

---

**Darstellung und Untersuchung  
funktionalisierter Polymeroberflächen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg–Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigte Dissertation

von

**Ralph Harald Wittke**

aus

Meerbusch

Datum der mündlichen Prüfung: 5. September 2005

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West e. V. (An-Institut der Universität Duisburg-Essen) in Krefeld, unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Eckhard Schollmeyer angefertigt.

Referent: Prof. Dr. E. Schollmeyer  
Korreferent: Prof. Dr. W. S. Veeman

---

## Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. Eckhard Schollmeyer für die Themenstellung, sowie für die wissenschaftliche Förderung dieser Dissertation.

Herrn Professor Dr. Wiebren S. Veeman danke ich für die Anteilnahme an dieser Arbeit und für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Dierk Knittel für die wissenschaftliche Betreuung und für die Durchsicht der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dietrich Döpp danke ich für seine Kooperationsbereitschaft und wichtige Diskussionsbeiträge.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Wiebren S. Veeman und Herrn Manfred Zähres für ihre Unterstützung bei der Erstellung der NMR-Spektren. Frau Brülls danke ich für die elementaranalytischen Messungen.

Herrn Robert Kaufmann (Deutsches Wollforschungsinstitut e. V. in Aachen) danke ich für die Durchführung der XPS-Messungen.

Allen Mitarbeiter des Deutsche Textilforschungszentrums Nord-West e. V. in Krefeld, besonders den Herren Dr. Thomas Bahners und Dr. Torsten Textor, wie auch Frau Gesine Thoms, danke ich für die freundliche Unterstützung und Hilfsbereitschaft während der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Mustafa Fouda danke ich für seine Unterstützung bei den bakteriologischen Messungen.

Den Firmen BASF AG, namentlich Herrn Dr. M. Rübenacker, Bayer AG, Yorkshire, namentlich Herrn Dr. R. Kindermann, Wacker-Chemie GmbH und Degussa AG danke ich für die Überlassung wichtiger Musterproben und Chemikalien.

---

***Gewidmet meinen Eltern Horst und Ursula Wittke  
und meiner Schwester Sabine***

---

**Mit dem Wissen wächst der Zweifel.**

*(J. W. Goethe, Maximen und Reflexionen)*

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>	
<b>1.</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Funktionalisierung von Oberflächen und Stand der Forschung</b>	<b>2</b>
2.1	Physikalische Methoden der Oberflächenmodifikation	2
2.1.1	Bestrahlungsmethoden mit UV-Excimer-Lichtquellen	3
2.1.2	Plasma-Technologie und verwandte Techniken	6
2.2	Chemische Methoden der Oberflächenmodifikation	7
2.2.1	Die Bedeutung des Chitosans	8
2.2.1.1	Struktur und Herstellung von Chitosan	8
2.2.1.2	Eigenschaften von Chitosan	10
2.2.1.3	Anwendungsmöglichkeiten von Chitosan und seinen Derivaten	11
2.2.1.4	Analytik von Chitosan	13
2.2.1.5	Chitosan-Derivatisierungen und -Vernetzungen	13
2.2.1.6	Modifikation von polymeren Oberflächen mit Chitosan	15
2.2.2	Die Chemie des Polyvinylamins	15
2.2.2.1	Struktur und Herstellung von Polyvinylamin	15
2.2.2.2	Eigenschaften von linearem Polyvinylamin	18
2.2.3	Cyclodextrin in supramolekularen Wechselwirkungen	22
2.2.3.1	Eigenschaften von Cyclodextrin	22
2.2.3.2	Komplexchemie der Cyclodextrine	24
2.2.3.3	Anwendung von Cyclodextrinen	25
2.2.3.4	Cyclodextrin-Derivatisierungen und -Vernetzungen	27
2.2.3.5	Funktionalisierungen polymerer Oberflächen mit Cyclodextrin	29
2.2.4	Die Chemie der Polyurethane und Diisocyanate	31
2.2.4.1	Geschichtlicher Kontext	32
2.2.4.2	Reaktionen von (Di-)Isocyanaten	32
2.2.4.3	Cyclopolyadditionen und Polyadditionen von Isocyanaten	34
2.2.4.4	Eigenschaften und Anwendungen von Polyurethanen	35
2.2.4.5	Blockierte (verkappte) Isocyanate	36
2.3	Weitere Ausrüstungsstrategien polymerer Oberflächen	37
<b>3.</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>39</b>
3.1	Chemikalien, Geräte und besondere Analytiken	39
3.1.1	Übersicht der verwendeten Geräte	39
3.1.2	Übersicht der verwendeten Chemikalien und Materialien	40
3.2	Analytik der funktionalisierten Oberflächen	41
3.2.1	Nachweis von Aminofunktionen mit einem Tropfen-Schnelltest („Chloramin-Test“)	41
3.2.2	Prüfung des Bakterien-Metabolismus mit Triphenyl-Tetrazoliumchlorid (TTC)	41
3.2.3	Qualitativer Nachweis von Cyclodextrinen auf den modifizierten, cellulosischen Oberflächen	43

---

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>	
3.2.4	Quantitative Bestimmung von Cyclodextrin auf den modifizierten, cellulosischen Oberflächen	44
3.2.5	Nutzung der funktionalisierten Oberflächen als Ionentauscher	45
3.2.5.1	Komplexierung von Kupfer-Ionen	45
3.2.5.2	Elektrokinetische Messungen an Polyelektrolyten	45
3.2.6	Olfaktorische Messungen von funktionalisierten Oberflächen und dargestellten Sorbenzmaterialien	49
3.2.6.1	Praxis der Olfaktometrie	52
3.2.6.2	Durchführung der olfaktorischen Messungen	54
3.2.7	Textilphysikalische Prüfungen mit Normverfahren	54
3.2.7.1	Waschechtheit nach DIN 53920	55
3.2.7.2	Farbechtheit nach DIN 52863	55
3.2.7.3	Scheuerbeständigkeit nach DIN bzw. EN ISO 12947-1	55
3.2.7.4	Tropfentest nach TEGEWA	55
3.2.7.5	Oberflächenwiderstand nach DIN 54345	55
3.2.7.6	Streifenzugversuch nach DIN 53857	56
3.3	Ausrüstungsstrategien und Charakterisierungen	56
3.3.1	Funktionalisierung cellulosischer Oberflächen	56
3.3.2	Funktionalisierung von bestrahlten PET-Oberflächen mit Polyvinylamin	60
3.3.3	Thermische Ausrüstung von synthetischen Geweben mit Polyvinylamin bzw. Chitosan	65
3.4	Darstellung der Cyclodextrin-Sorbenzien	68
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>72</b>
4.1	Ergebnisse der Modifikation von cellulosischen Oberflächen	72
4.2	Ergebnis der Modifikation von Oberflächen synthetischer Polymere	81
4.2.1	Resultate für die funktionalisierte PET-Folie	81
4.2.1.1	Beschreibung der Bindungsverhältnisse auf der, mit PVAm modifizierten PET-Oberfläche	84
4.2.2	Qualitativer Nachweis von Kupfer-Ionen mit EDX-Spektroskopie	90
4.2.3	Antibakterieller Test der modifizierten PET-Oberflächen mit TTC	91
4.3	Textilphysikalische Prüfung der ionisch modifizierten PET-Folie	92
4.4	Resultate für thermisch modifizierte Polyester- und Polyamid Gewebe	94
4.4.1	Nachweis von Aminofunktionen auf den modifizierten Polymeroberflächen	94
4.4.2	Ergebnisse der textiltechnischen Prüfungen der modifizierten synthetischen Gewebe	99

---

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>		<b>Seite</b>
4.4.3	Resultate der bakteriologischen Untersuchung von modifizierten Polymeroberflächen	102
4.5	Charakterisierung der dargestellten Sorbenzmaterialien	104
4.5.1	<sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der CD-Carbamate	105
4.5.2	Spezifische Oberflächen der Sorbenzien und thermische Eigenschaften der dargestellten CD-Carbamate	110
4.6	Ergebnisse der Olfaktometrie	112
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>116</b>
<b>6.</b>	<b>Anhang mit <sup>13</sup>C-CPMAS-(TOSS)-Spektren der dargestellten CD-Carbamate und deren Edukte</b>	<b>119</b>
<b>7.</b>	<b>Literatur</b>	<b>135</b>
<b>8.</b>	<b>Curriculum Vitae und Erklärung zur Dissertation</b>	<b>156</b>



## Wichtige Abkürzungen und Akronyme: A - K

$\Delta$	Temperaturerhöhung
$\Theta$	Kontaktwinkel (Randwinkel)
$\gamma_L$ :	Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Luft
$\gamma_S$ :	Grenzflächenspannung Festkörper/Luft
$\gamma_{SL}$	Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit
BET	Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett, Teller
BH	Bayhydur <sup>®</sup>
BHC	Carbamat aus Cyclodextrin und Bayhydur
BTCS	Butantetracarbonsäure
C. I.	Colour Index
CD	Cyclodextrin
Cell-OH	Hydroxylgruppen der Cellulose
cfu	cell forming units (zellenbildende Einheiten)
CO	Cotton (Baumwolle)
CP	Cross Polarization
CTS	Chitosan
DA	Acetylierungsgrad
DBT	Dibutylzinn
DD	Deacetylierungsgrad
DIN	Deutsche Industrienorm
DRIFT	Diffuse reflectance Fourier transform infrared
EDX	energiedisperse Röntgenspektroskopie
Eg	Edelgas
EW	Einwaage
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GW	Geruchswert
Hal	Halogen
HDC	Carbamat aus Cyclodextrin und Hexamethylen-Diisocyanat
HDI	Hexamethylen-Diisocyanat
HDS	Hexamethylen-Di(aminocarbonylsulfonat)
ICR	Intracronrot <sup>®</sup>
IPDC	Carbamat aus Cyclodextrin und Isophoron-Diisocyanat
IPDI	Isophoron-Diisocyanat
ISO	International Organization for Standardization
j	Benetzungsspannung
kDa	Kilo-Dalton
K	Lichtabsorption nach Kubelka-Munk
$K_{Diss}$	Komplexdissoziationskonstante

### Wichtige Abkürzungen und Akronyme: M - X

MAS	Magic Angle Spinning.
MDC	Carbamat aus Cyclodextrin und Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat
MDI	Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat
meq bzw. $\mu\text{eq/g}$	Milli- bzw. Mikro-Äquivalente pro Gramm
n. b.	nicht bestimmt
NHDT	2-Natriumhydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin
p. a.	pro analysi
PA 66	Polyamid 66
PEI	Polyethylenimin
PES	Polyethylensulfonat
PET	Polyethylenterephthalat
pNP	para-Nitrophenol
Poly-DADMAC	Poly(-Diallyldimethylammoniumchlorid)
PVAm	Polyvinylamin
PVFA	Polyvinylformamid
R	Remissionsgrad (Kubelka-Munk Gleichung)
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
S	Streulichtanteil (Kubelka-Munk Gleichung)
TDC	Carbamat aus Cyclodextrin und Toluylen-Diisocyanat
TDI	Toluylen-2,4-Diisocyanat
TEZ	Tropfeneinsinkzeit
TMXDC	Carbamat aus Cyclodextrin und meta-Tetramethylxylylen-Diisocyanat
TMXDI	m-Tetramethylxylylen-Diisocyanat
TOSS	Total suppression of Spinning Sidebands
TTC	Triphenyl-Tetrazoliumchlorid
TTS	Transdermales Therapie System
VFA	Vinylformamid
wbs	Water born system
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

---

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Ziel der Arbeit war die Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen für die Funktionalisierung polymerer Oberflächen. Als polymere Träger-Matrices wurden textile Materialien, wie das Biopolymer Cellulose (Baumwolle) und die synthetischen Polymere Polyester und Polyamid gewählt. Es sollten Strategien entwickelt werden, komplexierfähige Substrate dauerhaft auf der Oberfläche der jeweiligen Polymere zu immobilisieren. Die ursprünglichen Eigenschaften des Träger-Materials sollten dabei erhalten bleiben.

Als komplexierfähige Substrate, im Sinne von Lewis-Basen (Elektronenpaar-Donatoren), wurden die Polyamine Chitosan und Polyvinylamin gewählt. Beide Polyamine sind in der Lage, als Polychelatogene, Schwermetall-Ionen, wie beispielsweise Kupfer-Ionen über die Aminogruppe zu koordinieren.

Als weiteres Reagenz zur Funktionalisierung der Polymer-Oberfläche wurde zusätzlich Cyclodextrin eingesetzt. Diese supramolekulare, cyclische Zucker-Verbindung ist fähig, als nanoporöser Hohlraum, hydrophobe Gastmoleküle passender Größe zu komplexieren.

Für die Art der Verankerung der komplexierfähigen Substrate auf den relativ inerten Polymer-Oberflächen, wie Polyethylenterephthalat sollten, wenn möglich, verschiedene Anbindungsarten genutzt werden. Dazu gehören Verankerungen über die Aktivierung von Polymer-Oberflächen mit UV-Excimer-Strahlung oder auch thermische Verfahren.

Es sollte eine qualitative und quantitative Analytik entwickelt werden, die Antworten auf spezifische Eigenschaften der erzeugten Funktionen der entstandenen Oberflächen liefern. Zu den spezifischen Eigenschaften zählen unter anderem die bakteriostatische Wirkung der fixierten Polyamine und die Zugänglichkeit der Cyclodextrin-Hohlräume im fixierten Substrat. Weiterhin sollte untersucht werden, ob die funktionalisierten Polymeroberflächen Geruchssubstanzen sorbieren können. Hierfür sollte die Olfaktometrie als Untersuchungsmethode eingesetzt werden. Die potentiellen Eigenschaften der Polymer-Oberflächen sollten in Hinblick auf den Einsatz als sogenannte *Funktionelle Textilien* abgeschätzt werden.

---

## **2. Funktionalisierung von Oberflächen und Stand der Forschung**

Die Funktionalisierung von polymeren Oberflächen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Insbesondere die Oberflächen-Modifikationen von textilen Gütern als Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens, aber auch als technische oder medizinische Anwendungen, werden im Sinne der Entwicklung von Innovationen immer wichtiger. Derartige Innovationen stehen im Fokus der Forschung des Deutschen Textilforschungszentrums Nord-West in Krefeld. So gilt es, den gestiegenen Anforderungen an Fasern und textilen Flächengebilden durch eine entsprechende Funktionalisierung Rechnung zu tragen. Derartige Funktionalisierungen sollen möglichst unter Erhalt der inneren, materialspezifischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Elastizität und Temperaturbeständigkeit durchgeführt werden. Das folgende Kapitel gibt eine Übersicht der Strategien polymere Oberflächen, wie sie dem Stand der aktuellen Forschung entsprechen.

### **2.1 Physikalische Methoden der Oberflächenmodifikation**

Die Oberflächen-Eigenschaften von textilen Fasern beeinflussen die makroskopischen Eigenschaften der Textilien erheblich. Hierzu zählen u.a. die Hydrophilie, das Adhäsionsverhalten, optische Eigenschaften und elektrostatisches Verhalten. So spielen Oberflächen-Modifizierungen und Verarbeitungsprozesse eine wichtige Rolle in der Textilveredlung. Physikalische Prozesse zur Oberflächen-Modifikation kommen insofern eine wichtige Bedeutung zu, als dass sie ihrer Natur nach kontaktfrei arbeiten und ohne Lösungsmittel ablaufen, wie beispielsweise UV-Laser-, Excimer- oder Plasma-Behandlung.

---

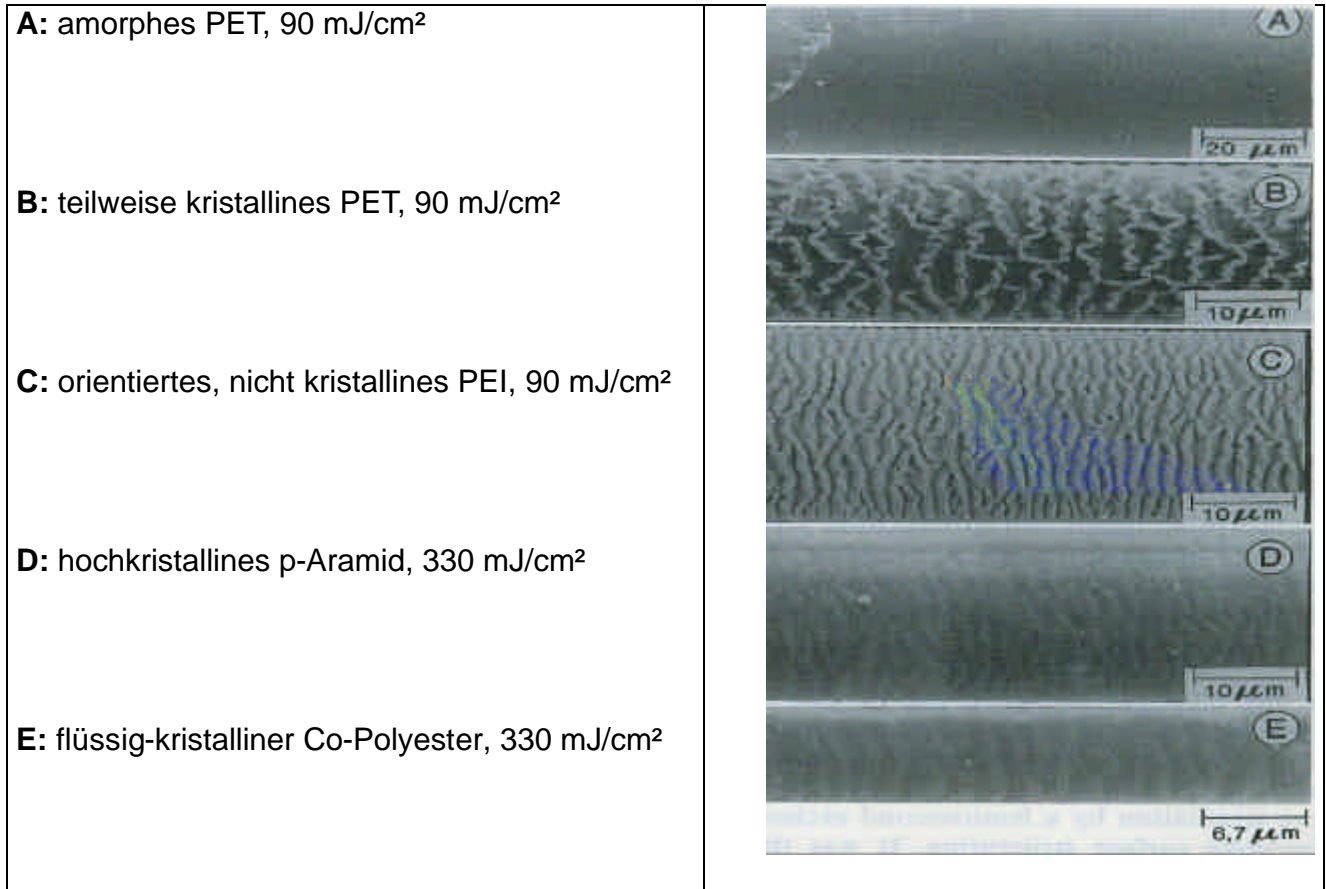
## 2.1.1 Bestrahlungsmethoden mit UV-Excimer-Lichtquellen

### *Excimer-Laser*

Die Bestrahlung von synthetischen Fasern wie Polyethylenterephthalat, Polyamid oder Aramiden mit einem gepulstem Excimer-Laser bewirken charakteristische Modifikationen der Oberflächen.

Arbeiten in Bezug auf die Mechanismen dieser Oberflächen-Strukturierung mit Laser-Methoden am DTNW ergaben eine Veränderung der äußeren Faser im Submikrometer-Bereich, ohne die Stabilität zu beeinträchtigen. Die Voraussetzung für derartige Strukturierungen ist eine synergetische Wechselwirkung zwischen der inneren Festigkeit, der Orientierung der Faser und des Schmelzverhaltens bzw. deren Viskosität in der bestrahlten Oberflächen-Zone [1-4].

Laserbehandelte Materialien zeigen eine Verbesserung des Färbeverhaltens, wie der Konturenbildung bei textilen Druckverfahren (Pigmentdruck), eine höhere Effizienz von Filtermaterialien und erhöhte Adhäsion bei Faserverbundstoffen. Beispiele für die Änderung der Morphologie von polymeren Oberflächen durch Laserbehandlung zeigt Abbildung 1.



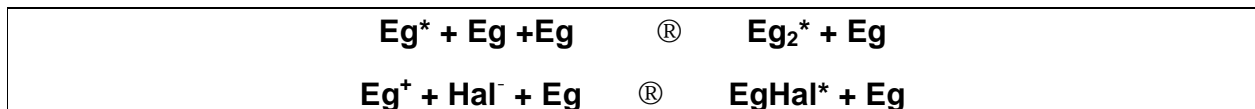
**Abbildung 1:** REM-Aufnahmen von morphologisch geänderten Oberflächen unterschiedlicher Kristallinität nach UV-Laserbehandlung (248 nm, 10 Pulse) [1].

