^+$ \_6h, PU- $N^+$ \_10h, PU- $N^+$ \_24h, links: 1. Heizkurve (HK), rechts: 2. Heizkurve, -80-120 °C, 10K/min, unter  $N_2$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 15: Kristallisationsgrad von PU-Proben (errechnet durch DSC).

Proben	$\Delta H_m$ / J/g	$X_c$ %
PCL-PU_1.HK	38,6	28,6
PCL-PU_2.HK	35,4	26,3
PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h_1.HK	38,6	28,6
PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h_2.HK	35,1	26,1
PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h_1.HK	37,4	27,7
PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h_2.HK	31,6	23,4
PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h_1.HK	35,5	26,3
PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h_2.HK	26,2	19,4
PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h_1.HK	34,3	25,5
PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h_2.HK	21,3	15,8

Wie in Abb. 37 und Tab. 16 gezeigt, stieg die Glasübergangstemperatur von 1 °C bei der originalen PCL-PU auf 30 °C bei der mit fast 99 mol% quaternisierten PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h. Wegen der ionischen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten wurde die Kettenmobilität eingeschränkt und führte zu einer höheren  $T_g$ .

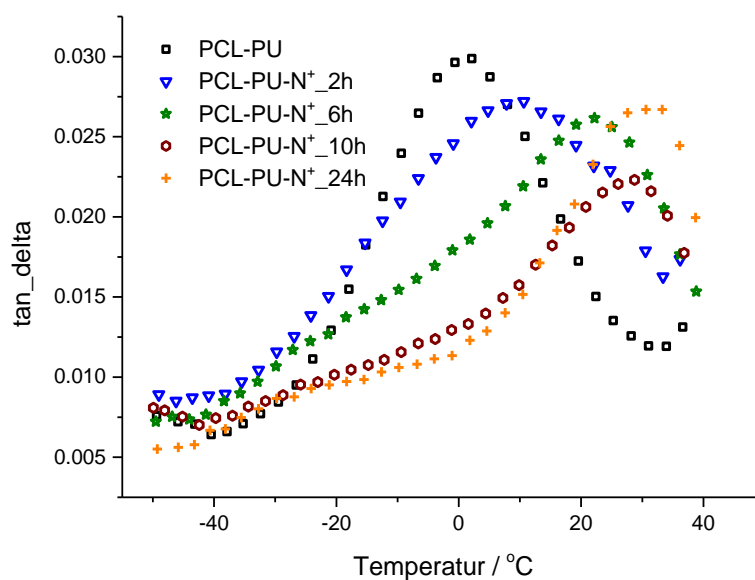


Abb. 37: DMA-Messung der Proben PCL-PU, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_2h, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_10h, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h, -50-40 °C, 2 k/min, unter Luft.



## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 16: Thermische Daten der PU-Proben.

Probe	Quaternisierungszeit/h	Quaternisierungsgrad/mol%	T <sub>g</sub> / °C	T <sub>m1</sub> / °C	T <sub>m2</sub> / °C	T <sub>5%</sub> / °C
PCL-PU	0	0	1	55	42	252
PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h	2	17,4	11	60	43	249
PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h	6	55,2	22	61	44	240
PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h	10	76,5	27	61	45	241
PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h	24	98,7	30	58	46	236

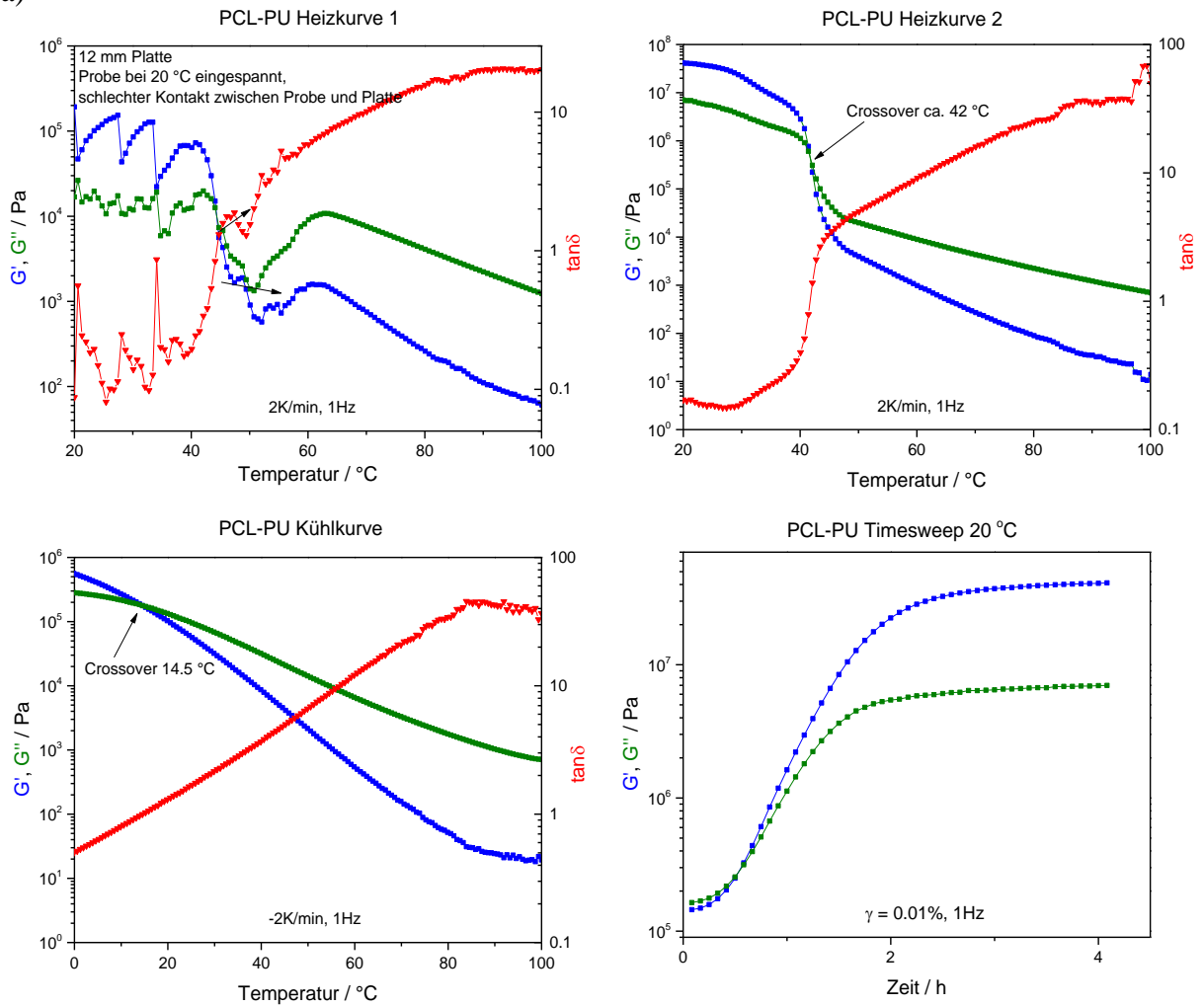
Abb. 38 zeigt die Ergebnisse der Rheologiemessung. Wegen des schlechten Kontakts zwischen Proben und Platte zeigte die erste Heizkurve viele Schwankungen (Abb. 38, Heizkurve 1). Bei der zweiten Heizkurve zeigte sich, dass der Zustand des originalen PCL-PU beim Schmelzpunkt (ca. 42 °C) von elastisch zu viskos wechselte (Abb. 38a, Heizkurve 2). Der Zustand der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h wechselte auch erst beim Schmelzpunkt (ca. 44 °C), zeigte aber eine höhere Elastizität als die originale PCL-PU bei gleicher Temperatur (bei gleicher Temperatur war  $\tan\delta$  von PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h kleiner als  $\tan\delta$  von PCL-PU). Der Zustand der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h wechselte erst über 68 °C, ca. 20 °C über dem Schmelzpunkt (Abb. 38c, Heizkurve 2). Wegen des erhöhten Quaternisierungsgrades stieg die ionische Wechselwirkung zwischen den Polymerketten an. Die Probe mit dem hohem Quaternisierungsgrad (98 mol%) blieb erst im elastischen Zustand bis zum Schmelzpunkt, um nach weiterer Erhitzung in den viskosen Zustand zu wechseln. Für thermische Verarbeitungen benötigten die quaternisierten PCL-PU-N<sup>+</sup> viel höhere Temperaturen als die originale PCL-PU, obwohl sie ähnliche Schmelzpunkte bei der DSC-Messung zeigten.

Die Kühlkurve (Abb. 38, Kühlkurve) zeigte den Crossover zwischen Speichermodul G' und Verlustmodul G'' von PCL-PU bei ca. 15 °C, denjenigen von PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h bei 25 °C und denjenigen von PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h bei 63 °C. Diese Ergebnisse konnten mit den Ergebnissen des Timesweeps zusammengefasst werden. Die Proben PCL-PU und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h zeigten niedrigere Crossoverwerte, d. h., wenn die Temperatur des Crossovers niedriger war, hatten die Polymerketten mehr Bewegungsfreiheit und folglich bessere Bedingungen zur Rekristallisation. Dies könnte auch erklären, warum die Proben mit hohem Quaternisierungsgrad einen niedrigeren Kristallisationsgrad in der zweiten Heizkurve der DSC-Messung zeigten. Nach rund vier Stunden bei 20 °C blieben das Speichermodul G' sowie das Verlustmodul G'' der Proben PCL-PU und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h konstant, diejenigen der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h hingegen nicht – sie hatten auch nach 20 Stunden noch keinen Zustand von Konstanz erreicht. Die Proben

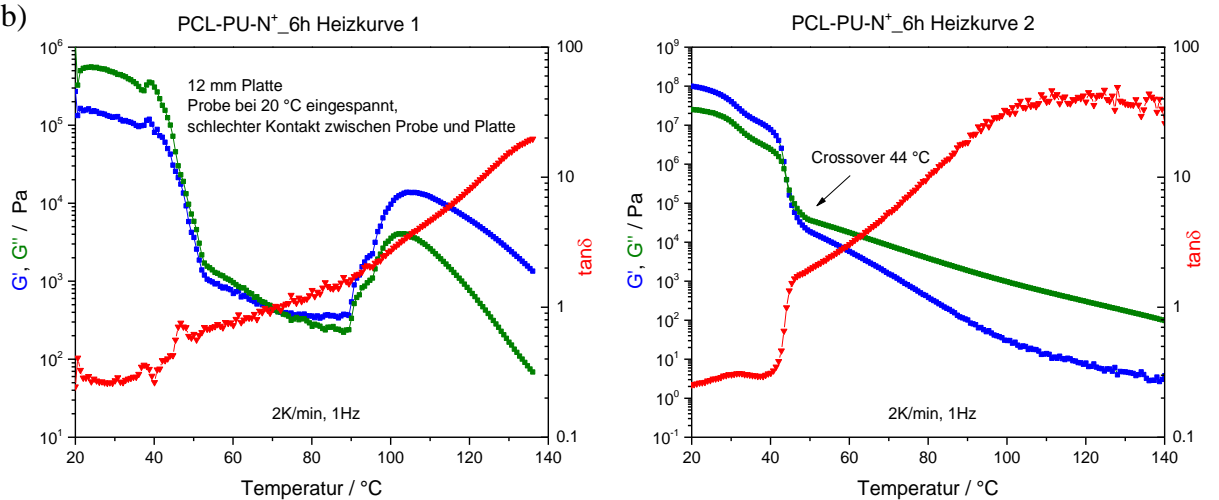
## Ergebnisse und Diskussion

mit höherem Quaternisierungsgrad benötigten eine längere Abkühlungszeit, um die Kristalle wieder zu bilden.

a)



b)



## Ergebnisse und Diskussion

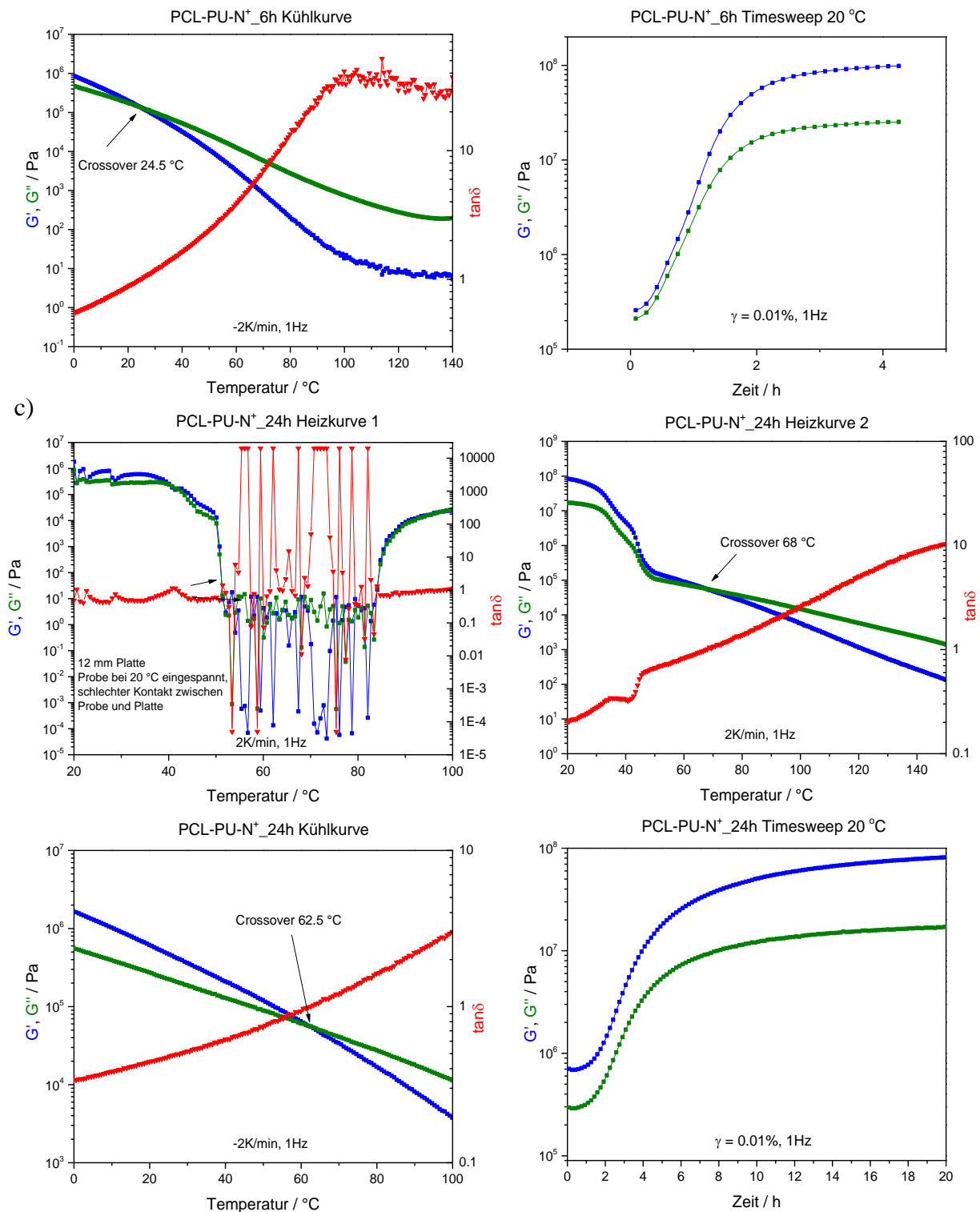


Abb. 38: Rheologiemessung der Proben a) PCL-PU, b) PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h, c) PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h, 12 mm Platte, 20-140 °C, 2 K/min, G' = Speichermodul, G'' = Verlustmodul, tanδ = Verlustfaktor.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels eines Zwick/Roell-Zugdehnungstesters gemessen. Die hergestellten Polyurethane wurden in THF gelöst und als Filme gegossen. Nach dem Trocknen wurden die Filme als Testkörper in der Breite des Testbereichs von 2 mm und

## Ergebnisse und Diskussion

einer Dicke von  $210 \pm 30 \mu\text{m}$  (Abb. 39) geschnitten. In Tab. 17 sind die Ergebnisse des Zugdehnungstests dargestellt. Nach der Quaternisierung stieg das E-Modul von 95 MPa für die unquaternisierte PCL-PU auf 259 MPa für die 98-mol%-quaternisierte PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h an. Die Steifheit des Polyurethans stieg nach der Quaternisierung aufgrund der steigenden  $T_g$ .



Abb. 39: Testkörper für den Zugdehnungstest.

Tab. 17: Zugdehnungstest der PU-Proben.

Probe	$E_{\text{modul}} / \text{MPa}$	dL bei Bruch / %	$F_{\text{max}}$ bei Bruch / MPa
PCL-PU	95	1630	13
PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h	134	1600	16
PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h	196	1600	24
PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h	224	1570	31
PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h	259	1440	30

Wie in Abb. 40 gezeigt, änderten sich die Kontaktwinkel nach der Quaternisierung nicht. Der Quaternisierungsprozess änderte die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften der Probenoberflächen nicht.

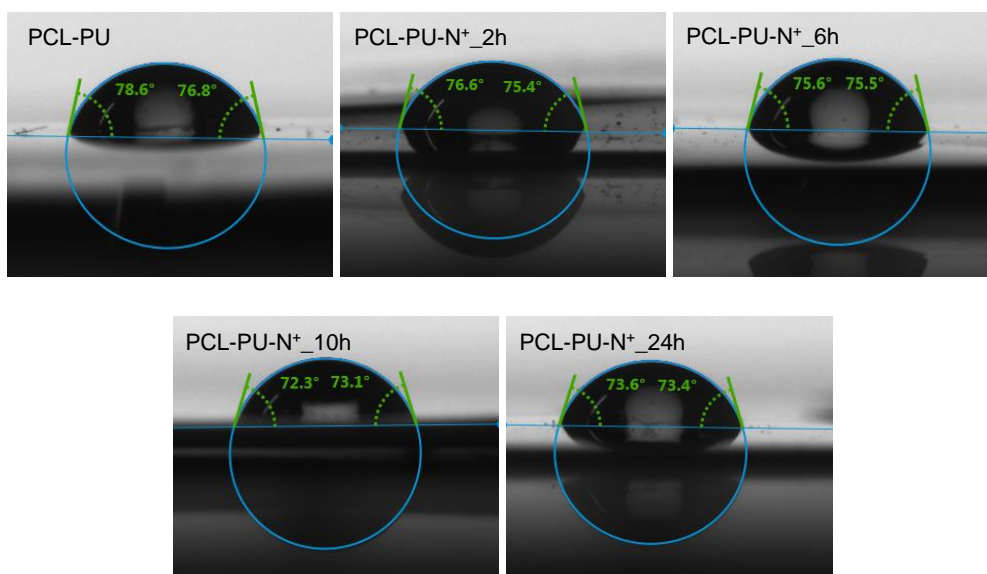


Abb. 40: Kontaktwinkel der Proben PCL-PU, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_2h, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_10h, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h, 23 °C, Wasser.

Dieses Polymer war als biologisch abbaubares Polymer konzipiert. Die biologische Abbaubarkeit wurde in Kompost und einem In-vitro-System getestet.

Die Kompostierung ist ein zweistufiger Prozess, der die Fragmentierung und Mineralisierung des Materials einschließt (Abb. 41).<sup>[158]</sup> Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit eines Respirometers wurden die Studien zur Überprüfung der Fragmentierung im Kompost durchgeführt.

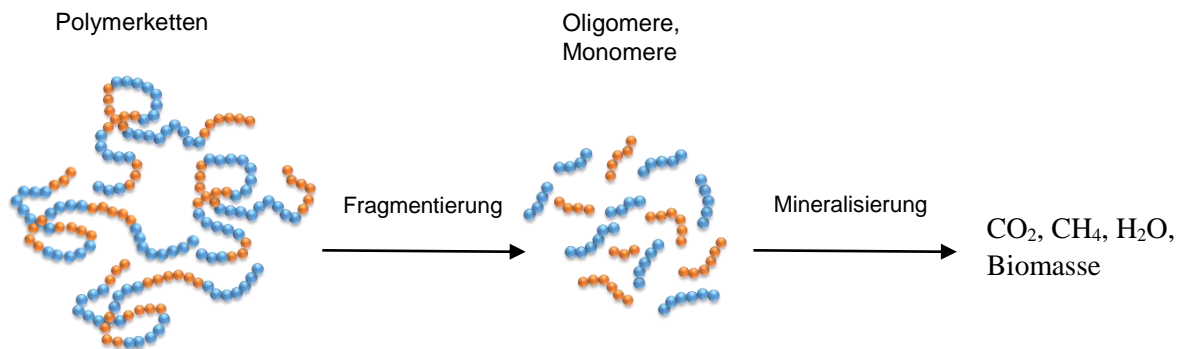


Abb. 41: Zweistufiger Kompostierungsprozess.

Alle Proben wurden als 2,5 x 4 cm (210±30 µm) Filme geschnitten, mit Rahmen befestigt und in Kompost (aus der Kompostieranlage Buchstein, fünf Wochen kompostiert) eingebracht. Dieser Kompost wurde in einem Ofen bei 45 °C beheizt und jeden Tag für fünf Minuten belüftet. Um die Feuchtigkeit zu halten, wurden kleine Mengen Wasser jeden Tag zugegeben. Nach einer bestimmten Anzahl von Tagen wurden die Reststücke der Proben für die Analysen herausgenommen.

Das Aussehen der Probenfilme vor und nach einer bestimmten Anzahl von Tagen im Kompost wird in Abb. 42 gezeigt. Nach sieben Tagen beginnen die Probenfilme zu fragmentieren und zeigen Risse. Nach 14 Tagen waren die Filme in kleine Stücke zerfallen. Nach 35 Tagen gab es keine sichtbare Filme mehr. Auf der Grundlage dieser Übersichtsarbeiten konnte kein definitiver Hinweis auf die Wirkung der Quaternisierung auf die Fragmentierung erhalten werden.

## Ergebnisse und Diskussion

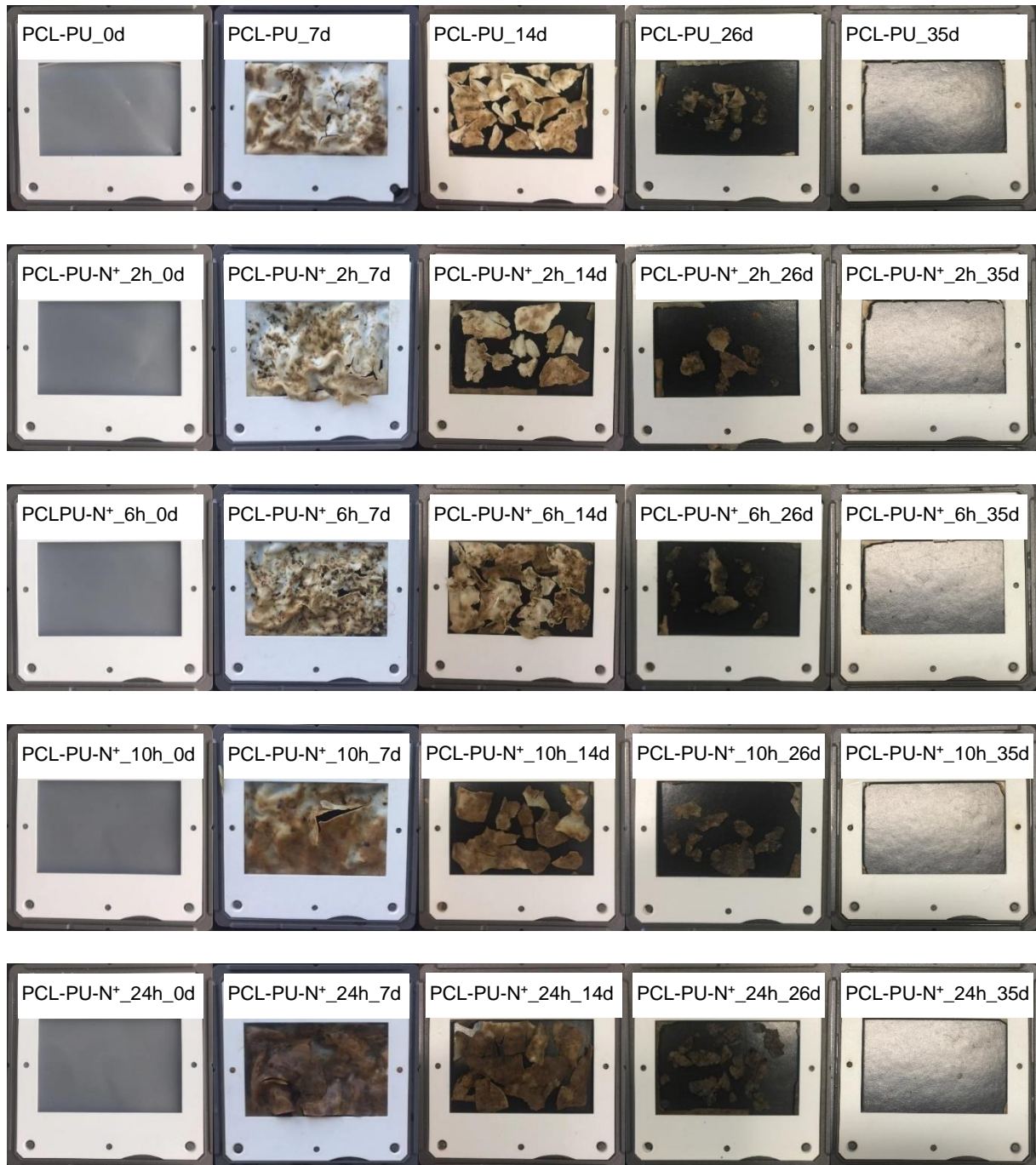


Abb. 42: Aussehen der Probefilme vor und nach der Fragmentierung.

Die Oberflächenmorphologie konnte mittels REM analysiert werden. Nach sieben Tagen zerriss die Probenoberfläche aufgrund des Abbaus der Polymerketten. Nach 14 Tagen war die obere Schicht des Films schon zersetzt, nach 26 Tagen bereits komplett abgebaut (Abb. 43).