Die derzeitige Beschränkung der Laserbehandlung von textilen Oberflächen als industrielle Anwendung liegt in der Konstruktion entsprechender, langlebiger Laser, welche eine geringe Energiedichte mit hohen Wiederholungsraten haben müssen. Im Technikummaßstab kann derzeit eine textile Breite von ca. 1,5 m durch Laserbehandlung erreicht werden.

---

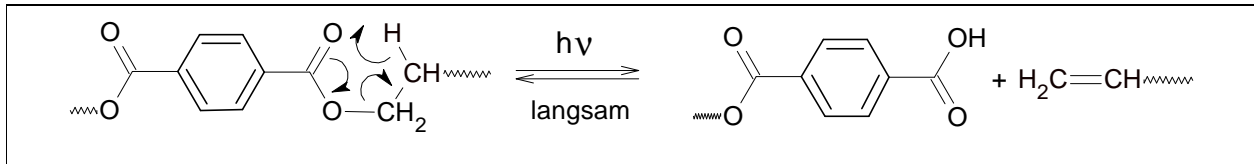
## **Excimer-Lampen**

Eine weitere moderne Technik der Oberflächen-Modifikation ist die Bestrahlung mit UV-Licht erzeugt durch Excimere bzw. Exciplexe. Excimer-UV-Strahler sind Lichtquellen, deren Funktionsprinzip auf der Erzeugung bzw. des Zerfalls von Excimeren besteht. Excimere (*Excited Dimer*) bzw. Exciplexe (*Excited Complex*) sind Moleküle, die nur im angeregten Zustand existieren und die deshalb nach wenigen Millisekunden Lebensdauer unter Abgabe wohl definierter Lichtquanten in den (sehr instabilen) Grundzustand fallen. Aus diesem Zustand zerfallen sie unverzüglich in ihre Monomere. Beispiele für gasförmige Excimere, die in Excimer-UV-Quellen, insbesondere der in dieser Arbeit genutzten Strahlern, Einsatz finden, sind Edelgasdimere wie z. B.  $\text{Xe}_2^*$  (emittieren bei 172 nm) oder Edelgashalogenide wie  $\text{KrCl}^*$  (emittieren bei 222 nm). Als Anregung zur Erzeugung solcher Excimere (bzw. Exciplexe) dient in den verwendeten Systemen eine dielektrische Barriereentladung - auch stille Entladung genannt. Die folgenden Gleichungen beschreiben die vorherrschenden, prinzipiellen Reaktionen zur Entstehung von Edelgas- ( $\text{Eg}_2^*$ ) und Edelgashalogenid- ( $\text{EgHal}^*$ )-Excimeren [5].



**Abbildung 2:** Schlüsselschritte der Excimer- bzw. Exciplex-Bildung aus Edelgas und Halogen.

Die herausragende Eigenschaft der Excimer-(Exciplex-)Strahler ist der quasi monochromatische Charakter der emittierten Strahlung. In Abbildung 3 ist der Mechanismus für die Bildung von Carboxylgruppen auf Polyethylenterephthalat beschrieben [6].



**Abbildung 3:** Photofragmentierung der Ester-Bindung des PET.

### 2.1.2 Plasma-Technologie und verwandte Techniken

Die *Stille Entladung* der Niedertemperaturplasma-Technologie (Corona-Technik) bei Atmosphären-Druck kann als kontinuierlicher Prozess genutzt werden, um textile Oberflächen zu hydrophilisiert (Oleophobisierung) bzw. zu hydrophobisieren (Oleophilisierung).

Ein Vorteil dieser Technologie ist die Tatsache, dass Behandlungen, im Gegensatz zu den meisten anderen Plasma-Technologien, welche Unterdruck benötigen, unter Atmosphären-Druck stattfinden können. Ein weiterer Vorteil ist die relativ geringe Temperatur der atmosphärischen Entladung während der Behandlung, welche die textile Matrix nicht zerstört. Durch die Wahl von spezifischen Gast-Gasen bei der *Stillen Entladung* können weitere Effekte auf der Oberfläche realisiert werden. Dazu zählt die einfache chemische Oxidation von Oberflächen, um beispielsweise Adhäsionseigenschaften zu verbessern.

Eine spezielle Technik der physikalischen Modifizierung ist die Behandlung mit  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -Strahlung, welche, gezeigt am Beispiel von Polyester-Flächengebilden, auf der Oberfläche reaktive Fragmente, wie Carboxylgruppen bilden kann [7].

Die oben genannten Anwendungen sind nicht beschränkt auf eine Oberflächenseite des textilen Materials, somit können auch dreidimensionale Wirkungen, wie bei porösem Material in einem Schritt erzeugt werden.

Allen erwähnten, primären Oberflächen-Modifikationen durch physikalische Methoden kann eine sekundäre Modifikation in der Art erfolgen, dass reaktive Moleküle oder Polymere auf die Matrices aufgebracht werden (*grafting*).



---

## 2.2 Chemische Methoden der Oberflächenmodifikation

Um zusätzliche, spezifische Eigenschaften auf textilen Materialien (Gewebe und Vliesstoffe) zu erzeugen, sind chemische Methoden erforderlich. Bei synthetischen Geweben sollte das hydrophile Verhalten (Wasserrückhaltevermögen, Schweiß-Transport) verbessert werden. Auf Naturfasern könnten bakteriostatische oder geruchsbindende Chemikalien verankert werden. Der Vorteil der Entwicklung einer derartigen Ausrüstung liegt darin, dass die mechanischen Eigenschaften der textilen Matrices größtenteils erhalten bleiben. Dies wiederum bedeutet eine erhöhte Flexibilität für den Einsatz in der Textilveredlung. Tabelle 1 beschreibt verschiedene Verankerungsarten auf textilen Matrices.

**Tabelle 1:** Wechselwirkungen zur permanenten Fixierung chemischer Verbindungen auf Faseroberflächen.

Verankerungsart	Fasermaterial					
	Cellulose	Wolle	PA	PET	PAN	PE/PP
ionische Wechselwirkung	-	+	+	-	+	-
kovalente Bindung	+	+	+	-	-	-
van der Waals Wechselwirkung	-	-	+	+	+	+

Es bedeuten:

**+** mögliche Wechselwirkungen, **-** nicht mögliche bzw. sehr geringe Wechselwirkungen;

PA: Polyamid, PET: Polyethylenterephthalat, PAN: Polyacrylnitril, PE: Polyethylen, PP: Polypropylen.

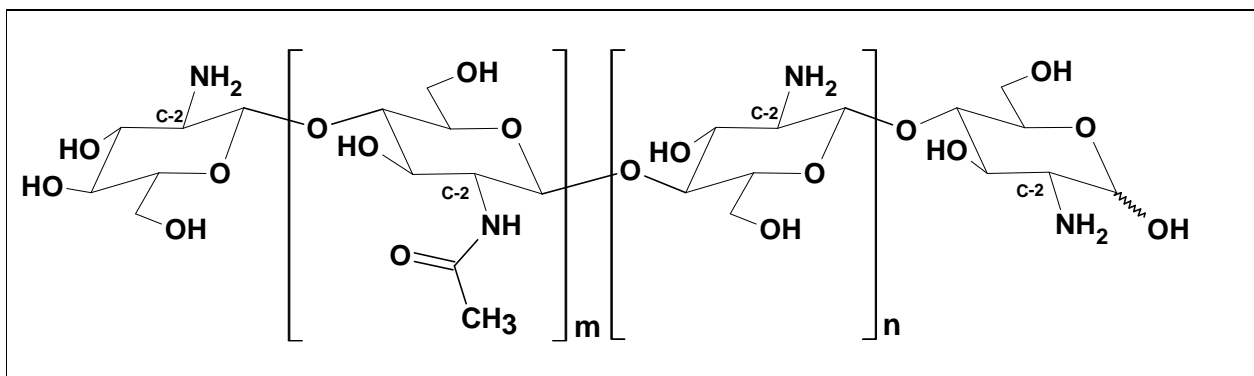
Ein relativ neues Konzept der Modifikation von faserbildenden Polymeren ist die permanente Verankerung von supramolekularen Verbindungen, wie Azakronenether, Calixarenen oder Cyclodextrinen auf polymeren Oberflächen. Derartige Verbindungen sind in der Lage, als Wirtsmolekül zu fungieren und Gast-Moleküle zu binden [8, 9]. Diese Mechanismen verlaufen nach dem Prinzip der *Molekularen Erkennung*, wobei ein Gast-Molekül, in Form und Größe kompatibel, mit einem Wirtsmolekül wechselwirken kann.

Für diese Arbeit wurden sowohl die komplexierfähigen Biopolymere Cyclodextrin und Chitosan als auch das komplexierfähige Polyvinylamin zur Modifizierung von polymeren Oberflächen genutzt. Eine weitere wichtige Rolle spielen in dieser Arbeit Polyurethane bzw. -carbamate. Im Folgenden wird auf den Stand der Forschung dieser Verbindungsklassen eingegangen.

## 2.2.1 Die Bedeutung des Chitosans

### 2.2.1.1 Struktur und Herstellung von Chitosan

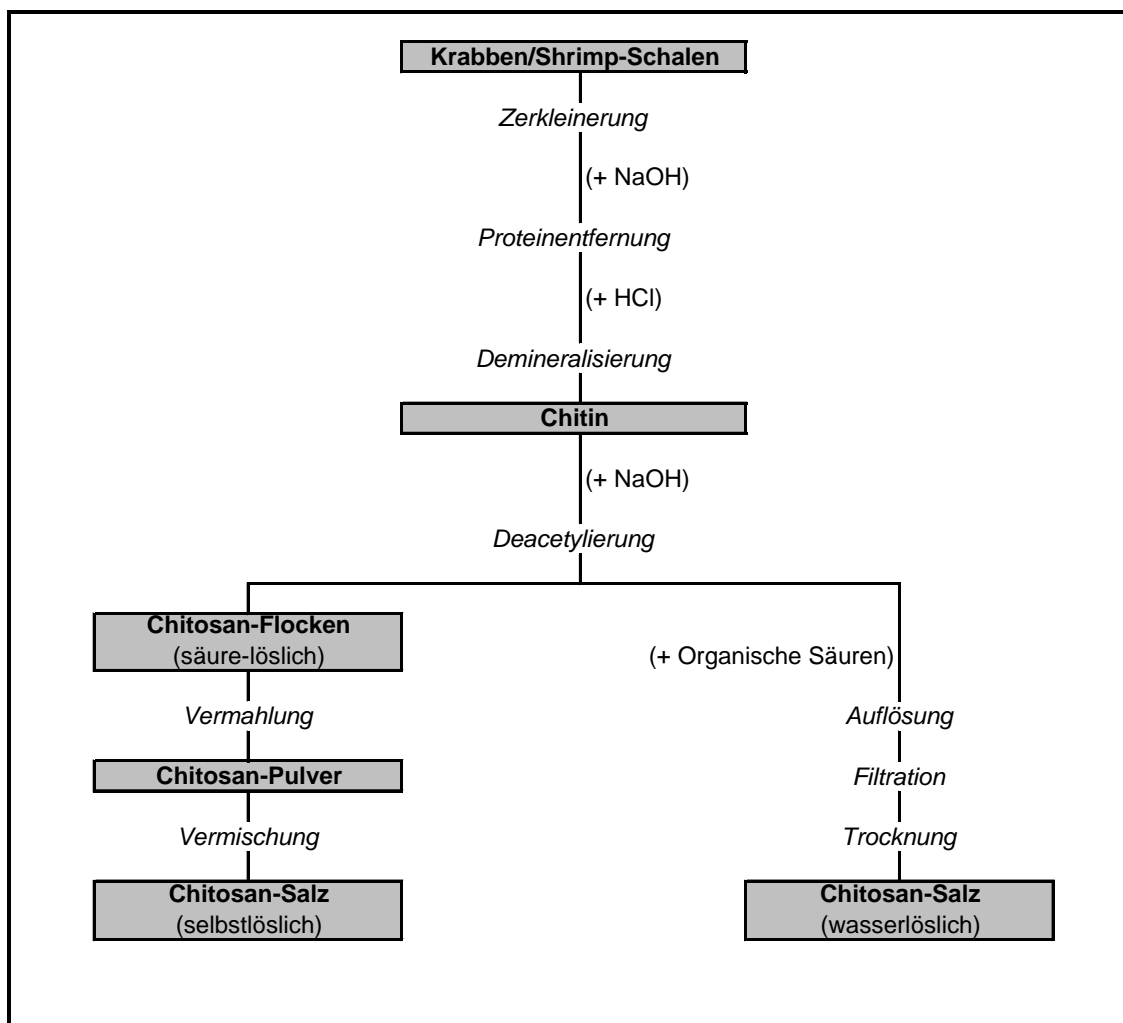
Chitosan ist ein lineares Biopolymer auf Polysaccharidbasis. Es besteht aus zwei Monosaccharid-Bausteinen: N-Acetyl-D-glucosamin und D-Glucosamin, die durch  $\beta(1\rightarrow4)$ glykosidische Bindungen verknüpft sind. (s. Abbildung 4)



**Abbildung 4:** lineares Chitosan-Oligomer  $\beta(1\rightarrow4)$ -Poly-(N-acetyl)-2-amino-2-deoxy-D-Glucopyranose ( $m < n$ ).

---

Ausgangssubstanz für die Herstellung von Chitosan ist Chitin, welches in Insekten, Pilzen und Schalentieren (Krebse, Krabben, Hummer, Schnecken, etc.) als nachwachsender Rohstoff vorkommt. Schon Anfang des 20. Jahrhunderts wurde Chitin mit Hilfe des Enzyms Chitinase zum Chitosan abgebaut (Labormaßstab) [10]. Technisch wird es heute vorwiegend aus den Panzern von Krabben oder Shrimps (*Krustazeen*) durch Deacetylierung mit Natronlauge gewonnen (siehe Abbildung 5) [11]. Dementsprechend unterscheidet man verschiedene Chitosan-Provenienzen, die sich in ihrem Deacetylierungsgrad (DD, *Degree of Deacetylation*) bzw. Acetylierungsgrad (DA, *Degree of Acetylation*) unterscheiden. So bestimmen sowohl die Anzahl der Acetylgruppen und Aminogruppen im Oligomer, als auch die durchschnittliche Molmasse in der Größenordnung von ca.  $10^3$ - $10^6$  g/mol, die Löslichkeit (daraus die Viskosität), Quellungseigenschaften und die Reaktivität des jeweiligen Chitosans [12].



**Abbildung 5:** Technische Gewinnung löslicher Chitosan-Präparate aus Chitin.

### 2.2.1.2 Eigenschaften von Chitosan

Da die Aminogruppe basisch ist, kann Chitosan in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Lösungsmedium zum Polyelektrolyten werden. So löst es sich gut in organischen Säuren, wie verdünnter Essigsäure oder Milchsäure, unter Bildung von Polykationen [13, 14]. Bei pH-Werten, die über 6,5 liegen kommt es zu einer Fällungs-Reaktion und das Chitosan wird in wässrigem Medium unlöslich. Ein einfaches, organisches

---

Lösungsmittel für Chitosan ist nicht bekannt. Anorganische, mehrwertige Säuren lösen Chitosan nicht, jedoch gelingt die Lösung in Salzsäure und Salpetersäure. Salpetrige Säure baut Chitosan durch Bildung von instabilen Diazoniumsalzen mit anschließender Desaminierung und Kettenspaltung ab (*van Slyke-Reaktion*).

Bedingt durch den Herstellungsprozess, die polymere Struktur und das Vorhandensein von Aminogruppen ergeben sich die verschiedensten Eigenschaften von Chitosanen:

- hohe Molmasse, welche durch Abbaureaktionen reduzierbar ist;
- in verdünnten organischen Säuren, als kationischer Polyelektrolyt, löslich;
- Ausbildung polyelektrolytischer Komplexe (Simplexe) [15, 16];
- biologisch abbaubar;
- quellfähig, hydro-gelbildend [17, 18];
- antibakterielle bzw. bakteriostatische und fungizide Wirkung [16, 19];
- wundheilend;
- physiologisch unproblematisch, da nicht allergen und nicht toxisch;
- polychelatogen, komplexiert Metall-Ionen [20, 21].

### **2.2.1.3 Anwendungsmöglichkeiten von Chitosan und seinen Derivaten**

Aus den vielfältigen Eigenschaften des Chitosans und seinen Derivaten ergibt sich folglich ein breites Spektrum von Anwendungsgebieten:

#### ***Wasserwirtschaft***

Fällung/Flockung von proteinhaltigen Abwässern der Nahrungsmittel-Industrie;

Fällung von Pektinen in der Getränke-Industrie;

Fällung/Flockung von Mikroben aus Schwimmbädern;

Entfernung von Tanninen (wie Gallensäuren aus Gerbereien);

Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern;

Untersuchungen zur Trinkwasser-Reinigung (Aufbereitung).

---

### **Medizin**

Verbesserte Wundheilung, biokompatible Implantate für Parodontal-Gewebe [22, 23];  
Depotwirkung (Oral Delivery System) [24];  
Als Drug-Delivery-System in Form von vernetzten Hydrogelen [25].

### **Bioanalytik**

Herstellung von Chitosan/Cellulose-Membranen mit anschließender Protein-Immobilisierung (*immunoabsorption*) [26];  
Einsatz als Matrix für Enzyme u. a. in der Biochemie;  
Membrane zur Filtration von Zellen, u. a. Verkapselung von Medikamenten zur Passage durch den Magen.

### **Kosmetik und Nahrungsmittel [27]**

Filmbildner an Haut und Haaren (z. B. Haarspray) mit hohem Wasserrückhaltevermögen;  
Viskositäts-Builder in Cremes;  
Nahrungsergänzungsmittel für Diäten (wegen guter Quellungseigenschaften im Magen/Darm-Trakt).

### **Agrarsektor**

Verkapseln von Saatgut als Schutz gegen Pilzbefall, zusätzlich als Nährstoff.

### **Industriesektor**

Zusatz von Lacken (verschließt poröse Flächen, damit Schutz gegen Feuchtigkeitseinschluss);  
Zusatz in photographischen Schichten;  
Klebstoff bzw. Füllstoff für Leder -, Papier- und Holzverarbeitung;  
Waschmittelzusatz.

---

### **Textilsektor**

Chirurgisches und antimikrobielles Nähmaterial aus Chitosan-Fasern nach dem *wet-spinning* Verfahren [28];  
antibakterielle Misch-Fasern aus Chitosan, *N,O*-carboxylmethyliertes Chitosan und Viskose/Rayon [29];  
antimikrobielle Textilien bzw. textile Oberflächen (*functional textiles*) [28, 29, 30, 31].

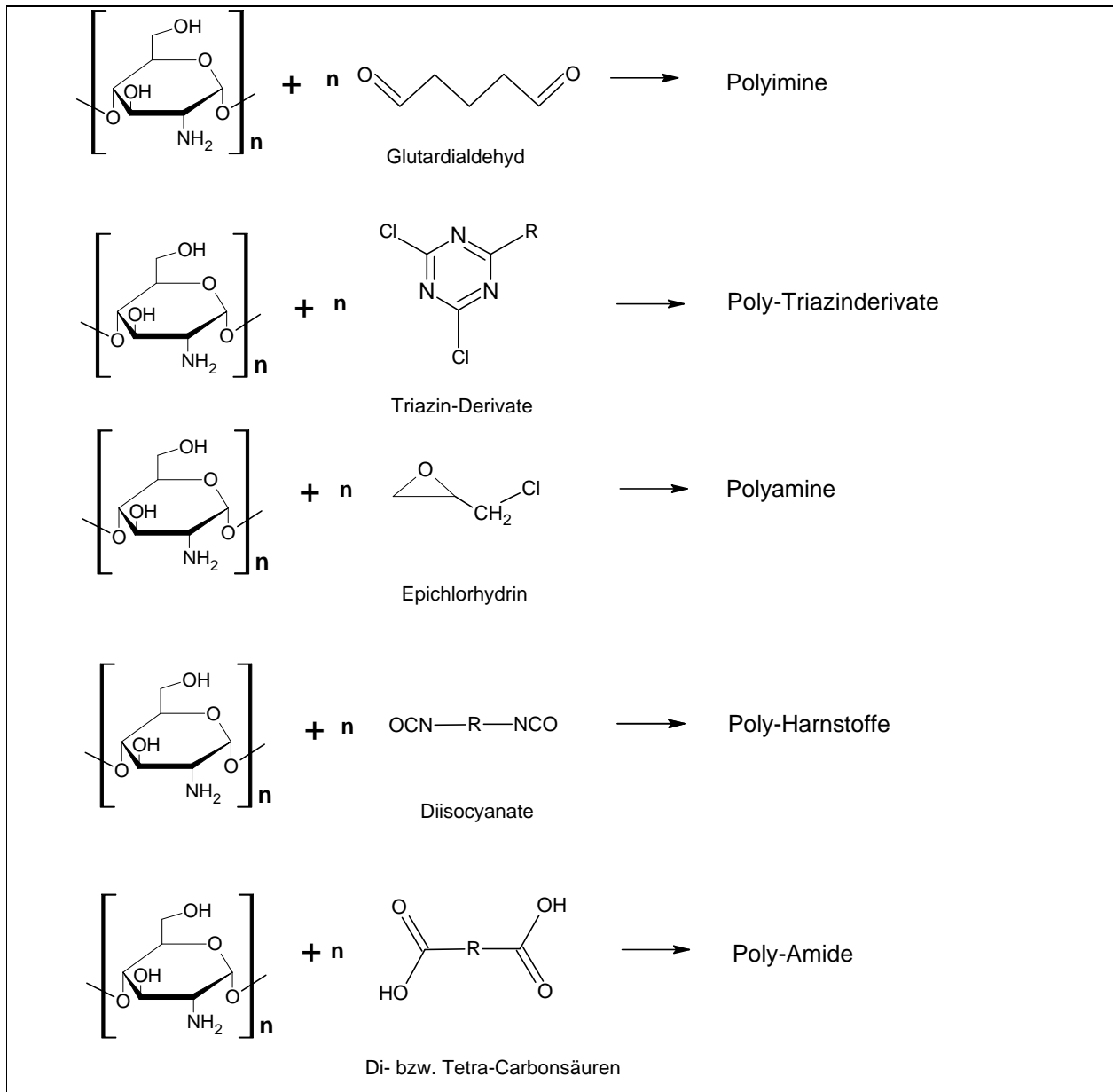
#### **2.2.1.4 Analytik von Chitosan**

Die Analytik zielt auf die oben genannten Eigenschaften der Chitosane und der entsprechenden Derivate ab. Wichtige Fragestellungen gelten der Bestimmung der Molmasse, des (De-)Acetylierungsgrades (DD bzw. DA) über Säure-Rück-Titration und der Viskosität [32, 33]. Spezifische Farbreaktionen, wie beispielsweise mit 1,2,3-Indantrion-Hydrat (*Ninhydrin*) oder mit 1,2-Naphtochinon-4-sulfonsaurem Natrium (*NSM*), können die Aminofunktion indizieren [34-36]. Allgemein werden spektroskopische Methoden wie Infrarot-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Spektroskopie genutzt [32, 37]. Auch kommen Streulicht-Detektoren und andere Methoden, für die Molmassen-Bestimmung des Chitosans zum Einsatz. Häufig wird die durchschnittliche Molmasse von Chitosan über die Viskosität bestimmt [38]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Bestimmung der mittleren Molmassen von Chitosan insofern kritisch ist, als dass die nötigen Konstanten der Mark-Houwink-Beziehung oft variieren. Somit können, je nach Methodenwahl für dieselbe Chitosan-Provenienz abweichende Resultate erzielt werden. Die durchschnittliche Molmasse des Chitosans ist eine wichtige Stoffeigenschaft, da sie u.a. Löslichkeit und Diffusionsverhalten beeinflussen kann.

#### **2.2.1.5 Chitosan-Derivatisierungen und -Vernetzungen**

Die Chemie des Chitosans ist geprägt durch seine nucleophile, primäre Aminogruppe am C-2-Atom der Glucan-Einheit (s. Abbildung 4). Hier setzen viele chemische Funktionalisierungen an, wie beispielsweise die Bildung Schiffscher Basen, gefolgt von reduktiven Alkylierungen oder Silylierungen [39]. Die Vernetzung von Chitosan gelingt,

wie in Abbildung 6 gezeigt, über reaktive Elektrophile wie Diisocyanate, Halogen-Triazine, Glutardialdehyde (1,5-Pentandialdehyd) oder Di- bzw. Tetra-Carbonsäuren [40-42]. Muzzarelli et. al. gelang die N-Methylierung des Chitosans mit anschließender Quaternisierung zum Chitosan-N,N,N-Trimethylammoniumiodid [43].



**Abbildung 6:** Beispiele von Vernetzungsreaktionen von Chitosanen.



---

### 2.2.1.6 Modifikation von polymeren Oberflächen mit Chitosan

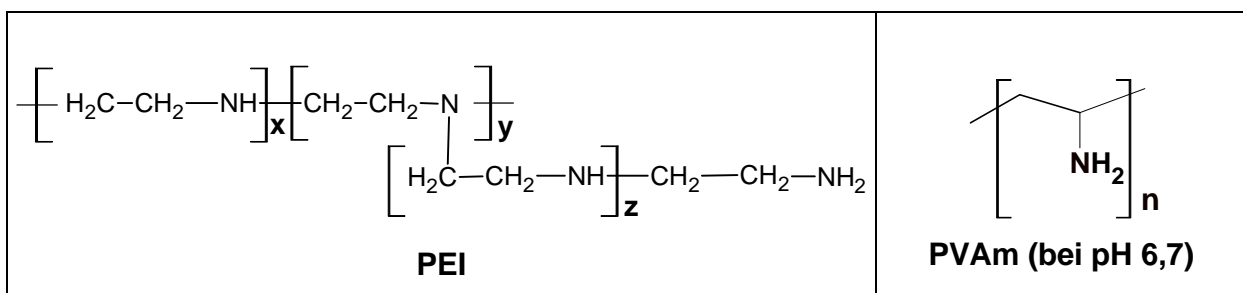
Die oben genannten reaktiven Elektrophile können auch genutzt werden, um polymere Oberflächen zu funktionalisieren. So ist es möglich, auf Cellulose zu verankern, welche vorher mit einem bifunktionellen Triazin-Derivat modifiziert wurde [44].

Schließlich sei erwähnt, dass Chitosan über seine van-der-Waals-Kräfte auf Cellulose adsorbiert werden kann, wobei eine hohe Substantivität zu beobachten ist [45].

## 2.2.2 Die Chemie des linearen Polyvinylamins

### 2.2.2.1 Struktur und Herstellung von Polyvinylamin

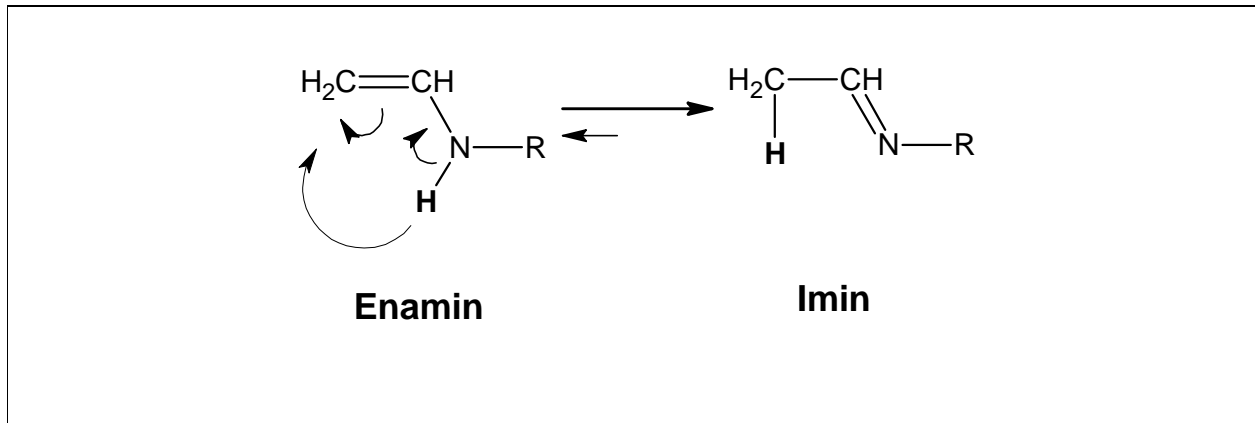
Polyvinylamin (PVAm) bzw. Poly(aminoethylen) ist ein linearer, kationischer Polyelektrolyt und, da es in der älteren Literatur oft, fälschlicherweise als PVAm bezeichnet wird, zu unterscheiden vom verzweigten Polyethylenimin (PEI), wie in Abbildung 7 dargestellt, das u. a. durch Ringöffnungspolymerisation aus Aziridin herstellbar ist [46, 47].



**Abbildung 7:** Strukturen von Polyethylenimin (PEI) und Polyvinylamin (PVAm) [46].

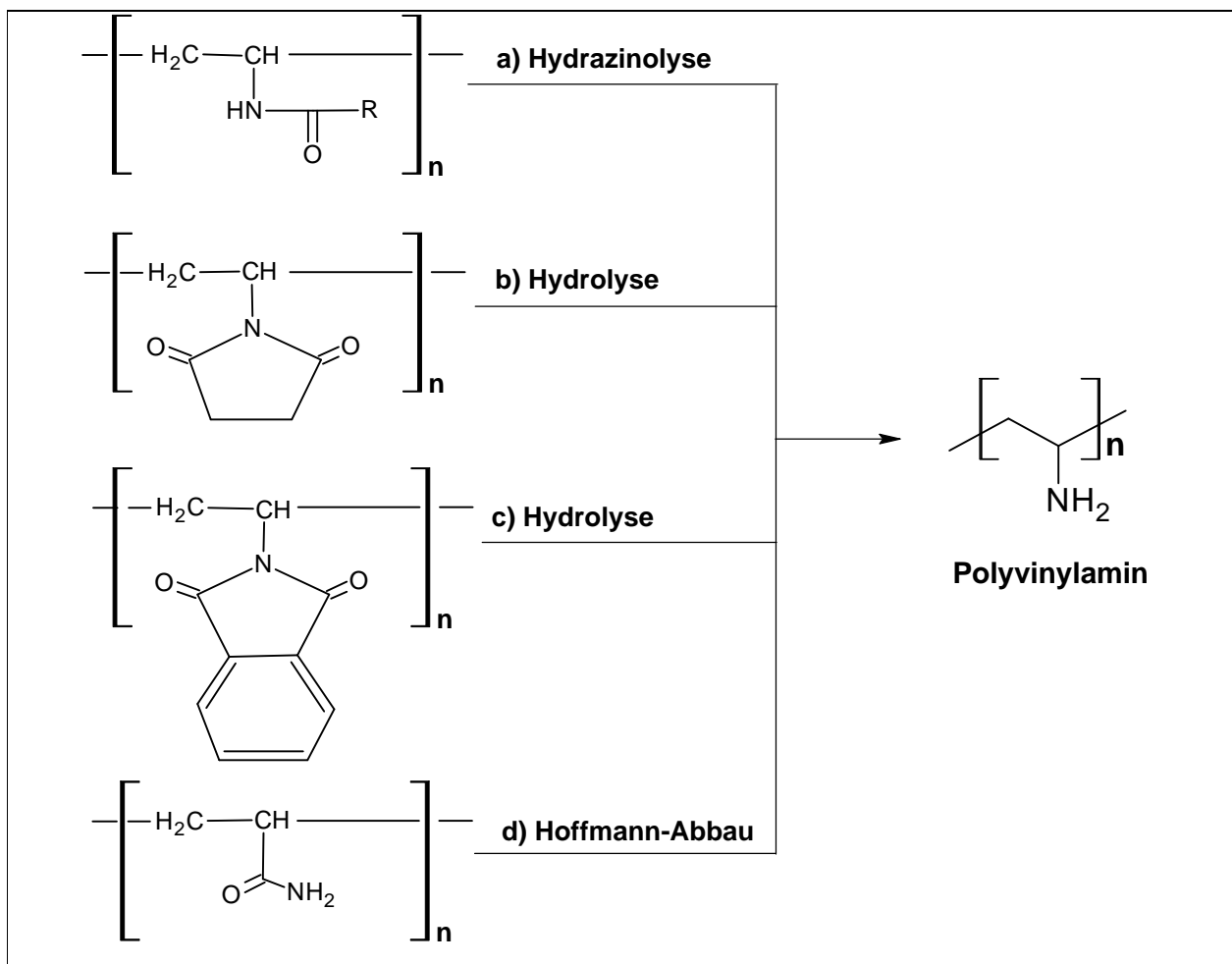
---

Die direkte, vinyloge Synthese von Polyvinylamin aus Enamin, ist aufgrund der Imin-Enamin-Tautomerie nicht möglich, da dieses Gleichgewicht auf Seiten des Imins liegt (s. Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Imin-Enamin-Tautomerie von vinylogenen Aminen.

Somit ist Polyvinylamin nur über polymeranaloge Reaktionen, also indirekt, herstellbar. Es wurden verschiedene Synthese-Varianten entwickelt. Bereits 1944 gelang es Jones et al. aus Ethanolamin, Phthalsäure-Anhydrid und Essigsäure-Anhydrid über mehrere Zwischenstufen Polyvinylamin als Nebenprodukt zu isolieren [48]. Bekannt sind weitere Synthesen, bei denen ungesättigte N-substituierte Monomere polymerisiert und anschließend zum Polyvinylamin hydrolysiert werden, wie in Abbildung 9 beschrieben [47, 49, 51].



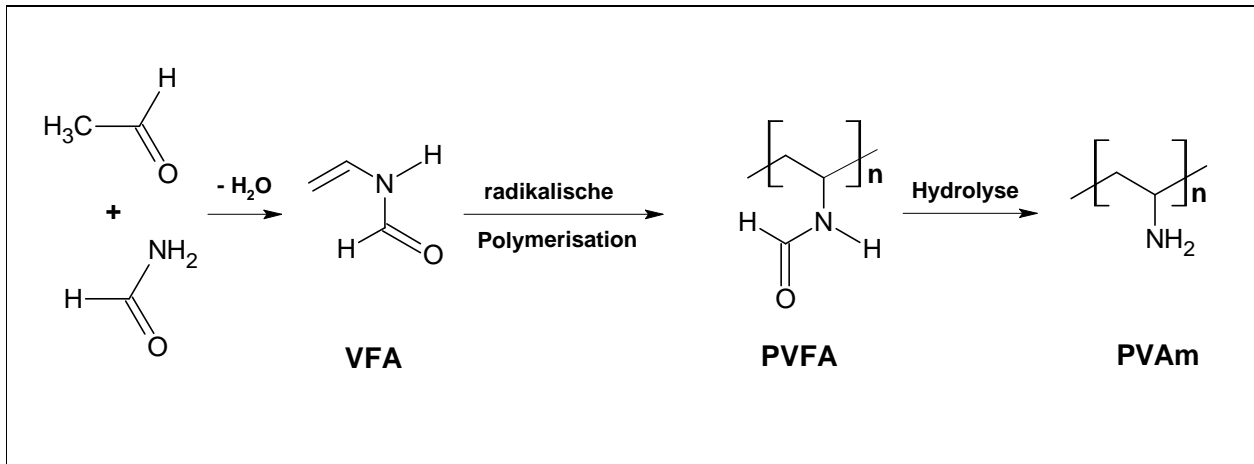
**Abbildung 9:** Polymeranaloge Synthesen von Polyvinylamin (PVAm) [47].

- a) die Hydrazinolyse von Poly(N-vinylcarbonsäureamid)en,
- b) Hydrolyse von Poly(N-vinylsuccinimid),
- c) Poly(N-vinylphthalimid),
- d) Hoffmannscher Abbau von Polyacrylamid.

Seit Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts gelingt es, ausgehend von Acetaldehyd und Formamid, durch die Homo-Polymerisation des reaktiven Precursors N-Vinylformamid (VFA) zu Polyvinylformamid (PVFA) und anschließender saurer oder alkalischer Hydrolyse, Polyvinylamin großtechnisch herzustellen (Lupamin-Reihe der BASF AG, Abbildung 10) [51-57]. Entsprechende Copolymerisate aus N-Vinylformamid, beispielsweise mit Acrylderivaten oder Olefinen sind darstellbar. Zur Erhöhung des

---

Reinheitsgrades folgt nach der Synthese oft eine Ultrafiltration zur Entfernung von Restsalzen, wie etwa Formiaten.

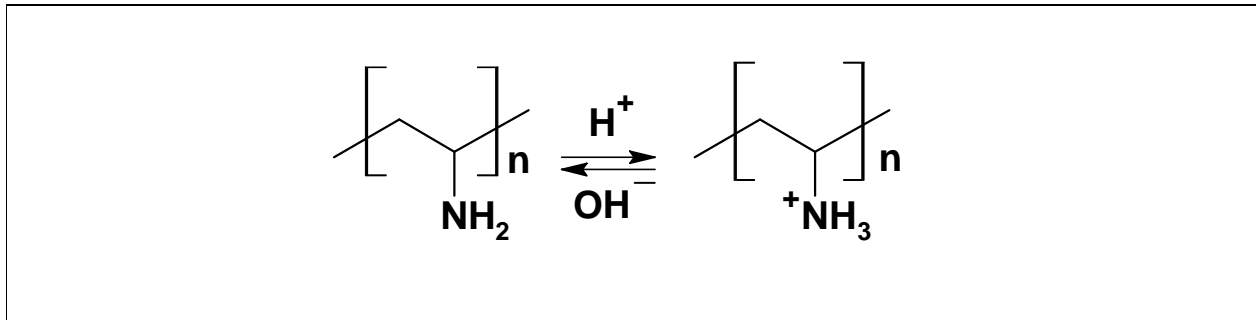


**Abbildung 10:** Technische Synthese von Polyvinylamin (PVAm) [52].

### 2.2.2.2 Eigenschaften von linearem Polyvinylamin

Die Eigenschaften des synthetisierten Polyvinylamins bzw. des Polyvinylformamids hängen u. a. vom erzeugten Hydrolysegrad und Molekulargewicht (8 kDa bis 30000 kDa) ab. Polyvinylamin ist sehr gut in Wasser löslich. Die Oberflächenspannung und die Viskosität von Polyvinylamin/Polyvinylformamid-Copolymeren ändert sich in wässrigen Systemen in Abhängigkeit vom pH-Wert, zusätzlichem Fremdsalz-Gehalt und jeweiligem Hydrolysegrad [58, 59].

Polyvinylamin reagiert in Abhängigkeit vom pH-Wert im wässrigen Medium als Polyelektrolyt (siehe Abbildung 11):



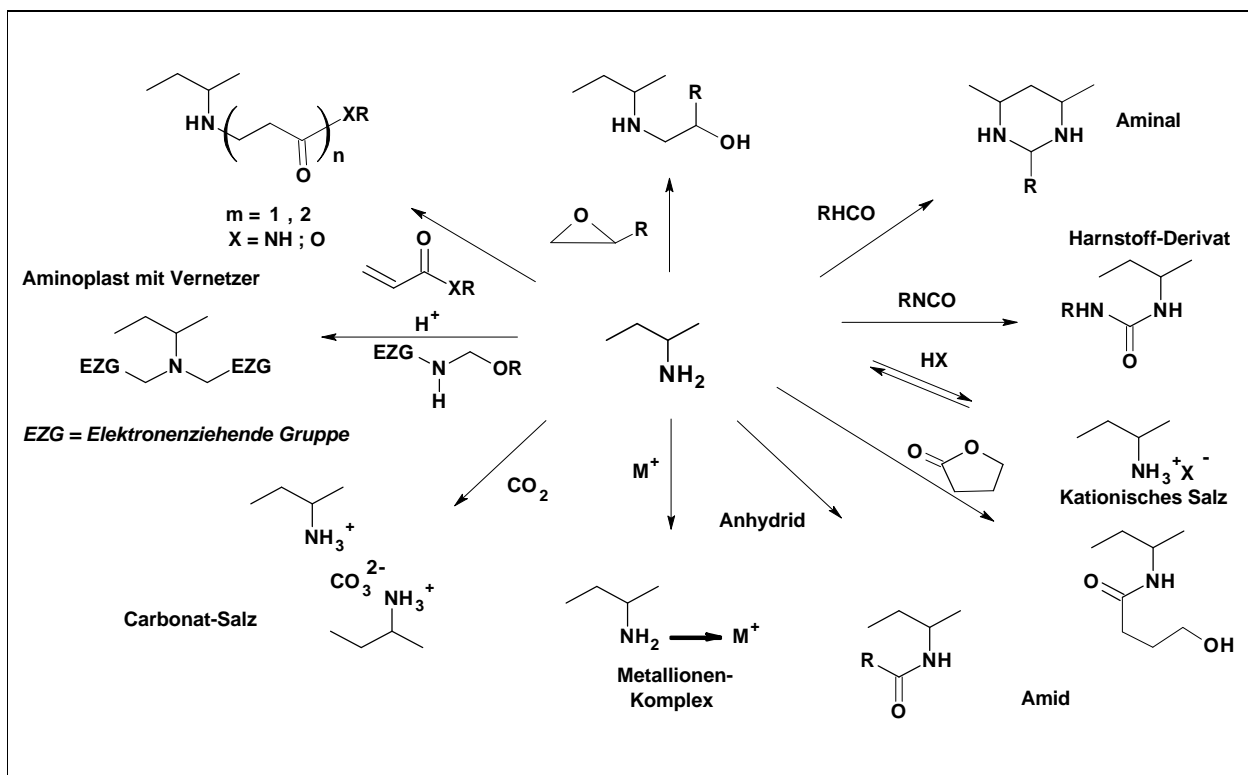
**Abbildung 11:** Polyvinylamin als kationischer Polyelektrolyt.