## Ergebnisse und Diskussion

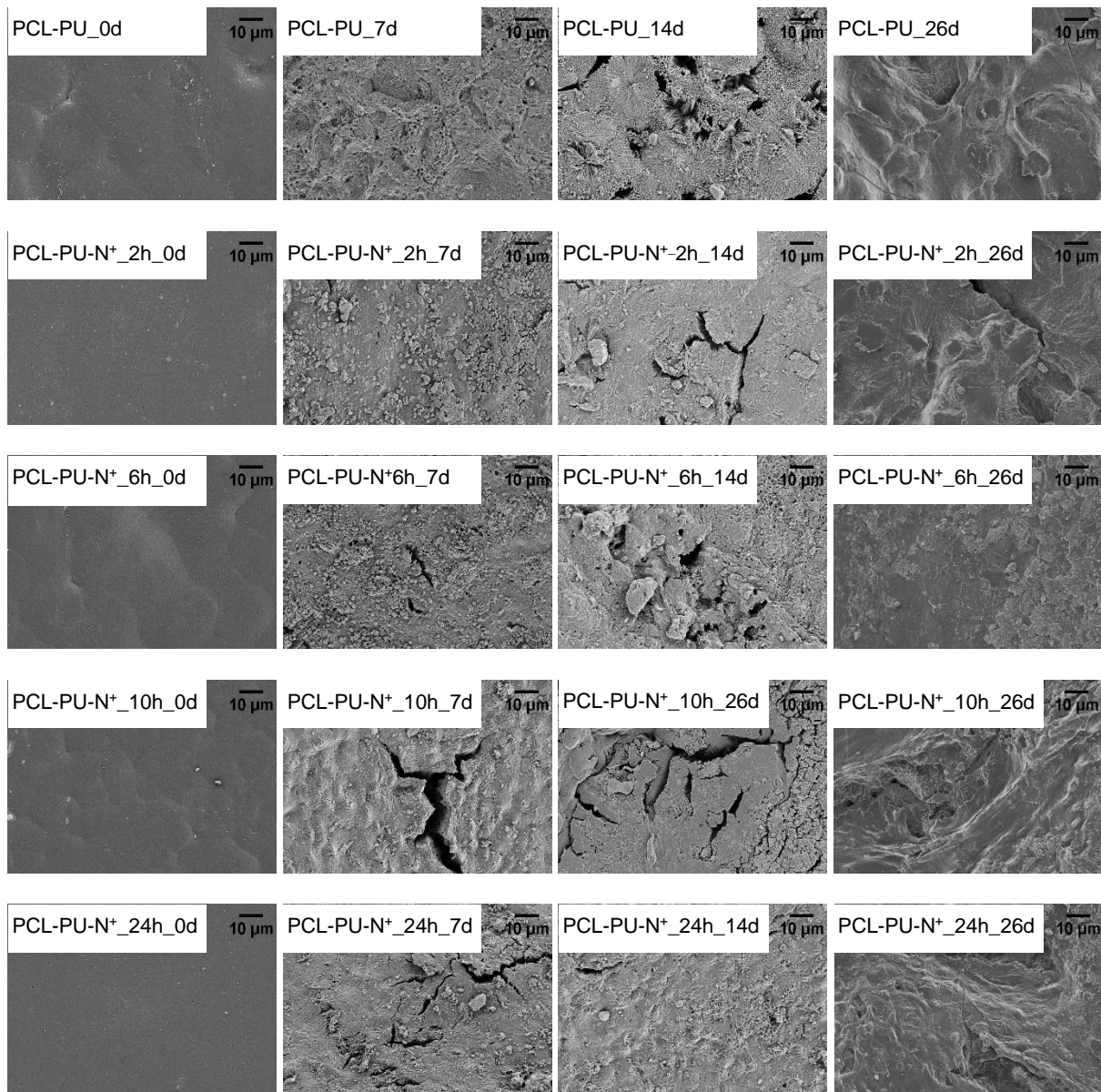


Abb. 43: REM-Aufnahmen der Oberfläche der Filme vor und nach der Fragmentierung.

Die Strukturänderung nach dem Abbau konnte durch GPC und  $^1\text{H-NMR}$  ermittelt werden. Abb. 44 zeigte die Änderung der molaren Masse. Nach sieben Tagen sank die molare Masse deutlich wegen des Abbaus der Estergruppe ab. Nach 26 Tagen zeigte sich eine kleine Schulter im Bereich niedriger molaren Masse. Nach sieben Tagen und nach 26 Tagen zeigte sich ein Peak bei ca.  $M_p = 2,3 \times 10^4 \sim 2,9 \times 10^4$ , welcher vom PCL-MDI-Anteil herrührt. Der Abbau-mechanismus von PCL erfolgt durch Oberflächenerosion. Die Veränderung der molaren Masse konnte durch GPC nicht deutlich beobachtet werden. Im Gegensatz zu den übrigen Proben zeigten die Proben PCL-PU-N $^+$ \_10h und PCL-PU-N $^+$ \_24h eine kleinere Schulter. Wegen des hohen Quaternisierungsgrad hätten diese zwei Proben antibakterielle Wirkung. Dies könnte die Abbaukinetik beeinflusst haben.

# Ergebnisse und Diskussion

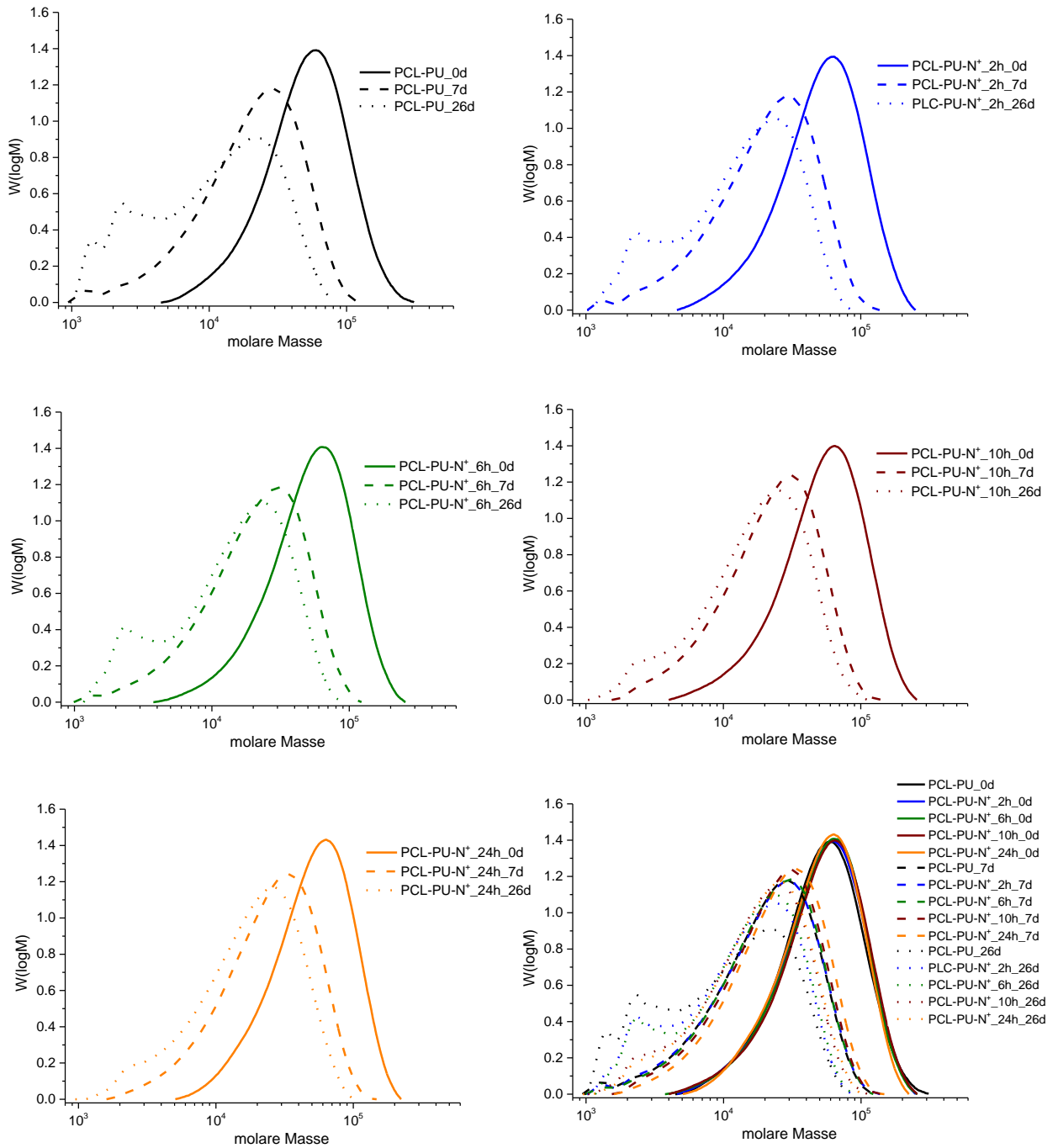


Abb. 44: GPC von Proben vor und nach der Fragmentierung. Lösungsmittel: DMF + LiBr, Standard: PS.



## Ergebnisse und Diskussion

Die Abbaumöglichkeiten der Esterverbindungen und mögliche Abbauprodukte der hergestellten PCL-PU-N<sup>+</sup> werden in Abb. 45 vorgestellt.

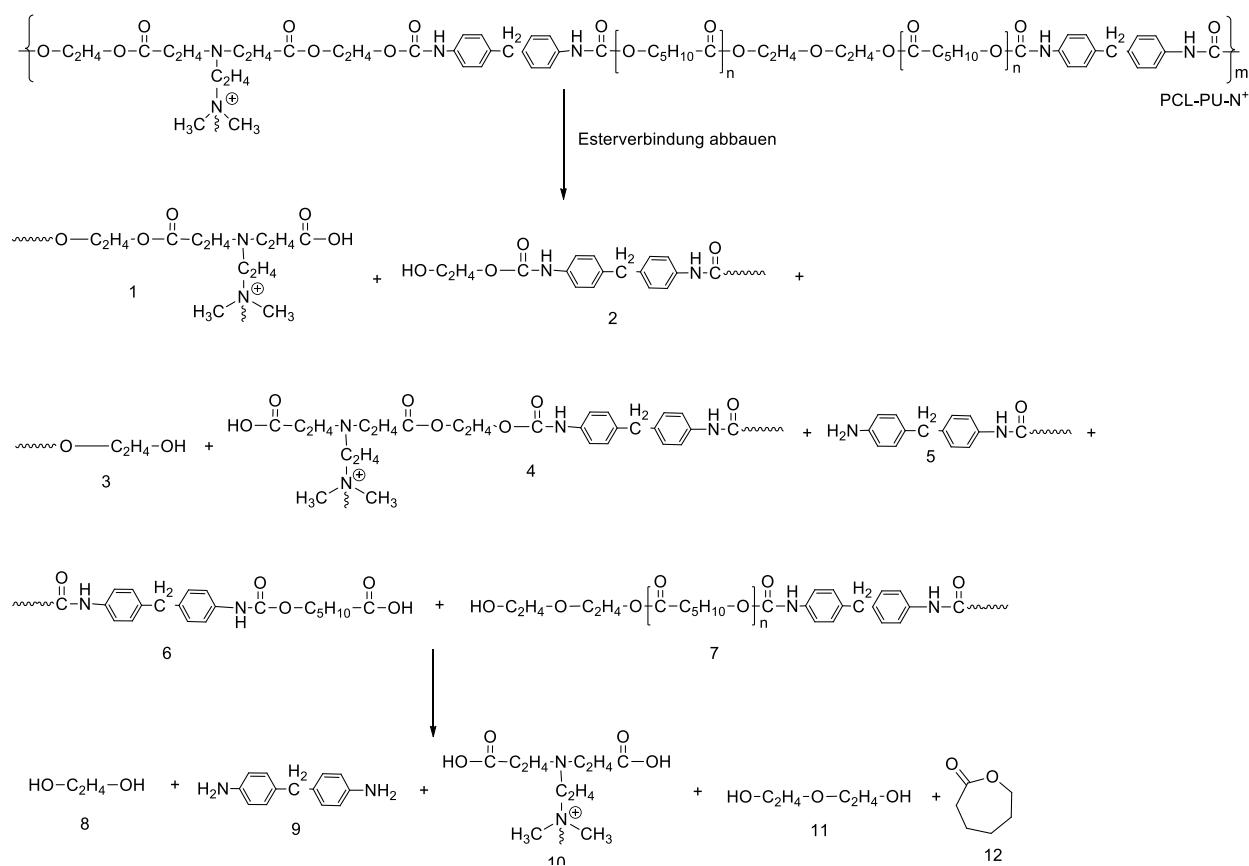


Abb. 45: Abbauschema von PCL-PU-N<sup>+</sup>.

Abb. 46 zeigt die <sup>1</sup>H-NMR der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h vor und nach der Fragmentierung, nach der die Polymerketten als kleine Oligomere zersetzt wurden. Die Intensitätsspitzen bei 4,3 ppm, 3,0 ppm und 2,7 ppm gehören zu den Gruppen  $CH_2CH_2OCO$ ,  $-NCH_3CH_3$  und  $CH_2CH_2COO$ ; nach 26 Tagen (PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_26d) waren sie deutlich kleiner als die Intensitätsspitzen des originalen PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_0d (die Integration sankt von 0,03 zu 0,01 bei 3,0 ppm und 2,7 ppm, bzw. von 0,04 zu 0,02 bei 4,3 ppm, Tetramethylsilan (TMS) als Referenz). Bei 3,6 ppm zeigte sich eine neue Intensitätsspitze der Gruppe  $-OCH_2CH_2OH$ , die von den abgebauten Produkten 2 und 3 herrührte. Der Peak bei 9,6 ppm gehört zur Gruppe  $-CH_2COOH$ , die von den Abbau Produkten 1 und 4 stammt (Abb. 45).

## Ergebnisse und Diskussion

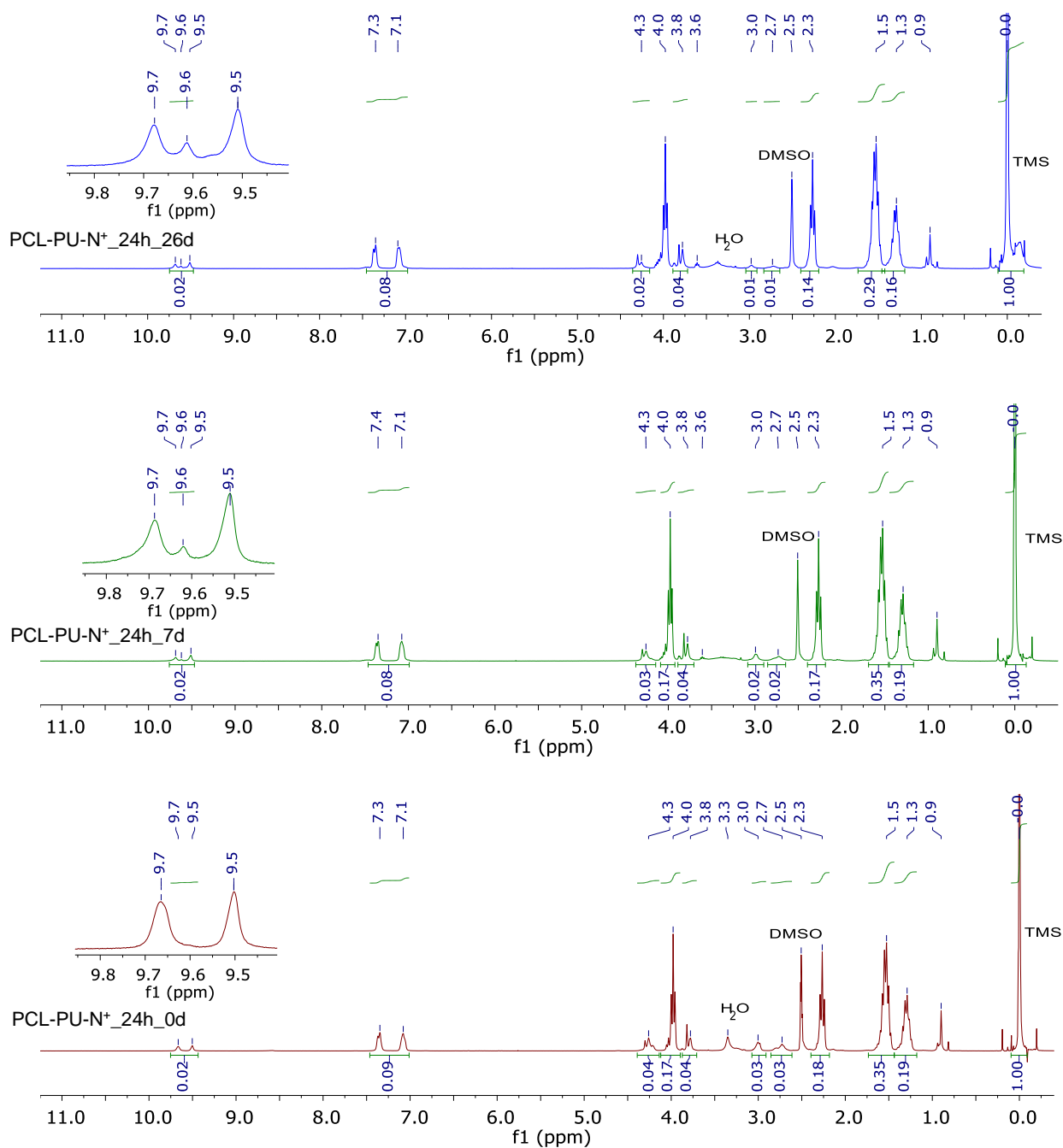


Abb. 46:  $^1\text{H-NMR}$  der Proben PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h vor und nach sieben bzw. 26 Tagen Fragmentierung in Kompost bei 45 °C, d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz.

Nach 35 Tagen in Kompost gab keine sichtbaren Probenfilme mehr. Um den Abbaugrad zu bestimmen, wurde ein anderer Versuch durchgeführt. Kompost ohne Polymer und ein PU, das aus PCL-Diol und MDI synthetisiert wurde, wurden als Referenzprobe benutzt.

Die Durchführung wird in Abb. 47 dargestellt. Vier mal 60 mg Probenfilme wurden in Kompost (jeweils 3-4 g Trockengewicht) eingebracht und bei 45 °C 35 Tage und drei Monate beheizt. Nach Trocken wurde der Kompost mit je 20 mL Aceton unter 20 minütigem Rühren zweimal extrahiert, abfiltriert und mehrere Male mit Aceton nachgespült. Das Filtrat wurde getrocknet

## Ergebnisse und Diskussion

und mit 5 mL Cyclohexan 20 Minuten lang gewaschen. Nach dem Dekantieren wurde der zurückbleibende, klebrige Feststoff noch zweimal mit 1 mL Cyclohexan gewaschen und getrocknet.

Probefilme in Kompost

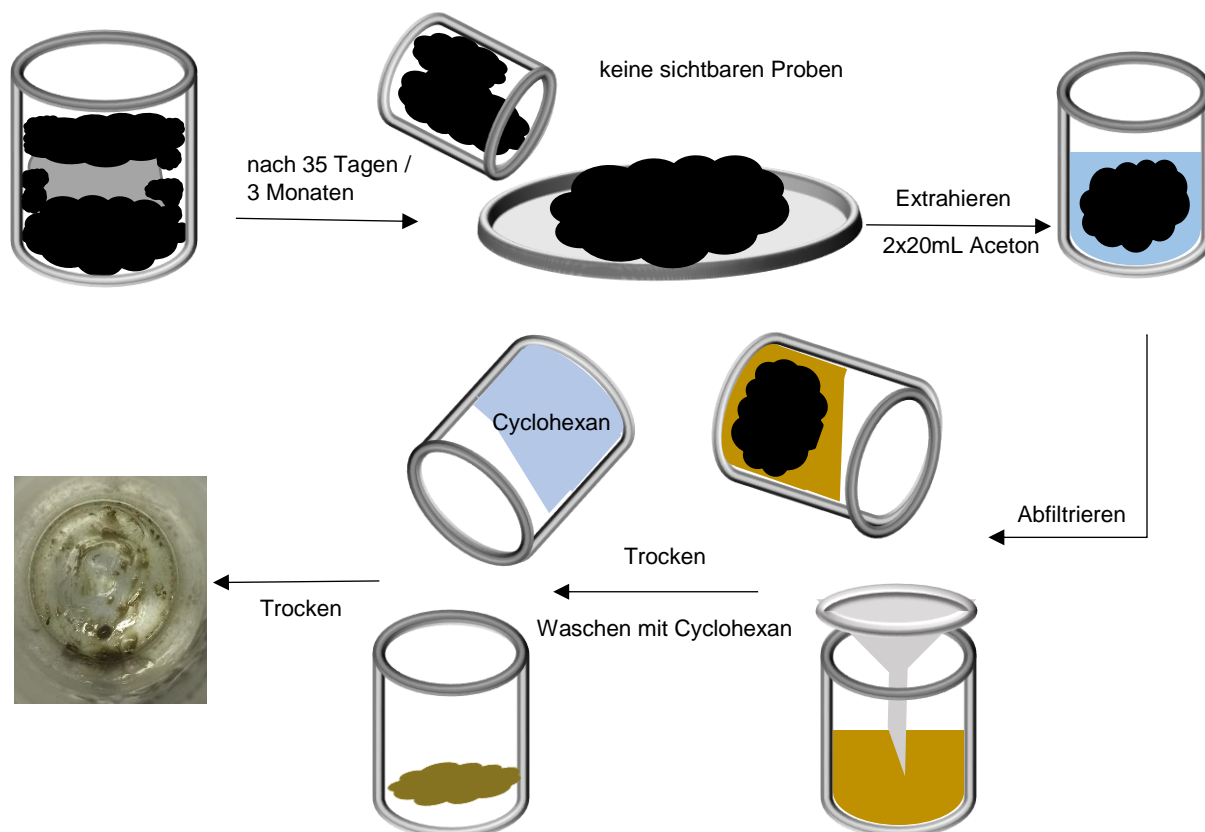


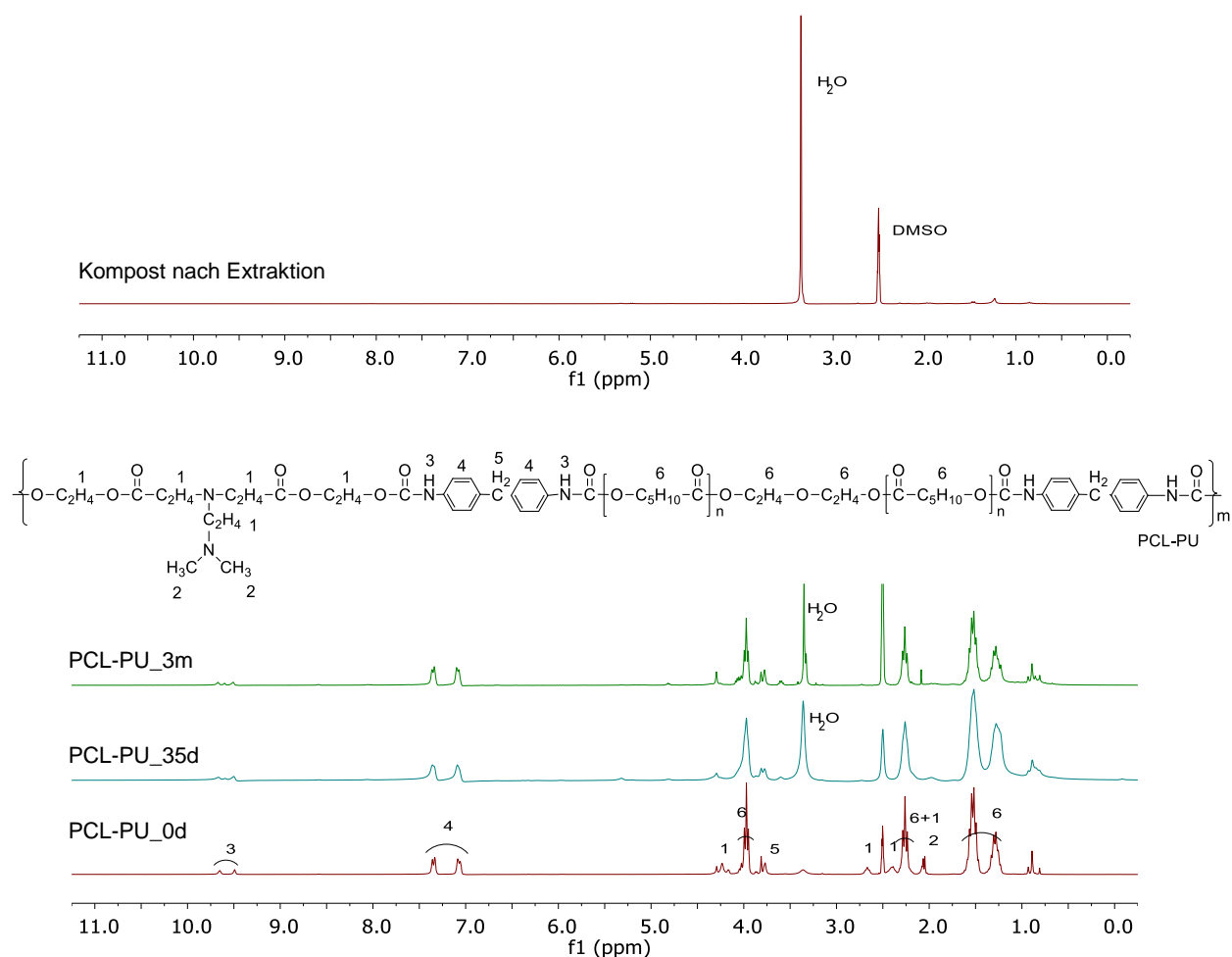
Abb. 47: Extraktionsprozesse für die restlichen Proben in Kompost.

Tab. 18: Abbaugrad der PU-Proben in Kompost bei 45 °C.

Proben	originale Gewichte/ mg	restliche Gewichte nach Extraktion (35 Tage) / mg	Abbaugrad (35 Tage)	restliche Gewichte nach Extraktion (3 Monate) / mg	Abbaugrad (3 Monate)
PCL-PU	240	43	82 gew%	22	91 gew%
PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h	240	55	77 gew%	19	92 gew%
PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h	240	53	78 gew%	4,2	98 gew%
PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h	240	57	76 gew%	5,4	98 gew%
PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h	240	45	81 gew%	8,5	96 gew%
PU aus PCL+MDI	240	-	-	16	93 gew%

## Ergebnisse und Diskussion

Nach 35 Tagen bzw. drei Monaten gab es keine Probe im Kompost mehr erkennbar. Der restliche Feststoff wurde durch GPC und  $^1\text{H-NMR}$  nach der Extraktion analysiert. Der Kompost ohne Polymer zeigte hernach keine Intensitäten. Nach 35 Tagen bzw. drei Monaten waren kaum Intensitätsspitzen der N-Diol-Struktur (Intensitäten Nr. 1 und 2/2') bei  $^1\text{H-NMR}$  für unquaternisiertes PCL-PU (PCL-PU\_35d und PCL-PU\_3m) und 99-mol%-quaternisiertes PCL-PU- $\text{N}^+$ \_24h (PCL-PU- $\text{N}^+$ \_24h\_35d und PCL-PU- $\text{N}^+$ \_24h\_3m) zu beobachten. Nach drei Monaten zeigten die Proben PCL-PU\_3m und PCL-PU- $\text{N}^+$ \_24h\_3m ähnliche Intensitätsspitzen wie die Probe PU aus PCL+MDI\_3m. Dies bedeutet, dass nach drei Monaten nur der PCL-MDI-Anteil übrig bleibt (Abb. 48).