Mit 23 Milliäquivalenten pro Gramm (meq/g) Polymer weist Polyvinylamin die höchste derzeit bekannte Ladungsdichte für ein technisches Polymer auf.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Labormaßstab gelungen ist, über radikalische Polymerisation von 1,3-Diacetyl-1,4-Imidazolin-2-on und anschließender Hydrolyse, Polymethylenamin zu synthetisieren. Hier liegt sowohl praktisch, als auch theoretisch die höchstmögliche Ladungsmenge in einem vinylogem Polyamin vor [60].

Bei niedrigen Hydrolysegraden (< 50 %) und mit steigenden pH-Werten nimmt die Ladungsdichte im Polyvinylamin ab. Interessant ist, dass PVAm auch bei relativ hohem pH-Wert (8 bis 9) eine signifikante Ladungsdichte von ca. 6 meq/g aufweist [52].

Die in der Polymer-Kette vorhandenen primäre Aminogruppen des Polyvinylamins bzw. entsprechender Co-Polymere können funktionalisiert werden. Bekannt sind Umsetzungen mit typischen Elektrophilen wie Epoxiden, Anhydriden, Isocyanaten, etc. wie in Abbildung 12 gezeigt [52, 55].



**Abbildung 12:** Mögliche Reaktionen an den Amino-Gruppen des Polyvinylamins [58].

So gelang der Arbeitsgruppe Spange et al. im wässrigem Medium, unterstützt durch die Komplexbildung mit  $\beta$ -Cyclodextrin, die Umsetzung von Polyvinylamin mit 4-Fluornitrobenzen bzw. seinen Derivaten. [61]. Ebenso gelang es Spange et al. Polyvinylamine zu derivatisieren, welche in der Nano-Technologie als funktionalisierte Elektrolytschicht (Dicke ca. 0,5 nm) genutzt und auf Kieselgel-Partikel aufgebracht werden. Das entstehende unlösliche Hybrid-Material kann als bioverträglicher Werkstoff, beispielsweise für Implantate in der Medizin, eingesetzt werden [62].

Die freien Aminogruppen des PVAm sind als Lewis-Basen (*Polychelatogen*) in der Lage mit Schwermetall-Ionen Donor-Acceptor-Komplexe zu bilden [63, 64]. Neben dieser grundsätzlichen, weiteren Derivatisierungsmöglichkeit, nutzt man den Kupfer(II)-Polyvinylamin-Komplex, in Anwesenheit von Natriumsulfit, als Katalysator zur Vernetzung bei der Polymerisation von Methylmethacrylat [65].

---

In Abhängigkeit von Salzgehalten und pH-Wert wurde die Adsorption von vollständig hydrolysiertem Polyvinylamin auf Cellulose-Fasern untersucht. Es gelang, durch Schichtbildung bis zu 10 mg Polyvinylamin pro Gramm Cellulose zu adsorbieren [66, 67].

Ein wichtiges Anwendungsgebiet für Polyvinylamin ist die Papier- und Zellstoff-Industrie. Dort dient es zur physikochemischen Störstoffbehandlung als kationischer Polyelektrolyt [68]. Gebunden werden sollen (Schweb-)Teilchen in der Größenordnung von 1 bis 50 µm, welche aus Altpapier, Frischfasern oder Bindemitteln stammen können. Weiter dient Polyvinylamin zur Fixierung, Nassverfestigung und Trockenverfestigung bei der Papierherstellung [69, 70]. Über die wichtige wirtschaftliche Bedeutung von Polyvinylamin (und Polyethylenimin) als Beispiel für die Entwicklung von Basisinnovationen in der chemischen Industrie siehe [71].

Weitere Anwendungsgebiete von Polyvinylaminen bzw. Polyvinylformamiden:

- Flockungsmittel für Abwasserklärung;
- Körperpflegemittel;
- Superabsorber;
- Dispergiermittel;
- Schutzkolloide für Polymerdispersionen;
- Tertiäre Erdölförderung;
- Reaktivverdünner;
- Oberflächenmodifizierung, wie Hydrophilierung und Korrosionsschutz.

In biologischen Systemen kann Polyvinylamin, ähnlich wie Chitosan, als nicht-virales Gentransfersystem genutzt werden, um DNA als Genvektor-Komplex in tierische Zellen einzuschleusen [72].

Bedingt durch quaternisierbare Aminogruppen ist bei Polyvinylamin eine bakterizide (bakteriostatische) bzw. fungizide Wirkung zu erwarten. So ist zu vermuten, dass

---

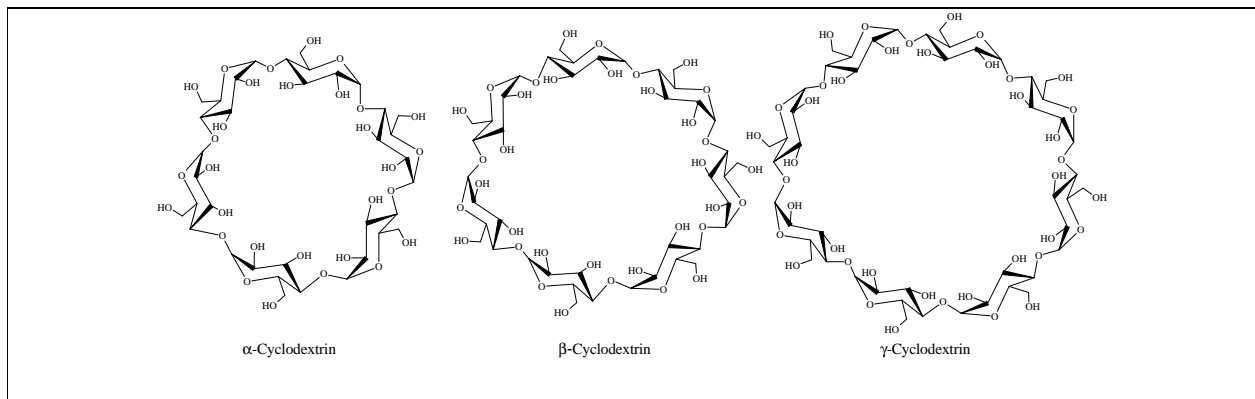
Polyvinylamin oder Derivate davon Bestandteile in so genannten *Sustainable Active Microbicidal Polymers* (SAM<sup>®</sup>, Degussa AG) sind. Sie dienen u. a. als *Antifouling*-Mittel für Bootsanstriche und sollen dort, mittel- und langfristig das umweltproblematische *Tributylzinn* (TBT) ersetzen [73].

Zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit, waren keine permanenten Modifikationen von Oberflächen polymerer Faser-Materialien mit Polyvinylamin bekannt.

## 2.2.3 Cyclodextrin in supramolekularen Wechselwirkungen

### 2.2.3.1 Eigenschaften von Cyclodextrin

Im Jahre 1891 gelang es *Villiers* erstmals Cyclodextrine als Abbauprodukt von Stärke zu isolieren und 1903 wurden sie von *Schardinger* als Oligosaccharide (*Schardinger-Dextrine*) charakterisiert [74, 75]. *Freudenberg* und seine Arbeitsgruppe beschrieb 1938 den ringförmigen Aufbau der Cyclodextrin-Moleküle aus verknüpften Glucoseeinheiten [77, 77]. Abbildung 13 zeigt die ersten drei homologen Cyclodextrine.



**Abbildung 13:** Strukturen von α-, β- und γ-Cyclodextrin.

Natürlich auftretende Cyclodextrine sind homochirale, cyclische Oligosaccharide und im allgemeinen aus fünf, sechs-, sieben- oder achtegliedrigen α(1→4)-verknüpften D-



Glucopyranose-Einheiten mit  ${}^4C_1$ -Sesselkonformation aufgebaut. Sie entstehen durch Abbau von Stärke, u. a. mit dem *Bacillus macerans* oder *Bacillus circulans* unter Einwirkung des Enzyms *Cyclodextrin-Glucosyltransferase*. An dieser Stelle sei auf ein Problem der Analytik von Cyclodextrinen hingewiesen. Da beim enzymatischem Abbau auch verzweigte Oligosaccharide entstehen können, ist es oft schwierig zu unterscheiden, ob Glucose-Einheiten Teil der Cyclodextrin-Ringe sind oder von Seitenketten stammen. Inzwischen sind Ringgrößen bis 14 Einheiten bekannt (Nomenklatur, dem griechischen Alphabet folgend von  $\delta$ -CD bis  $\iota$ -CD, entsprechend der wachsenden Anzahl von D-Glucopyranose-Einheiten). Da das griechische Alphabet in der Anzahl der Buchstaben begrenzt ist, benennt man (höhere) Ringsysteme systematisch Cyclo(*hexa*-, *hepta*-, *okta*-, ...)amylosen oder als alternative Kurzschreibweise CA6, CA7, CA8, ...CAN mit  $n$  (ganzzahlig!) gleich der Anzahl der Glucopyranose-Einheiten des Makrocyclus. Tabelle 2 gibt einige, wichtige physikalische Eigenschaften der Cyclodextrine wieder [78].

**Tabelle 2:** Physikalische Eigenschaften der Cyclodextrine.

	<b>a-CD</b>	<b>b-CD</b>	<b>g-CD</b>
Molmasse [g/mol]	972	1135	1297
Löslichkeit in H <sub>2</sub> O [g/100 ml] bei 25 °C	14,5	1,85	23,2
Spezifischer Drehwinkel in H <sub>2</sub> O [ $\alpha$ ] <sup>25 °C</sup> (Na-D Linie)	+150 (+/-5)	+162,5 (+/-5)	+177,4 (+/-5)
Durchmesser der Kavität [nm]	0,47-0,53	0,60-0,65	0,75-0,83
Höhe des Torus [nm]	0,79 (+/- 0,01)	0,79 (+/- 0,01)	0,79 (+/- 0,01)
Volumen der Kavität in [nm <sup>3</sup> ]	17,4	26,2	47,2
dto., pro Mol CD [ml]	104	157	256
dto., pro 1 g [ml]	0,10	0,14	0,20

---

### 2.2.3.2 Komplexchemie der Cyclodextrine

Das Spektrum der komplexierbaren Gäste von Cyclodextrinen reicht von metallorganischen Verbindungen wie Ferrocen [79, 80] über anorganische Ionen wie Chlorat (vorwiegend  $\alpha$ -Cyclodextrin) [81] oder Edelgasen [82] zu den typischen organischen Verbindungsklassen (Alkanen, Aromaten, Heterocyclen, etc.), sofern sie mit ihrer Struktur und Größe in die jeweiligen Kavitäten hineinpassen (Schlüssel-Schloss-Prinzip).

Cyclodextrine sind in der Lage, hydrophobe Moleküle zu komplexieren und sie, bedingt durch ihren hydrophilen Torus, in wässrigem Medium in Lösung zu bringen.

Zwischen Cyclodextrin (Wirt) und dem lipophilen Molekül (Gast) stellt sich ein Konzentrations-Gleichgewicht ein, welches über seine Komplexbildungs- bzw. Dissoziationskonstante beschrieben werden kann. Dieses Komplexgleichgewicht kann nach Benesi und Hildebrand über eine photometrische Kalibrierung und entsprechenden Konzentrationen von Wirts- bzw. Gastmolekülen berechnet werden [83, 84]. Folgende Gleichung zeigt die Formulierung der Benesi-Hildebrand-Gleichung am Beispiel des Komplexes von  $\beta$ -Cyclodextrin und p-Nitrophenol (pNP):

$$C_{CD}/DA = K_{Diss}/C_{pNP}De + C_{CD}/C_{pNP}De$$

#### ***Benesi-Hildebrandt-Gleichung***

$C_{CD}$ ,  $C_{pNP}$ : Totalkonzentrationen von Cyclodextrin bzw. p-Nitrophenol [mol/l],

$K_{Diss}$ : Dissoziationskonstante des Komplexes [mol/l],

$\Delta\epsilon$ : Differenz der molaren Absorptionskoeffizienten von freiem/gebundenem pNP,

$\Delta A$ : Differenz der Absorbanzen nach Zugabe von Cyclodextrin.

Die Benesi-Hildebrand-Beziehung gilt allerdings nur im wässrigen Medium für gelöste Cyclodextrin-Komplexe. Die Bindungskapazitäten ungelöster Cyclodextrinderivate oder immobilisierter Cyclodextrine sind indirekt bestimmbar. Für diese Bestimmungsmethode nutzt man vorzugsweise hydrophobe Moleküle, deren Konzentrationen über spezifische

---

Farbreaktionen bestimmt werden können und die gleichzeitig eine hohe Komplexbildungskonstante besitzen. Damit ist es möglich, Aussagen über die Zugänglichkeit der Cyclodextrine zu machen. So ändern Phthaleine (Sulfophthaleine) bzw. Triphenylmethane wie Phenolphthalein oder Phenolrot durch Komplexierung mit  $\beta$ -Cyclodextrin im *alkalischen Medium* (pH ca. 10) charakteristisch ihre Farbe (rot nach farblos bzw. rot nach gelb) und ermöglichen somit eine photometrische Analytik bis in den  $\mu\text{g}$ -Bereich [85-88]. Die Komplexdissoziationskonstante zwischen  $\beta$ -Cyclodextrin und diesen Farbstoff-Molekülen liegt in der Größenordnung von  $K_{\text{Diss}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$  bei 20 °C [89].

Auch typische Azo-Indikatoren wie Methylrot oder Methylorange dienen der Komplexanalytik. [90, 91]. Weitere Farbstoffe, die sich für die Komplexierung mit Cyclodextrinen anbieten, sind Nitrophenole an, wie etwa das p-Nitrophenol (*pNP*). Takeo et al. bestimmten für den Komplex aus  $\beta$ -Cyclodextrin und pNP eine Komplexdissoziationskonstante von  $K = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ , bei 25 °C und pH 11 [84, 92].

Ein sehr empfindliches Reagenz für die Analytik von Cyclodextrinen ist der Komplex mit 1-Anilin-8-Naphthalinsulfonat (*ANS*). Hierbei handelt es sich um einen solvatochromen Fluoreszenz-Farbstoff, welcher in der hydrophoben Umgebung der CD-Kavität bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm fluoresziert [93].

Speziell für die Bestimmung von  $\alpha$ -Cyclodextrin ist die photometrische Analytik eines sich entfärbenden Iod/Iodid/Stärke-Komplexes bekannt [94].

Für die Zwecke dieser Arbeit wurde Phenolphthalein als qualitativer Cyclodextrin-Indikator und p-Nitrophenol zur Bestimmung von Cyclodextrin-Zugänglichkeiten genutzt.

### **2.2.3.3 Anwendung von Cyclodextrinen**

Die Fähigkeit von Cyclodextrinen, hydrophobe Substanzen zu binden, ermöglicht ihren Einsatz als *Drug Delivery System* in der Pharmazie [95]. Hierbei wird ausgenutzt, dass hydrophobe Arzneien durch Komplexierung mit Cyclodextrinen bzw. seinen Derivaten im wässrigen Medium (Blut, Magendarmtrakt) löslich werden. Wirkstoffe, wie z. B.

---

Schmerzmittel, können dann zu den entsprechenden Rezeptoren im Körper transportiert werden [96, 97]. Diese Arznei-Cyclodextrin-Komplexe können somit die Wirksamkeit von Medikamenten erhöhen. So ist es möglich, die Resistenz von gram-positiven und -negativen Bakterien insofern auszuhebeln. Die Komplexe zwischen  $\beta$ -Cyclodextrin und den verschiedensten Penicillinen ( $\beta$ -Lactam-Antibiotika) sind in der Lage, die Zellwände über Diffusionsprozesse zu passieren und im Innern der Zelle antibiotisch zu wirken. [98]. Für die Präparation von pharmazeutischen Cyclodextrin-Komplexen werden Verfahren wie Präzipitation, Knetungen, Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung angewandt [99].

Neben der inkorporalen Anwendung von Cyclodextrin-Arznei-Komplexen wird Cyclodextrin auch in Transdermalen Therapie Systemen (TTS) genutzt [100]. Hier werden (lipophile) pharmazeutisch relevante Substanzen über Komplexbildung mit Cyclodextrin in die wässrige Phase überführt. Spezifische Wirkstoffe können durch eine erhöhte Permeabilität besser über die Haut in den Körper gelangen [101].

Tomono et al. synthetisierten ein *Iodophor* aus 2-Hydroxypropyl- $\alpha$ -Cyclodextrin/Iod/Iodid, welches den patent-geschützten Aktiviodkomplex aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Iod ersetzen kann, um auf der Haut antiseptisch zu wirken [102]. Eine weitere spezielle therapeutische Anwendung bietet die Verkapselung des radioaktiven Edelgases Radon in  $\alpha$ -Cyclodextrin, um es definiert dosieren zu können [103].

Fixiert man Cyclodextrine auf polymeren Oberflächen, können sie als Kollektor-Donor-Medium für Schweißkomponenten der Haut wirken (Drogentests) oder nach entsprechender Ausrüstung, Pharmazeutika kontinuierlich, unter Umgehung des Leberstoffwechsels an die Haut (*Drug Delivery System*) abgeben [104]. Funktionalisierte Cyclodextrin-Polymere können als Sensor genutzt werden, organische Solvensdämpfe massensensitiv zu detektieren [105].

Zu den weitreichenden Anwendungen der Cyclodextrine oder ihrer Derivate, zählen ihr Einsatz in der Umweltsanierung, wie die Reinigung kommunaler Abwässer oder die Entfernung radioaktiver Iod-Dämpfe aus Kernkraftwerken [106, 107].

Zur Entfernung monocyclischer Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylole oder polycyclischer Aromaten (PAH), wie Naphthalin und Phenanthren aus der Gasphase oder wässrigen Medien, können Cyclodextrine eingesetzt werden [108-110].

In der Nahrungsmittel-Industrie sind Cyclodextrine als Zusatzstoffe zugelassen (*E 459*) [111]. Zur Anwendung im Lebensmittelbereich kommen Cyclodextrine u. a. als Maskierungsmittel für Bitterstoffe, wie *Limonin* oder *Naringin*, aus den Fruchtsäften der Grapefruit [112]. Auch kann die Löslichkeit von Vitaminen in Nahrungsmitteln erhöht werden [113]. Eine Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten der Cyclodextrine zeigt Tabelle 3.

**Tabelle 3:** Anwendungsmöglichkeiten der Cyclodextrine und ihrer Derivate  
in Anlehnung an [113, 114].

<b>Solubilisierung</b>	Erhöhung der Löslichkeit schlecht wasserlöslicher Verbindungen wie z. B. Farbstoffen
	Vermeidung organischer Lösungsmittel
	Veränderungen der rheologischen Eigenschaften von Emulsionen
<b>Stabilisierung</b>	gegen Licht, UV-Strahlung, Wärme
	gegen Oxidation, Hydrolyse, flüchtige Verbindungen
<b>Maskierung</b>	Geruch und Geschmack
<b>Kontrollierte Wirkstoff-Abgabe</b>	Retardierungseffekt, Erhöhung der Bioverfügbarkeit
<b>Reinigungswirkung</b>	Einschluss von Resttensiden
<b>Selektive Extraktion</b>	Chirale Chromatographie, Racematen-Trennung

#### 2.2.3.4 Cyclodextrin-Derivatisierungen und -Vernetzungen

Für die Hydroxylgruppen der Cyclodextrine als Nucleophile, bieten sich elektrophile Reaktionspartner an. So lassen sich alle 3 freien Hydroxy-Gruppen der Glucopyranose-Einheit, je nach Reaktionsbedingungen und -partnern, selektiv derivatisieren [115]. Für

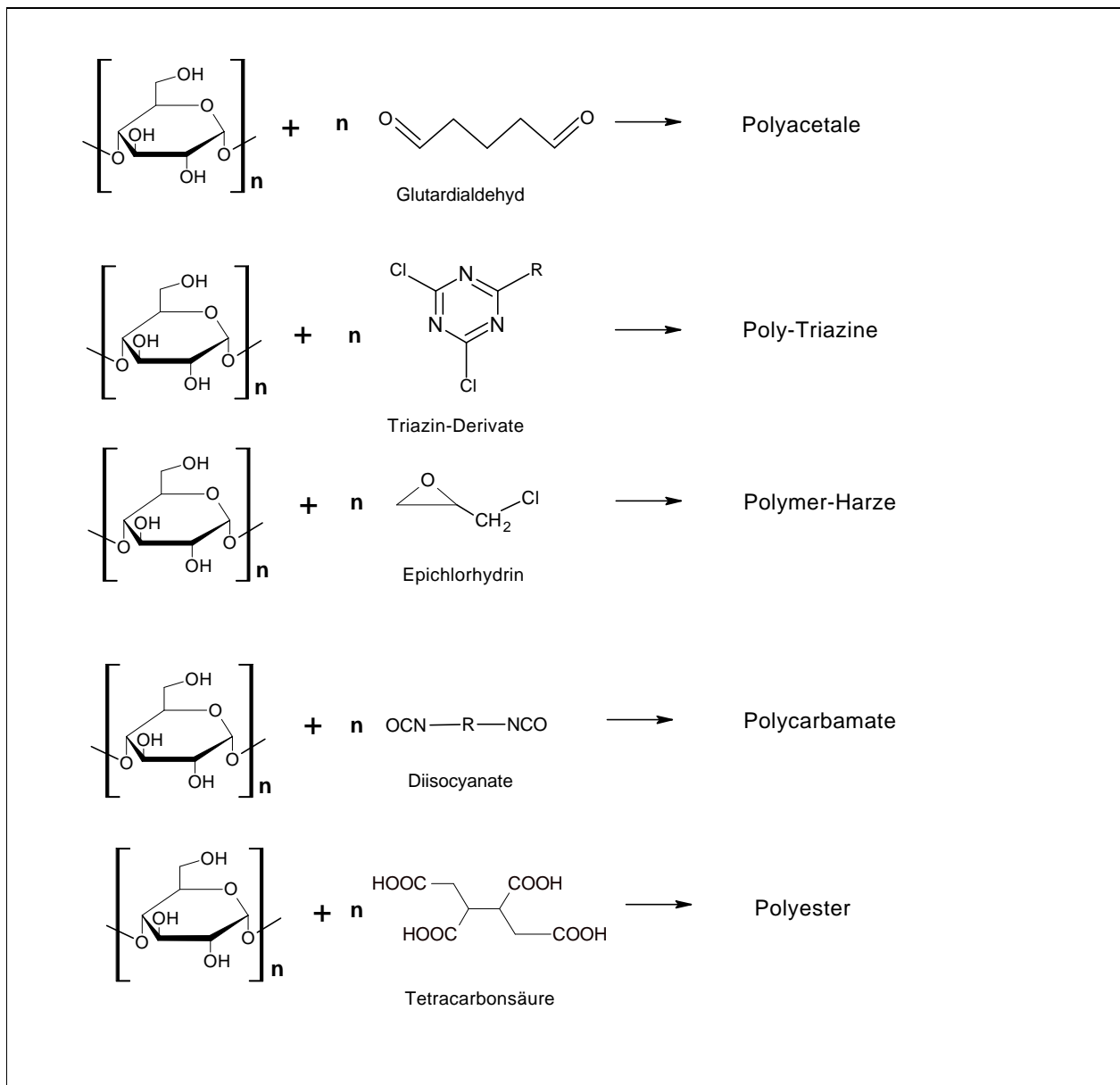
---

Substitutionen sterisch günstig ist die primäre Hydroxyl-Gruppe am C-6-Atom der Monomeren-Einheit. Erweitert wird das Reaktionsspektrum durch Bi-, Tri- und Persubstitutionen an den Hydroxylgruppen [116].

Typische Reaktionen der Cyclodextrine mit ihren Hydroxylgruppen können sein: Alkylierungen, Acylierungen, Tosylierungen oder die Umsetzung mit (Halogen-)Triazinen bzw. Cyanurchlorid [117, 118].

Für die Vernetzungen von Cyclodextrinen, wird häufig das toxisch bedenkliche Epichlorhydrin oder seine Derivate eingesetzt [119-121]. Mit Epichlorhydrin erhält man im Allgemeinen lösliche Cyclodextrin-Polymere.

Für die Synthese von Cyclodextrin-Polyurethanen (-carbamaten) als nanoporöse Matrizen vernetzt man gelöstes Cyclodextrin (in DMF oder Pyridin) mit Diisocyanaten [122, 123]. Zu beachten ist hierbei die Möglichkeit einer Rotaxanbildung. Die entstehenden Cyclodextrin-Polyurethan-Systeme sind in der Lage, organische Moleküle aus der Gasphase und aus Lösung zu sorbieren. Da das immobilisierte Cyclodextrin selektiv und chiral ist, finden derartige Systeme u. a. Anwendung in der (Gas-) Chromatographie [124]. Weiterhin kann man aus, mit Cyclodextrinen vernetzten Diisocyanaten *Coatings* (CD-Anstrich für Metalle) [125] oder Membrane [123] herstellen, welche selektive Permeabilität besitzen. Schließlich kann man  $\gamma$ -Cyclodextrin mit Diisocyanaten (HDI oder MDI) vernetzen und danach nitrieren, was einen raucharmen Sprengstoff ergibt [126]. Abbildung 14 zeigt mögliche Vernetzungsstrategien von Cyclodextrin.



**Abbildung 14:** Mögliche Vernetzungsreagenzien für Cyclodextrine.

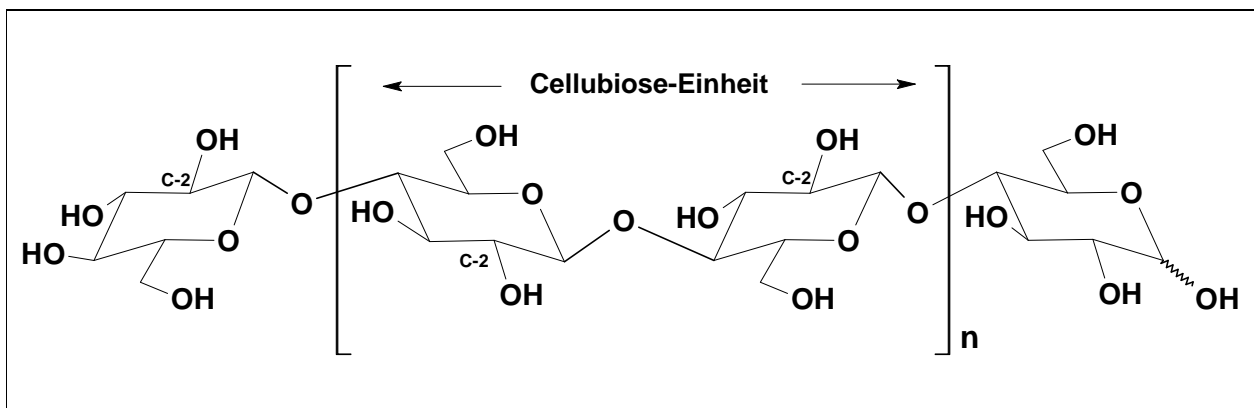
### 2.2.3.5 Funktionalisierungen polymerer Oberflächen mit Cyclodextrin

Für die Art der Anbindung dieser Substrate auf den textilen Oberflächen können grundsätzlich die oben beschriebenen Anbindungsstrategien genutzt werden [11, 30, 127]. Dazu gehören, u.a. die Ausbildung von kovalenten Bindungen, zwischen meist

---

cellulosischer Matrix und dem gewählten Substrat über Reaktivanker, multifunktionaler Ester, Oxirane oder blockierte Diisocyanate [128-131].

Bevorzugte Matrix zur Fixierung von Cyclodextrin ist Cellulose (s. Abbildung 15). Sie verfügt als Polysaccharid über Hydroxyl-Gruppen, welche einen elektrophilen Angriff von Agenzien ermöglichen [132].

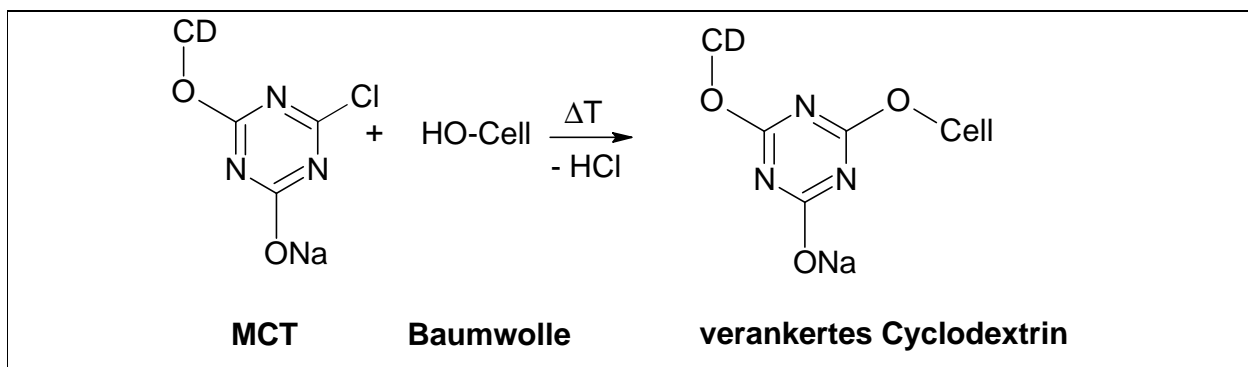


**Abbildung 15:** Struktur des biogenen Polymers Cellulose.

So kann die Oberfläche von Baumwolle mit Cyclodextrin über Epichlorhydrin vernetzt werden [133], auch die Pfropfung (*grafting*) von Cyclodextrin über N-Methylacrylamid auf Cellulose ist möglich [134].

Eine weitere Strategie beschreibt Abbildung 16: Die reaktive Verankerung von Monochlortriazinyl- $\beta$ -Cyclodextrin auf Cellulose bei hohen Temperaturen (*Thermofixierung* bis 170 °C) [135-138]. Das beschriebene Verankerungs-Prinzip wurde bereits 1990 vom Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West (Krefeld) patentiert [139]. Dieses Verfahren wird bereits industriell genutzt.





**Abbildung 16:** Reaktionsschema für die *Thermofixierung* von Monochlorotriazinyl- $\beta$ -Cyclodextrin [140].

Cellulose bietet zur Modifikation mit Cyclodextrin mit reaktiven Ankersystemen, aufgrund der begünstigten Ausbildung kovalenter Bindungen, die ideale Matrix. Jedoch gibt es auch Versuche, Cyclodextrin und seine Derivate auf andere polymere Oberflächen zu fixieren.

So gelingt über einen Zwischenschritt, der Aktivierung mit 3-Aminopropyltrimethylmethoxysilan, das *grafting* von Monochlorotriazinyl- $\beta$ -Cyclodextrin auf Silika-Gel [N141]. Als weitere Ansätze seien die permanente Verankerung von Cyclodextrin-Derivaten nach Methoden der Dispersionsfärbung über *van-der-Waals*-Kräfte und die Vernetzung von Cyclodextrinen über Polycarbonsäuren auf Polyester genannt [142, 143].

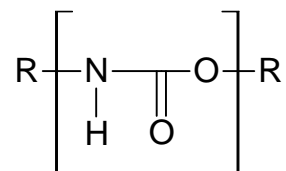
#### 2.2.4 Die Chemie der Polyurethane und Diisocyanate

Polyurethane (-carbamate) und Di- bzw. Polyisocyanat spielen in der Modifikation von (textilen) Oberflächen eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit werden sie als Verankerungsreagenz (blockiertes Diisocyanat) und als Reagenz zur Bildung von Sorbenz-Material genutzt.

---

### 2.2.4.1 Geschichtlicher Kontext

Der Name *Urethan* ist ein Kunstwort aus *urina* (lat. Harn) und *éthanol* und steht in Beziehung zu dem französischen Chemiker C. A. Wurtz (1817-1884), der 1884 erstmals über die Herstellung von Isocyanaten berichtete [144]. Urethan ist somit eine chemische Verbindung, die sich aus einem Harnstoff und einem Ethanolteil zusammengesetzt. Laut IUPAC-Regel C-431 wurde eine ganze Klasse von Verbindungen *Urethane* genannt, die die Atomverknüpfung



enthält. Eine Benennungsalternative ist *Carbamidsäureester*, als formale Ableitung von der frei nicht existierenden *Carbamidsäure*.

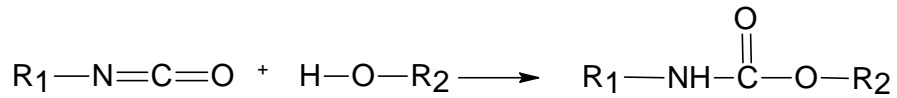
Der industrielle Einzug der Polyurethane begann mit der Veröffentlichung des Patentbeschlusses zur Herstellung nach dem *Diisocyanat-Polyadditionsverfahren* durch Otto Bayer und Mitarbeiter 1937 (Deutsches Patent DE 728981). Zahlreiche Patente folgten. Zurzeit sind laut Patent-Internetportal *depatis.net* ca. 4000 Patente über Polyurethane weltweit veröffentlicht.

Heutzutage handelt sich bei den modernen Polyurethanen um (Poly-)Addukte aus (Di-, Poly-)Isocyanaten und Poly-(ether-, ester-)polyolen bzw. -polyaminen, sowie entsprechenden Derivatisierungen daraus.

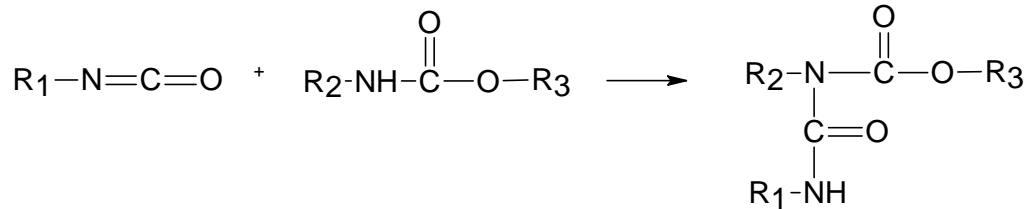
### 2.2.4.2 Reaktionen von (Di-)Isocyanaten

Im Folgenden seien wichtige Reaktionen der Isocyanate beschrieben, welche unter analytischen Aspekten kritisch sein können [144, 145]. Typische Reaktion der Isocyanate ist die Addukt-Bildung mit nucleophilen Reagenzien:

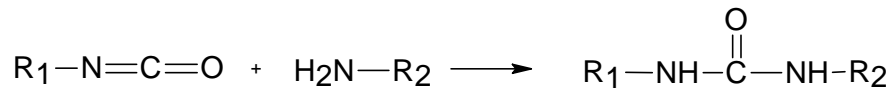
**1. Alkohol zu Urethan:**



**2. Urethan zu Allophanat:**



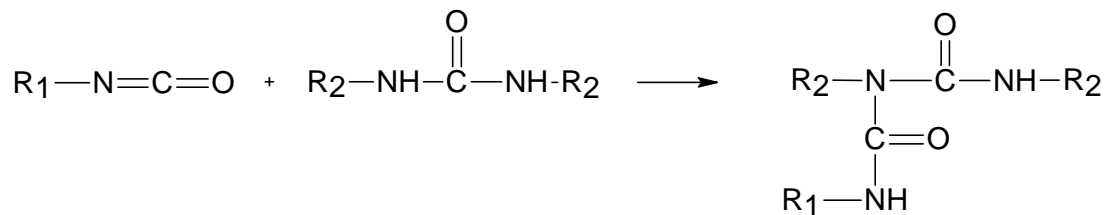
**3. Amin zu Harnstoff:**



**4. Wasser zu Harnstoff**



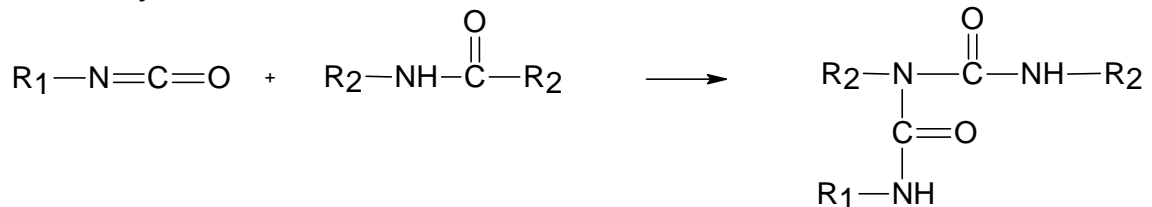
**5. Harnstoff zu Biuret:**



**6. Carbonsäure zu Amid:**



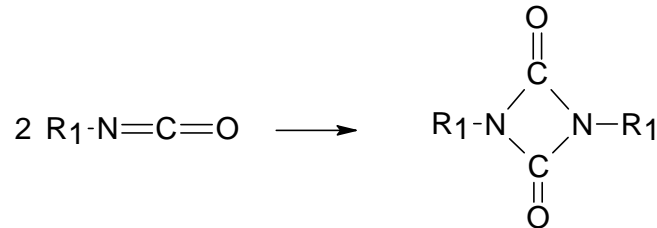
**7. Amid zu Acylharnstoff:**



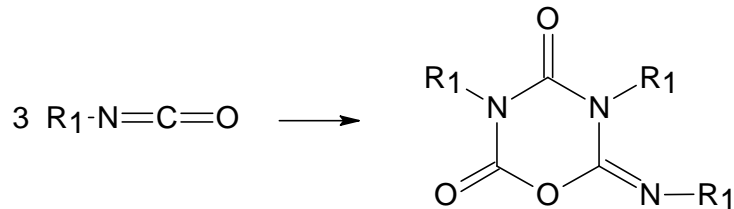
### 2.2.4.3 Cyclopolyadditionen und Polyadditionen von Isocyanaten

Eine weitere, wichtige Eigenschaft von Isocyanaten, ist die Möglichkeit der Addukt-Bildung untereinander [144, 145]:

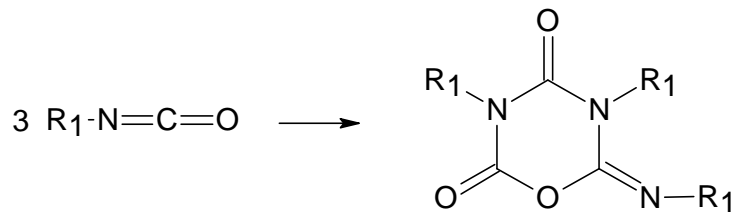
#### 1. Uretdion:



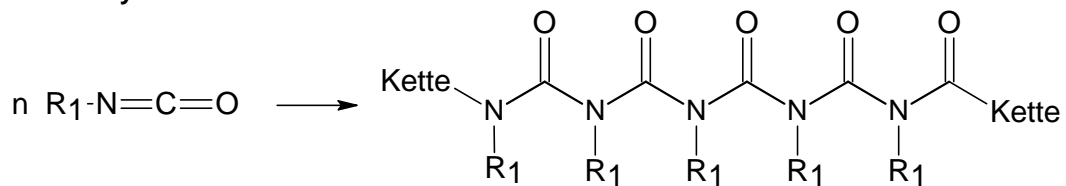
#### 2. Isocyanurat:



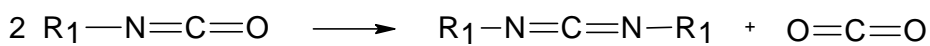
#### 3. Iminooxadiazindion:



#### 4. Lineares Polyaddukt :

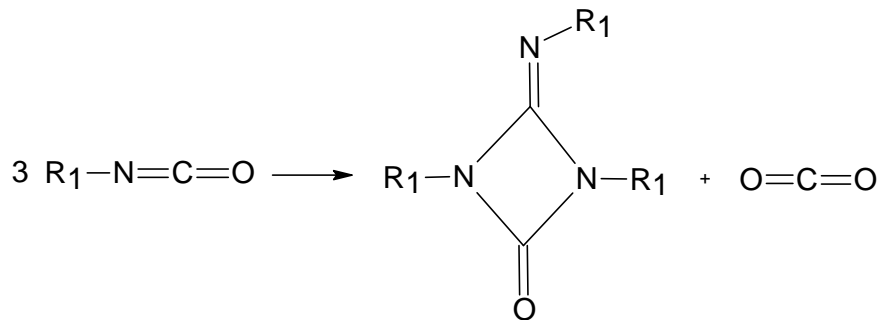


#### 5. Carbodiimid:



---

#### 6. Uretonimin:



Einige der oben genannten Reaktionen von Isocyanaten können bei entsprechenden Reaktionsbedingungen auch als Nebenreaktionen auftreten.

#### 2.2.4.4 Eigenschaften und Anwendungen von Polyurethanen

Polyurethane (PUR oder PU) sind hochmolekulare Kunststoffe auf Basis von (Poly-, Di-) Isocyanaten. Sie kommen in den verschiedensten Modifikationen vor und ihre Eigenschaften verteilen sich über ein breites Spektrum: Weich bis hart, plastisch, elastisch oder duomer, kompakt oder geschäumt, als Formkörper, Folie, Beschichtung oder Faser, jeweils in Lösung oder Dispersionen. Die Eigenschaften können auf verschiedene Verwendungen und Anwendungen zugeschnitten werden (man nennt die Polyurethane daher auch *tailor-made-plastics*). Dies gilt u. a. für Weichschaumstoffe (Polstermaterial), halbharte Integralschaumstoffe für Automobilteile, harte Dämmschaumstoffe, thermoplastische Elastomerwerkstoffe, hochwertige Lacke, flexible Beschichtungen für Textil und Leder, elastische Fasern (Elastan) und Klebstoffe. [74, 145, 146]. Darüber hinaus sind Mikrokapseln, Gele, Mikro-Poromere und Ionomere aus Polyurethan bekannt. [147, 148].