## Ergebnisse und Diskussion

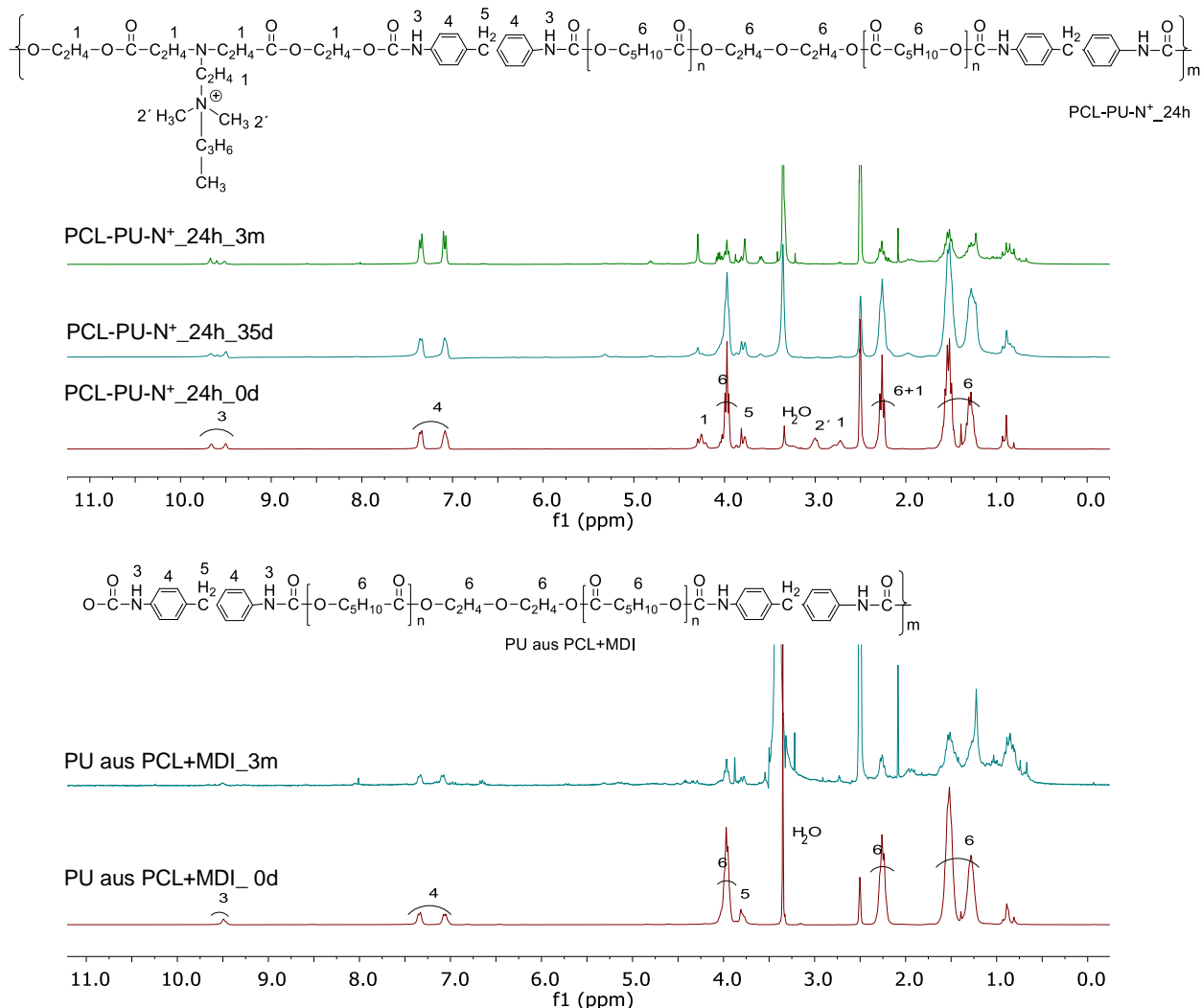


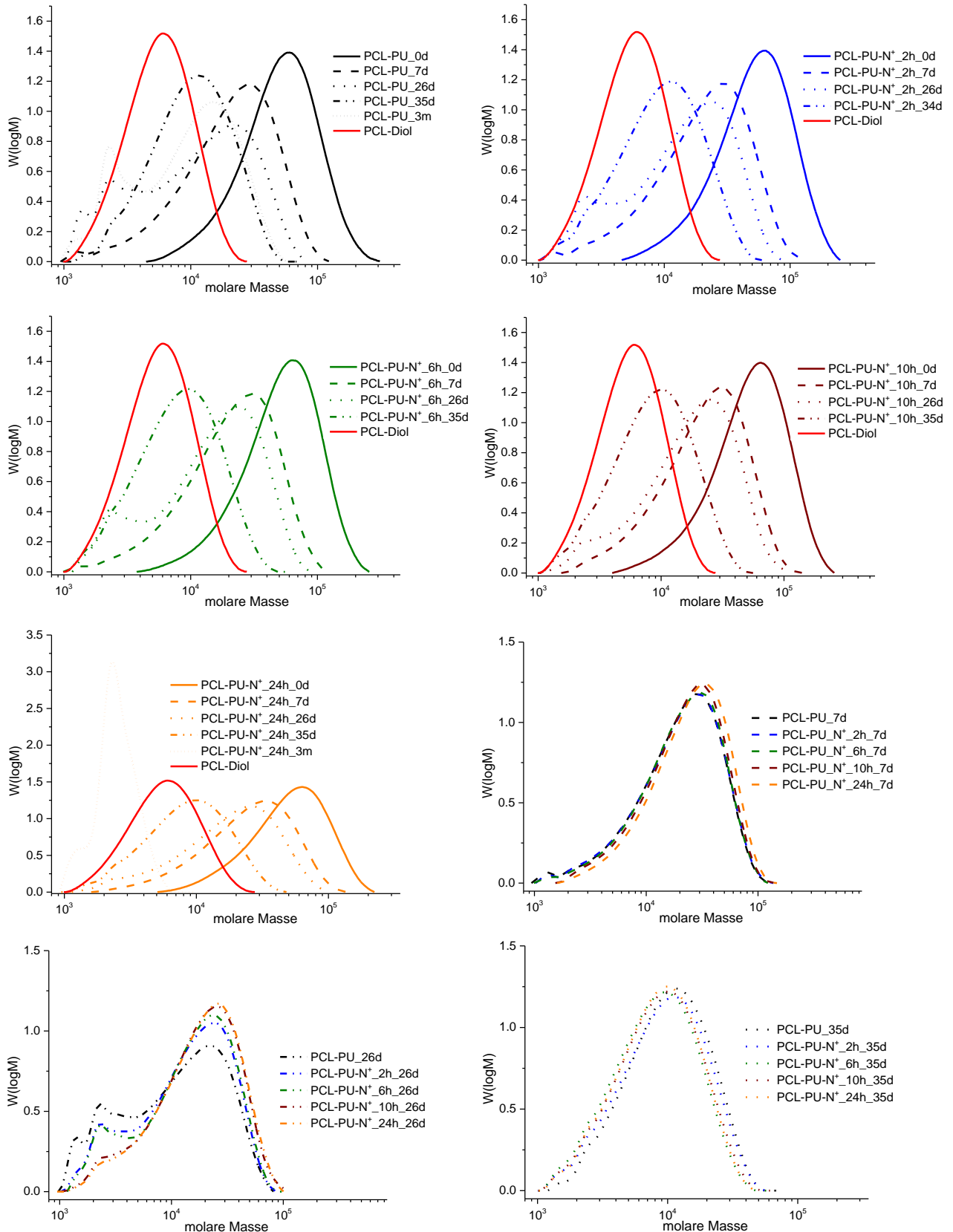
Abb. 48: <sup>1</sup>H-NMR von Kompost nach Extraktion, Proben PCL-PU, PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>24h</sub> und PU aus PCL+MDI vor und nach 35 Tagen bzw. drei Monaten Fragmentierung bei 45 °C in Kompost, d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz.

Bei DMF-GPC zeigte das originale PCL-Diol ( $\bar{M}_n = 2000$  g/mol) ein Zahlenmittel der molaren Masse (relative molare Masse) von 4700.

Nach 35 Tagen war der Peak im Bereich geringer molarer Masse wieder verschwunden (im Vergleich zu nach 26 Tagen, Abb. 49) aufgrund des Abbaus des N-Diol-MDI-Anteils. Beim übrig gebliebenen Rest handelt es sich um den kristallinen Anteil des PCL-MDIs. Der Kristallisationsgrad der Probe PCL-PU war höher als derjenige der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>24h</sub> (siehe Tab. 15). Aufgrund dessen war nach 35 Tagen die verbleibende molare Masse der Probe PCL-PU höher als diejenige der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>24h</sub>. Nach drei Monaten hatten alle Proben mehr als 90 gew% abgebaut (Tab. 18). Proben mit höherem Quaternisierungsgrad zeigten einen höheren Abbaugrad als die Proben PCL-PU und PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>2h</sub>, weil die Proben mit höherem Quaternisierungsgrad (PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>6h</sub>, PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>10h</sub>, PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>24h</sub>) einen niedrigeren Kristallisationsgrad aufwiesen. Wenn man die Probe PCL-PU-N<sup>+</sup><sub>24h</sub> mit der Probe PCL-PU

## Ergebnisse und Diskussion

vergleicht, zeigt letztere nach drei Monaten noch ein Peakmaximum der molaren Masse von über 10000 aufgrund des höheren kristallinen Anteils. Die Probe PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h zeigte nur ein niedriges Peakmaximum der molaren Masse von 2300 (Tab. 19).



## Ergebnisse und Diskussion

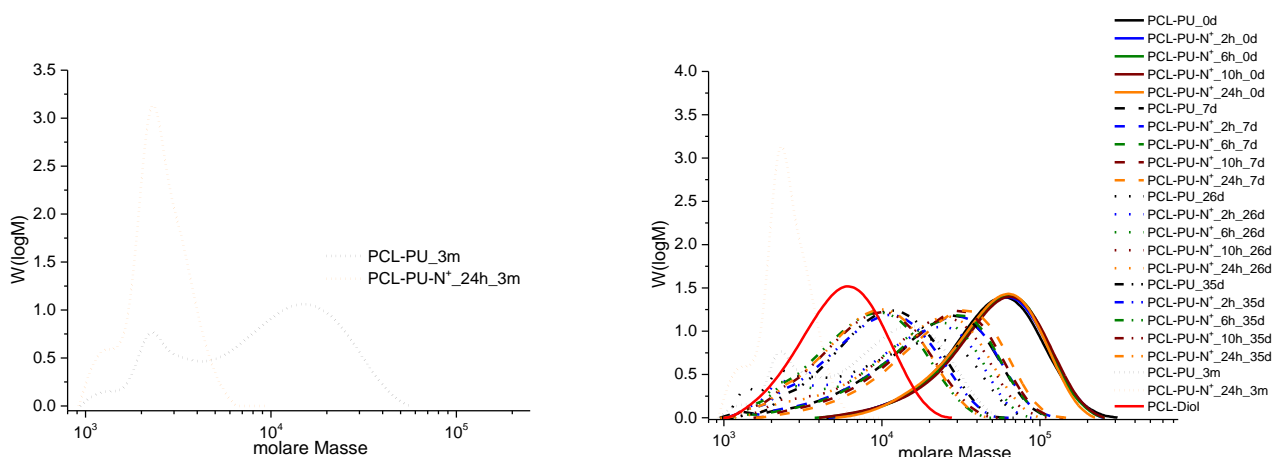


Abb. 49: GPC der Proben PCL-PU, PCL-PU- N<sup>+</sup>\_2h, PCL-PU- N<sup>+</sup>\_6h, PCL-PU- N<sup>+</sup>\_10h und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h vor und nach der Fragmentierung in Kompost bei 45 °C, Lösungsmittel: DMF+LiBr, Standard: PS.

Tab. 19: GPC-Daten der PU-Proben vor und nach dem Abbau bei 45 °C in Kompost.

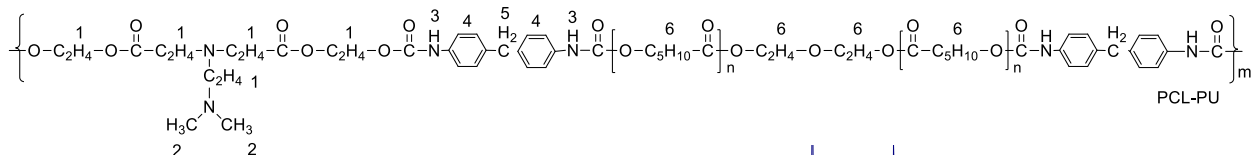
Proben	0 Tage		7 Tage		26 Tage	35 Tage	3 Monate
	$\bar{M}_n$	$M_p$	$\bar{M}_n$	$M_p$	$M_p^*$	$M_p^*$	$M_p^*$
PCL-PU	$3,9 \times 10^4$	$5,5 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$2,3 \times 10^4$	$1,06 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$
PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h	$3,9 \times 10^4$	$5,7 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$	$1,04 \times 10^4$	-
PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h	$3,9 \times 10^4$	$5,9 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$	$8,9 \times 10^3$	-
PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h	$3,9 \times 10^4$	$5,9 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	$2,3 \times 10^4$	$9,3 \times 10^3$	-
PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h	$3,9 \times 10^4$	$5,8 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$	$9,5 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$

\* für multimodale Verteilung wurde nur das Peakmaximum der molaren Masse angegeben.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Fragmentierung zu bestimmen, wurde ein gleicher Abbautest bei 60 °C durchgeführt. Vier mal 60 mg-Probefilme der Proben PCL-PU und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h wurden in Kompost bei 60 °C sieben bzw. 35 Tage lang eingebracht. Der Extraktionsprozess war der gleiche wie zuvor (Abb. 47).

Aus <sup>1</sup>H-NMR und GPC wurde deutlich ersichtlich, dass bei 60 °C die gleichen Proben (PCL-PU\_45°C\_7d verglichen mit PCL-PU\_60°C\_7d, PCL-PU\_45°C\_35d verglichen mit PCL-PU\_60°C\_35d, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_45°C\_7d verglichen mit PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_60°C\_7d und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_45°C\_35d verglichen mit PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_60°C\_35d) schneller als bei 45 °C abbauten (Abb. 50 und 51), da bei 60 °C die kristallinen Anteile abschmolzen und abgebaut werden konnten. Nach 35 Tagen bei 60 °C hatten die Proben schon bis zu 93 gew% abgebaut und es zeigte sich ein Peakmaximum der molaren Masse von 2300. Die gleichen Materialien bei 45 °C zeigten nach 35 Tagen ein Peakmaximum der molaren Masse zwischen  $9,5 \times 10^3$  und  $1,1 \times 10^4$  (Tab. 20).

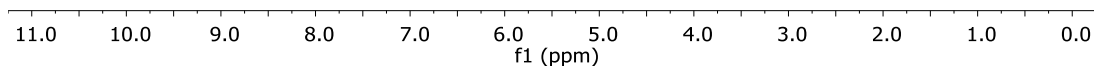
## Ergebnisse und Diskussion



PCL-PU\_60°C\_7d

PCL-PU\_45°C\_7d

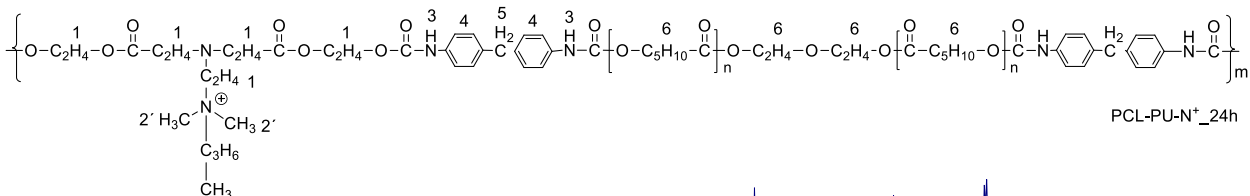
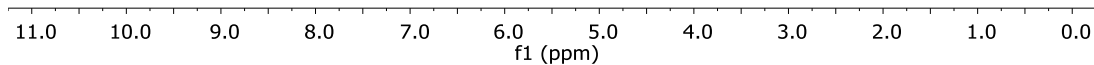
PCL-PU\_0d



PCL-PU\_60°C\_35d

PCL-PU\_45°C\_35d

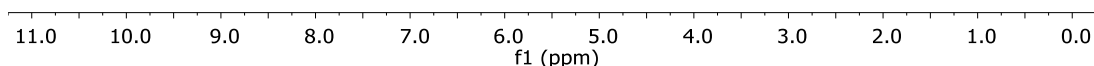
PCL-PU\_0d



PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_60°C\_7d

PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_45°C\_7d

PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_0d





## Ergebnisse und Diskussion

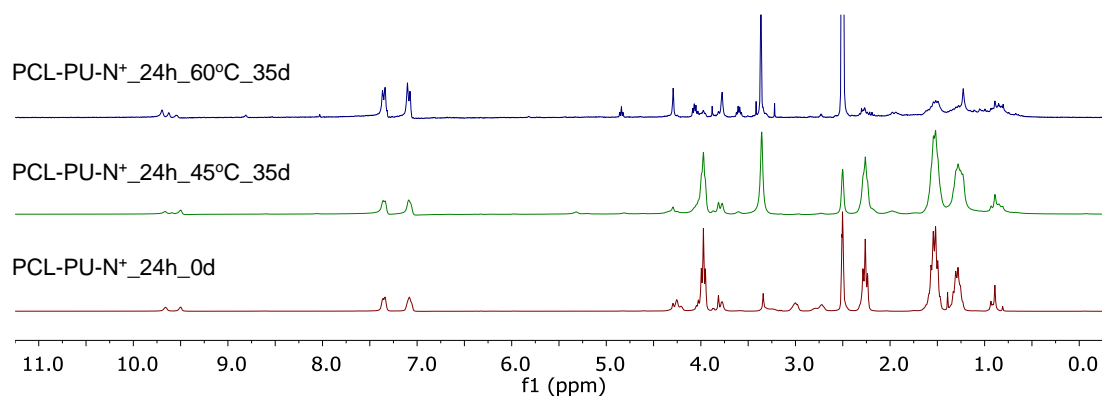


Abb. 50:  $^1\text{H-NMR}$  der Proben PCL-PU, und PCL-PU- $\text{N}^+$ \_24h vor und nach dem Abbau bei 45 °C und 60 °C in Kompost,  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ , 300 MHz.

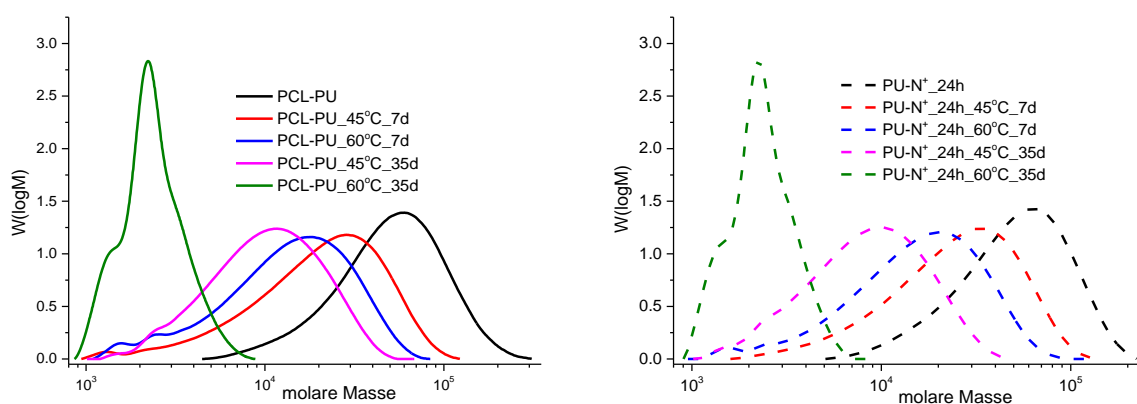


Abb. 51: GPC der Proben PCL-PU, und PCL-PU- $\text{N}^+$ \_24h vor und nach dem Abbau in Kompost bei 45 °C und 60 °C, Lösungsmittel: DMF+LiBr, Standard: PS.

Tab. 20: Abbaugrad der PCL-PU-Proben bei 45 °C und 60 °C in Kompost.

Tage		PCL-PU	PCL-PU	PCL-PU- $\text{N}^+$ _24h	PCL-PU- $\text{N}^+$ _24h
		45 °C	60 °C	45°C	60°C
7d	Bleibende Gew/mg	-	154	-	139
	Abbaugrad	-	36 gew%	-	42 gew%
	$\bar{M}_n$	$1,2 \times 10^4$	-	$1,7 \times 10^4$	-
	$M_p^*$	$2,6 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$
35d	Bleibende Gew/mg	43	21	45	15,8
	Abbaugrad	82 gew%	91 gew%	81 gew%	93 gew%
	$M_p^*$	$1,1 \times 10^4$	$2,3 \times 10^3$	$9,5 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$

\* für multimodale Verteilung wurde nur das Peakmaximum der molaren Masse angegeben.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Behandlung mit 20 % Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/0,1 M Colbatchlorid-Lösung (CoCl<sub>2</sub>) bei 37 °C reproduzierte die chemischen und physikalischen Eigenschaften des In-vivo-Abbaus mit einer beschleunigten Geschwindigkeit. Die Proben PCL-PU und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h wurden in 20% (V/V) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit 0.1 M CoCl<sub>2</sub> bei 37 °C gegeben. Zum Vergleich wurden die Proben auch in pH3-Pufferlösung und pH7,4-Pufferlösung bei 37 °C geschüttet. Die Lösungen wurden alle drei Tage wechselt. Der oxidative biologische Abbaumechanismus ist in Abb. 52 dargestellt.

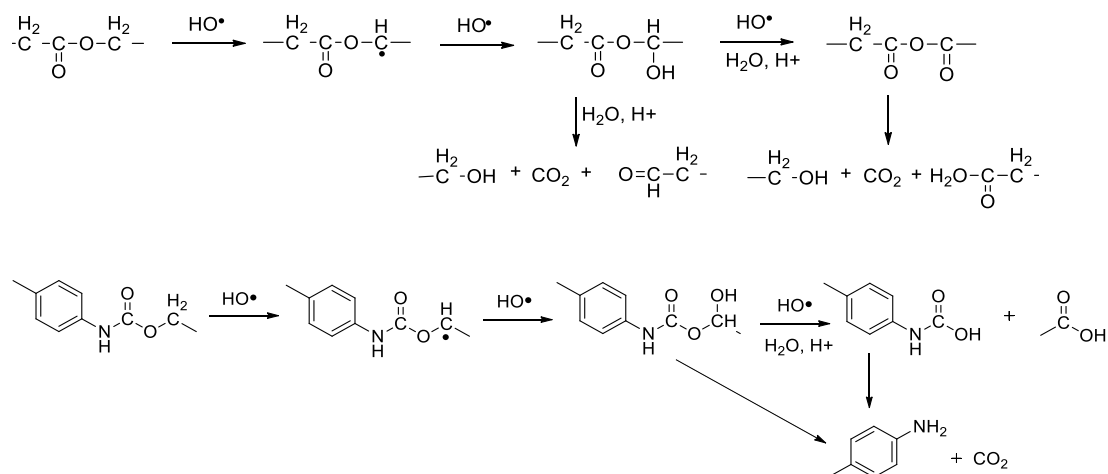


Abb. 52: Oxidativer biologischer Abbaumechanismus.<sup>[159]</sup>

Die molare Massenveränderung der Proben wird in Abb. 53 und Tab. 21 dargestellt. Es zeigte sich kein deutlich unterschiedlicher Abbaugrad zwischen den Proben PCL-PU und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub>-Lösung und in Pufferlösung nach sieben und 25 Tagen (Abb. 53d, e), allerdings fragmentierten die Proben in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub>-Lösung viel stärker nach 53 Tagen als in Pufferlösung (Abb. 53f). Das Peakmaximum der molaren Masse für PCL-PU\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_53d und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\_53d lag unter 1,0 x 10<sup>4</sup>. Auf der Gegenseite zeigten PCL-PU\_pH3\_53d, PCL-PU\_pH7,4\_53d, PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_pH3\_53d und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h\_pH7,4\_53d ein M<sub>p</sub> von über 1,9 x 10<sup>4</sup>. Der N-Diol-MDI-Anteil wurde zuerst abgebaut, danach die PCL-MDI-Anteile. Die Proben in Pufferlösung zeigten fast keine weiteren Änderungen nach 25 Tagen, da in der Pufferlösung nur der N-Diol-MDI-Anteil abgebaut werden konnte. Ohne oxidative Funktion konnte der PCL-MDI-Anteil nur sehr schwer verringert werden.

# Ergebnisse und Diskussion

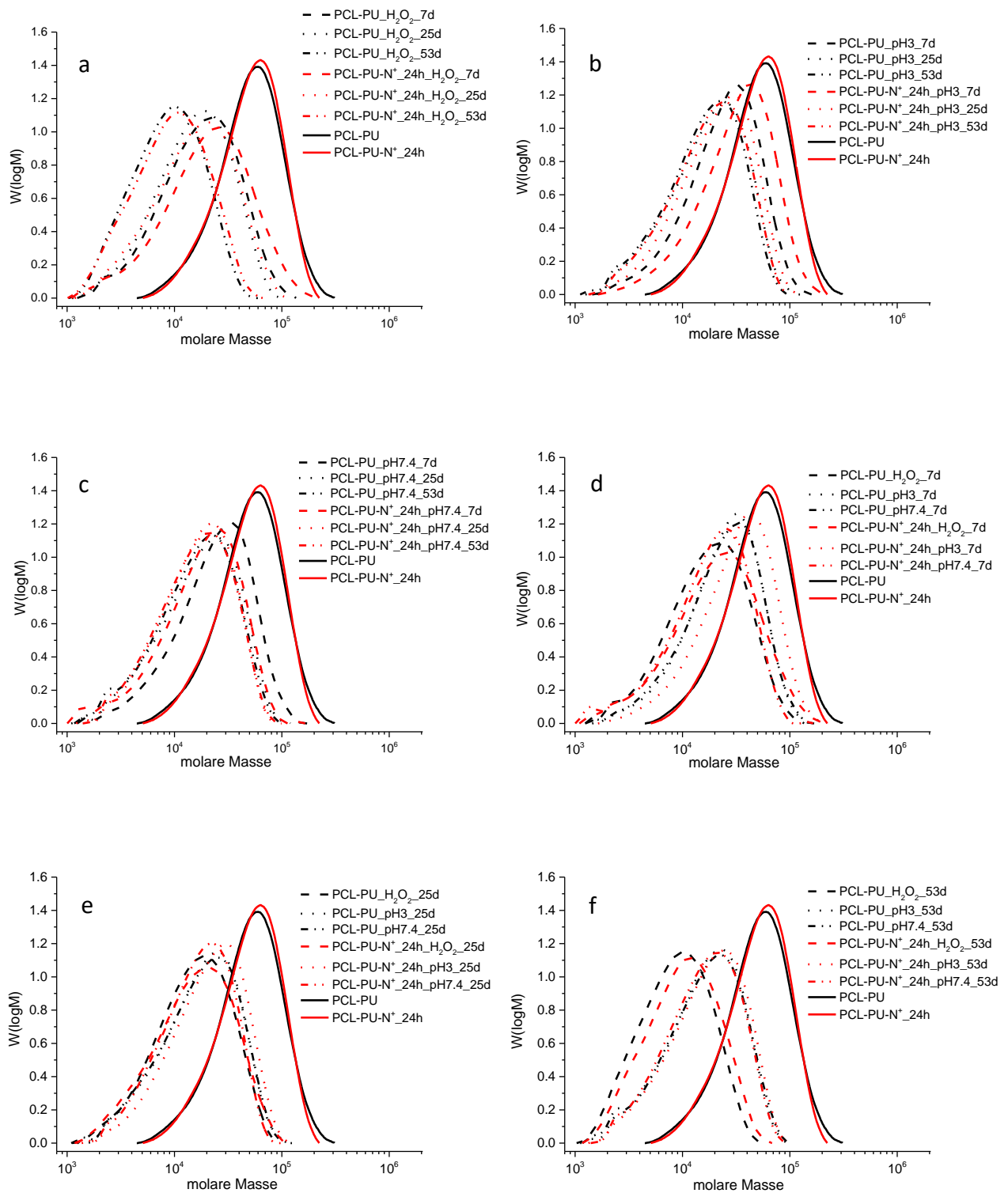


Abb. 53: GPC der Proben PCL-PU, und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h vor und nach dem Abbau in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub> und Pufferlösung (pH3 und pH7,4), Lösungsmittel: DMF+LiBr, Standard: PS.

## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 21: GPC-Daten der PU-Proben vor und nach dem Abbau in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub>-Lösung und Pufferlösung.

Tage	Lösung	PCL-PU	PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h
		M <sub>p</sub> *	M <sub>p</sub> *
0d		5,5 x 10 <sup>4</sup>	5,8 x 10 <sup>4</sup>
7d	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CoCl <sub>2</sub>	1,8 x 10 <sup>4</sup>	2,1 x 10 <sup>4</sup>
	PBS-pH3	3,0 x 10 <sup>4</sup>	4,0 x 10 <sup>4</sup>
	PBS-pH7,4	2,9 x 10 <sup>4</sup>	2,3 x 10 <sup>4</sup>
25d	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CoCl <sub>2</sub>	1,6 x 10 <sup>4</sup>	1,7 x 10 <sup>4</sup>
	PBS-pH3	2,2 x 10 <sup>4</sup>	2,6 x 10 <sup>4</sup>
	PBS-pH7,4	2,1 x 10 <sup>4</sup>	2,0 x 10 <sup>4</sup>
53d	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CoCl <sub>2</sub>	9,2 x 10 <sup>3</sup>	1,0 x 10 <sup>4</sup>
	PBS-pH3	2,0 x 10 <sup>4</sup>	2,1 x 10 <sup>4</sup>
	PBS-pH7,4	2,0 x 10 <sup>4</sup>	1,9 x 10 <sup>4</sup>

\* für multimodale Verteilung wurde nur das Peakmaximum der molaren Masse angegeben.

Die oberflächliche Morphologieänderung der Proben wurde durch SEM analysiert. Wie in Abb. 54 gezeigt, weist die Oberfläche der Proben in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub>-Lösung nach 53 Tagen viele Risse auf. In Gegensatz zu diesen Proben zeigten die Proben in der Pufferlösung nur wenige und kleine Risse.

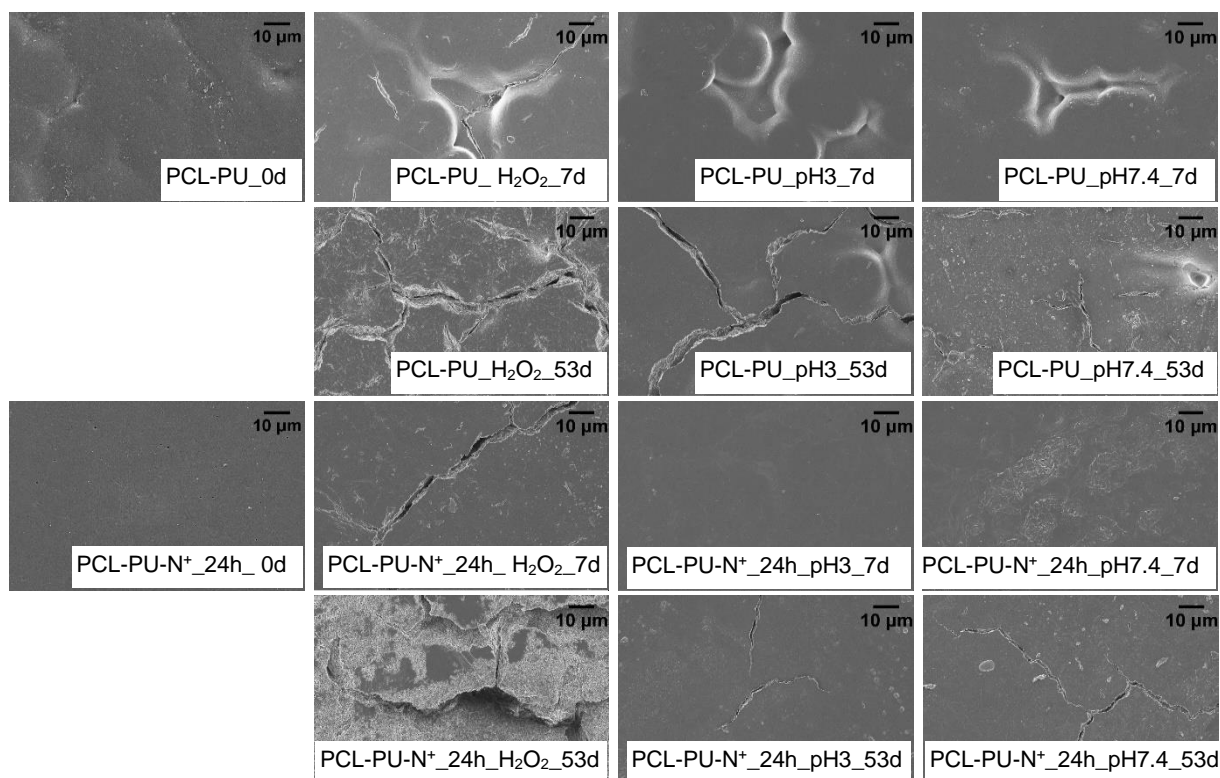


Abb. 54: REM-Aufnahmen der Oberfläche der Filme vor und nach dem Abbau in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub> und Pufferlösung.

## Ergebnisse und Diskussion

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, zeigte das Material antimikrobielle Eigenschaften, sofern das Polyurethan einen hohen Quaternisierungsgrad aufweist. Für diese Arbeit wurden die Proben in der Zhejiang Universität verschiedenen antimikrobiellen Tests unterzogen, um diese Eigenschaft beobachten zu können.

Um die antibakterielle Aktivität der Proben zu testen, wurde die optische Dichte der Bakterienkulturen in festen Zeitabständen gemessen. Wie in Abb. 55 gezeigt, ergab sich bei einem Quaternisierungsgrad von 0 und 17,4 mol% keine wesentliche Hemmung gegen *E. coli*. Allerdings wurde bei allen Quaternisierungsgraden eine starke Abnahme der *S. aureus*-Suspensionsabsorption beobachtet. Ein deutlicher Effekt wurde bei beiden Bakterienarten beobachtet, wenn der Quaternisierungsgrad 55,2 mol%, 76,5 mol% oder 98,7 mol% betrug. Im Prinzip nahm die antimikrobielle Fähigkeit mit dem Quaternisierungsgrad zu, während auch bei PCL-PU ohne positive Ladung ein signifikanter Inhibierungseffekt auftrat. Tatsächlich kann das hydrophobe Polymer selbst zu einer gewissen physikalischen Schädigung der Bakterienmembran führen, und es gibt keine einfache lineare Beziehung zwischen der Abtötungspotenz gegenüber Bakterien und der Menge der kationischen Gruppen.

Es ist auch zu beachten, dass die Hemmwirkung der Proben auf *S. aureus* besser ist als auf *E. coli*, weil *S. aureus*-Zellen möglicherweise empfindlicher auf die kationischen Copolymere reagieren. Dieser Unterschied kann in den unterschiedlichen Membranstrukturen der beiden getesteten Mikroorganismen begründet sein.

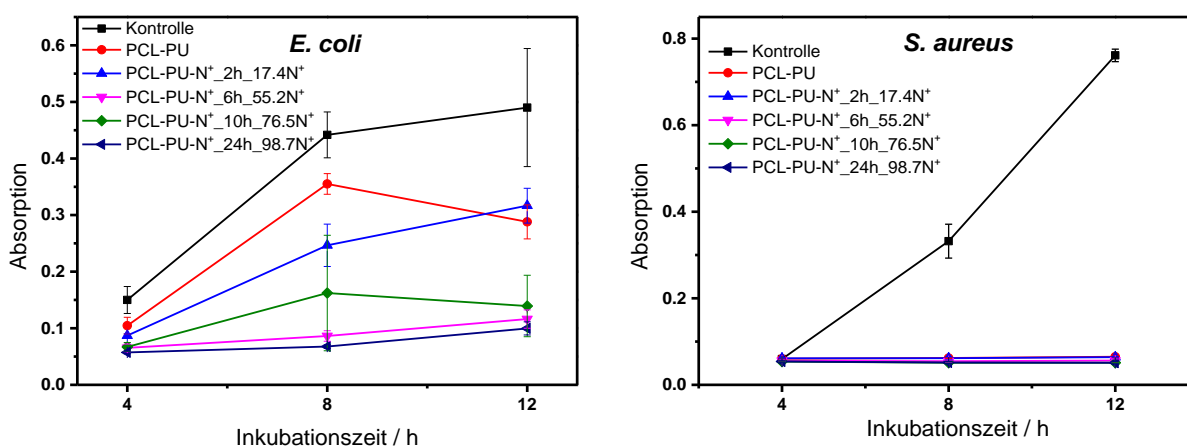


Abb. 55: Antibakterielle Wirkung der Kontrolle und verschiedener PCL-PU-Proben auf *E. coli* und *S. aureus*.

Um die spezifische Wirkung der PCL-PU auf Bakterien weiter zu testen, wurde die Bakteriensuspension nach der Co-Kultivierung mit Proben für weitere 12 Stunden inkubiert. Wie in Abb. 56 gezeigt, überlebten in allen Versuchsgruppen nur knapp 20% der Bakterien. Die Kolonien der Kontroll-, PCL-PU- und PCL-PU-N<sup>+</sup>\_2h-Proben waren jedoch größer als die der

## Ergebnisse und Diskussion

anderen drei Proben. Die Größe der Kolonien ist proportional zu ihrer Wachstumszeit, so dass es Hinweise darauf gibt, dass die Wachstumsaktivität der überlebenden Bakterien, neben der reinen Abtötung der Bakterien, in den letzten drei Proben auch teilweise gehemmt war.

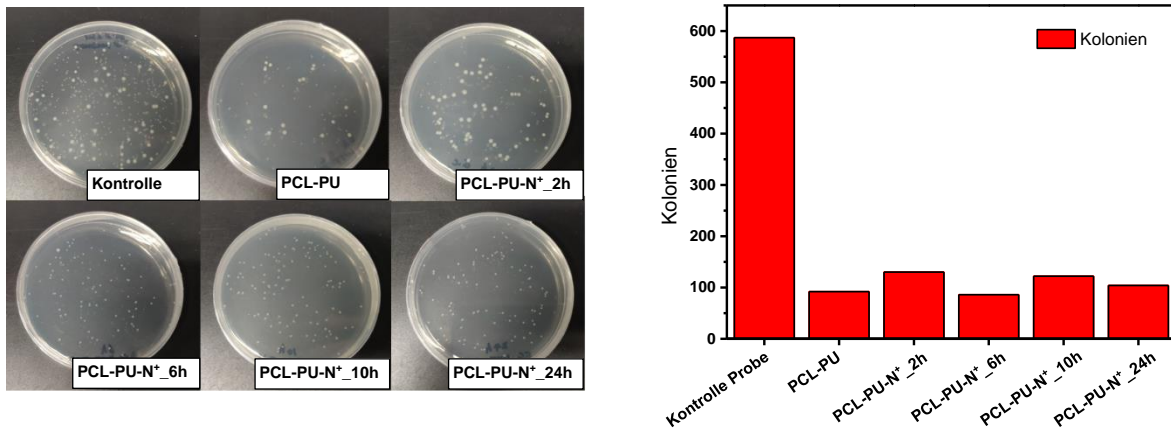


Abb. 56: Die Menge an lebensfähigen Bakterienkolonien auf Agarplatten nach 12 h-Inkubation. Es gab kein Material in der Kontrollbakteriensuspension.

Wie in Abb. 57 gezeigt, gab es mehr PI-Fluoreszenz (der rote Fluoreszenzfarbstoff PI färbt Bakterien mit beschädigten Membranen ein, während der grüne Fluoreszenzfarbstoff SYTO 9 alle Bakterien einfärbt) auf den Objektträgern, die mit Proben mit Quaternisierungsgraden von 55,2 mol%, 76,5 mol% und 98,7 mol% beschichtet waren. Dies könnte darauf hindeuten, dass das kationische PCL-PU-N<sup>+</sup> die Adhäsion von negativ geladenen Bakterienzellen verbessert und auch mehr Schäden an den Bakterienzellen verursacht, was mit den obigen Beobachtungen übereinstimmt. Es ist zu beachten, dass die bandförmige Fluoreszenz in den Bildern auf die Oberflächenstruktur der PCL-PU-Beschichtung und nicht auf die Bakterien zurückzuführen ist.

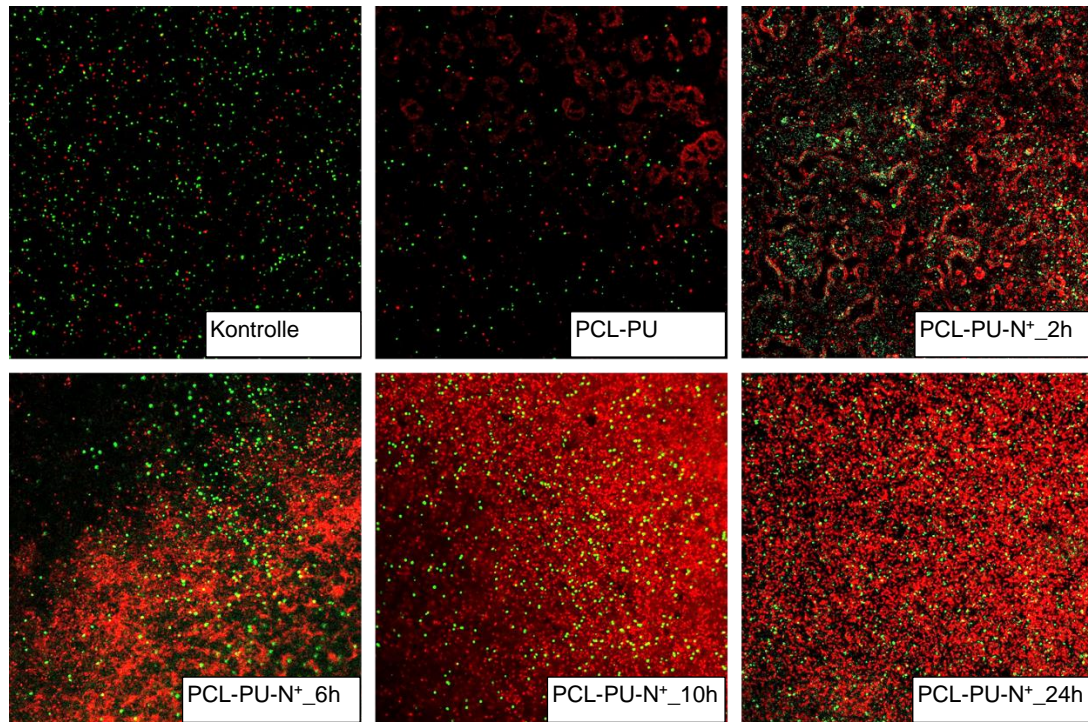


Abb. 57: Fluoreszenzaufnahmen von *E. coli* auf den PU-Beschichtungsträgern nach 48 h-Inkubation.

Wie in Abb. 58 gezeigt, gab es keine Hemmzone um alle Proben, was darauf hindeuten könnte, dass kein Polymer aus den Beschichtungen diffundiert war und der antibakterielle Mechanismus des quaternisierten PCL-PU der Kontaktabtötung entspricht.

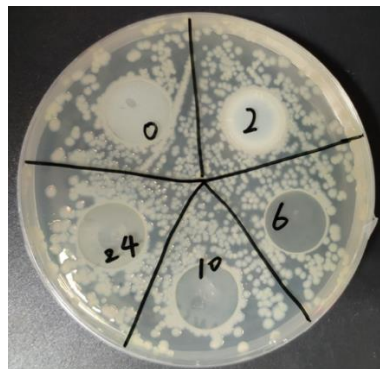


Abb. 58: Bakterielle Hemmzone von *E. coli*, 0: PCL-PU, 2: PCL-PU-N<sup>+</sup>\_2h, 6: PCL-PU-N<sup>+</sup>\_6h, 10: PCL-PU-N<sup>+</sup>\_10h, 24: PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h.

Die Zugscherkraft der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h auf Glas- und Aluminiumsubstraten wurde mit einer Zugprüfmaschine gemessen. Die 20 mg-Probefilme wurden auf einer 0,65 cm x 2,6 cm Glasfläche bzw. 0,75 cm x 2,6 cm Aluminiumfläche aufgebracht und bei 100 °C leicht angepresst. Die Platten wurden über Nacht abgekühlt. Das PCL-PU-N<sup>+</sup>\_24h mit hohem Quaternisierungsgrad zeigte eine gute Klebkraft sowohl auf Glas als auch auf der Aluminiumoberfläche. Die Zugscherkraft auf Glas betrug 159 N/cm<sup>2</sup> und die auf Aluminium

72 N/cm<sup>2</sup> (Abb. 59). Auf Glas konnte aufgrund der stärker hydrophilen und glatteren Oberfläche eine höhere Klebkraft beobachtet werden.

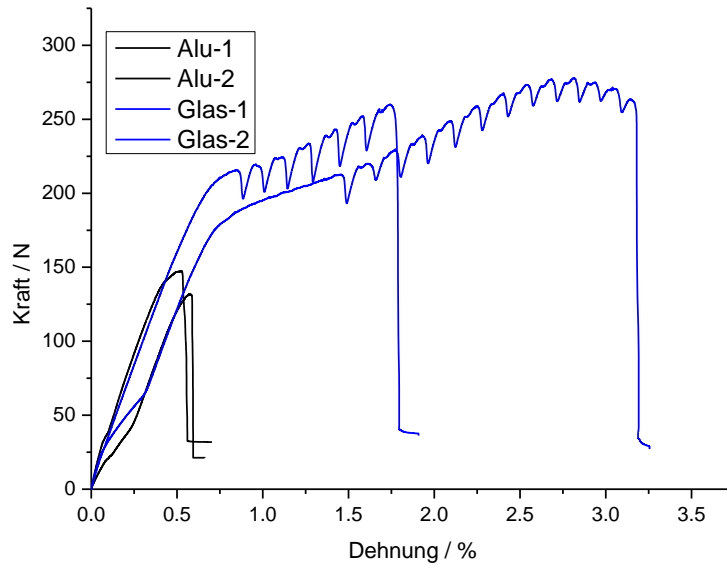


Abb. 59: Zugscherkräftemessung der Probe PCL-PU-N<sup>+</sup> 24h auf Glas und Aluplatte (Vorspannung: 0,01 cN, Testgeschwindigkeit: 1 mm/min).

### 4.2.2 Fazit

Abbaubare Polyurethane wurden durch Polyaddition von N-Diol, PCI-Diol und Isocyanaten synthetisiert. Wenn der Quaternisierungsgrad 55 mol% lag, zeigte die betreffende PCL-PU eine kontaktabtötende, antimikrobielle Eigenschaft. Dieses Material fragmentierte in Kompost, wo bei 45 °C nach drei Monaten mehr als 90 gew% der Proben abgebaut wurden, bei 60 °C nach 35 Tagen über 91 gew%.



### 4.3 Synthese und Charakterisierung der abbaubaren Polyurethane mit hoher Glasübergangstemperatur

Das für diese Arbeit synthetisierte, abbaubare PU hatte eine niedrige Glasübergangstemperatur. Diese limitiert ihren Weg in Anwendungen über Raumtemperatur. Daher wäre der logische nächste Schritt die Herstellung eines abbaubaren Polyesters mit hoher Glasübergangstemperatur als eines der Segmente des PU.

#### 4.3.1 Synthese von Poly(Isosorbid-co-Butandisäure-co-Dimethylterephthalat)

Poly(Isosorbid-co-Butandisäure-co-Dimethylterephthalat) (Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol) wurde nach dem beschriebenen Verfahren mit biobasiertem Zuckerderivat Isosorbid entsprechend der Abb. 60 synthetisiert.<sup>[160]</sup>

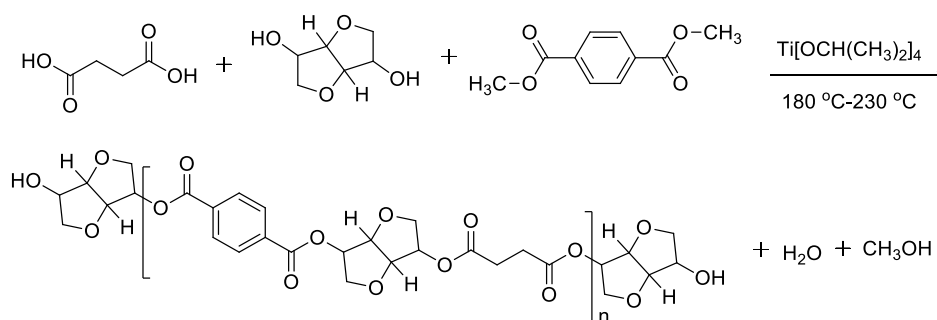


Abb. 60: Reaktionsschema zur Synthese von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol.

In Abb. 61 zeigten sich bei <sup>1</sup>H-NMR deutlich die Protonen des aromatischen Kerns des Dimethylterephthalats beim Peak von 8,1 ppm. Bei 5,4 ppm wird sichtbar, dass Copolyester mit den OH-Endgruppen von Isosorbid erhalten wurde, da sich dieses von den Isosorbidprotonen aus den Kettenenden ableitet. Der Peak bei 2,6 ppm rührt von Protonen aus der Butandisäure her. Lediglich die Protonen der Isosorbidverbindung zwischen 3,6 ppm und 5,1 ppm können schwer eingeordnet werden. Die weitere Analyse der chemischen Struktur wurde mittels IR durchgeführt.

Im FT-IR-Spektrum (Abb. 62, Tab. 22) des erhaltenen Polyesters zeigt sich eine Bande im Bereich von 3200 cm<sup>-1</sup> bis 3600 cm<sup>-1</sup> der OH-Endgruppe. Asymmetrische und symmetrische Schwingungen der Ethergruppen im Isosorbid treten bei 1070 cm<sup>-1</sup> bzw. 870 cm<sup>-1</sup> auf. Kleine Bänder im Bereich von 3010 cm<sup>-1</sup> bis 3040 cm<sup>-1</sup> entstanden durch die Schwingungen der -CH-Gruppen im aromatischen Ring. Aufgrund der C=C-Resonanzabsorption des aromatischen Kerns gibt es eine Bande bei 1500 cm<sup>-1</sup>. Die Schwingung der C-H-Gruppe des aromatischen Kerns aus der Ebene heraus zeigte eine starke Absorption bei 730 cm<sup>-1</sup>. Eine Bande bei

## Ergebnisse und Diskussion

2870  $\text{cm}^{-1}$  stammt aus der Absorption der CO-CH<sub>3</sub>-Gruppen. Wegen der Konjugation mit dem aromatischen Ring zeigte die Absorption der Gruppe C=O bei 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Es gab auch Bänder mit asymmetrischen und symmetrischen Schwingungen, sowie ArC-O-C-Esterbindungen bei 1250  $\text{cm}^{-1}$  und 1016  $\text{cm}^{-1}$ .

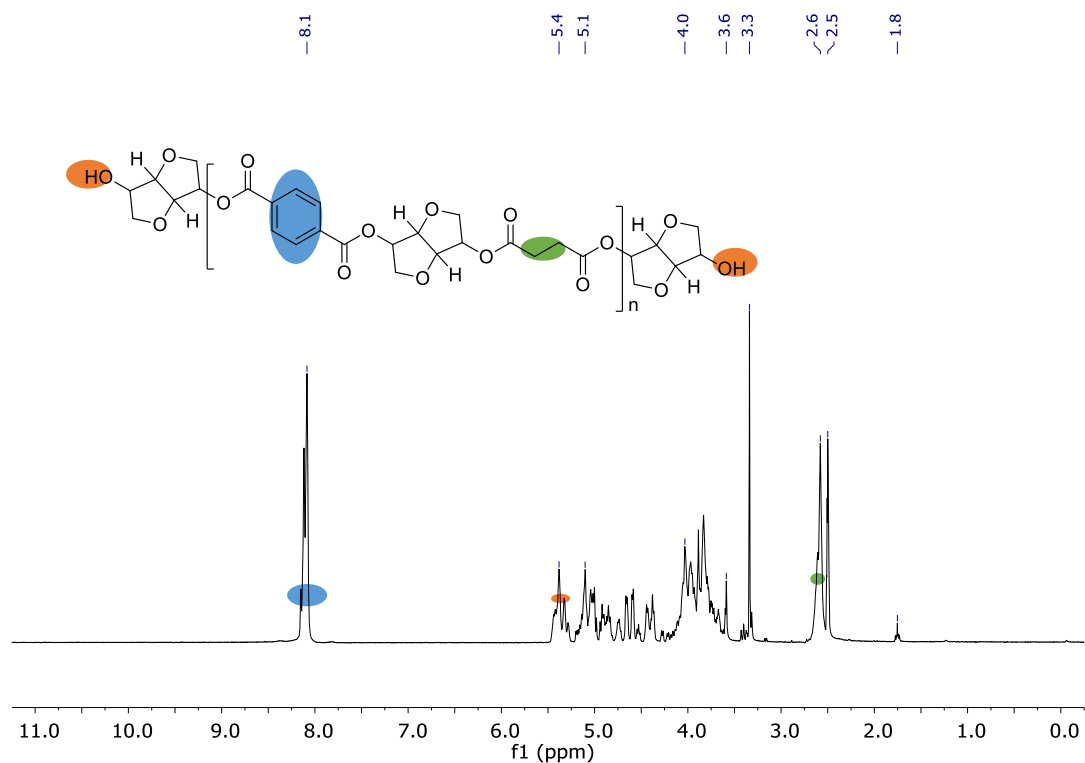


Abb. 61: <sup>1</sup>H-NMR von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol in d<sub>6</sub>-DMSO, 300 MHz.

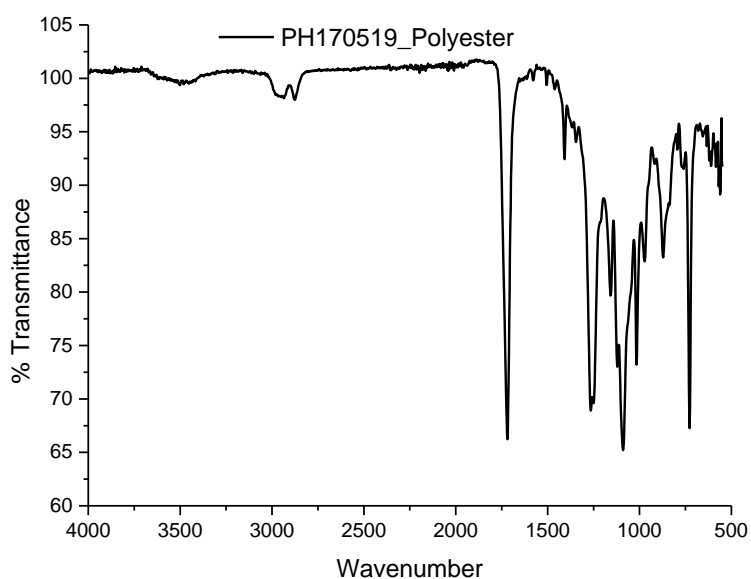


Abb. 62: IR-Spektrum von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol (Probe: PH170519-Polyester).

## Ergebnisse und Diskussion

Tab. 22: IR-Daten von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol.

Band /cm <sup>-1</sup>	Gruppe
3200-3600	-OH
3010-3040, 730	C-H Gruppe in aromatische Ring
2870	CO-CH <sub>3</sub>
1720	C=O
1500	C=C in aromatische Ring
1250, 1016	ArC-O-C
1090, 870	Ether Gruppe von Isosorbid

Die relative molare Masse wurde durch DMF-GPC ermittelt (Abb. 63) und ist in Tab. 23 dargestellt. Wegen einer kurzen Reaktionszeit (6 Stunden) zeigte Probe PH270219-Polyester ( $M_p = 2,3 \times 10^3$ ) eine Schulter im Bereich geringer molarer Masse. Nach längerer Reaktionszeit (9 Stunden) zeigten die Proben PH010519-Polyester und PH170519-Polyester eine monomodale Verteilung und ein Zahlenmittel der molaren Masse bei  $2,6 \times 10^3$  und  $2,7 \times 10^3$ .

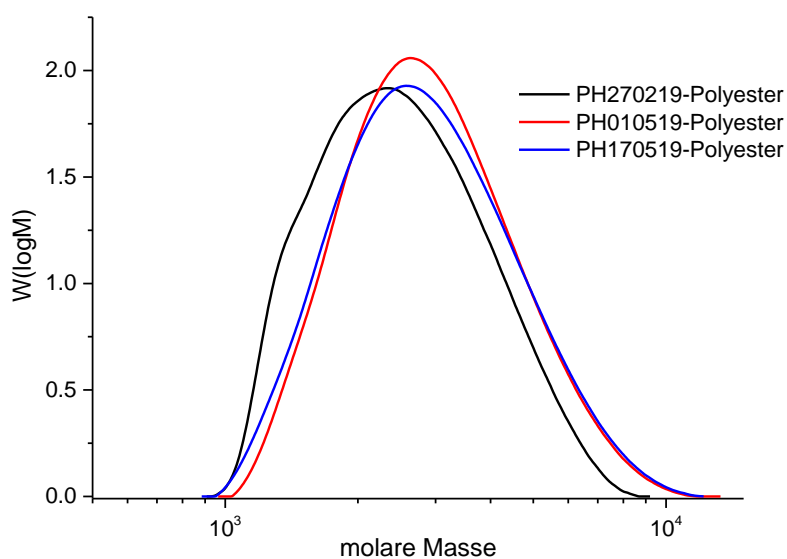


Abb. 63: GPC von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol, Lösungsmittel: DMF+LiBr, Standard: PS.

Tab. 23: GPC-Daten von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol.

Proben	Reaktionszeit/h	$\bar{M}_n$	$M_p^*$	D
PH270219-Polyester	6	-	$2,3 \times 10^3$	1,2
PH010519-Polyester	9	$2,7 \times 10^3$	$2,6 \times 10^3$	1,2
PH170519-Polyester	9	$2,6 \times 10^3$	$2,6 \times 10^3$	1,2

\* für multimodale Verteilung wurde nur das Peakmaximum der molaren Masse angegeben.

## Ergebnisse und Diskussion

Um die absolute molare Masse zu bestimmen, wurde MALDI-ToF-MS benutzt. Die Messung mit MALDI-ToF-MS ergibt eine mittlere absolute Zahlenmittel molare Masse des hergestellten Polyester (Iso-SA-DMT)-Diol von 1500 g/mol. Dieser Polyester ist ein Copolymer. Wenn die Polymerisation nicht homogen ist, werden verschiedene Polymerketten mit verschiedenen Wiederholeinheiten entsteht (Abb. 64), weswegen die wiederholende Einheit nicht richtig ins MALDI-Spektrum eingeordnet werden konnte.

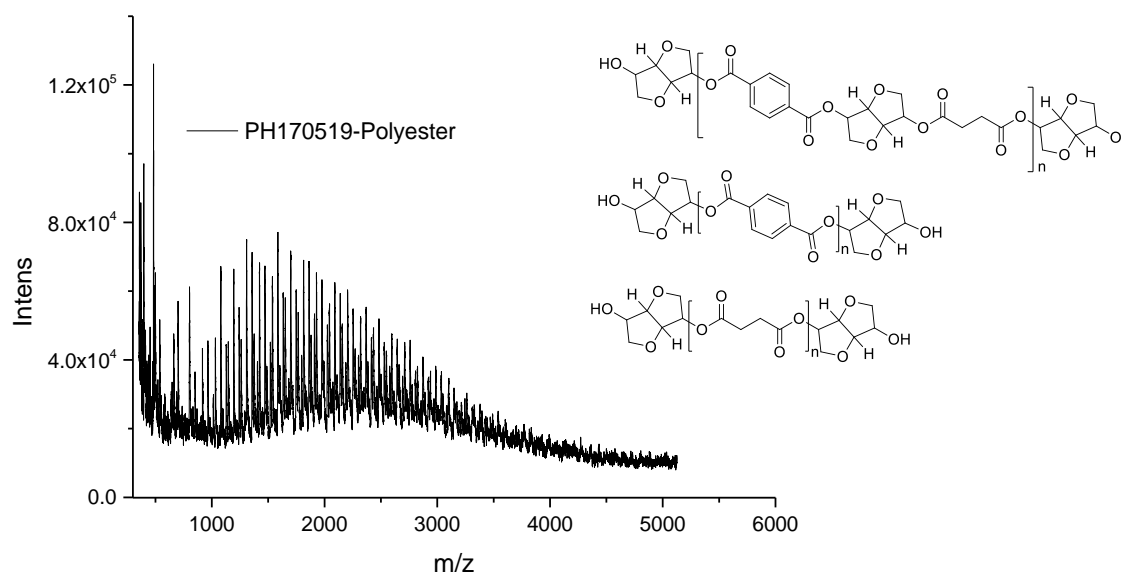


Abb. 64: MALDI-TOF-MS-Spektrum von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol (Probe: PH170519-Polyester).

Bei der Probe PH270219 zeigte sich eine niedrige 5 gew%-Zersetzungstemperatur. Wegen einer kürzeren Reaktionszeit gibt es nur kurze Oligomerketten und mehr Isosorbidkettenenden. Diese Kettenenden werden bei niedrigen Temperaturen abgebaut. Bei den Proben PH010519 und PH170519 ergaben sich viel höhere 5 gew%-Zersetzungstemperatur und eine Massenabsenkungsstufe bei 350 °C aufgrund längerer Polymerketten (Abb. 65). Diese Stufe rührte auch von der Zersetzung der Isosorbid-Kettenenden her. Bei der DSC (Abb. 66) zeigten die Polyester(Iso-SA-DMT)-Dirole eine hohen  $T_g$ . Die Proben mit höherer molarer Masse hatten eine  $T_g$  von bis zu 90 °C (Tab. 24).

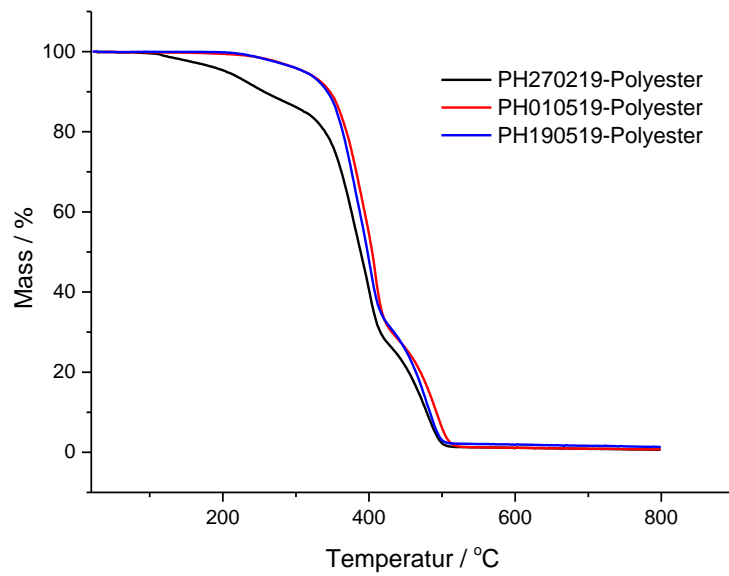


Abb. 65: TGA von Polyester (Iso-SA-DMT), 20-800 °C, 10 K/min, unter Luft.

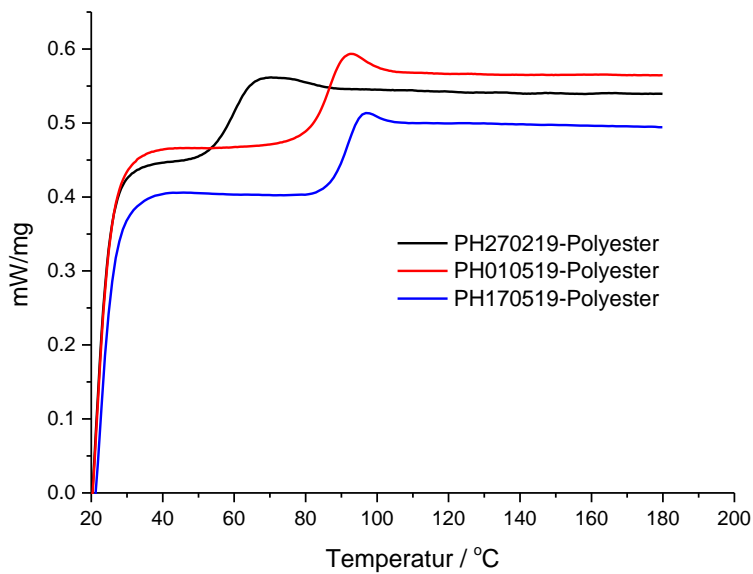


Abb. 66: DSC von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol, zweite Heizkurve, 20-200 °C, 10 K/min, unter N<sub>2</sub>.

Tab. 24: Thermische Daten von Polyesterdiol.

Proben	T <sub>5%</sub> / °C	T <sub>g</sub> / °C
PH270219-Polyester	205	60
PH010519-Polyester	311	88
PH170519-Polyester	311	92

## 4.3.2 Synthese des abbaubaren Polyurethans mit hoher Glasübergangstemperatur

Die PUs wurden mit verschiedenen Verhältnissen (Mol *equivalent*) zwischen den drei Diolmonomeren durch Polyaddition synthetisiert (das Reaktionsschema war wie das in Abb. 67 dargestellte). Die Verhältnisse (Mol *equivalent*) werden in Tab. 25 und 26 dargestellt.

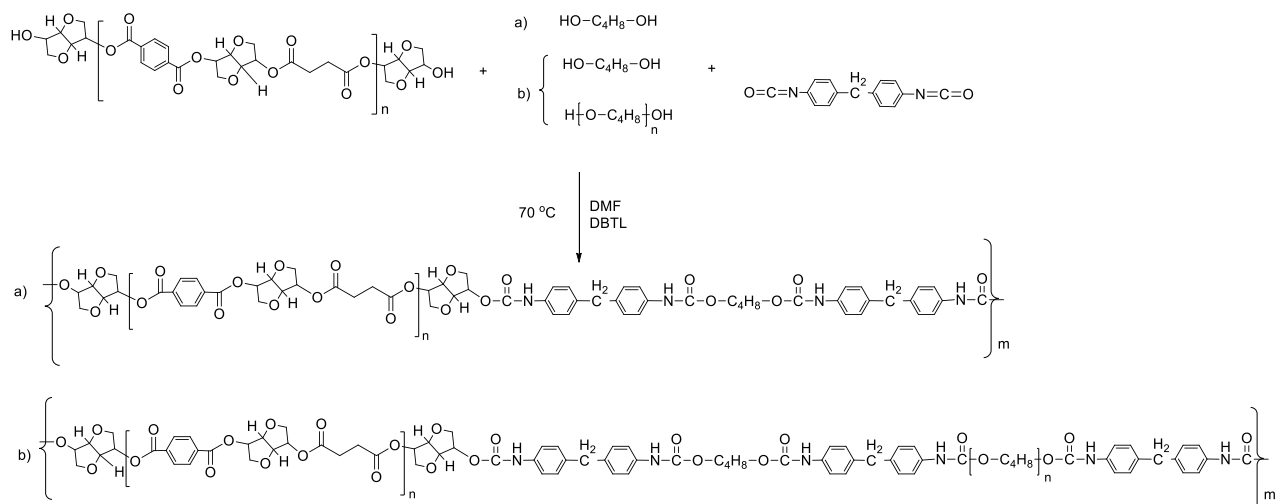


Abb. 67: Reaktionsschema von PU mit Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol.

Tab. 25: Ansatz der PU-Synthese a).

Proben	Monomerverhältnis
PH070519-PU	Polyester:BD:MDI = 1,5:0,5:2,08
PH280519-PU	Polyester:BD:MDI = 1:1:2,2
PH290519-PU	Polyester:BD:MDI = 1:1:2,2

Tab. 26: Ansatz der PU-Synthese b) mit Poly(THF)-Diol .

Proben	Monomerverhältnis
PH110619-PU	Polyester:BD:Poly(THF):MDI = 1:0,5:0,5:2,2
PH120619-PU	Polyester:BD:Poly(THF):MDI = 0,5:0,5:0,5:2,2

Bei  $^1\text{H-NMR}$  (Abb. 68) zeigten sich deutlich die Verbindungen der reagierenden Monomere. Die Intensitätsspitze bei 1,7 ppm geht auf 1,4-Butandiol und diejenigen bei 7,1 ppm, 7,3 ppm und 9,8 ppm auf die Benzolringen und die -NH-Gruppe der MDI zurück. Der Multippeak zwischen 3,0 ppm und 5,0 ppm rühren von Isosorbid der Polyesterdiol her. Die molare Masse wurde durch DMF-GPC ermittelt und die  $\bar{M}_n$  lagen bei  $8,7 \times 10^3$  zu  $1,7 \times 10^4$  (Abb. 70, Tab. 27). Diese Materialien waren sehr spröde und konnten nicht als Filme gegossen werden. Um die molare Masse zu erhöhen, wurde Poly(THF)-Diol als Kettenverlänger in Synthese

eingesetzt (Tab. 26). In Abb. 69 ist die Intensitätsspitze bei 1,5 ppm und 3,3 ppm der  $-C_4H_8-$  Gruppe aus Poly(THF)-Diol dargestellt. Nach der Zugabe von Poly(THF)-Diol wurde die molare Masse von PU nicht erhöht und bei einer Synthese zeigte sich bei der GPC-Messung eine bimodale Verteilung aufgrund inhomogener Polymerisation (Abb. 71).

Mittels  $^1H$ -NMR und IR konnte die OH-Endgruppe des Polyesterdiols charakterisiert werden. Es ist durchaus möglich, dass einige Polyesterdiolmoleküle nur auf einer Seite der OH-Endgruppe waren, weswegen die Reaktion stoppte und nur kurze PU-Ketten hergestellt werden konnten. Andere Seite war das Molverhältnis von Monomeren. Das Molverhältnis der Monomere hängt von deren molarer Masse ab. Die molare Masse des Polyesterdiols war ein Mittelwert, dessen Zugabe Menge ergab eine Abweichung. Wurde diese Abweichung zu groß, wurde die Reaktion auch wegen des zu großen Überschusses von MDI abgebrochen.

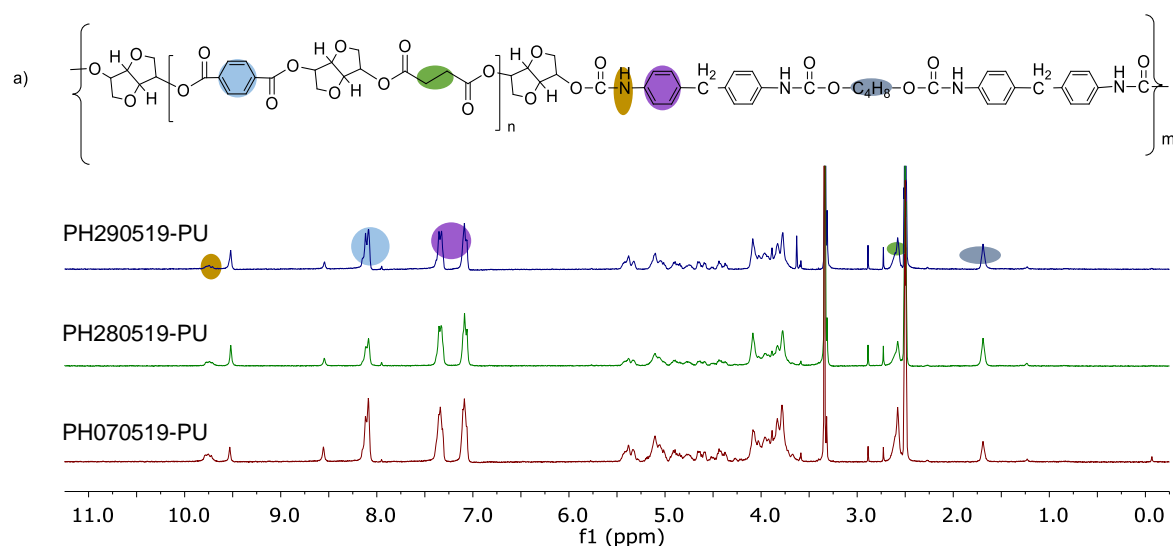


Abb. 68:  $^1H$ -NMR von PU mit Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol in  $d_6$ -DMSO, 300 MHz.

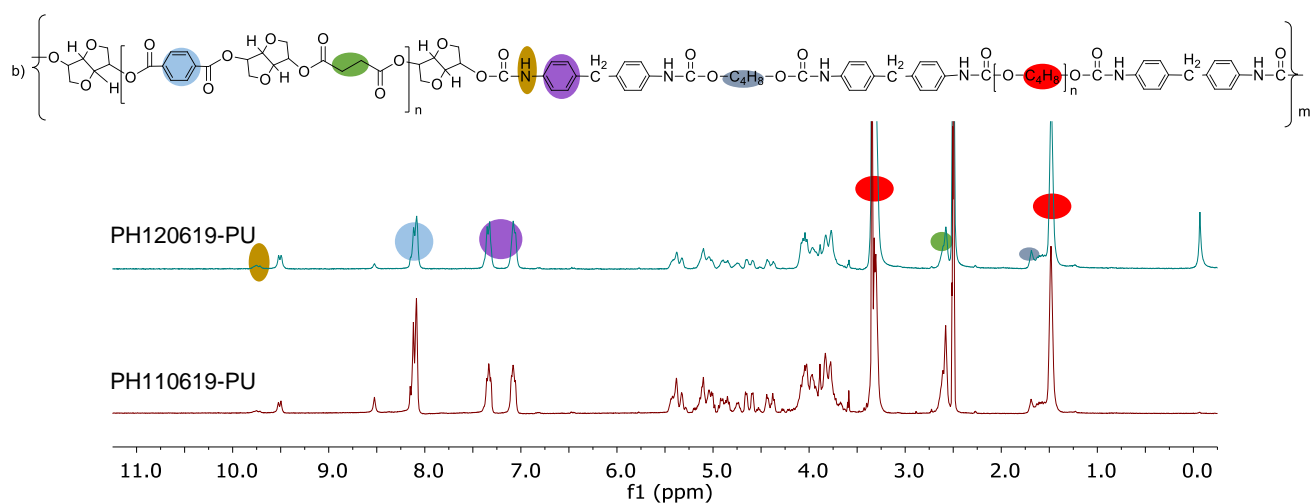


Abb. 69:  $^1H$ -NMR von PU mit Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol und Poly(THF)-Diol in  $d_6$ -DMSO, 300 MHz.

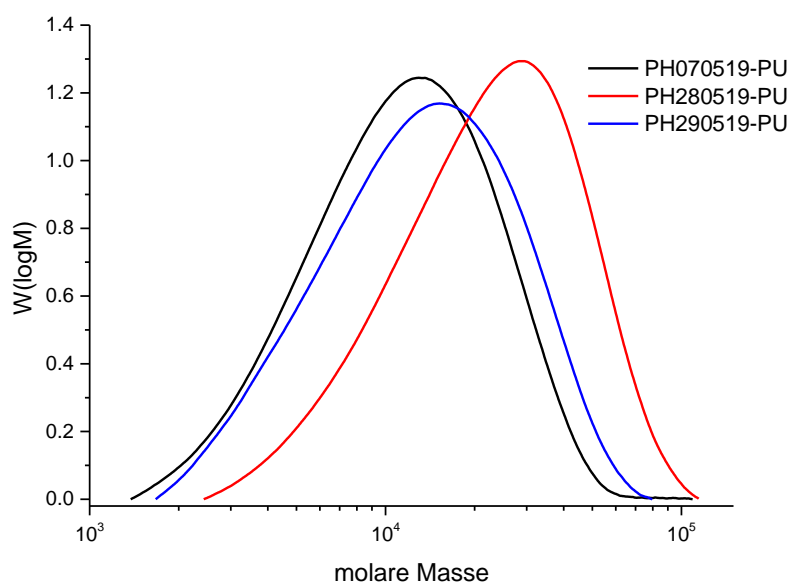


Abb. 70: GPC von PU mit Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol, Lösungsmittel: DMF+LiBr, Standard: PS.

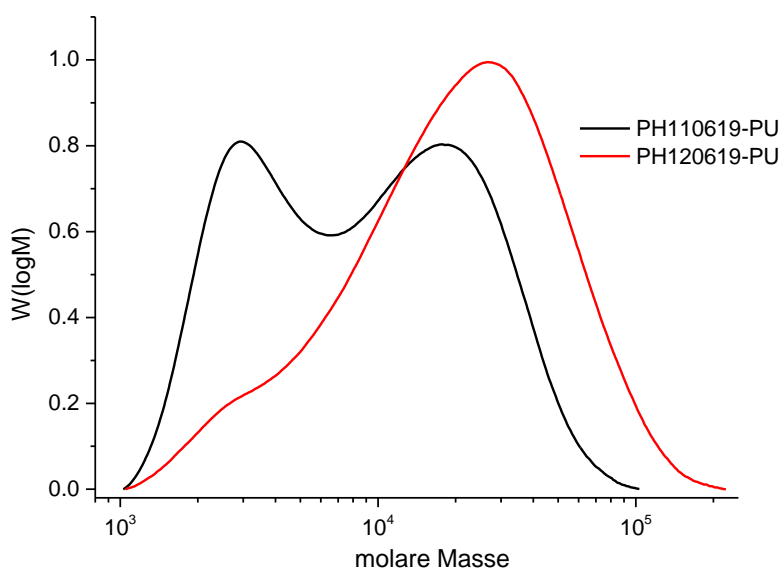


Abb. 71: GPC von PU mit Poly(THF)-Diol, Lösungsmittel: DMF+LiBr, Standard: PS.

Tab. 27: GPC-Daten von PU mit Polyester (Iso-SA-DMT)-Diol.

Proben	$\bar{M}_n$	$M_p^*$	D
PH070519-PU	$8,7 \times 10^3$	-	1,6
PH280519-PU	$1,7 \times 10^4$	-	1,6
PH290519-PU	$9,8 \times 10^3$	-	1,7
PH120619-PU	-	$2,3 \times 10^4$	2,5

\* für multimodale Verteilung wurde nur das Peakmaximum der molaren Masse angegeben.



## Ergebnisse und Diskussion

Die thermischen Eigenschaften wurden durch TGA und DSC ermittelt. Diese hergestellten PUs zeigten eine gute thermische Stabilität ( $T_{5\%} \geq 284 \text{ °C}$ ) und die erwartete hohe  $T_g$ . Die  $T_g$  von PU ohne Poly(THF)-Diol lag bei über  $130 \text{ °C}$  und diejenige von PU mit Poly(THF)-Diol bei  $90 \text{ °C}$ .

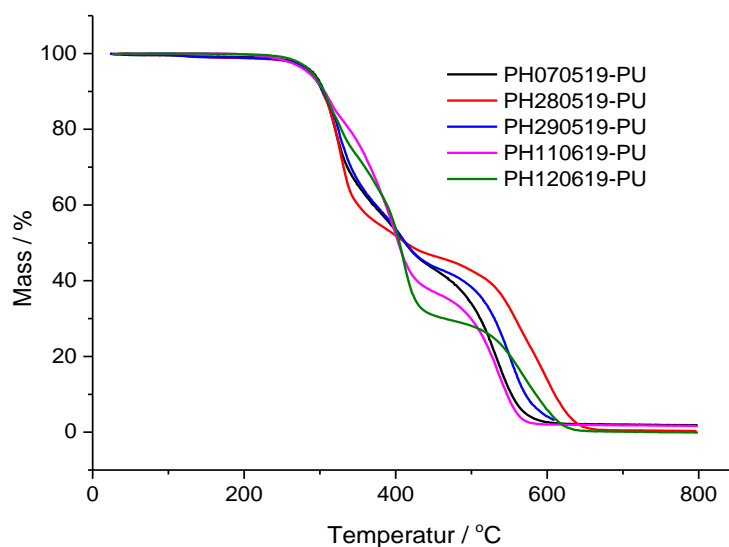


Abb. 72: TGA von PU ohne und mit Poly(THF)-Diol, 20-800 °C, 10 K/min, unter Luft.

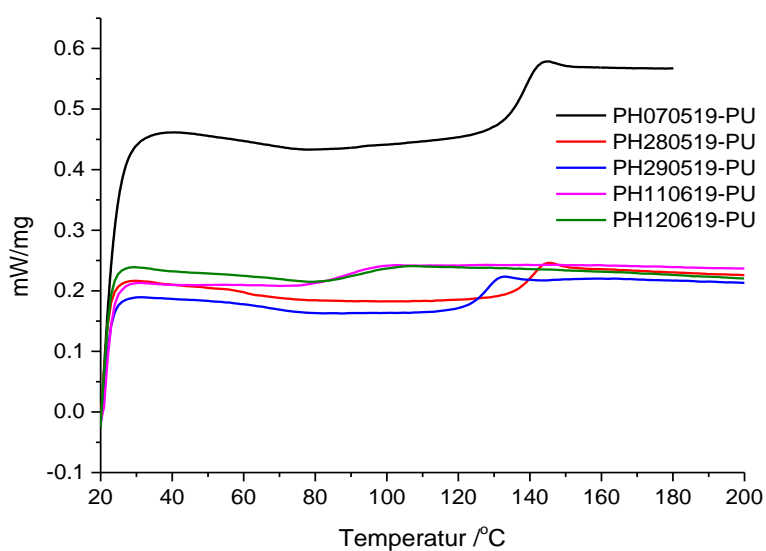


Abb. 73: DSC von PU ohne und mit Poly(THF)-Diol, 20-200 °C, 10 K/min, unter  $N_2$ .

Tab. 28: Thermische Daten von PU ohne und mit Poly(THF)-Diol.

Proben	$T_{5\%} / \text{°C}$	$T_g / \text{°C}$
PH070519-PU	291	140
PH280519-PU	288	141
PH290519-PU	287	130
PH110619-PU	284	90
PH120619-PU	289	90

### 4.3.3 Fazit

Ein Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol wurde durch Polykondensation bei 180 °C bis 230 °C synthetisiert und Struktur und molare Masse wurden durch  $^1\text{H-NMR}$ , IR-GPC und Maldi-TOF-MS charakterisiert. Dieses Polyesterdiol mit längerer Reaktionszeit (neun Stunden) zeigte eine gute thermische Stabilität bis 300 °C und eine  $T_g$  von über 88 °C. Ein PU mit hohem  $T_g$  konnte durch Polyaddition von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol, BD und MDI ohne oder mit Poly(THF)-Diol synthetisiert werden. Diese Polyurethane zeigten die gewünschte, hohe  $T_g$  von über 90 °C (mit Poly(THF)-Diol) und 130 °C (ohne Poly(THF)-Diol), aber die molare Masse des hergestellten PUs war zu niedrig.