Für die Textilbeschichtung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, in denen isocyanatvernetzbar oder harzvernetzbar Polyurethane verwendet werden. Diese können als nichtreaktive aromatische und aliphatische Einkomponenten-Systeme oder als in Wasser dispergierbar angewandt werden.

Benötigt man im Gegensatz zu den dichten Beschichtungen wasserdampfdurchlässige Filme, wendet man das Koagulationsverfahren an, bei dem textile Substrate mit

---

Lösungen geeigneter Polyurethan-Produkte in Dimethylformamid beschichtet werden. Danach wird die Ware zum Koagulieren durch Wasser als Nichtlöser für Polyurethane geführt.

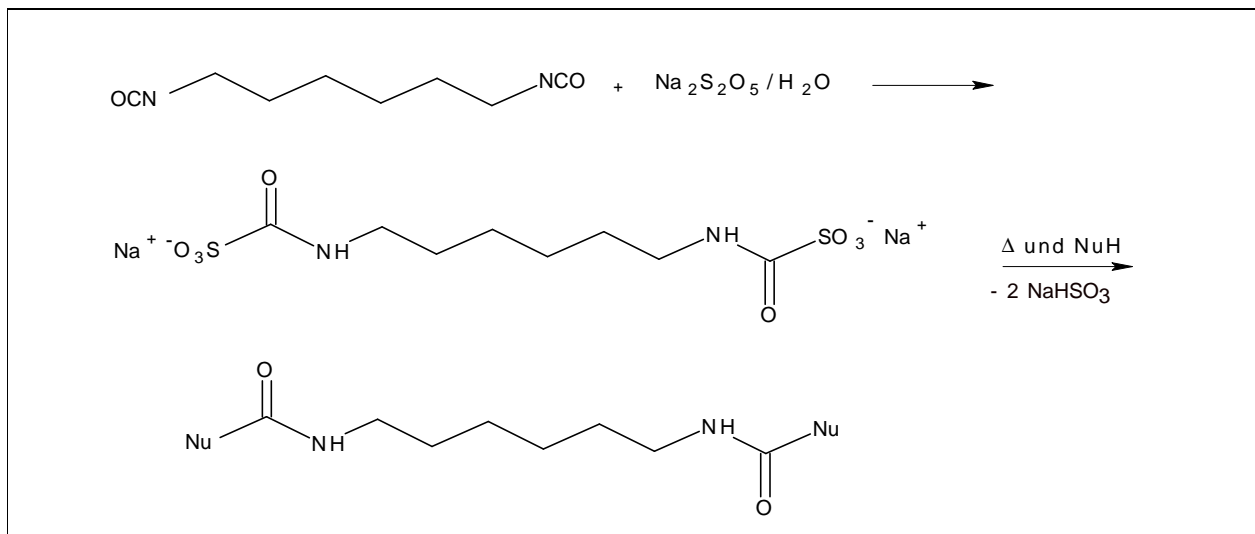
Für die additive Filzausrüstung von Textilien aus Wolle werden spezielle Polyurethane verwendet. Man appliziert präpolymere Polyurethane mit freien Isocyanat-Gruppen, gelöst in organischen Lösungsmitteln.

In neueren Verfahren werden Polyurethan-Nanokomposite aus polyedrischen Sesqui-Siloxan-Oligomeren (*POSS*) für die Beschichtung von Polyestermaterial vorgeschlagen, welche über flammhemmende Eigenschaften verfügen [149].

#### **2.2.4.4 Blockierte (verkappte) Isocyanate**

Für wässrige Flotten stehen Lösungen von Hydrogensulfit-Addukten (Carbamoyl-Sulfonate, s. a. Experimenteller Teil) oder Oxim-Addukten (blockierte bzw. verkappte Isocyanate) zur Verfügung, welche in späteren Arbeitsschritten thermisch deblockiert bzw. mit Nucleophilen umgesetzt werden können. [129-131]. So kann beispielsweise ein Hexamethylcarbamoyl-Polyethylenglycol-Präpolymer hergestellt werden, welches anschließend mit Natrium-Disulfit blockiert wird. Danach wird das Addukt bei 100 °C deblockiert und die nun freien Isocyanat-Gruppen können mit den Aminosäuren des Seiden-Fibroins vernetzen. Mit dieser Appretur kann die Knitterfestigkeit von Seide verbessert werden [150].

Abbildung 17 zeigt den Mechanismus der Adduktbildung bzw. der „Deblockierung“ am Beispiel des Hexamethylen-Diisocyanates.



**Abbildung 17:** Beispiel der Adduktbildung zwischen Hexamethylen-Diisocyanat und Natriumdisulfit und anschließender Reaktion mit Nucleophilen (NuH).

Der Vorteil dieser sogenannten *water-born-systems* (wbs), liegt in ihrer unproblematischen Verwendbarkeit für Synthesen in wässrig-protischen Lösungsmitteln.

### 2.3 Weitere Ausrüstungsstrategien polymerer Oberflächen

Ergänzend zu den oben genannten physikalischen und chemischen Ausrüstungsstrategien werden die derzeitigen Möglichkeiten der Funktionalisierung synthetischer Oberflächen beschrieben.

Textor et. al. gelang die Verankerung eines anorganisch-organischen Hybridmaterials, einem Ormoceren<sup>®</sup> (**O**rganic **M**odified **C**eramics) auf textilen Materialien, was zu einer extrem hohen Festigkeit der Oberfläche führt und zum Schutz gegen Feuer- und Stichwaffen nutzbar ist [151, 152].

Die Erzeugung ultradünner, sich selbst organisierender Polyelektrolyt-Schichten auf Polyester-Polyacrylnitril-Copolymer gelingt durch Anwendung der Langmuir-Blodgett-Technik, wenn die Oberfläche des Materials vorher plasmabehandelt wurde. Dabei kommt es zur Ausbildung von alternierend geladenen ionischen Schichten im Sinne von

---

Polyelektrolyt-Komplexen (Simplexen), welche schließlich eine Membranfunktion haben. Als Polyelektrolyten zum Multischicht-Aufbau kommen Polyethylenimin (PEI), Chitosan, Poly(dimethylallyl-ammoniumchlorid) [Poly-DADMAC], u. a. in Frage [153-155].

Bedingt durch die geringe Reaktivität bzw. höhere Stabilität der Amid-Bindung im Polyamid, gelingen Oberflächen-Modifikationen relativ schwer. In Hinblick auf komplexierfähige Systeme sind Chitosan/Polyamid-Blends (mit PA 66 bzw. PA 6) darstellbar [156].

Grundsätzliche gelten die gleichen Aktivierungsstrategien für die Polymeroberflächen-Modifikationen wie bei Polyester. Die chemische Anbindung von Chitosan gelingt auf Polyamid/Woll-Blendings, nach vorheriger Aktivierung der Oberfläche mit Wasserstoff-Peroxid [157]. Eine mehrstufige Ausrüstungsstrategie ist die Immobilisierung von Polyethylenimin (PEI) auf Polyamid, welche ebenso für Polyester und Baumwolle durchführbar ist, durch kovalente Bindung von 4-Brom-Butyl-Chlorid auf der partiell hydrolysierten Oberfläche: Das Polyethylenimin wird über N-Alkylierung am Alkyl-Rest verankert, anschließend erneut über N-Alkylierung mit Bromhexan, schließlich durch Umsetzung mit Iod-Methan quaternisiert. Diese Alkylierung des Polyethylenimins führt zu einer bakteriziden und fungiziden Ausrüstung [158].

Opwis et. al am DTNW gelingt es inzwischen, Enzyme (Katalasen) über ein reaktives Ankersystem auf Polyamiden zu immobilisieren [159].



---

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Chemikalien, Geräte und besondere Analytiken

Bevor in Folgendem auf die angewandten Ausrüstungsstrategien zur Modifikation von polymeren Oberflächen mit Polyaminen bzw. Cyclodextrin und die Darstellungen der genutzten Sorbenzien auf Cyclodextrin-Basis behandelt werden, soll auf nicht-klassische Analyse-Methoden eingegangen werden. Die nachfolgenden Listen geben eine Übersicht der genutzten Geräte und Chemikalien bzw. Materialien.

##### 3.1.1 Übersicht der verwendeten Geräte

Geräte	Hersteller	Bemerkungen
500-MHz NMR-Spektrometer	Bruker (USA)	Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
ALPHA 1-2 / LD (Gefriertrocknung)	Christ (Osterode am Harz)	bis -60 °C
Analysen-System EDAX DX-4 mit Econ IV-Detektor (Beryllium- Fenster)	EDAX (USA)	Anregungsspannung 10 kV
C/H/N/O/S- Elementar-Analysator	Hekatech GmbH (Wegberg)	Universität Duisburg-Essen (Campus Duisburg)
Differential Scanning Calorimetry (DSC)	TA Instruments (USA)	Heizrata 10 °C pro Minute
FT-IR-Spektrometer FT S-45	Biorad / Digilab (Krefeld)	UNIX-Betriebssystem
Horizontal-Schüttler Certomat HK	Sartorius (Göttingen)	100 U/min
Kontaktwinkel-Mikroskop G1	Krüss (Hamburg)	
Kugelmühle mit Stahlkugeln	Retsch (Haan)	Schwingmühle
Linitester	Hereaus (Düsseldorf)	Nach DIN / EN ISO 105-C06
micromeritics (Gemini) mit FlowPrep 60®	micromeritics (USA)	BET-Messungen mit Entgasung
OFM 94 Olfaktometer	LabC GmbH (Hennef)	Gas: synthetische Luft (Messer- Griesheim)
Partikelladungsdetektor PCD 03 pH	Mütek (Herrsching)	
Resistomat® Typ 2408	Burster (Gernsbach)	DIN 54345
Spannrahmen für Textil- Trocknung	Mathis (Schweiz)	Lab-Coater
Trockenschrank	memmert (Schwabach <sup>1</sup> )	
UV-VIS-Spektrometer	Cary 5e (Australien)	
Zugprüfgerät 1445	Zwick (Ulm)	DIN 53857

### 3.1.2 Übersicht der verwendeten Chemikalien und Materialien

Chemikalien / Materialien	Hersteller	Bemerkungen
β-Cyclodextrin	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	24 Stunden gefriergetrocknet
1,4-Toluylen-Diisocyanat (TDI)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Toxisch und reaktiv!
2,3,5-Triphenyltetrazolium-chlorid	Merck AG (Darmstadt)	Licht- und keimempfindlich
2-Natriumhydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin (NHDT)	Degussa AG	Technisches Produkt
4175 Intracronrot® BF-3M (ICR)	Yorkshire (Krefeld)	Reaktiv-Farbstoff
Aceton (dest.)	Dilg (Krefeld)	
Astrazon® Blau (C. I. Basic Blue 3)	Bayer AG (Leverkusen)	Kationischer Farbstoff
Bauwoll-Testgewebe ECE/S/400	wfk-Testgewebe GmbH (Brügge)	Gebleicht, 102 g/m <sup>2</sup>
Bayhydur VP LS 2319(BH)	Bayer AG (Uerdingen)	Allophanatisiertes HDI-Trimer, Polyisocyanat, Lackkomponente
Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure (BTCS)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	
Chitosan Bilb 13	Fa. Wöhlk (Bremerhaven)	Durchschnittliche Molmasse: 40000 g/mol; DD 85 %
d-Chloroform, CDCl <sub>3</sub>	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Für <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie
Dibutyl-Zinn (DBT)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Katalysator
Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Wachsartige Schuppen
ECE Feinwaschmittel		Nach DIN 53920
Essigsäure	DILG (Krefeld)	
Hexamethylen-Diisocyanat (HDI)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Toxisch und reaktiv!
Isophoron-Diisocyanat (IPDI)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Toxisch und reaktiv!
Lupamin® 5095 SF	BASF (Ludwigshafen)	(95 % hydrolysiert) Mittlere Molmasse 380000 g/mol
Marlipal® O13/80	Degussa AG (Hüls)	Nichtionisches Tensid
m-Tetramethylxylylen-Diisocyanat (TMXDI)	Cytec (Niederlande)	
N,N-Dimethylformamid p.a. (DMF)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Über Molekularsieb (0,4 nm) getrocknet
Natrium-Bisulfit p.a.	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Natrium-Pyrosulfit
Natriumhypochlorit	Riedel-de Haën	Ca. 10 % aktives Chlor
Phenolphthalein	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	
PET-Folie, Hostaphan® RN 36	Mitsubishi-Polyester (Wiesbaden)	Transparent, Dicke 36 µm
PET-Testgewebe	wfk-Testgewebe GmbH (Brügge)	
Poly (-Diallyldimethylammoniumchlorid)	Mütek (Herrsching)	0,001 molar
Polyamid-Gewebe 40 A (PA)	wfk-Testgewebe GmbH (Brügge)	Polyamid 66
Natrium-Polyethylensulfonat	Mütek (Herrsching)	0,001 molar
Trinitrobenzolsulfonsäure (TNBS)	Fluka / Sigma-Aldrich Chemie (Taufkirchen)	Lösung in DMF

---

## **3.2 Analytik der funktionalisierten Oberflächen**

Je nach Immobilisat und polymerer Matrix wurden verschiedene Analysemethoden angewandt. Eine Oberflächen-Analytik durch diffuse Streuung mit Infrarot-Spektroskopie (DRIFT) liefert im Allgemeinen keine eindeutigen Ergebnisse, da die erzeugten Oberflächen entweder zu dünn waren bzw. dem Matrixmaterial zu ähnlich waren.

### **3.2.1 Nachweis von Aminofunktionen mit einem Tropfen-Schnelltest („Chloramin-Test“)**

Bei den funktionalisierten Oberflächen, die Polyvinylamin und/oder Chitosan enthielten, wurde ein nass-chemischer Tropfentest durchgeführt:

Ein 16 cm<sup>2</sup> großes Stück der ausgerüsteten Baumwolle wurde 5 Minuten in eine 1 %-ige Natrium-Hypochlorit-Lösung getaucht. Diese Lösung war leicht alkalisch. Danach wurde das Fasermaterial 10 Minuten gründlich mit deionisiertem Wasser gespült. Anschließend wurde die Probe entweder in eine wässrige Lösung aus 2 % Kalium-Iodid und 1 % Stärke getaucht oder ein Tropfen dieser Lösung aufgebracht. Es folgte eine braun-violette Farbreaktion. Das Hypochlorit (formelle Oxidationszahl des Chloratoms +1) oxidiert die Amino-Gruppe zu Chloramin (daher „Chloramin-Test“) [160]. Das Chloramin wiederum ist in der Lage, das Iodid zu Iod zu oxidieren, welches mit Stärke komplexiert wird.

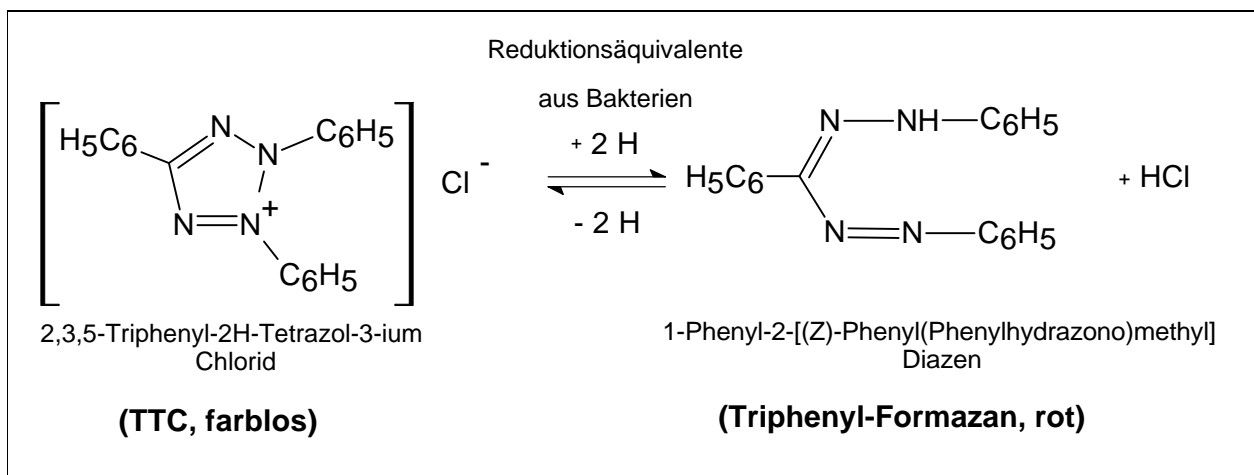
Die Blind-Probe ergab eine hell-gelbe Verfärbung der unbehandelten Oberflächen.

### **3.2.2 Prüfung des Bakterien-Metabolismus mit Triphenyl-Tetrazolium-Chlorid (TTC)**

Eine Alternative zu einer möglichen Lebendkeimzahlbestimmung von Bakterien, bietet die Nutzung metabolischer Reaktionen. Hierbei kommen Tetrazoliumsalze zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Bakterien zum Einsatz [161-167]. Diese

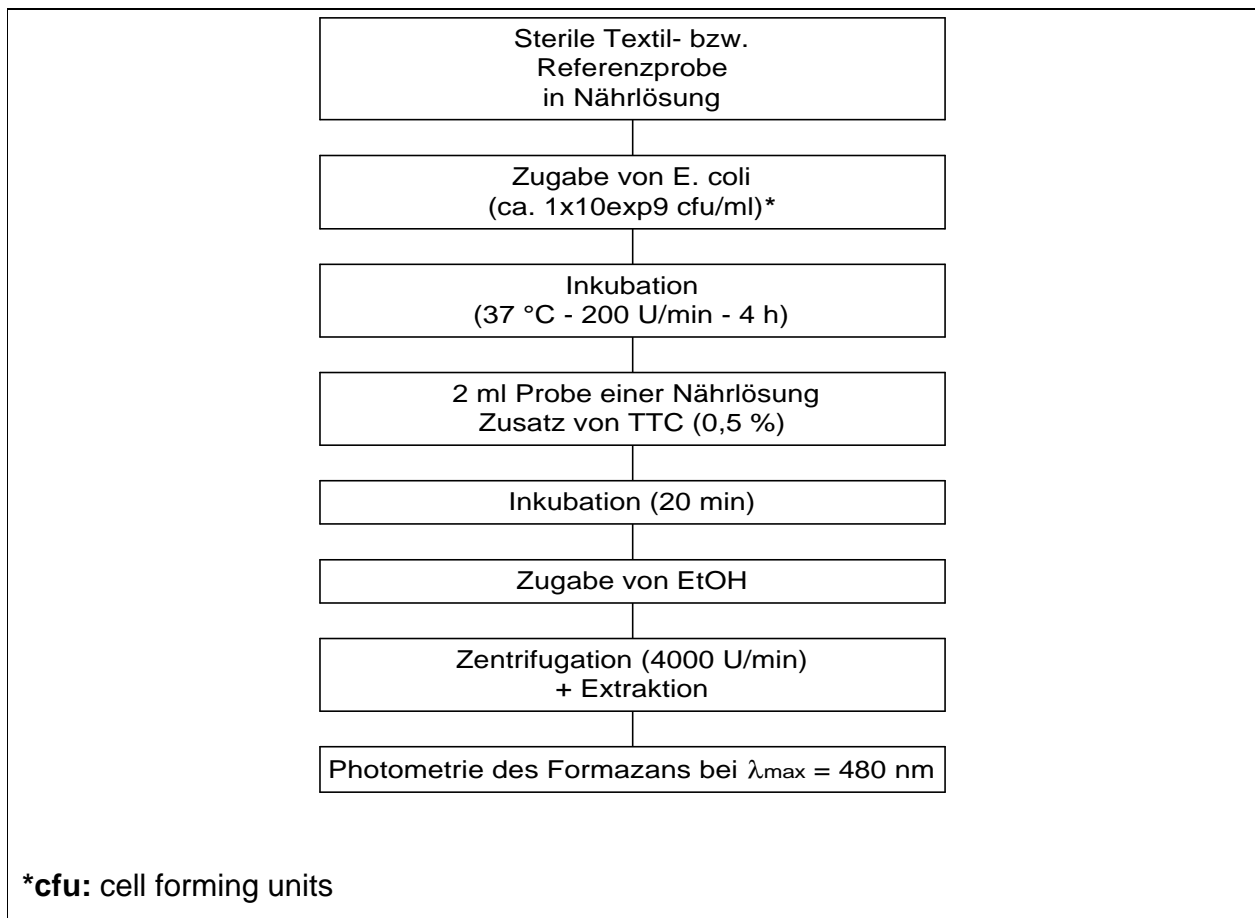
biochemische, hochselektive Analytik basiert auf metabolischen Reaktionen, bei denen Redox-Farbstoffe photometrisch oder fluorimetrisch bestimmt werden.