### 5. Zusammenfassung

Polyurethan ist ein vielseitiges Polymer im Hinblick auf seine Verwendung als Thermoplaste und Elastomere in Form von Fasern, Schäumen, Folien und Schwämmen für verschiedene Anwendungen. Für verschiedene Rohstoff- und biomedizinische Anwendungen würden zusätzliche Funktionalitäten, wie z. B. antibakterielle Kontaktwirkung und verzögerte Dehnungserholung (DSR), den Nutzen von PUs erhöhen. Darüber hinaus erfordern das gestiegene Bewusstsein für das Problem der Kunststoffabfälle und die Bemühungen um künftige Lösungen neue Polymere, die sich für die Kreislaufwirtschaft eignen. Biologisch abbaubare Polymere mit vollständiger organischer Recyclingfähigkeit in definierter Zeit, d. h. der Abbau in industriellem Kompost, könnte eine der Lösungen sein.

Daher befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung von Polyurethanen (PUs) mit besonderen Eigenschaften wie antibakterielle, biologisch abbaubare und verzögerte Dehnungserholung (DSR). Das Vorhandensein und die Menge an quaternären Ammoniumgruppen sorgen für die entsprechende antibakterielle Aktivität und den DSR-Effekt. Die positiv geladenen Einheiten von PU interagieren in einem initialen Schritt mit der Bakterienmembran für die antibakterielle Wirkung, während die ionische Clusterbildung bei Raumtemperatur den DSR-Effekt für die mechanische Dehnung und Freisetzung bewirkte. Die PUs wurden durch Polyadditionsreaktion zwischen geeigneten Diolen, Diisocyanaten und dem Diol-Kettenverlängerer hergestellt. Die Verwendung eines selbst hergestellten quaternisierbaren Diols (Bis(2-hydroxyethyl)3,3'-((2-(dimethylamino)ethyl)azandiyl)-dipropionat; N-Diol) bei der PU-Synthese lieferte kationische Einheiten für die antibakterielle Wirkung und die DSR in Abhängigkeit vom Quaternisierungsgrad. PUs mit niedrigem Quaternisierungsgrad führen zur reversiblen Bildung von Ionen-Clustern zwischen makromolekularen Ketten, die bei mechanischer Krafteinwirkung aufbrechen und bei Kraftfreisetzung wieder aufgebaut werden können. Der Wiederaufbau von Ionen-Clustern bei Raumtemperatur dauert je nach Quaternisierungsgrad, molare Masse und PU-Struktur unterschiedlich lange und führt in geeigneten Fällen zum DSR-Phänomen. Die Verwendung von N-Diol bei der Herstellung von Polyester bot einen weiteren Vorteil, da es in jeder sich wiederholenden Einheit von PUs eine aliphatische Estergruppe hat. Darüber hinaus führte die Einführung von aliphatischen Polyestersegmenten in PU zu hochgradig abbaubarem PU, was durch eine effiziente Fragmentierung in industriellem Kompost nachgewiesen wurde.

Für systematische, detaillierte Studien über die Wirkung von molekularen Parametern wie molare Masse, Struktur, Quaternisierungsgrad, Reihenfolge der Zugabe von Diolen und der Art

der ionischen Gruppen auf die antibakteriellen, kompostierbaren und DSR-Eigenschaften wurden PUs mit unterschiedlichen Molverhältnissen von Diisocyanat, Diolen (Butandiol, Poly(tetrahydrofuran)-Diol (Poly(THF)-Diol) und N-Diol) und aliphatischem Polyesterdiol (Polycaprolactondiold; PCL-Diol) synthetisiert. Die molekulare und strukturelle Charakterisierung wurde mit Routinemethoden wie Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Thermogravimetrische Analyse (TGA), Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), Dynamische-mechanische-thermische Analyse (DMTA) und Dynamische-mechanische Analyse (DMA) durchgeführt. Die N-Diol-Einheiten wurden mit 1-Brombutan quaternisiert, und der Quaternisierungsgrad wurde von etwa 9 mol% bis 99 mol% durch die Quaternisierungszeit kontrolliert, wie durch  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen wurde. PU, hergestellt durch Polyaddition von Methylendiisocyanat (MDI) mit N-Diol, Butandiol und Poly(THF)-Diol als Kettenverlängerer mit einem Quaternisierungsgrad von ca. 26 mol%, zeigte sowohl eine antibakterielle Wirkung vom nicht-auslaugenden Typ und eine sehr hohe Zugscherkraft (mehr als  $60 \text{ N/cm}^2$ ) bei Aluminium- als auch bei Glassubstraten. Die antibakterielle Wirkung wurde durch Qualiscreen- und Kirby-Bauer-Testmethoden nachgewiesen. Das entsprechende PU mit N-Diol : Poly(THF-diol) : Butandiol = 1 : 0,5 : 0,5 und 9-18 mol% Quaternisierungsgrad war zu Filmen und Fasern (Schmelz- und Nassspinnen) verarbeitbar und zeigte innerhalb von 1 h einen DSR-Effekt, wie mehrere mechanische Tests zeigten.

Um die Kompostierbarkeit einzuführen, wurden zusätzlich Ester-Einheiten aus N-Diol und aliphatischem Polyester (PCL-Diol) mit geringer molare Masse als Kettenverlängerer bei der Herstellung von PU verwendet, von denen erwartet wird, dass sie vollständig kompostierbar sind. Die Quaternisierung senkte den Kristallinitätsgrad und die resultierenden PUs waren je nach dem Grad der Quaternisierung kontakttypisch antibakteriell und kompostierbar. Im Kompost waren bei  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  mehr als 90 Gewichtsprozent der Proben nach drei Monaten und bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  mehr als 91 Gewichtsprozent nach 35 Tagen abgebaut.

Die in dieser Arbeit untersuchten PUs zeigten entsprechende Funktionalitäten, hatten aber niedrige Glasübergangstemperaturen, die ihre Verwendung als Filme oder Fasern einschränkten. Daher wurden weitere Versuchen unternommen, um die Glasübergangstemperatur durch die Verwendung von aliphatischen Polyestern als Kettenverlängerer bei der PU-Synthese mit starren Einheiten zu erhöhen. Das Polyester (Iso-SA-DMT)-Diol mit starren Einheiten wurde durch Polykondensation von biobasiertem Isosorbid (Iso), Bernsteinsäure (BA/SA) und Dimethylterephthalat (DMT)

## Zusammenfassung

---

hergestellt. Die  $T_g$  konnte ohne Verlust der biologischen Abbaubarkeit auf bis zu 140 °C erhöht werden. Diese ermutigenden Ergebnisse bilden die Grundlage für zukünftige systematische Studien zur Herstellung funktioneller PUs mit hohen thermischen Phasentrennungstemperaturen und hoher thermischer Stabilität.

### 6. Summary

Polyurethane is a versatile polymer with respect to its use as thermoplastics and elastomers in the form of fibers, foams, films, and sponges for different applications. For several commodity and biomedical applications, additional functionalities, such as contact-type antibacterial action and delayed stretching recovery (DSR) would enhance the utility of PUs. Moreover, the increased awareness regarding problem of plastic waste and efforts for future solutions require new polymers fitting to circular economy. Biodegradable polymers with complete organic recyclability in defined time, i.e. degradation in industrial compost could be one of the solutions.

Therefore, the present work deals with the synthesis and characterization of polyurethanes (PUs) with special properties, such as antibacterial, biodegradable and delayed stretching recovery (DSR). The presence and the amount of quaternary ammonium groups provided the corresponding antibacterial activity and the DSR effect. The positive charged units of PU interact in an initial step with the bacterial membrane for antibacterial action, whereas the ionic cluster building at room temperature provided the DSR effect on mechanical stretching and release. The PUs were made by polyaddition reaction between appropriate diols, diisocyanates and the diol chain-extender. The use of a self-made quaternizable diol (bis(2-hydroxyethyl) 3,3'-((2-(dimethylamino)ethyl) azanediy) dipropionate; N-diol) in PU synthesis provided cationic units for antibacterial action and DSR depending upon the degree of quaternization. PUs with low degree of quaternization leads to reversible ion cluster formation between macromolecular chains which are breakable on application of mechanical force and rebuilding on release of force. The rebuilding of ion-cluster at room temperature takes different time depending upon the degree of quaternization, molar mass, PU structure leading to DSR phenomenon in appropriate cases. The use of N-diol in making polyester provided another advantage of having aliphatic ester group in each repeating unit of PUs. In addition to this, the introduction of aliphatic polyester segments in PU led to highly degradable PU proved by efficient fragmentation in industrial compost.

For systematic detailed studies regarding effect of molecular parameters, such as molar mass, structure, degree of quaternization, sequence of addition of diols, and the type of ionic groups on antibacterial, composting and DSR properties, PUs with different molar ratios of diisocyanate, diols (butanediol, poly(tetrahydrofuran)-diol (Poly(THF)-diol) and N-diol) and aliphatic polyester-diols (polycaprolactone-diols; PCL-diols) were synthesised. The molecular and structural characterization was done using routine methods, such as Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric

## Summary

---

analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and dynamic mechanical analysis (DMA). The N-diol units were quaternized with 1-bromobutane and degree of quaternisation was controlled from about 9 to 99 mol% by quaternization time as proved by  $^1\text{H-NMR}$ . PU made by polyaddition of methylenediisocyanate (MDI) with N-diol, butanediol and poly (THF)-diol as chain-extender with approx. 26 mol% degree of quaternization showed non-leaching-type antibacterial effect and very high adhesive strength (more than  $60 \text{ N/cm}^2$ ) for both aluminium and glass substrates. The antibacterial effect was proved by Qualiscreen and Kirby-Bauer test methods. The corresponding PU with N-diol : poly(THF-diol) : butanediol = 1 : 0.5 : 0.5 and 9-18 mol% degree of quaternization was processable to films, and fibers (melt- and solution spinning) and showed DSR effect within 1 h as shown by several mechanical tests.

To introduce compostability, in addition to ester units of N-diol and aliphatic polyester (PCL-diol) of low molar mass is used as chain-extender during the preparation of PU which is expected to provide complete compostable PU. The quaternization lowered the degree of crystallinity and the resulting PUs were contact-type antibacterial and compostable depending upon the degree of quaternisation. In compost at  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  more than 90% by weight of the samples were degraded after three months and at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  more than 91% by weight after 35 days.

The PUs studied in this work showed appropriate functionalities but had low glass transition temperatures which limited their use as films or fibers. Therefore, further efforts were made in increasing the glass transition temperature by using aliphatic polyesters as chain-extendors in PU synthesis with rigid units. The polyester (Iso-SA-DMT)-diol with rigid units was made by polycondensation of biobased isosorbide (Iso), Succinic acid (SA) and Dimethyl terephthalate (DMT). The  $T_g$  could be increased up to  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  without loss of biodegradability. These encouraging results make basis of future systematic studies in making functional PUs with high thermal phase separation temperatures and thermal stability.

### 7. Ausblick

Auf den bisherigen Ergebnissen können weiterführende Arbeiten mit verschiedenen Schwerpunkten aufgebaut werden. Beispielsweise könnten die verzögerte Dehnungserholung der Materialien noch näher charakterisiert und durch Modifikation der Polymerstruktur gezielt gesteuert werden. Die Verhältnisse von Monomer, Gegen-Ionen und Seitkettenlänge könnten modifiziert werden. Die Polyurethane mit 99 mol% Quaternisierungsgrad (PU5-b-N<sup>+</sup>\_48h) war sehr polar und konnte in Wasser bei 100 °C als 29 gew% Emulsion hergestellt werden. Diese Emulsion könnte als wässriger Klebstoff in vielen Bereichen verwendet werden.

Temperatur ist ein sehr wichtiger Faktor für die biologische Abbaugeschwindigkeit der hergestellten Polyurethane in Kompost wegen der Kristallstruktur im Polymer. In dieser Arbeit wurde der Abbau-Test in Kompost bei 45 °C und 60 °C durchgeführt. Für weitere Forschung könnte man noch höhere Temperatur versuchen. Die Abbaugeschwindigkeit könnte sich auch durch die Modifikation der Polymerstruktur ändern, z.B. ändert sich das Verhältnis von Monomeren. Wegen der niedrigen Schmelztemperatur könnte man dieses Material im 3D-Druck Bereich benutzen.

Die Polyurethane mit Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol haben gute thermische Eigenschaften und sind biologisch abbaubar wegen der Esterverbindung in Polymerketten. Durch das Einbringen von Monomer N-Diol könnte ein neues Polyurethan mit kombinierten Funktionen hergestellt werden. Dieses Material sollte antimikrobiell, biologisch abbaubar sein und eine hohe Glasübergangstemperatur haben.



### 8. Experimenteller Teil

#### 8.1 Geräte und Messinstrumente

##### **Kernspinresonanzspektroskopie NMR**

Die strukturelle Charakterisierung erfolgte durch die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), die in  $d_6$ -DMSO durchgeführt wurde. Bruker ARX300 Spektrometer wurde für Messungen und MestReNova Software für die quantitative Auswertung verwendet.

##### **Gel-Permeations-Chromatographie GPC**

Die molare Masse des hergestellten Polymers wurde durch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) mit THF/DMF mit LiBr als Elutionslösungsmittel mit einer Flussrate von 1 mL/min bestimmt. Es wurden eine PSS-SDV-Vorsäule (8 mm x 50 mm) und eine PSS-SDV-Säule (linear XL, 5  $\mu$ m, 8 mm x 300 mm) bei 40 °C verwendet. Win GPC Unity (Polymer Standards Service, Build 6807) wurde für die quantitative Bewertung verwendet. Es wurde die Standardkalibrierung angewendet (Polystyrol als Standard).

##### **MALDI-TOF-MS**

MALDI-TOF-MS wurde zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polyester(Iso-SA-DMT)-Diol verwendet. Es wurde die Bruker Reflex III-Apparatur mit einem N<sub>2</sub>-Laser ( $\lambda = 337$  nm) im Linearmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV verwendet. Als Matrixmaterial wurde Indol-3-Essigsäure (IAA, Fluka, 99,0%) verwendet. Die Proben wurden mit der Trockentropfenmethode aus Chloroform hergestellt, indem Matrix und Polymer im Verhältnis 20:5 (v/v) gemischt wurden und ca. 1  $\mu$ L auf den Zielfleck aufgebracht wurde.

##### **Thermogravimetrische Analyse TGA**

TG 209 F1 (Netzsch) wurde zur thermischen Stabilitätscharakterisierung der Polyurethane unter einer Luftatmosphäre von 25 °C bis 800 °C eingesetzt. Die Aufheizrate betrug 10 K/min und etwa 5-10 mg der Probe wurden zur Messung verwendet.

##### **Dynamische Differenzkalorimetrie DSC**

DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) wurde für die Schmelzpunktcharakterisierung der Polyurethane unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre verwendet. Die Aufheizrate betrug 10 K/min und etwa 5-10 mg der Probe wurden zur Messung verwendet.

### **Dynamische-mechanische Analyse DMA**

Die Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) wurde mit METTLER TOLEDO, DMA 1 STAR System, von -40 °C bis 40 °C, durchgeführt, die Aufheizrate betrug 2 K/min, unter Luftatmosphäre.

### **Dynamische-mechanische-thermische Analyse DMTA**

Der Glaspunkt von PU wurde durch Dynamisch-mechanische-thermische Analyse (DMTA) IV Rheometric Scientific mit Heizgrad 2 K/min bestimmt.

### **Rheometer**

Der Rheologie-Test wurde mit Anton Paar MCR 302 durchgeführt, von 20 °C bis 140 °C, die Heiz-/Kühlrate betrug 2 K/min, unter Luftatmosphäre.

### **Zwick / Roell**

Die mechanische Eigenschaft und Zugscherfestigkeit wurden bei Raumtemperatur bestimmt (Zwick/Roell Prüfmaschine (Modell 2008); 200N/500 N Wägezelle). Die Prüfdaten wurden mit der Software testXpert II der Firma Zwick/Roell analysiert.

### **Transmissionselektronenmikroskopie TEM**

Die Mikroaufnahmen wurden im Hellfeldmodus von einem Zeiss LEO 922 Omega EFTEM (Zeiss Microscopy GmbH, Jena, Deutschland) mit einer Elektronenstrahlspannung von 200 kV und einem Gatan-CCD für die Aufnahme der digitalen Mikroaufnahmen aufgenommen.

### **IR-Spektroskopie**

Die IR-Spektren wurden mit einem Digilab Excalibur FTS-3000 mit einer Pike Miracle ATR Einheit (ZnSe Kristall) bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei wurden 16 Scans mit Hilfe der Software WinIRPro 3.2 ermittelt.

### **Rasterelektronenmikroskopie REM**

Die Oberflächenmorphologie wurde an einem LEO 1530 (Gemini) und der Software SmartSEM (Carl Zeiss SMT Ltd, version 5.4.5.0) durchgeführt. Dabei wurde ein SE2-Detektor verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 3 kV. Alle Proben wurden zuvor mit 2,0 nm Platin besputtert. Dazu wurde ein Cressington sputter coater (208HR, 40 mA, 0,06 mbar) mit einem Cressington Schichtdickencontroller (mtm-20) verwendet.

### **ZM 200**

Das ionische PU wurde mit einer Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 von der Firma Retsch als 1 mm Pulver gemahlen.

### **Extrusion**

Der Schmelzspinn-Prozess wurde durch den Doppel Schneckel Extruder Thermo Scientific Prozess 11 bei 120 -130 °C durchgeführt. Die Spindüse war 1 mm.

### **QualiScreen Test (Bakteriensuspensionstest)**

#### *Herstellung der Bakteriensuspension:*

In 80 mL einer autoklavierten Nährstofflösung – bestehend aus 0,4 g Peptone, 0,6 g Meat-Extract und 80 mL Millipore®-Wasser – wird eine aufgetaute E. coli Cryo-Stock-Kultur, welche aus 0,5 mL einer 30%igen Glycerin-Lösung und 0,5 mL Bakteriensuspension (hergestellt aus einer E. coli-Kultur, die sich in der exponentiellen Wachstumsphase befand) besteht, gegossen. Anschließend wird bei 37 °C für 4 - 6 Std. inkubiert.

#### *Herstellung der Arbeitslösung:*

Die optische Dichte der Bakteriensuspension wird mit Hilfe eines Photometers bei einer Wellenlänge von 600 nm bestimmt. Die Bakteriensuspension wird mit 20%iger Nutrient-Broth-Lösung (in PBS) solange verdünnt, bis eine optische Dichte von 0,125 am Photometer gemessen werden kann. Diese optische Dichte von 0,125 bei einer Wellenlänge von 600 nm kann einer Bakterienkonzentration von  $1 \times 10^8$  KBE/mL zugeordnet werden. 1 mL dieser Lösung wird solange mit 20%iger Nutrient-Broth-Lösung verdünnt, bis eine Bakterienkonzentration von  $1 \times 10^6$  KBE/mL entstanden ist.

Diese Arbeitslösung sollte direkt eingesetzt werden, so dass sich die Bakterien in dieser Zeit nicht vermehren können.

#### *Methodenbeschreibung und Versuchsdurchführung:*

Die zu untersuchenden Proben werden in eine 96 Well Platte gegeben (ein Granulat Korn pro Well). Anschließend wird in jedes Well 200 µl der Bakteriensuspension zugegeben. Die Platte wird für 1 Std. bei 37 °C inkubiert. Danach werden die Proben mit einer sterilen Pinzette in eine neue 96 Well Platte überführt und in dieser mit jeweils 200 µl PBS unter Schütteln für 10 min bei RT gewaschen. Die Proben werden dann mit einer sterilen Pinzette auf eine neue 96 Well Platte überführt und jeweils mit 200 µl 1%iger Nutrient-Broth-Lösung (in PBS) bedeckt und 18 Std. bei 37 °C inkubiert. Nach der Inkubationszeit werden die Granulat Körner mit einer sterilen Pinzette herausgenommen und in jedes Well werden 50 µl Nutrient-Broth-

Lösung (30 g/L) zugegeben. Ab diesem Zeitpunkt erfolgt die photometrische Messung bei 37 °C und einer Wellenlänge von 600 nm über einen Zeitraum von 48 Std. unter Schütteln.

### **Kirby-Bauer-Test**

Eine Agarplatte wurde mit 100 µL einer Bakteriensuspension von *Escherichia Coli* (E. coli) DMS 1077 mit  $1 \times 10^8$  KBE/mL inokuliert, deren Konzentration photometrisch bestimmt worden war (eine Extinktion von 0.125 A wird dabei einer Bakterienkonzentration von  $1 \times 10^{10}$  KBE/mL zugeordnet). Anschließend wurden die Proben auf die Agarplatte gelegt. Die Bestimmung der antibakteriellen Aktivität der Oberfläche erfolgte dreifach, wobei alle Tests nach einer Inkubationszeit von 18 Std. bei 37 °C ein ähnliches Verhalten zeigten. Danach wurden die getesteten Probenkörper von der Agarplatte abgehoben. Ein Ösenabstrich der Fläche unterhalb der Probenkörper wurde entnommen, auf einer neuen Agarplatte ausgestrichen und wieder 18 h bei 37 °C inkubiert. Dieser Ausstrich soll zeigen, ob noch Bakterien unterhalb vorhanden waren oder ob es zu einem vollständigen Abtöten kam.

### **Die antibakterielle Wirkung auf die Bakteriensuspension\***

Inkubation von Bakterien

E. coli (ACTT 8739) und S. aureus (ACTT 6538) wurden in 5 mL Trypton-Sojabrühe bzw. Lysogenie-Brühe bei 37 °C für 4-5 Stunden inkubiert, bis die exponentielle Wachstumsphase erreicht war. Die bakterienhaltige Brühe wurde bei 3000 rpm für 5 min zentrifugiert, und nach Entfernung des Überstandes wurden die Zellen zweimal mit steriler phosphatgepufferter Lösung (PBS) gewaschen. Anschließend wurden die Bakterienzellen in PBS in einer Konzentration von ca.  $10^8$  koloniebildenden Einheiten pro mL (KBE/mL) suspendiert.

Das Polyurethan-Granulat wurde in eine 24-Well-Kultur (ca. 0,1 g pro Well) gegeben, dann in 1mL E. coli oder S. aureus bei  $10^5$  KBE/mL getaucht und in einem Schüttelbrutschrank bei 37 °C inkubiert. Und der optische Grad der Bakteriensuspension bei einer Wellenlänge von 600 nm wurde nach 4 h, 8 h und 12 h bestimmt.

### **Auszählung der lebensfähigen Kolonien\***

Das Granulat wurde mit E. coli für 12 h unter den gleichen Bedingungen wie zuvor co-kultiviert. Dann wurden 100 µL jeder Probe auf ein Mueller-Hinton (MH) Festmedium mit entsprechender Verdünnung gegeben und bei 37 °C für 12 h kultiviert, gefolgt von der Zählung der Bakterienkolonien.

### Haftung der Bakterien\*

Das Polyurethan-Granulat wurde zunächst in Tetrahydrofuran in der Konzentration von 0,1 g/mL gelöst und anschließend auf 24 x 24 mm<sup>2</sup> Glasobjektträger (1 mL pro Objektträger) aufgetragen. Die so erhaltenen Objektträger wurden 2 h in PBS eingeweicht und nach Entfernung des Lösungsmittels mit UV-Licht sterilisiert. Nach der Co-Kultivierung mit E. coli Suspension bei 10<sup>6</sup> KBE/mL für 48 h wurden diese Objektträger mit dem LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit für 20 min angefärbt, anschließend dreimal mit PBS gewaschen, um überschüssigen Farbstoff zu entfernen, und unter einem Fluoreszenzmikroskop beobachtet.

### Bakterielle Hemmzone\*

Die wie zuvor vorbereiteten Rund-Objektträger ( $\Phi = 18$  mm) mit sterilisierter Polyurethan-Beschichtung wurden auf eine E. coli-Bakterien-Agarplatte bei einer Inokulum-Konzentration von 10<sup>5</sup> KBE/mL gelegt und anschließend bei 37 °C für 24 h inkubiert. Die Anwesenheit der Hemmzone wurde mit einer Digitalkamera aufgezeichnet.

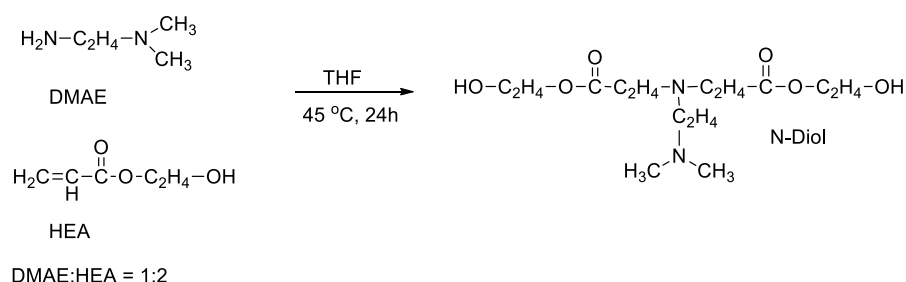
\*: die Tests wurden in der Zhejiang Universität in China bei Shuting Wang durchgeführt.

## 8.2 Eingesetzte Chemikalien

Chemikalien	Lieferant	Bemerkung
2-Dimethylaminoethylamin (DMEA)	Aldrich	CAS Nr. 108-00-9, 95%, destilliert
2-Hydroxyethylacrylat (HEA)	TCI	CAS Nr. 818-61-1, >95%, stabilisieren mit MEHQ
1,4-Butandiol (BD)	Aldrich	CAS Nr.: 110-63-4, destilliert
Poly(THF)-Diol 1000	Merck	CAS Nr.: 25190-06-1, M <sub>n</sub> =1000 g/mol
PCL-Diol 2000	Aldrich	CAS Nr.: 36890-68-3, M <sub>n</sub> =2000 g/mol
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI)	TCI	CAS Nr.: 101-68-8, >97%
Isosorbid	TCI	CAS Nr.: 652-67-5. >98%, umkristallisiert
Butandisäure (BA)	TCI	CAS Nr.: 110-15-6, >99%, umkristallisiert
Dimethylterephthalat (DMT)	Fluka	CAS Nr.: 120-61-6, >99%, umkristallisiert
Titanium-Isopropoxid	TCI	CAS.Nr.: 546-68-9
Dibutyltin dilaurate (DBTL)	Aldrich	CAS Nr.: 77-58-7, >95%
1-Brombutan	Acros	CAS Nr.: 105-65-9, 99%
Tetrahydrofuran (THF)	technisch	getrocknet und destilliert
Dimethylformamid (DMF)	Fisher Scientific	CAS Nr.: 68-18-2, ≥99,5%
Diethylether Et <sub>2</sub> O	technisch	destilliert
Cyclohexan	technisch	destilliert

## 8.3 Synthese

### 8.3.1 Synthese von speziellem Diol mit tertiärer Aminogruppe



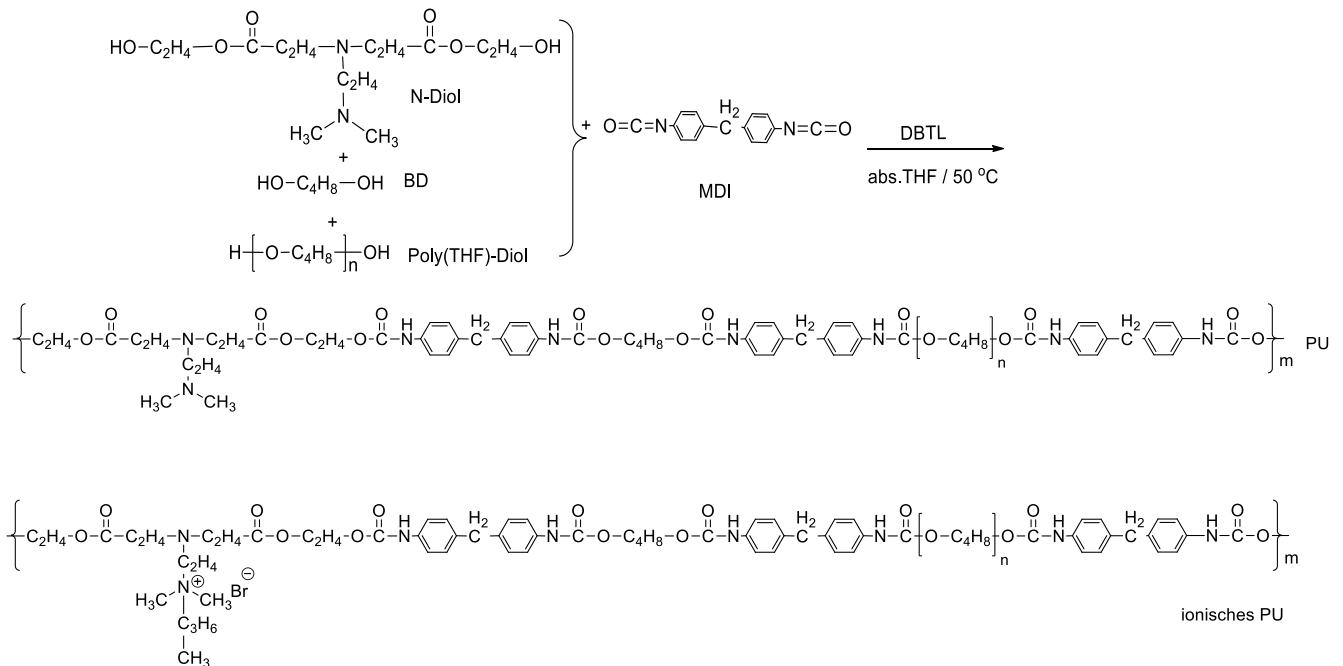
2 äquimolare Mengen HEA wurden mit THF in einen 3-Hals-Kolben bei RT gelegt. 1 äquimolare Menge DMEA wurde durch einen Tropftrichter innerhalb von 40 min reingetroppt. Die Mischung wurde bei 45 °C (Ölbad Temperatur) 24 h gerührt. Danach wurde die THF mit einer HV-Pumpe getrocknet. Die restliche viskose Lösung wurde mit Et<sub>2</sub>O 4 Mal extrahiert. Die restliche Et<sub>2</sub>O wurde durch die HV-Pumpe abgezogen und das Produkt wurde bei 50 °C unter Vakuum über Nacht getrocknet.

Chemikalien	M/g.mol <sup>-1</sup>	N/mol	m/g	D/g.mL <sup>-1</sup>	V/mL	eq
DMEA	88,15	0,787	69,4	0,807	86	1
HEA	116,12	1,574	182,8	1,106	165	2
THF	72,11	-	-	0,889	150	-

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO, ppm) δ: 2,1 (6H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,3-2,5 (8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-), 2,7 (4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-), 3,6 (4H, -CH<sub>2</sub>OH), 4,0 (4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)

## 8.3.2 Synthese von ionischen Polyurethanen

### a). PU aus N-Diol, BD, Poly(THF)-Diol und MDI



Die äquimolare Menge MDI und DBTL wurden mit trockenen THF in einen Stickstoffkolben unter Argon gelegt. Die Lösung wurde mit einem Eisbad gekühlt. Die äquimolare Menge N-Diol und 1-Butandiol wurden tropfenweise innerhalb von 20 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 30 min gerührt. Danach wurde die äquimolare Menge Poly(THF)-Diol 1000 reingetropt. Nach 1 Std. wurde die Reaktionsmischung bei 50 °C (Ölbad Temperatur) 2 Std. refluxiert (Probe PU rausgezogen und in Cyclohexan ausgefällt). Danach wurde der Überschuss 1-Brombutan zugegeben und bei 60 °C (Ölbad Temperatur) gerührt. Dazwischen wurden Proben rausgezogen und in Cyclohexan ausgefällt.

Chemikalien	M/g.mol <sup>-1</sup>	N/mol	m/g	D/g.mL <sup>-1</sup>	V/mL	eq
N-Diol (PH150618)	320,28	0,0788	25,22			1
Poly(THF)-Diol	1000	0,03938	39,38			0,5
1,4-BD	90,12	0,03938	3,54	1,02	3,47	0,5
MDI	250,25	0,1638	41			2,08
DBTL	631,56	8,629x10 <sup>-4</sup>	0,545	1,066	0,512	0,5gew%
abs. THF	72,11	-	-	0,889	300	-
1-Brombutan	137,03	0,278	38,1	1,27	30	3,5

## Experimenteller Teil

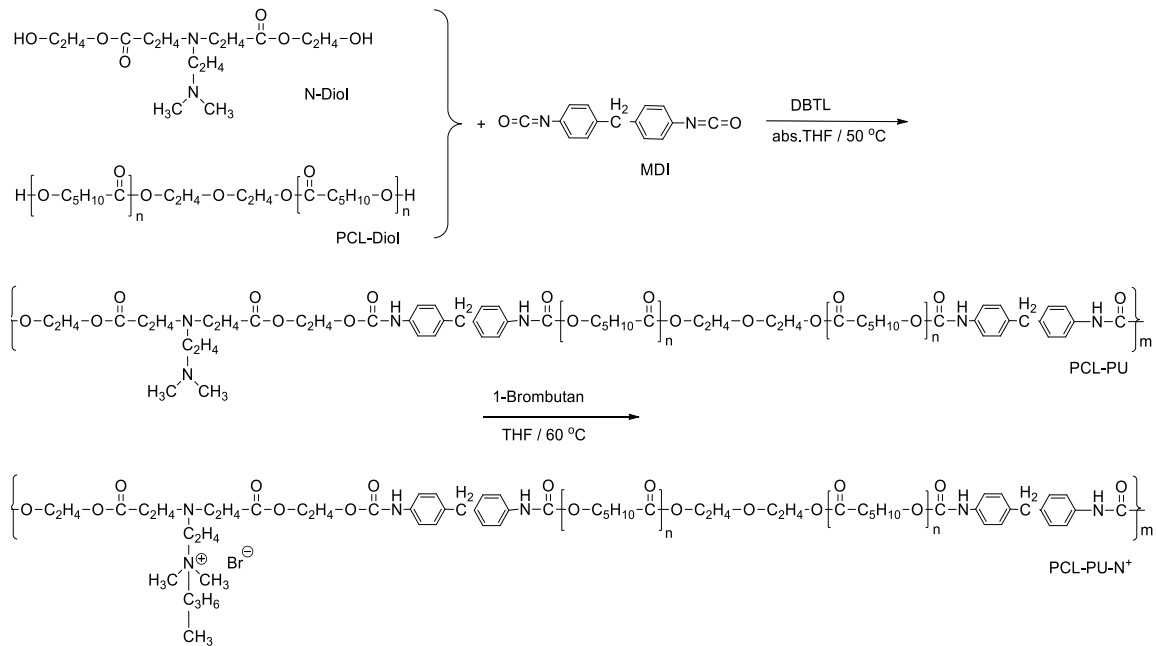
Versuche	N-Diol / eq	Poly(THF) Diol / eq	BD / eq	MDI / eq
PH181116 (PU1)	1	0	0	1,04
PH211116 (PU2)	1	0	1	2,08
PH151216 (PU3)	0	1	1	2,08
PH231116/PH121216 (PU4)	0,5	1	0,5	2,08
PH241116/PH160117 (PU5)	1	0,5	0,5	2,08
PH180117/PH170117 (PU6)	0,5	0,5	1	2,08
PH020317/PH280618	1	0,5	0,5	2,08

Proben	Quaternisierungszeit/h	Quaternisierungsgrad/mol%
PH160117- PU-N <sup>+</sup> _24h (PU5-b-N <sup>+</sup> _24h)	24	58
PH170117- PU-N <sup>+</sup> _24h (PU6-b-N <sup>+</sup> _24h)	24	64
PH020317- PU-N <sup>+</sup> _90min (PU5-b-N <sup>+</sup> _90min)	1,5	18
PH020317- PU-N <sup>+</sup> _45min (PU5-b-N <sup>+</sup> _45min)	0,75	9
PH280618-PU (PU5-b)	0	0
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _0,5h (PU5-b-N <sup>+</sup> _0,5h)	0,5	11,4
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _1h (PU5-b-N <sup>+</sup> _1h)	1	13,6
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _2h (PU5-b-N <sup>+</sup> _2h)	2	19,8
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _3h (PU5-b-N <sup>+</sup> _3h)	3	25,0
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _4h (PU5-b-N <sup>+</sup> _4h)	4	26,4
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _18h (PU5-b-N <sup>+</sup> _18h)	18	74,4
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _24h (PU5-b-N <sup>+</sup> _24h)	24	83,4
PH280618-PU-N <sup>+</sup> _48h (PU5-b-N <sup>+</sup> _48h)	48	99,0



## Experimenteller Teil

### b). PU aus N-Diol, PCL-Diol und MDI



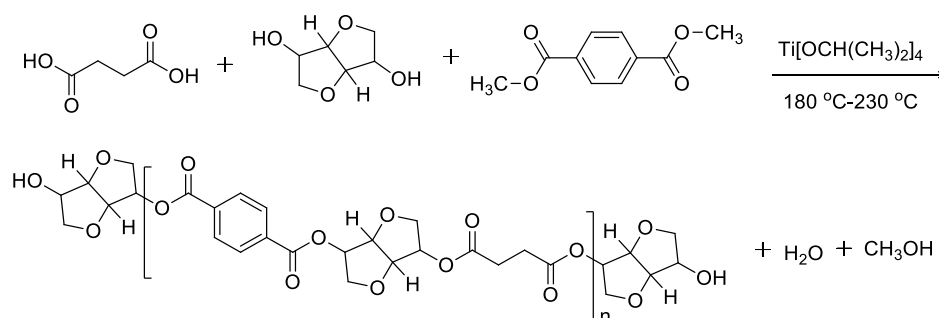
Die äquimolare Menge MDI und DBTL wurden mit trockenen THF in einen Stickstoffkolben unter Argon vorgelegt. Die Lösung wurde mit Eisbad gekühlt. Die äquimolare Menge N-Diol wurde tropfenweise innerhalb von 20 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 30 min gerührt. Danach wurde die äquimolare Menge PCL-Diol 2000 reingetropt. Nach 1 Std. wurde die Reaktionsmischung bei 50 °C (Ölbad Temperatur) 2 Std. refluxiert (Probe PCL-PU rausgezogen und in Cyclohexan ausgefällt). Danach wurde der Überschuss 1-Brombutan zugegeben und bei 60 °C (Ölbad Temperatur) gerührt. Dazwischen wurden Proben rausgezogen und in Cyclohexan ausgefällt.

Chemikalien	M/g.mol <sup>-1</sup>	N/mol	m/g	D/g.mL <sup>-1</sup>	V/mL	eq
N-Diol (PH150618)	320,28	0,04	12,82			1
PCL-Diol	2000	0,04	80			1
MDI	250,25	0,0832	20,82			2,08
DBTL	631,56	8,99x10 <sup>-4</sup>	0,568	1,066	0,512	0,5gew%
abs. THF	72,11	-	-	0,889	250	-
1-Brombutan	137,03	0,14	19,18	1,27	15,1	3,5

## Experimenteller Teil

Proben	Quaternisierungszeit/h	Quaternisierungsgrad/mol%
PH101218-PU (PCL-PU)	0	0
PH101218-PU-N <sup>+</sup> _2h (PCL-PU-N <sup>+</sup> _2h)	2	17,4
PH101218-PU-N <sup>+</sup> _6h (PCL-PU-N <sup>+</sup> _6h)	6	55,2
PH101218-PU-N <sup>+</sup> _10h (PCL-PU-N <sup>+</sup> _10h)	18	76,5
PH101218-PU-N <sup>+</sup> _24h (PCL-PU-N <sup>+</sup> _24h)	24	98,7

### 8.3.3 Synthese von Poly(Isosorbid-co-Butandisäure-co-Dimethylterephthalat)

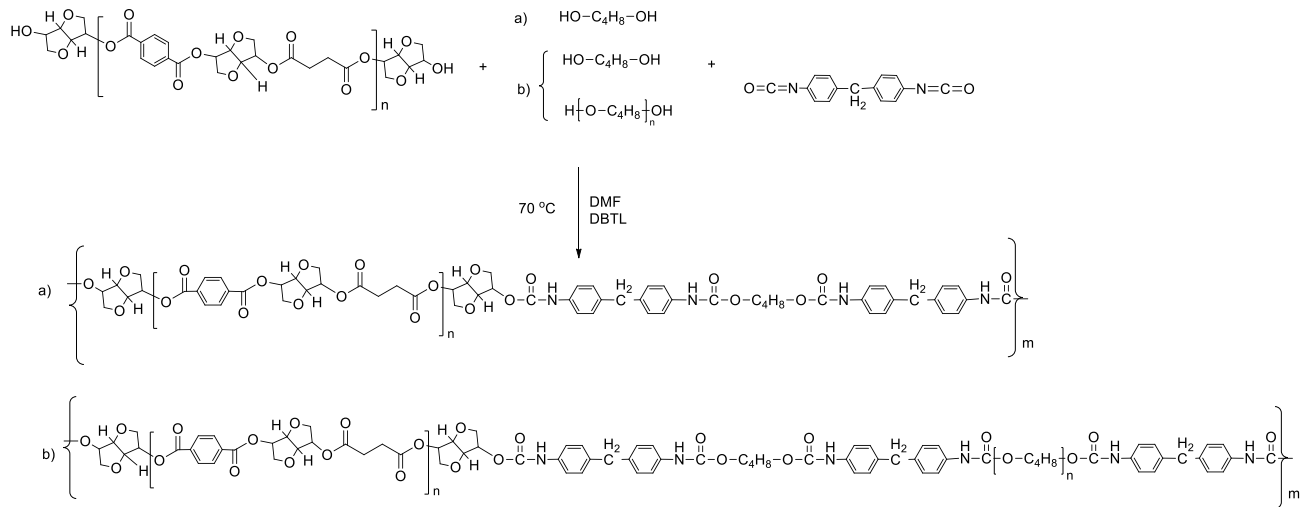


All diese Chemikalien wurden in einen 100 mL 3-Halskolben unter Argon gelegt und bei 160 °C geschmolzen (das Salzbad wurde vorher bis 160 °C erhitzt). Die Mischung wurde bei 160 °C 30 min gerührt und danach bei 190 °C 1 Std. gerührt. Danach wurde die Salzbad Temperatur stufenweise bis 230 °C erhöht (innenhalb 1 Std.) und bei 230 °C 6/9 Std. weiter gerührt. Dieser Prozess wurde immer unter Argon durchgeführt. Die Abspaltungsprodukte MeOH und H<sub>2</sub>O wurden durch Wasserkühler kondensiert. Nach Abkühlen wurde das Produkt in THF gelöst und in Methanol ausgefällt, nach Waschen wurde unter Vakuum bei 60 °C über Nacht getrocknet.

Chemikalien	M/g.mol <sup>-1</sup>	N/mol	m/g	D/g.mL <sup>-1</sup>	V/mL	eq
Isosorbid	146,14	0,103	15			2,3
BA	118,09	0,0446	5,27			1
DMT	194,09	0,0446	8,66			1
Ti-Isopropoxid	284,22	1,02x10 <sup>-3</sup>	0,2893	0,95	0,305	1gew%

## Experimenteller Teil

### 8.3.4 Synthese von Polyurethanen mit hoher Glasübergangstemperatur



Die äquimolare Menge MDI und Poly(Iso-BA-DMT) wurden mit trockenen DMF in einen Stickstoffkolben unter Argon gelegt. Die Lösung wurde durch einen Gefrieren-auftauen-Prozess entgast. Die äquimolare Menge DBTL wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei RT 30 min gerührt. Danach wurde die äquimolare Menge BD/und Poly(THF)-Diol 1000 reingetrofft. Nach 1 Std. wurde die Reaktionsmischung bei 70 °C (Ölbad Temperatur) 2 Std. refluxiert. Danach wurden Produkte in MeOH ausgefällt.

Synthese	Poly(Iso-BA-DMT)	BD	Poly(THF)1000	MDI	DBTL
PH070519	2g (PH270219) 2,5mmol 1,5eq	0,0751g 0,883mmol 0,5eq	-	0,868g 3,47mmol 2,08eq	0,029g 0,0459mmol 1gew%
PH280519	1,66g (PH270219) 2,075mmol 1eq	0,187g 2,075mmol 1eq	-	1,143g 4,565mmol 2,2eq	0,0299g 0,0474mmol 1gew%
PH290519	2g (PH010519) 1,82mmol 1eq	0,164g 1,82mmol 1eq	-	1g 4mmol 2,2eq	0,0317g 0,05mmol 1gew%
PH110619	2g (PH170519) 0,8mmol 1eq	0,036g 0,4mmol 0,5eq	0,4g 0,4mmol 0,5eq	0,44g 1,76mmol 2,2eq	0,0288g 0,0456mmol 1gew%
PH120619	1g (PH170519) 0,4mmol 0,5eq	0,036g 0,4mmol 0,5eq	0,4g 0,4mmol 0,5eq	0,44g 1,76mmol 2,2eq	0,0188g 0,0297mmol 1gew%



## 9. Literaturverzeichnis

1. Lemos, V., Santos, M., Santos, E., Santos, M., Dos Santos, W., Souza, A., De Jesus, D., Das Virgens, C., Carvalho, M., Oleszczuk, N., *Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration—A review*. Spectrochimica acta part B: Atomic spectroscopy, 2007. **62**(1): p. 4-12.
2. Neng, N., Pinto, M., Pires, J., Marcos, P., Nogueira, J., *Development, optimisation and application of polyurethane foams as new polymeric phases for stir bar sorptive extraction*. Journal of chromatography A, 2007. **1171**(1-2): p. 8-14.
3. Sonnenschein, M.F., Virgili, J.M., Larive, M.Z., Wendt, B.L., *Synthesis of aniline-terminated polyethers and resulting polyurethane/polyurea elastomers*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2018. **56**(15): p. 1730-1742.
4. Seidler, K., Ehrmann, K., Steinbauer, P., Rohatschek, A., Andriotis, O.G., Dworak, C., Koch, T., Bergmeister, H., Grasl, C., Schima, H., *A structural reconsideration: Linear aliphatic or alicyclic hard segments for biodegradable thermoplastic polyurethanes?* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2018. **56**(19): p. 2214-2224.
5. Fink, I., Eling, B., Pösel, E., Luinstra, G.A., *Polyurethane elastomers based on amphiphilic poly (caprolactone)-b-poly (butadiene)-b-poly (caprolactone) triblockcopolymers*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2018. **56**(11): p. 1162-1172.
6. Yu, J., Cheng, S., Che, Q., *Preparation and characterization of layer-by-layer self-assembly membrane based on sulfonated polyetheretherketone and polyurethane for high-temperature proton exchange membrane*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017. **55**(20): p. 3446-3454.
7. Akindoyo, J.O., Beg, M., Ghazali, S., Islam, M., Jeyaratnam, N., Yuvaraj, A., *Polyurethane types, synthesis and applications—a review*. Rsc Advances, 2016. **6**(115): p. 114453-114482.
8. Claeys, B., Vervaeck, A., Hillewaere, X.K., Possemiers, S., Hansen, L., De Beer, T., Remon, J.P., Vervaeck, C., *Thermoplastic polyurethanes for the manufacturing of highly dosed oral sustained release matrices via hot melt extrusion and injection molding*. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2015. **90**: p. 44-52.
9. Cinelli, P., Anguillesi, I., Lazzeri, A., *Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin*. European Polymer Journal, 2013. **49**(6): p. 1174-1184.
10. More, A.S., Maisonneuve, L., Lebarbe, T., Gadenne, B., Alfos, C., Cramail, H., *Vegetable-based building-blocks for the synthesis of thermoplastic renewable polyurethanes and polyesters*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013. **115**(1): p. 61-75.
11. Unverferth, M., Kreye, O., Prohammer, A., Meier, M.A., *Renewable Non-Isocyanate Based Thermoplastic Polyurethanes via Polycondensation of Dimethyl Carbamate Monomers with Diols*. Macromolecular rapid communications, 2013. **34**(19): p. 1569-1574.
12. Singhal, P., Small, W., Cosgriff-Hernandez, E., Maitland, D.J., Wilson, T.S., *Low density biodegradable shape memory polyurethane foams for embolic biomedical applications*. Acta

- Biomaterialia, 2014. **10**(1): p. 67-76.
13. Hodlur, R.M. Rabinal, M.K., *Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite*. Composites Science and Technology, 2014. **90**: p. 160-165.
  14. Kang, S.M., Kwon, S.H., Park, J.H., Kim, B.K., *Carbon nanotube reinforced shape memory polyurethane foam*. Polymer Bulletin, 2013. **70**(3): p. 885-893.
  15. Liu, H.D., Liu, Z.Y., Yang, M.B., He, Q., *Superhydrophobic polyurethane foam modified by graphene oxide*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(5): p. 3530-3536.
  16. Heinen, M., Gerbase, A.E., Petzhold, C.L., *Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil*. Polymer degradation and stability, 2014. **108**: p. 76-86.
  17. Ionescu, M., *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. 2005: iSmithers Rapra Publishing.
  18. Zhang, L.Q., Zhang, M., Hu, L.H., Zhou, Y.H., *Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols*. Industrial Crops and Products, 2014. **52**: p. 380-388.
  19. Jaudouin, O., Robin, J.J., Lopez-Cuesta, J.M., Perrin, D., Imbert, C., *Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications*. Polymer International, 2012. **61**(4): p. 495-510.
  20. Fragiadakis, D., Dou, S.C., Colby, R.H., Runt, J., *Molecular mobility, ion mobility, and mobile ion concentration in poly(ethylene oxide)-based polyurethane ionomers*. Macromolecules, 2008. **41**(15): p. 5723-5728.
  21. Buruiana, T., Airinei, A., Buruiana, E., Robila, G., *Polyurethane cationomers containing anthryl and nitroaromatic chromophores*. European polymer journal, 1997. **33**(6): p. 877-880.
  22. Charnetskaya, A., Polizos, G., Shtompel, V., Privalko, E., Kercha, Y.Y., Pissis, P., *Phase morphology and molecular dynamics of a polyurethane ionomer reinforced with a liquid crystalline filler*. European polymer journal, 2003. **39**(11): p. 2167-2174.
  23. Zhu, Y., Hu, J.L., Lu, J., Yeung, L.Y., Yeung, K.W., *Shape memory fiber spun with segmented polyurethane ionomer*. Polymers for Advanced Technologies, 2008. **19**(12): p. 1745-1753.
  24. Takahara, A., Hergenrother, R.W., Coury, A.J., Cooper, S.L., *Effect of soft segment chemistry on the biostability of segmented polyurethanes. II. In vitro hydrolytic degradation and lipid sorption*. Journal of biomedical materials research, 1992. **26**(6): p. 801-818.
  25. Yamada, M., Li, Y., Nakaya, T., *Synthesis and properties of polyurethanes containing phosphatidylcholine analogues in the polymer backbone*. Macromolecular rapid communications, 1995. **16**(1): p. 25-30.
  26. Li, Y.-J., Nakamura, N., Wang, Y.-F., Kodama, M., Nakaya, T., *Synthesis and hemocompatibilities of new segmented polyurethanes and poly (urethane urea) s with poly (butadiene) and phosphatidylcholine analogues in the main chains and long-chain alkyl*

- groups in the side chains*. Chemistry of materials, 1997. **9**(7): p. 1570-1577.
27. Chen, G.N. Chen, K.N., *Self-curing behaviors of single pack aqueous-based polyurethane system*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **63**(12): p. 1609-1623.
  28. Zhang, H., Zhang, X.Y., Dai, J.B., Li, W.H., *Synthesis and characterization of yellow waterborne polyurethane using a diol colorant as extender*. Chinese Chemical Letters, 2010. **21**(2): p. 143-145.
  29. Peng, S.-J., Jin, Y., Cheng, X.-F., Sun, T.-B., Qi, R., Fan, B.-Z., *A new method to synthesize high solid content waterborne polyurethanes by strict control of bimodal particle size distribution*. Progress in Organic Coatings, 2015. **86**: p. 1-10.
  30. Chu, F. Guyot, A., *High solids content latexes with low viscosity*. Colloid and Polymer Science, 2001. **279**(4): p. 361-367.
  31. Ai, Z., Deng, R., Zhou, Q., Liao, S., Zhang, H., *High solid content latex: preparation methods and application*. Advances in colloid and interface science, 2010. **159**(1): p. 45-59.
  32. Li, J.P., Zhang, X.Y., Liu, Z., Li, W.H., Dai, J.B., *Studies on waterborne polyurethanes based on new medium length fluorinated diols*. Journal of Fluorine Chemistry, 2015. **175**: p. 12-17.
  33. Fan, W.H., Du, W.N., Li, Z.J., Dan, N.H., Huang, J., *Abrasion resistance of waterborne polyurethane films incorporated with PU/silica hybrids*. Progress in Organic Coatings, 2015. **86**: p. 125-133.
  34. Fu, C., Zheng, Z., Yang, Z., Chen, Y., Shen, L., *A fully bio-based waterborne polyurethane dispersion from vegetable oils: From synthesis of precursors by thiol-ene reaction to study of final material*. Progress in Organic Coatings, 2014. **77**(1): p. 53-60.
  35. Bayer, O., *Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane)*. Angewandte Chemie, 1947. **59**(9): p. 257-272.
  36. Ulrich, H., *Chemistry and technology of isocyanates*. 1996: Wiley New York.
  37. Weil, E.D., *Reaction polymers, Wilson F. Gum, Henri Ulrich, and Wolfram Riese, eds., Hanser Publishers, Munich, Germany, 1992, 838 pp. price: \$163.00. (Distributed in the US and Canada by Oxford University Press, New York.)*. Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry, 1993. **31**: p. 1097-1097.
  38. Soto, M., Sebastian, R.M., Marquet, J., *Photochemical activation of extremely weak nucleophiles: highly fluorinated urethanes and polyurethanes from polyfluoro alcohols*. The Journal of organic chemistry, 2014. **79**(11): p. 5019-5027.
  39. Charlon, M., Heinrich, B., Matter, Y., Couzigné, E., Donnio, B., Avérous, L., *Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols*. European Polymer Journal, 2014. **61**: p. 197-205.
  40. Pauzi, N.N.P.N., Majid, R.A., Dzulkipli, M.H., Yahya, M.Y., *Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay*. Composites Part B-Engineering, 2014. **67**: p.