Tetrazoliumsalze gehören zur Klasse der Redox-Farbstoffe und liefern ein empfindliches Detektoren-System. Abbildung 18 verdeutlicht das Prinzip der Bestimmung der Hydrogenase-Aktivität mit Hilfe des Tetrazoliumsalzes. Hierbei wird das fast farblose Tetrazoliumsalz zum intensiv rot gefärbtem Triphenyl-Formazan reduziert. Um den Elektronentransfer zu verbessern, wird oft ein Sensibilisator, wie 1-Phenacinium-Methylsulfat (PMS) eingesetzt, allerdings besteht dabei die Gefahr der Reaktionshemmung, weshalb dieses Reagenz nicht zum Einsatz kam [168]. Dieser Test kann an biogenen Geweben, Körperflüssigkeiten (typische Anwendungen im klinischen Bereich) oder, wie hier an textilen Geweben durchgeführt werden.



**Abbildung 18:** Umwandlung von TTC zu Triphenyl-Formazan.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise des Tetrazolium-Tests beschrieben:

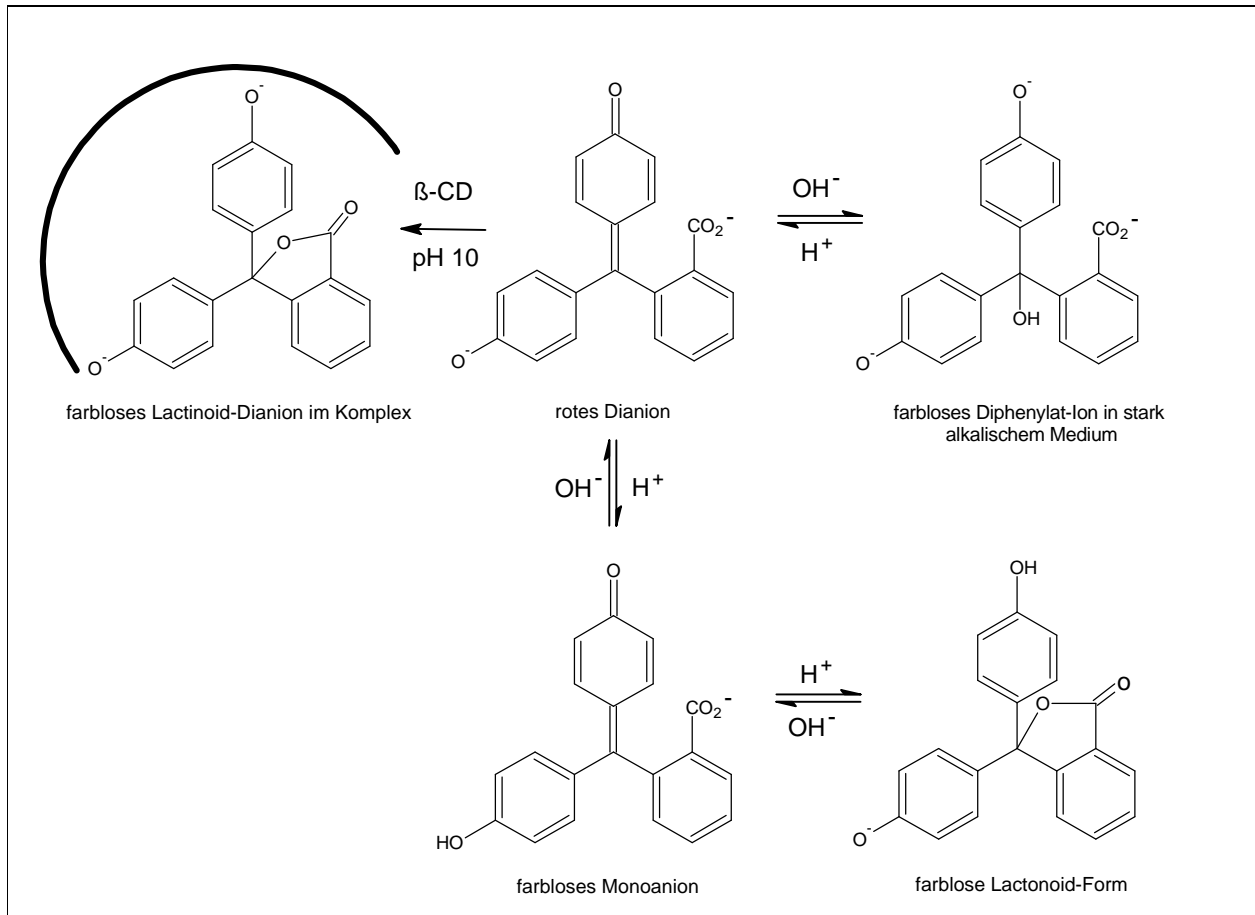


**Abbildung 19:** Verlaufsplan zur Bestimmung von Bakterienaktivitäten mit TTC in Anlehnung an [169].

### 3.2.3 Qualitativer Nachweis von Cyclodextrinen auf den modifizierten cellulosischen Oberflächen

Zum qualitativen Nachweis von Cyclodextrin wurde ein Tropfen-Test auf Basis von Phenolphthalein eingesetzt. Hier wird die komplexierende Eigenschaft des Cyclodextrins genutzt, um Farbveränderungen bei Phthalid-Farbstoffen hervorzurufen. Zu diesem Zweck wurde eine 1 %-ige, wässrige Phenolphthalein-Lösung, welche 10 % Ethanol enthielt, mit Natrium-Carbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) alkalisch gestellt ( $\text{pH} > 9$ ), bis ein purpurfarbener Farbton entstand. Zur besseren Benetzung wurde etwas Marlipal zugesetzt. Dann

wurden auf der textilen Oberfläche an verschiedenen Stellen Tropfen dieser Lösung aufgetragen. Abbildung 20 schildert die Reaktionsmöglichkeiten des Phenolphthaleins.



**Abbildung 20:** Mit Farbänderungen verbundene Strukturänderungen bei Phenolphthalein.

### 3.2.4 Quantitative Bestimmung von Cyclodextrin auf den modifizierten, cellulosischen Oberflächen

Zur Bestimmung der Zugänglichkeit des Cyclodextrins wurde seine Komplexbildung mit dem Farbstoff p-Nitrophenol (pNP) genutzt. Von der funktionalisierten Oberfläche, wurden gleichgroße Proben ausgestanzt ( $\varnothing$  8 cm; 0,5 g). Die Proben wurden in 10 ml

---

Lösung von p-Nitrophenol ( $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l) getaucht, welche mit 1 M NaOH auf pH 11 eingestellt wurde, und über Nacht horizontal geschüttelt.

Anschließend wurde die Absorbanz ( $\lambda_{\max}$  bei 498 nm) der Probe-Lösungen mittels UV-VIS-Spektroskopie (Cary 5e, Varian) gegen die Stammlösung von p-Nitrophenol bestimmt (Einpunkt-Kalibrierung).

### **3.2.5 Nutzung der funktionalisierten Oberflächen als Ionentauscher**

#### **3.2.5.1 Komplexierung von Kupfer-Ionen**

Amino-Gruppen sind über ihr freies Elektronenpaar in der Lage, Metall-Ionen, wie Kupfer zu komplexieren, dabei werden Wasserstoff-Protonen freigesetzt. Um die Kapazität, also die Menge, des gebundenen Kupfers zu bestimmen, wurde wie folgt vorgegangen:

Definierte, gleichgroße Proben werden in eine  $5 \cdot 10^{-3}$  molare Kupfersulfat-Lösung eingetaucht, welche mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt wurde, um eine Hydroxid-Fällung (ab pH 5,1 [170]) zu vermeiden. Es folgte eine einstündige Behandlung im Ultraschall-Bad. Anschließend wurden die Konzentrationen photometrisch (Cary 5e, Varian) über die Absorbanzen ( $\lambda_{\max}$  bei 798 nm) der Stammlösung bestimmt (Einpunkt-Kalibrierung).

#### **3.2.5.2 Elektrokinetische Messungen an Polyelektrolyten**

Die kolloidalen Polyelektrolyte, wie das Biopolymer Chitosan oder Polyvinylamin, sind in der Lage, auf ihren Oberflächen bzw. Phasengrenzflächen (fest/flüssig, etc.) Ladungen zu lokalisieren. Dadurch kommt es zur Aufkonzentration von ungleichnamig geladenen Teilchen an der Kolloid-Oberfläche, den Gegenionen. Trennt bzw. schert man die Gegenionen vom dissoziierten Makromolekül bzw. Partikel ab, so wird ein Strömungspotential in Millivolt messbar. Beträgt das gemessene Strömungspotential

---

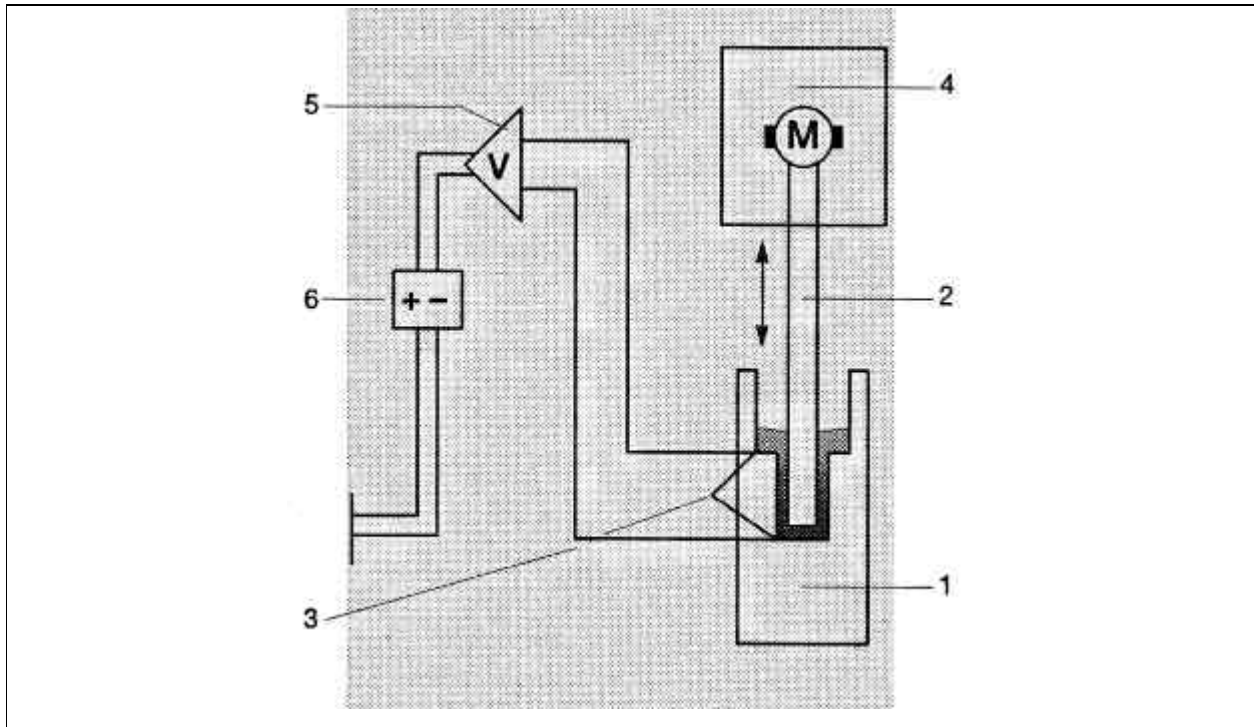
0 mV, befindet sich die Suspension am Ladungsneutralpunkt. Ist ein Potentialwert vorhanden, gibt das Vorzeichen dieses Wertes an, ob positive (kationische) oder negative (anionische) Ladungen vorliegen. Die Potentialhöhe ist nur ein relativer Messwert und hängt von verschiedenen Faktoren ab [155, 171, 172, 206]:

- Ladungsmenge auf der Oberfläche;
- elektrische Leitfähigkeit der Probe;
- Abmessungen der Messzelle;
- Viskosität der Probe;
- Verunreinigungen;
- Temperatur;
- Molekulargewicht;
- pH-Wert.

Am Beispiel des Partikelladungsdetektors PCD 03 pH der Firma MÜTEK (Abbildung 21) sei das Mess-Prinzip erläutert:

Kernstück des Systems ist eine Kunststoff-Messzelle (1) mit eingepasstem Messkolben (2). Wird in die Messzelle eine wässrige Probe eingefüllt, adsorbieren kolloidal gelöste Moleküle durch van-der-Waals'sche Kräfte an der Gefäßwand. Die Gegenionen bleiben dagegen relativ frei beweglich. Zwischen Gefäßwand und Kolben besteht ein schmaler Spalt. Angetrieben durch einen Motor (4), führt der Messkolben (2) eine oszillierende Bewegung aus und verursacht so in der Messzelle (1) eine starke Flüssigkeitsströmung, in der die freien Gegenionen mitgerissen und von der adsorbierten Probensubstanz getrennt werden. Die Gegenionen induzieren in den eingebauten Elektroden einen Strom, welcher gleichgerichtet, verstärkt (5) und angezeigt wird (6).

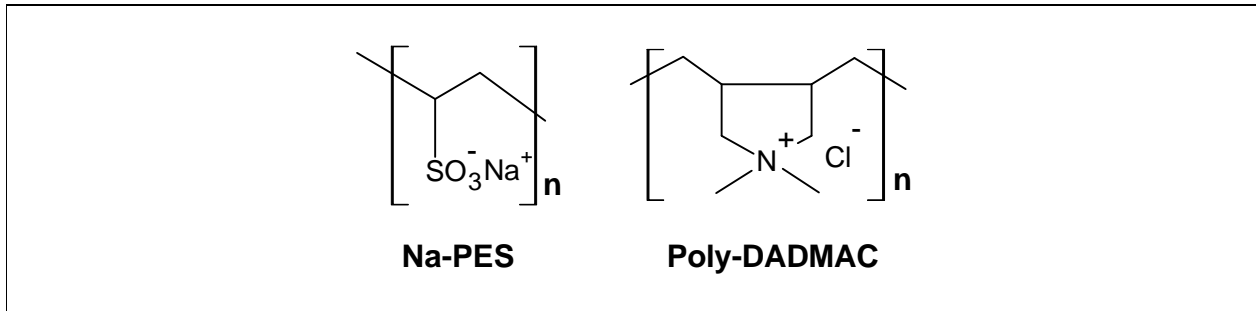




- |                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| 1 Kunststoff-Messzelle | 2 Messkolben         |
| 3 Elektroden           | 4 Antrieb und Kolben |
| 5 Elektronik           | 6 Display            |

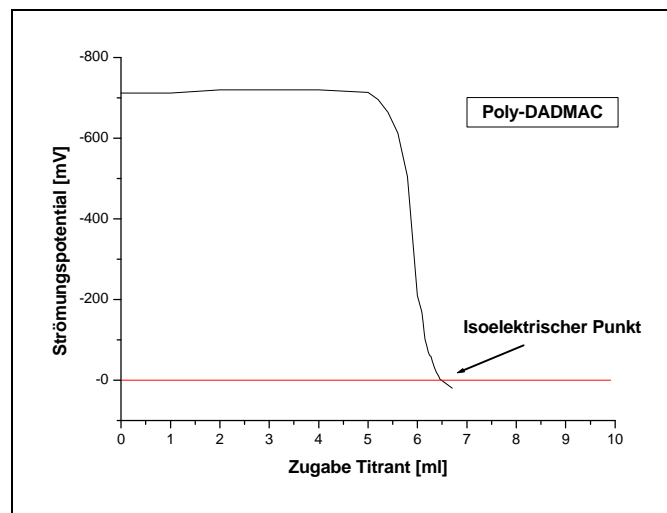
**Abbildung 21:** Aufbau des Partikelladungsdetektors PCD 03 pH der Firma *Mütek*.

Für eine Bestimmung des anionischen Ladungsbedarfs, der auf den Polymer-Oberflächen gebundenen Polyelektrolyten Polyvinylamin bzw. Chitosan, wurden jeweils definierte Probenmengen (500 mg) mit Puffer-Lösung bei pH 4,7 konditioniert, foulardiert und getrocknet. Die Proben wurden mit 40 ml anionischem Polyelektrolyten Na-PES (0,001 M Natrium-Polyethylsulfonat) versetzt und 2 Stunden leicht geschüttelt. Eine aliquote Menge (10 ml) des anionischen Polyelektrolyten wurden dann mit dem Partikelladungsdetektor PCD 03 pH gegen 10 ml des kationischen Polyelektrolyten Poly-DADMAC (0,001 M Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid) über die Bestimmung des Strömungspotentials zurücktitriert. Abbildung 22 beschreibt die Strukturformeln der genutzten Polyelektrolyte.



**Abbildung 22:** Anionischer und kationischer Polyelektrolyt zur Bestimmung von Ladungsmengen.

Die folgende Abbildung gibt den Verlauf einer typischen Polyelektrolyt-Titration wieder.



**Abbildung 23:** Verlauf einer typischen Polyelektrolyt-Titration.

Die spezifischen Ladungsmengen  $eq/g$  (Ladungsäquivalente pro Gramm) bzw. der anionische Bedarf wurden über folgende Gleichung berechnet:

$$q = \frac{V \cdot c}{m}$$

---

Gleichung zur Bestimmung der spezifischen Ladungsmenge.

- q: spezifische Ladungsmenge [eq/g],  
V: Volumen des verbrauchten Titriermittels [l],  
c: Konzentration des Titriermittels [eq/l],  
m: Masse an Probe oder Wirksubstanz [g].

### **3.2.6 Olfaktorische Messung der funktionalisierten Oberflächen und der dargestellten Sorbenzmaterialien**

Zur Überprüfung der geruchsbindenden Eigenschaften von ausgerüsteten, cellulosischen Polymeroberflächen wurde die Methode der Olfaktometrie angewandt [173]. Olfaktometrie bedeutet im engeren Sinne die kontrollierte Exposition durch geruchstragende Substanzen und die Bewertung der beim Menschen hervorgerufenen Geruchsempfindungen.

Die Empfindung eines Geruches über die menschliche Nase basiert auf dem Vorhandensein und der Erregung von ca. 10-25 Millionen Riechzellen im Riechepithel (*regio olfactoria*) der Nasenschleimhaut. Das Geruchsempfinden (z. B. die Geruchsintensität) ist naturgemäß abhängig von der Art und Menge der das Riechepithel erreichenden Geruchsstoffe [174]. Allerdings besitzt jeder Mensch sowohl eine unterschiedliche Erkennungsschwelle als auch eine unterschiedliche Bewertung des Geruchseindrucks, so dass in der Regel Probanden-Kollektive zur Geruchsmessung (*Olfaktometrie*) eingesetzt werden, um individuelle Variabilitäten statistisch auszugleichen. Zudem ist zu bemerken, dass physiologische Gewöhnungsprozesse von Gerüchen auftreten können, d. h. dass durch übermäßige Einwirkung des Geruchstoffes eine Minderung der Wahrnehmung eintreten kann.

Zur Beurteilung von Düften bzw. missliebigen Gerüchen (*malodours*) existieren vielfältige Ansätze [175, 176]. Als Beispiel sei die Werte-Skala nach VDI-Richtlinie 3882 genannt, wobei Probanden Riech-Proben gemäß ihres Geruchseindrucks entsprechend Tabelle 4 zuordnen.

**Tabelle 4:** Bewertungsskala für Geruchseindrücke nach [175].

Geruch	Intensitätsstufe
extrem stark	6
sehr stark	5
stark	4
deutlich	3
schwach	2
sehr schwach	1
nicht wahrnehmbar	0

Eine weitere Möglichkeit der olfaktorischen Validierung ist ebenfalls ein subjektiver Ansatz. Hierbei werden Riech-Proben definierter Konzentration von Probanden qualitativ beurteilt und gemäß der Skala in Tabelle 5 bewertet.

**Tabelle 5:** Reizspektrum für olfaktorische Messungen nach [177].

-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
äußerst unangenehm				weder angenehm, noch unangenehm				äußerst angenehm

Einen weiteren subjektiven (hedonischen) Ansatz haben Amoore et al. entwickelt, in dem sieben Primärgerüche definiert wurden (Tabelle 6). Hierzu existieren strukturbedingte Korrelationen zwischen Geruch und Molekülen.