- 521-526.
41. Petrovic, Z.S., *Polyurethanes from vegetable oils*. Polymer Reviews, 2008. **48**(1): p. 109-155.
  42. Fox, R.B. Edmund, B., *Mechanically Frothed Gel Elastomers and Methods of Making and Using Them*. 2016, Google Patents.
  43. Rajendran, G., Mahadevan, V., Srinivasan, M., *Synthesis of some low glass transition temperature polytetrahydrofuran polymers*. European polymer journal, 1989. **25**(5): p. 461-463.
  44. Sonnenschein, M.F., *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*. Vol. 11. 2014: John Wiley & Sons.
  45. Kirchmeyer, S., Müller, H.-P., Ullrich, M., Liesenfelder, U., *Thermoplastic polyurethane elastomers*. 2002, Google Patents.
  46. Yamasaki, S., Nishiguchi, D., Kojio, K., Furukawa, M., *Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes*. Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics, 2007. **45**(7): p. 800-814.
  47. Wang, H., Langner, M., Agarwal, S., *Biodegradable aliphatic–aromatic polyester with antibacterial property*. Polymer Engineering & Science, 2016. **56**(10): p. 1146-1152.
  48. Bruenke, J., Roschke, I., Agarwal, S., Riemann, T., Greiner, A., *Quantitative comparison of the antimicrobial efficiency of leaching versus nonleaching polymer materials*. Macromolecular bioscience, 2016. **16**(5): p. 647-654.
  49. Appendini, P. Hotchkiss, J.H., *Review of antimicrobial food packaging*. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2002. **3**(2): p. 113-126.
  50. Ren, W., Cheng, W., Wang, G., Liu, Y., *Developments in antimicrobial polymers*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017. **55**(4): p. 632-639.
  51. Palza, H., *Antimicrobial polymers with metal nanoparticles*. International journal of molecular sciences, 2015. **16**(1): p. 2099-2116.
  52. Li, W., Wang, H., Ding, Y., Scheithauer, E.C., Goudouri, O.-M., Grünewald, A., Detsch, R., Agarwal, S., Boccaccini, A.R., *Antibacterial 45S5 Bioglass®-based scaffolds reinforced with genipin cross-linked gelatin for bone tissue engineering*. Journal of Materials Chemistry B, 2015. **3**(16): p. 3367-3378.
  53. Wang, H., Synatschke, C.V., Raup, A., Jérôme, V., Freitag, R., Agarwal, S., *Oligomeric dual functional antibacterial polycaprolactone*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(7): p. 2453-2460.
  54. Bakhshi, H. Agarwal, S., *Hyperbranched polyesters as biodegradable and antibacterial additives*. Journal of Materials Chemistry B, 2017. **5**(33): p. 6827-6834.
  55. Lu, H., Liu, S., Wang, X., Qian, X., Yin, J., Zhu, Z., *Silver nanocrystals by hyperbranched polyurethane-assisted photochemical reduction of Ag<sup>+</sup>*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **81**(1): p. 104-107.



56. Lansdown, A.B., *Silver I: its antibacterial properties and mechanism of action*. Journal of wound care, 2002. **11**(4): p. 125-130.
57. Russell, A. Hugo, W., *Antimicrobial activity and action of silver*, in *Progress in medicinal chemistry*. 1994, Elsevier. p. 351-370.
58. Lansdown, A., *Silver 2: toxicity in mammals and how its products aid wound repair*. Journal of wound care, 2002. **11**(5): p. 173-177.
59. Golubovich, V. Rabotnova, I., *KINETICS OF GROWTH-INHIBITION IN CANDIDA-UTILIS BY SILVER IONS*. Microbiology, 1974. **43**(6): p. 948-950.
60. Zhao, G. Stevens, S.E., *Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion*. Biometals, 1998. **11**(1): p. 27-32.
61. Baker, C., Pradhan, A., Pakstis, L., Pochan, D.J., Shah, S.I., *Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2005. **5**(2): p. 244-249.
62. Kovacic, P. Lowery, M.K., *Chemistry of N-halamines. XII. Amination of alkyl halides with trichloramine-aluminum chloride*. The Journal of Organic Chemistry, 1969. **34**(4): p. 911-917.
63. Kovacic, P., Lowery, M.K., Field, K.W., *Chemistry of N-bromamines and N-chloramines*. Chemical Reviews, 1970. **70**(6): p. 639-665.
64. Sun, X., Cao, Z., Porteous, N., Sun, Y., *Amine, melamine, and amide N-halamines as antimicrobial additives for polymers*. Industrial & engineering chemistry research, 2010. **49**(22): p. 11206-11213.
65. Ahmed, A.E.S.I., Hay, J.N., Bushell, M.E., Wardell, J.N., Cavalli, G., *Macroscopic N-halamine biocidal polymeric beads*. Journal of applied polymer science, 2010. **116**(4): p. 2396-2408.
66. Ahmed, A.E.S.I., Wardell, J.N., Thumser, A.E., Avignone-Rossa, C.A., Cavalli, G., Hay, J.N., Bushell, M.E., *Metabolomic profiling can differentiate between bactericidal effects of free and polymer bound halogen*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **119**(2): p. 709-718.
67. Ahmed, A.E.-S.I., Hay, J.N., Bushell, M.E., Wardell, J.N., Cavalli, G., *Biocidal polymers (II): determination of biological activity of novel N-halamine biocidal polymers and evaluation for use in water filters*. Reactive and Functional Polymers, 2008. **68**(10): p. 1448-1458.
68. Ahmed, A., Hay, J., Bushell, M., Wardell, J., Cavalli, G., *Biocidal polymers (I): Preparation and biological activity of some novel biocidal polymers based on uramil and its azo-dyes*. Reactive and Functional Polymers, 2008. **68**(1): p. 248-260.
69. Menshutkin, N., *Beiträge zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1890. **5**(1): p. 589-600.
70. Arnt, L. Tew, G.N., *New poly (phenyleneethynylene)s with cationic, facially amphiphilic structures*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(26): p. 7664-7665.

71. Diaz, T., Fischer, A., Jonquieres, A., Brembilla, A., Lochon, P., *Controlled polymerization of functional monomers and synthesis of block copolymers using beta-phosphonylated nitroxide*. *Macromolecules*, 2003. **36**(7): p. 2235-2241.
72. Jaeger, W., Wendler, U., Lieske, A., Bohrisch, J., *Novel modified polymers with permanent cationic groups*. *Langmuir*, 1999. **15**(12): p. 4026-4032.
73. Oster, C.G., Wittmar, M., Unger, F., Barbu-Tudoran, L., Schaper, A.K., Kissel, T., *Design of amine-modified graft polyesters for effective gene delivery using DNA-loaded nanoparticles*. *Pharmaceutical Research*, 2004. **21**(6): p. 927-931.
74. Tadros, T., *Polymeric surfactants in disperse systems*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009. **147-48**: p. 281-299.
75. Summers, M., Eastoe, J., Richardson, R.M., *Concentrated polymerized cationic surfactant phases*. *Langmuir*, 2003. **19**(16): p. 6357-6362.
76. Chung, M.H., Park, J.H., Chun, B.C., Chung, Y.C., *Polymerizable ion-pair amphiphile that has a polymerizable group at cationic ammonium chain*. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2004. **39**(4): p. 165-170.
77. Liu, S.Y., Gonzalez, Y.I., Kaler, E.W., *Structural fixation of spontaneous vesicles in aqueous mixtures of polymerizable anionic and cationic surfactants*. *Langmuir*, 2003. **19**(26): p. 10732-10738.
78. Gerber, M.J., Kline, S.R., Walker, L.M., *Characterization of rodlike aggregates generated from a cationic surfactant and a polymerizable counterion*. *Langmuir*, 2004. **20**(20): p. 8510-8516.
79. Deen, G.R., Gan, L., Gan, Y., *A new cationic surfactant N, N'-dimethyl-N-acryloyloxyundecyl piperazinium bromide and its pH-sensitive gels by microemulsion polymerisation*. *Polymer*, 2004. **45**(16): p. 5483-5490.
80. Zelikin, A.N., Putnam, D., Shastri, P., Langer, R., Izumrudov, V.A., *Aliphatic ionenes as gene delivery agents: Elucidation of structure– function relationship through modification of charge density and polymer length*. *Bioconjugate chemistry*, 2002. **13**(3): p. 548-553.
81. Izumrudov, V.A., Zhiryakova, M.V., Kudaibergenov, S.E., *Controllable stability of DNA-containing polyelectrolyte complexes in water-salt solutions*. *Biopolymers*, 1999. **52**(2): p. 94-108.
82. Aubin, R.A., Weinfeld, M., Mirzayans, R., Paterson, M.C., *Polybrene/DMSO-assisted gene transfer*. *Molecular biotechnology*, 1994. **1**(1): p. 29-48.
83. Rembaum, A., Baumgart, W., Eisenber, A., *Aliphatic Ionenenes*. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters*, 1968. **6**(3pb): p. 159-&.
84. Littmann, E. Marvel, C., *Cyclic quaternary ammonium salts from halogenated aliphatic tertiary amines*. *Journal of the American Chemical Society*, 1930. **52**(1): p. 287-294.
85. Zelikin, A.N., Akritskaya, N.I., Izumrudov, V.A., *Modified aliphatic ionenes. Influence of*

- charge density and length of the chains on complex formation with poly(methacrylic acid)*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001. **202**(15): p. 3018-3026.
86. Ikeda, T., Yamaguchi, H., Tazuke, S., *Phase separation in phospholipid bilayers induced by biologically active polycations*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes, 1990. **1026**(1): p. 105-112.
87. An, Y.H. Friedman, R.J., *Prevention of sepsis in total joint arthroplasty*. Journal of Hospital Infection, 1996. **33**(2): p. 93-108.
88. Chopra, I., *The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern?* Journal of antimicrobial Chemotherapy, 2007. **59**(4): p. 587-590.
89. Dunn, K. Edwards-Jones, V., *The role of Acticoat (TM) with nanocrystalline silver in the management of burns*. Burns, 2004. **30**: p. S1-S9.
90. Hall, R.E., Bender, G., Marquis, R.E., *Inhibitory and Cidal Antimicrobial Actions of Electrically Generated Silver Ions*. Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 1987. **45**(9): p. 779-784.
91. Maple, P., Hamilton-Miller, J., Brumfitt, W., *Comparison of the in-vitro activities of the topical antimicrobials azelaic acid, nitrofurazone, silver sulphadiazine and mupirocin against methicillin-resistant Staphylococcus aureus*. Journal of antimicrobial chemotherapy, 1992. **29**(6): p. 661-668.
92. Gashe, B. Ahmad, J., *Colloidal silver as an antimicrobial agent: fact or fiction?* Journal of wound care, 2004. **13**(4): p. 154-155.
93. Rembaum, A., Senyei, A.E., Rajaraman, R., *Interaction of Living Cells with Polyionenes and Polyionene-Coated Surfaces*. Journal of Biomedical Materials Research, 1977. **11**(1): p. 101-110.
94. Ye, S., Majumdar, P., Chisholm, B., Stafslie, S., Chen, Z., *Antifouling and antimicrobial mechanism of tethered quaternary ammonium salts in a cross-linked poly (dimethylsiloxane) matrix studied using sum frequency generation vibrational spectroscopy*. Langmuir, 2010. **26**(21): p. 16455-16462.
95. Savelyev, Y., Gonchar, A., Movchan, B., Gornostay, A., Vozianov, S., Rudenko, A., Rozhnova, R., Travinskaya, T., *Antibacterial polyurethane materials with silver and copper nanoparticles*. Materials Today: Proceedings, 2017. **4**(1): p. 87-94.
96. Ma, X.-Y. Zhang, W.-D., *Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(7): p. 1103-1109.
97. Sheikh, F.A., Barakat, N.A.M., Kanjwal, M.A., Chaudhari, A.A., Jung, I.H., Lee, J.H., Kim, H.Y., *Electrospun Antimicrobial Polyurethane Nanofibers Containing Silver Nanoparticles for Biotechnological Applications*. Macromolecular Research, 2009. **17**(9): p. 688-696.

98. Francolini, I., Ruggeri, V., Martinelli, A., D'Ilario, L., Piozzi, A., *Novel metal-polyurethane complexes with enhanced antimicrobial activity*. Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**(4): p. 233-237.
99. Zvekić, D., Srdić, V.V., Karaman, M.A., Matavulj, M.N., *Antimicrobial properties of ZnO nanoparticles incorporated in polyurethane varnish*. Processing and Application of Ceramics, 2011. **5**(1): p. 41-45.
100. Chen, Y., Yan, L.D., Wang, R., Fan, H.J., Zhang, Q.Y., *Antimicrobial Polyurethane Synthetic Leather Coating with In-situ Generated Nano-TiO<sub>2</sub>*. Fibers and Polymers, 2010. **11**(5): p. 689-694.
101. Xu, D., Su, Y., Zhao, L., Meng, F., Liu, C., Guan, Y., Zhang, J., Luo, J., *Antibacterial and antifouling properties of a polyurethane surface modified with perfluoroalkyl and silver nanoparticles*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2017. **105**(2): p. 531-538.
102. Ding, B.-P., Wu, F., Chen, S.-C., Wang, Y.-Z., Zeng, J.-B., *Synthesis and characterization of a polyurethane ionene/zinc chloride complex with antibacterial properties*. RSC Advances, 2015. **5**(16): p. 12423-12433.
103. Wang, H.-H. Lin, M.-S., *Biocidal polyurethane and its antibacterial properties*. Journal of Polymer Research, 1998. **5**(3): p. 177-186.
104. Jeong, E.H., Yang, H., Youk, J.H., *Preparation of polyurethane cationomer nanofiber mats for use in antimicrobial nanofilter applications*. Materials Letters, 2007. **61**(18): p. 3991-3994.
105. Tan, K.T. Obendorf, S.K., *Development of an antimicrobial microporous polyurethane membrane*. Journal of Membrane Science, 2007. **289**(1-2): p. 199-209.
106. Sun, X.B., Cao, Z.B., Porteous, N., Sun, Y.Y., *An N-halamine-based rechargeable antimicrobial and biofilm controlling polyurethane*. Acta Biomaterialia, 2012. **8**(4): p. 1498-1506.
107. Kurt, P., Wood, L., Ohman, D.E., Wynne, K.J., *Highly effective contact antimicrobial surfaces via polymer surface modifiers*. Langmuir, 2007. **23**(9): p. 4719-4723.
108. Heatley, N., *A method for the assay of penicillin*. Biochemical Journal, 1944. **38**(1): p. 61.
109. Edition, A.S.E., *CLSI document M02-A11*. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute, 2012. **32**(1): p. 76.
110. Edition, A.S.N., *CLSI document M07-A9*. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute, 2012.
111. Guideline, A., *NCCLS Document M26-A*. Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI): Wayne, PA, USA, 1999.
112. Pfaller, M., Sheehan, D., Rex, J., *Determination of fungicidal activities against yeasts and molds: lessons learned from bactericidal testing and the need for standardization*. Clinical Microbiology Reviews, 2004. **17**(2): p. 268-280.

113. Konaté, K., Mavoungou, J.F., Lepengué, A.N., Aworet-Samseny, R.R., Hilou, A., Souza, A., Dicko, M.H., M'Batchi, B., *Antibacterial activity against  $\beta$ -lactamase producing Methicillin and Ampicillin-resistant Staphylococcus aureus: fractional Inhibitory Concentration Index (FICI) determination*. Annals of clinical microbiology and antimicrobials, 2012. **11**(1): p. 18.
114. Balouiri, M., Sadiki, M., Ibsouda, S.K., *Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review*. Journal of pharmaceutical analysis, 2016. **6**(2): p. 71-79.
115. Iwata, T., *Biologisch abbaubare und biobasierte Polymere: die Perspektiven umweltfreundlicher Kunststoffe*. Angewandte Chemie, 2015. **127**(11): p. 3254-3260.
116. Shalaby, S.W. Burg, K.J., *Absorbable and biodegradable polymers*. 2003: CRC press.
117. Domb, A.J., Kost, J., Wiseman, D., *Handbook of biodegradable polymers*. 1998: CRC press.
118. Piskin, E., *Biodegradable polymers as biomaterials*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 1995. **6**(9): p. 775-795.
119. Barbucci, R., *Integrated biomaterials science*. 2002: Springer Science & Business Media.
120. Vroman, I. Tighzert, L., *Biodegradable Polymers*. Materials, 2009. **2**(2): p. 307-344.
121. Göpferich, A., *Mechanisms of polymer degradation and erosion*. Biomaterials, 1996. **17**(2): p. 103-114.
122. Kyrikou, I. Briassoulis, D., *Biodegradation of agricultural plastic films: a critical review*. Journal of Polymers and the Environment, 2007. **15**(2): p. 125-150.
123. Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., Lonergan, G., *Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation*. Journal of Polymers and the Environment, 2005. **13**(3): p. 231-251.
124. Katti, D.S., Lakshmi, S., Langer, R., Laurencin, C.T., *Toxicity, biodegradation and elimination of polyanhydrides*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2002. **54**(7): p. 933-961.
125. Gu, J.-D., *Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances*. International biodeterioration & biodegradation, 2003. **52**(2): p. 69-91.
126. Luckachan, G.E. Pillai, C., *Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives*. Journal of Polymers and the Environment, 2011. **19**(3): p. 637-676.
127. Revie, R.W., *Uhlig's corrosion handbook*. Vol. 57. 2011: John Wiley & Sons.
128. von Burkersroda, F., Schedl, L., Göpferich, A., *Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion*. Biomaterials, 2002. **23**(21): p. 4221-4231.
129. Howard, G.T., *Biodegradation of polyurethane: a review*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2002. **49**(4): p. 245-252.
130. Gunatillake, P.A. Adhikari, R., *Biodegradable polyurethanes: design, synthesis, properties and*

- potential applications*. Biodegradable Polymers: Processing, Degradation and Applications, ed. by Felton GP. Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, 2011: p. 431-470.
131. Heijkants, R.G., van Calck, R.V., van Tienen, T.G., de Groot, J.H., Buma, P., Pennings, A.J., Veth, R.P., Schouten, A.J., *Uncatalyzed synthesis, thermal and mechanical properties of polyurethanes based on poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and 1, 4-butane diisocyanate with uniform hard segment*. Biomaterials, 2005. **26**(20): p. 4219-4228.
  132. Arcana, I.M., Bundjali, B., Hasan, M., Hariyawati, K., Mariani, H., Anggraini, S.D., Ardana, A., *Study on properties of poly (urethane-ester) synthesized from prepolymers of  $\epsilon$ -caprolactone and 2, 2-dimethyl-1, 3-propanediol monomers and their biodegradability*. Journal of Polymers and the Environment, 2010. **18**(3): p. 188-195.
  133. Yeganeh, H., Lakouraj, M.M., Jamshidi, S., *Synthesis and properties of biodegradable elastomeric epoxy modified polyurethanes based on poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (ethylene glycol)*. European Polymer Journal, 2005. **41**(10): p. 2370-2379.
  134. Jiang, X., Li, J., Ding, M., Tan, H., Ling, Q., Zhong, Y., Fu, Q., *Synthesis and degradation of nontoxic biodegradable waterborne polyurethanes elastomer with poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (ethylene glycol) as soft segment*. European Polymer Journal, 2007. **43**(5): p. 1838-1846.
  135. Hong, J.H., Jeon, H.J., Yoo, J.H., Yu, W.-R., Youk, J.H., *Synthesis and characterization of biodegradable poly ( $\epsilon$ -caprolactone-co- $\beta$ -butyrolactone)-based polyurethane*. Polymer degradation and stability, 2007. **92**(7): p. 1186-1192.
  136. Zhou, L., Liang, D., He, X., Li, J., Tan, H., Li, J., Fu, Q., Gu, Q., *The degradation and biocompatibility of pH-sensitive biodegradable polyurethanes for intracellular multifunctional antitumor drug delivery*. Biomaterials, 2012. **33**(9): p. 2734-2745.
  137. Lin, H.-R., Kuo, C.-J., Lin, Y.-J., *Synthesis and characterization of biodegradable Polyhydroxy butyrate-based polyurethane foams*. Journal of cellular plastics, 2003. **39**(2): p. 101-116.
  138. Ali, F.B., Kang, D.J., Kim, M.P., Cho, C.H., Kim, B.J., *Synthesis of biodegradable and flexible, polylactic acid based, thermoplastic polyurethane with high gas barrier properties*. Polymer International, 2014. **63**(9): p. 1620-1626.
  139. Yeganeh, H. Hojati-Talemi, P., *Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly (ethylene glycol)*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(3): p. 480-489.
  140. Zhang, J.Y., Beckman, E.J., Piesco, N.P., Agarwal, S., *A new peptide-based urethane polymer: synthesis, biodegradation, and potential to support cell growth in vitro*. Biomaterials, 2000. **21**(12): p. 1247-1258.
  141. Zhang, J., Doll, B.A., Beckman, E.J., Hollinger, J.O., *A biodegradable polyurethane-ascorbic acid scaffold for bone tissue engineering*. Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2003. **67**(2): p. 389-400.

142. Cateto, C.A., Barreiro, M.F., Ottati, C., Lopretti, M., Rodrigues, A.E., Belgacem, M.N., *Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation*. Journal of Cellular Plastics, 2014. **50**(1): p. 81-95.
143. Orgilés-Calpena, E., Arán-Aís, F., Torró-Palau, A., Orgilés-Barceló, C., *Synthesis and characterisation of potentially biodegradable polyurethane adhesives from soybased polyols*. Polymers from Renewable Resources, 2014. **5**(3): p. 99-113.
144. Briassoulis, D. Dejean, C., *Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics part I. Biodegradation in soil*. Journal of Polymers and the Environment, 2010. **18**(3): p. 384-400.
145. Briassoulis, D., Dejean, C., Picuno, P., *Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics Part II: Composting*. Journal of Polymers and the Environment, 2010. **18**(3): p. 364-383.
146. Petrie, E., *Extreme high temperature thermoplastics: gateway to the future or the same old trail*. Pop. Plast. Packag, 2012. **57**(10): p. 30-43.
147. Oulame, M.Z., Pion, F., Allauddin, S., Raju, K.V., Ducrot, P.-H., Allais, F., *Renewable alternating aliphatic-aromatic poly (ester-urethane) s prepared from ferulic acid and bio-based diols*. European Polymer Journal, 2015. **63**: p. 186-193.
148. Pawar, M.S., Kadam, A.S., Dawane, B.S., Yemul, O.S., *Synthesis and characterization of rigid polyurethane foams from algae oil using biobased chain extenders*. Polymer Bulletin, 2016. **73**(3): p. 727-741.
149. Dwan'isa, J.-P.L., Mohanty, A., Misra, M., Drzal, L., Kazemizadeh, M., *Biobased polyurethane and its composite with glass fiber*. Journal of materials science, 2004. **39**(6): p. 2081-2087.
150. Omrani, I., Farhadian, A., Babanejad, N., Shendi, H.K., Ahmadi, A., Nabid, M.R., *Synthesis of novel high primary hydroxyl functionality polyol from sunflower oil using thiol-yne reaction and their application in polyurethane coating*. European Polymer Journal, 2016. **82**: p. 220-231.
151. Cho, Y.B., Jeong, H.M., Kim, B.K., *Reactive hot melt polyurethane adhesives modified by acrylic copolymer nanocomposites*. Macromolecular research, 2009. **17**(11): p. 879-885.
152. Chiou, W.C., Han, J.L., Lee, S.N., *Synthesis and studies of the physical properties of polyaniline and polyurethane-modified epoxy composites*. Polymer Engineering & Science, 2008. **48**(2): p. 345-354.
153. Cognet-Georjon, E., Méchin, F., Pascault, J.P., *New polyurethanes based on diphenylmethane diisocyanate and 1, 4: 3, 6-dianhydrosorbitol, 1. Model kinetic studies and characterization of the hard segment*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1995. **196**(11): p. 3733-3751.
154. Park, C.-K., Zieba, J., Zhao, C.-F., Swedek, B., Wijekoon, W., Prasad, P., *Highly cross-linked polyurethane with enhanced stability of second-order nonlinear optical properties*. Macromolecules, 1995. **28**(10): p. 3713-3717.

155. Han, J. Li, K., *Interpenetrating polymer networks of bismaleimide and polyether polyurethane-crosslinked epoxy*. Journal of applied polymer science, 1998. **70**(13): p. 2635-2645.
156. Mahesh, K., Alagar, M., Ananda Kumar, S., *Mechanical, thermal and morphological behavior of bismaleimide modified polyurethane-epoxy IPN matrices*. Polymers for Advanced Technologies, 2003. **14**(2): p. 137-146
157. Jian, Z.-Y., Chang, J.-K., Shau, M.-D., *Synthesis and characterizations of new lysine-based biodegradable cationic poly (urethane-co-ester) and study on self-assembled nanoparticles with DNA*. Bioconjugate chemistry, 2009. **20**(4): p. 774-779.
158. Agarwal, S., *Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020: p. 2000017.
159. Christenson, E.M., Anderson, J.M., Hiltner, A., *Oxidative mechanisms of poly (carbonate urethane) and poly (ether urethane) biodegradation: in vivo and in vitro correlations*. Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2004. **70**(2): p. 245-255.
160. Ristić, I.S., Vukić, N., Cakić, S., Simendić, V., Ristić, O., Budinski-Simendić, J., *Synthesis and characterisation of polyester based on isosorbide and butanedioic acid*. Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**(2): p. 519-527.



### Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich zuerst bei meiner Doktormutter, Prof. Dr. Seema Agarwal bedanken, die mir ein interessantes Thema vorgestellt und mich während meiner Doktorarbeit betreut und umfangreich unterstützt hat. Die zahlreichen Gespräche auf intellektueller und persönlicher Ebene werden mir immer als bereichernder und konstruktiver Austausch in Erinnerung bleiben. Ich habe unsere Dialoge stets als Ermutigung und Motivation empfunden.

Prof. Dr. Andreas Greiner danke ich für die anregenden Diskussionsbeiträge und das kritische Hinterfragen meiner Forschungsarbeiten, wodurch ich viele neue und wichtige Aspekte aufgreifen und in die Arbeit miteinbeziehen konnte.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe MC 2 für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis, das gute Klima und die immer vorhandene Hilfsbereitschaft. Besonders möchte ich mich bei Rika Schneid und Shuting Wang von der Zhejiang Universität für ihre Unterstützung bei GPC-Messungen und antibakteriellen Tests bedanken. Vielen Dank auch an Elmar Sehl, der mir bei Problemen mit der Polyestersynthese immer hilfreich zur Seite stand.

Ich danke herzlich Annette Krökel für ihre Hilfe in Labor. Nicht minder herzlich danke ich Jian Zhu und Chengzhang Xu, die viele schöne REM-Messungen für mich gemacht haben. Frau Carmen Kunert danke ich für die TEM-Messung, Holger Schmalz für die schönen Rheologiemessungen, Martin Pretscher für die MALDI-ToF-MS-Messung. Mein Dank geht auch an Felix Krohn von der Arbeitsgruppe MC 1, der meine DMA-Messung betreut hat. Dr. Reiner Giesa von der Arbeitsgruppe MC 1 sage ich herzlich Danke für die Unterstützung beim Nass- und Schmelzspinnen und bei DMTA-Messungen. Ich danke Xiaojian Liao und Elmar Sehl für das Betreuen des Zugdehnungstests, Sören Schumacher und Adrian Wambach für die TGA- und DSC-Messungen. Lothar Benker danke ich für seine Hilfe beim Korrigieren dieser Doktorarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei Gaby Oliver und Niko Plocher für ihre unverzichtbare Hilfe in organisatorischen Angelegenheiten bedanken.

Mein besonderer Dank gilt schließlich meiner Familie, die mich auf meinem Weg durch das Studium begleitet hat.



**(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen**

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

*Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 64 Abs. 1 Satz 6 BayHSchG).*

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.*

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.*

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.*

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

*Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.*

Bayreuth 29.03.2020

.....  
Ort, Datum, Unterschrift