**Tabelle 6:** Klassifikation von Primärgerüchen nach Amoore et al. [178, 179].

Primärgeruch	Chemische Substanz	Alltagsbeispiel
kampferartig	Kampfer	Mottenpulver
moschusartig	15-Pentadecanolid	Angelikawurzel
blumig	Phenyl-ethyl-methyl-methanol	Rose
minzig	Menthol	Pfefferminztee
ätherisch	1,2-Dichlorethan	Fleckenwasser
stechend	Ameisensäure	Eisessig
faulig	1-Butanthiol	faule Eier

---

Zur quantitativen Erfassung von Gerüchen wird eine sogenannte Geruchsschwelle definiert. Diese ist, gemäß VDI-Richtlinie 3881/Blatt1, im Sinne der Empfindungsschwelle diejenige Konzentration eines Geruchsstoffes, die eine eben merkliche Geruchsempfindung auslöst. Nach Konvention ist dies diejenige Konzentration, bei der eine riechende Person in 50 % aller Darbietungen eine Geruchsempfindung mitteilt.

Um Geruchsstoffe mittels eines Olfaktometers den Probanden zuzuführen, existieren verschiedene Strategien, wie die Anwendung des (*unterschwellig* beginnenden) Limit-Verfahrens oder des Konstanz-Verfahrens [175].

In diesem Zusammenhang sind auch die *elektronischen Nasen* aufzuführen, die mittels molekül-spezifischer Sensorarrays, wie beispielsweise Metalloxid-Halbleitersensoren oder Schwingsquarzen, in der Lage sind, Geruchssubstanzen zu detektieren und in elektrische Signale umzuwandeln [180-184]. Ebenso ist eine massenspektrometrische Analyse via Headspace-Gas-Chromatographie möglich. Mehrheitlich sind solche *elektronischen Nasen* nur für ein abgegrenztes, bekanntes Substanz-Spektrum bei relativ hohem Kalibrieraufwand einsetzbar. Ein unspezifisches Geruchsmerkmal wie „miefig“ oder nicht-vorkalibrierte Substanzen können diese Systeme nicht erfassen.

Für die Berechnung des Geruchswertes, der im Grenzfall der Wahrnehmbarkeit gleich der Geruchsschwelle ist, gilt folgende Beziehung [185]:

$$GW = \frac{EW}{2^n}$$

GW: Geruchswert in mg/m<sup>3</sup>,

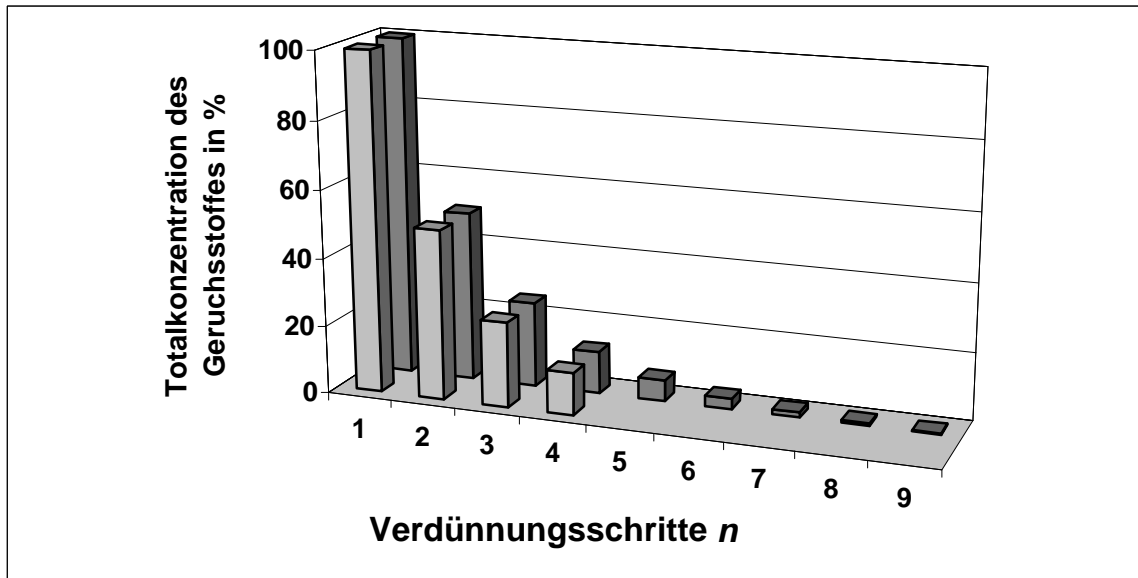
EW: Einwaage in mg/m<sup>3</sup>,

n: Anzahl der Verdünnungen, bei denen ein Geruch wahrgenommen wurde.

Abbildung 24 zeigt den Konzentrationsverlauf bzw. die jeweilige abnehmenden Menge einer Geruchprobe im Olfaktometer des *überschwellig* beginnenden Limit-Verfahrens. Jeder Balken steht für ein positives Geruchsereignis. Wäre eine Substanz beispielsweise bei gegebener Einwaage (hier 100 %) nach 4 Verdünnungen nicht mehr

---

riechbar, läge der Geruchswert gemäß obiger Gleichung bei 6,25 %. Da die Anfangskonzentration bekannt ist, ist auch die Menge bekannt, die bis zum Geruchswert bzw. der Geruchsschwelle riechbar war – die restliche Menge wurde vom Sorbens gebunden.



**Abbildung 24:** Verdünnungen eines Geruchsstoffes im Olfaktometer (schematisch: hintere Reihe ohne Sorbens, vordere Reihe mit Sorbens).

Olfaktorisch bestimmt wurde die geruchsbindende Wirkung von sechs modifizierten Polymer-Oberflächen und von sechs dargestellten Cyclodextrin-Carbamaten.

### 3.2.6.1 Praxis der Olfaktometrie

Für die Durchführung der olfaktorischen Messungen wurde das Olfaktometer OFM-94 verwendet (s. Abbildung 25). Das geruchsneutrale Trägergas ist synthetische Luft (Messer-Griesheim). Die Druckmessung erfolgt mit einem elektronischen Manometer.



**Abbildung 25:** Olfaktometerstand nach LABC-Labortechnik  
(optional: beheizbares Sandbad).

Für die Geruchsschwellen-Bestimmung wird eine evakuierte, mit Septum hermetisch verschlossene Headspace-Flasche (Vial, 120 cm<sup>3</sup>), eine definierte Menge, der zu prüfenden Substanz injiziert. Als Modell-Geruchssubstanz wird hier die Verwendung von 1 µl Toluol beschrieben. Der Unterdruck wird anschließend mit einer Kanüle gegen Normaldruck äquilibriert. Wichtig ist an dieser Stelle, die Start-Dosis so gering zu wählen, dass es nicht zur Kondensatbildung kommt. Die Umgebungsbedingungen sollen möglichst konstant bleiben (ca. 22 °C, geruchsneutraler, lichtkonstanter, ruhiger Messplatz). Zwischen Injektion des Geruchsstoffes und Messung liegen 24 Stunden.

Für die Messungen wird ein Probanden-Kollektiv zusammengestellt, bestehend aus zwei Männern und drei Frauen im Alter zwischen 24 und 50 Jahren. Das Kollektiv wurde insofern instruiert, als dass auf Parfums und geruchsproblematische Nahrung am Messtag zu verzichten sei.

---

### **3.2.6.2 Durchführung der olfaktorischen Messungen**

Die Headspace-Flasche (Vial) wird via Septum über eine Kanüle an das Olfaktometer angeschlossen, welches mit einer Gasflasche mit synthetischer Luft verbunden ist. Über eine weitere Kanüle mit Schlauch wird das elektronische Manometer angeschlossen. Die Dosierschleife des Olfaktometers ist in der Lage, die synthetische Luft aufzunehmen (hier bis 1,0 +/- 0,05 bar). Durch Umlegen des Ventils ist es möglich, den Inhalt der Flasche über eine Nasen-Maske zu entspannen. Dieses Ausströmen dauert ca. 30 Sekunden. Der Proband hat diese Zeit, um über einen positiven oder negativen Geruchseindruck (*Ja/Nein*-Entscheidung) zu befinden. Bis zur nächsten Emission wird ca. 30 Sekunden gewartet. Die Verdünnung der Substanz durch Beladen und Entspannen der Flasche wird wiederholt, bis der Proband nichts mehr riecht. Die Einzelmessung dauert also etwa 1 Minute pro Verdünnungsschritt. Die Anzahl der Verdünnungen  $n$  wird gezählt.

### **3.2.7 Textilphysikalische Prüfungen mit Normverfahren**

Zur Charakterisierung von spezifischen Eigenschaften der modifizierten Materialien wurden Prüfungsmethoden u. a. nach DIN angewandt. Dazu gehören:

- Waschechtheit nach DIN 53920;
- Reibechtheit nach DIN 52863;
- Scheuerbeständigkeit nach DIN / EN ISO 12947-1;
- Streifenzugversuch nach DIN 53857;
- Oberflächenwiderstand nach DIN 54345;
- Tropfentest nach TEGEWA [168].



---

### **3.2.7.1 Waschechtheit nach DIN 53920**

Die Bestimmung Waschechtheit erfolgt im Linitester<sup>®</sup>-Waschgerät eine halbe Stunde bei 40 °C unter Zugabe eines nichtionischen Tensides.

### **3.2.7.2 Farbechtheit nach DIN 52863**

Die gefärbten Polymeroberflächen werden mit einem Crockmeter-Gerät unter trockenen und nassen Bedingungen geprüft. Der Farbabrieb des Prüflings gegenüber Norm-Baumwolle wird nach einer 5-teiligen Skala visuell bemustert. Die Qualitätsskala erstreckt sich von 1 (schlecht) bis 5 (sehr gut).

### **3.2.7.3 Scheuerbeständigkeit nach DIN bzw. EN ISO 12947-1**

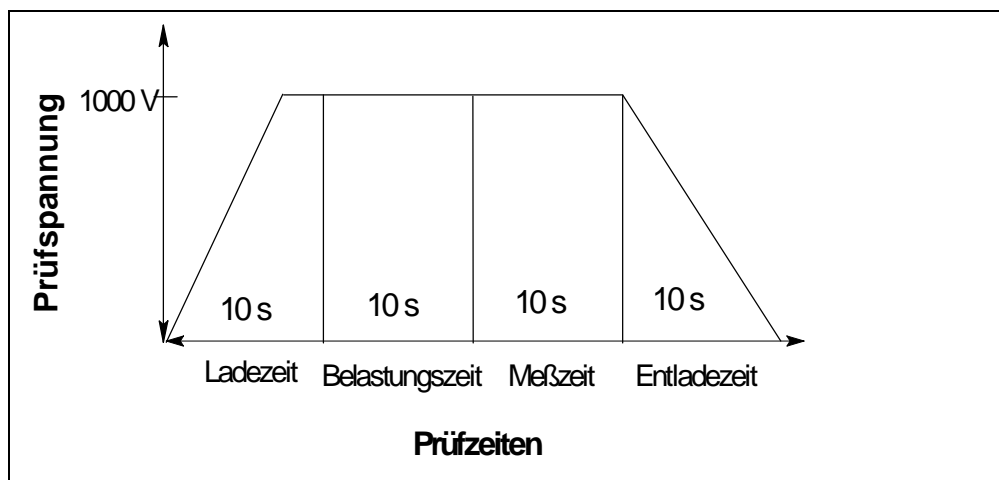
Zur Bestimmung der Abrasion von (textilen) Oberflächen, werden Prüflinge definierter Größe in das Scheuergerät der Firma Martindale eingespannt (5000 Touren, kleines Gewicht). Der Abrieb der Oberfläche wird visuell bemustert.

### **3.2.7.4 Tropfentest nach TEGEWA**

Zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens von modifizierten Oberflächen wird ein, mit Amidol-Blau gefärbter Tropfen (20 µl) aufgetragen. Die Zeit bis zum völligen Einsinken des Tropfens wird gemessen und mit nicht modifizierten Oberflächen bzw. Originalen verglichen

### **3.2.7.5 Oberflächenwiderstand nach DIN 54345**

Von jeweils extrahierten und klimatisierten Folien oder Flächengebilden wurden die Oberflächen-Widerstände gemäß DIN 54345 mit dem Resistomat<sup>®</sup> Typ 2408 der Firma Burster bestimmt. Abbildung 26 zeigt den Spannungsverlauf der Messungen.



**Abbildung 26:** Spannungsverlauf für Bestimmung des Oberflächenwiderstandes nach DIN 54345.

### 3.2.7.6 Streifenzugversuch nach DIN 53857

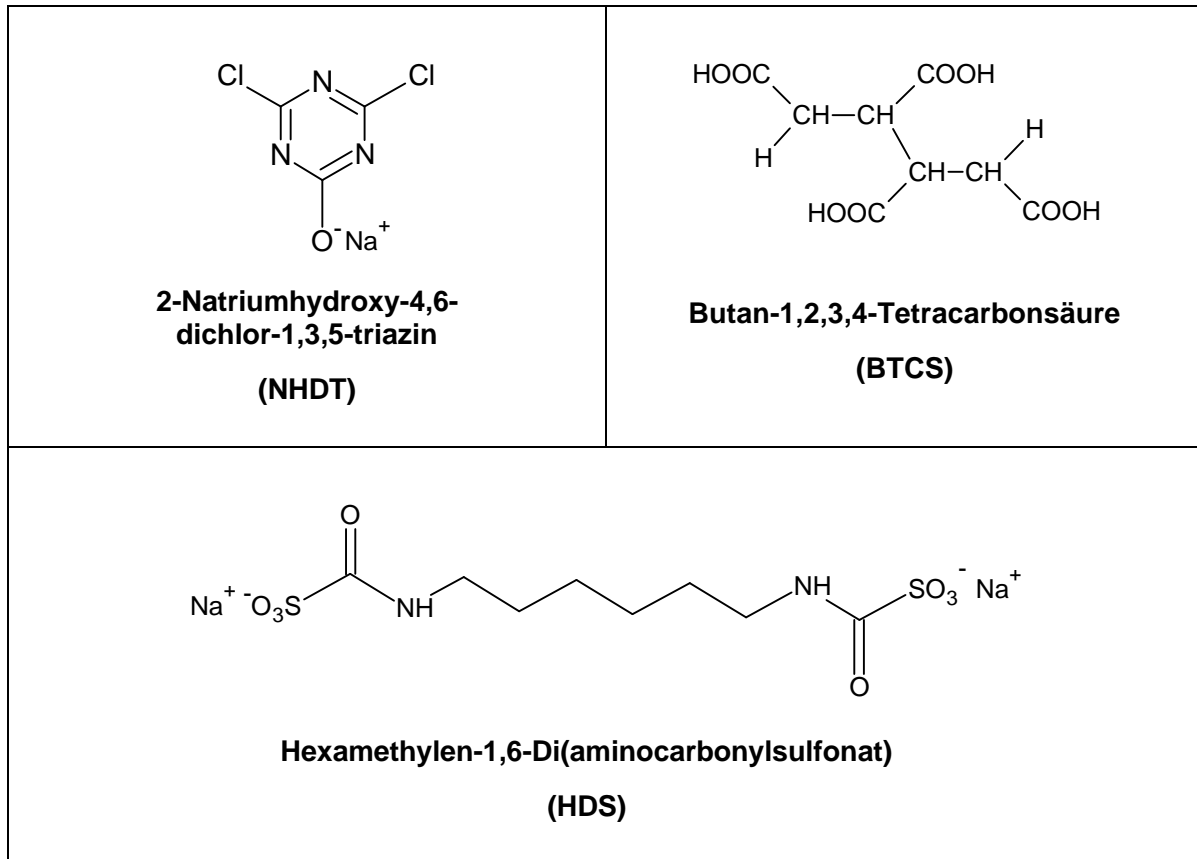
Nach dieser DIN sind relative Stabilitäten von (textilen) Materialien beurteilbar. Hierzu wird ein 10 cm breiter Streifen des textilen Flächengebildes in das Zugprüfgerät 1445 der Firma Zwick eingespannt und mit einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min bis zum Reißen belastet. Die maximale Kraft zum Zeitpunkt des Reißens in daN und die Dehnung werden bestimmt.

## 3.3 Ausrüstungsstrategien und Charakterisierungen

### 3.3.1 Funktionalisierung cellulosischer Oberflächen

Zur Ausrüstung von Baumwolle wurden die beiden Polyamine, Polyvinylamin und Chitosan, jeweils einzeln und simultan in der selben Flotte mit Cyclodextrin mit 3 verschiedenen Ankersystemen kovalent gebunden. Abbildung 27 gibt eine Übersicht der verwendeten Anker-Moleküle.

Als Anker-Moleküle wurden wässrige Lösungen von Butantetracarbonsäure [BTCS, p.a.], 2-Natriumhydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin [NHDT, technisches Produkt] und Hexamethylen-1,6-Di(aminocarbonylsulfonat) [HDS] eingesetzt (s. Abbildung 27).



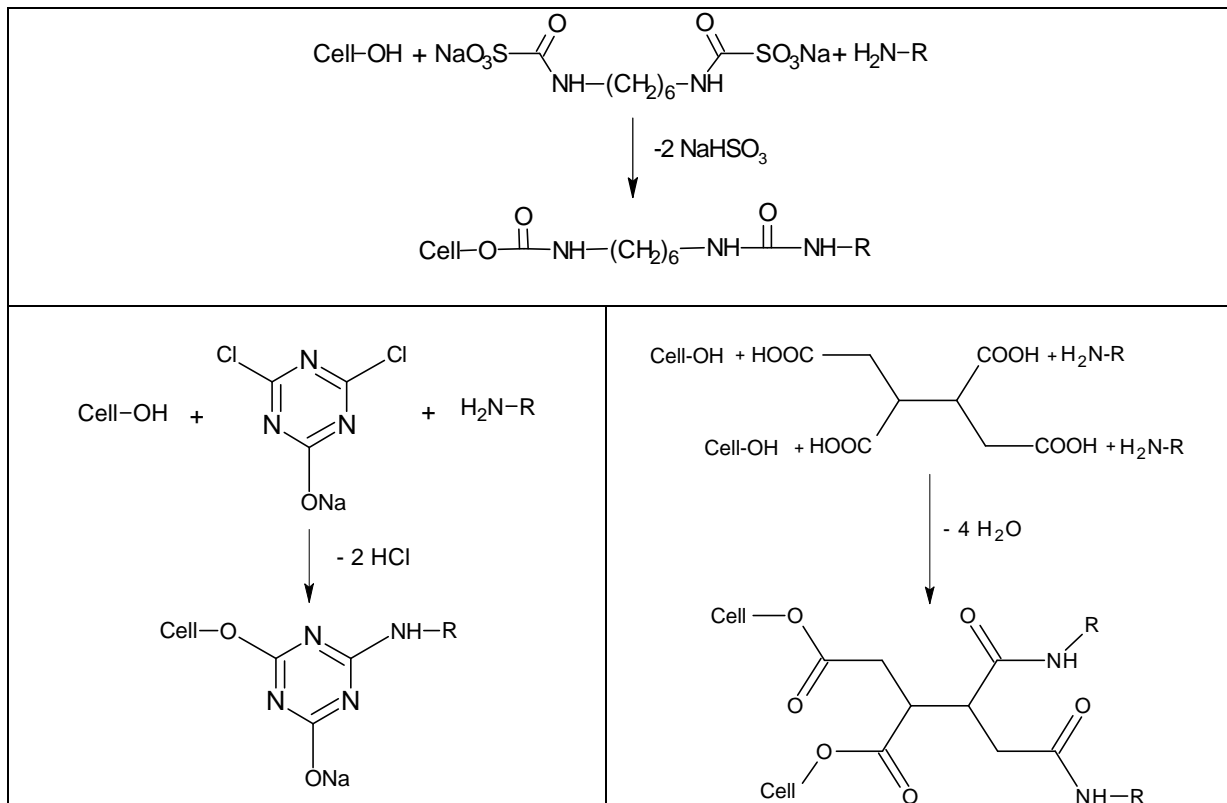
**Abbildung 27:** Verwendete Anker-Reagenzien für Polyamine.

Das blockierte Diisocyanat wurde nach [239], wie folgt synthetisiert:

In einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührer wurden 16,72 g Natriumpyrosulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) (88 mmol) in 31 ml deionisiertem Wasser gelöst. Hinzugefügt wurden 13,46 g (80 mmol) Hexamethylen-Diisocyanat, dann wird für mindestens 20 h gerührt. Das Produkt wurde durch das Eingießen in Aceton ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Durch Lösen in 60 ml deionisiertem Wasser mit anschließender Filtration wurden mögliche Restpolymere entfernt. Das Produkt wurde durch Ausfällung in einer 10-fachen

Menge Aceton mit erneuter Filtration und Trocknung im Vakuum isoliert. Die Ausbeute des weiß-kristallinen Pulvers betrug 68 %. Die Charakterisierung erfolgte mittels FT-IR (DRIFT-Messungen).

Die angestrebten Ausrüstungsarten der cellulosischen Oberflächen zeigt Abbildung 28.



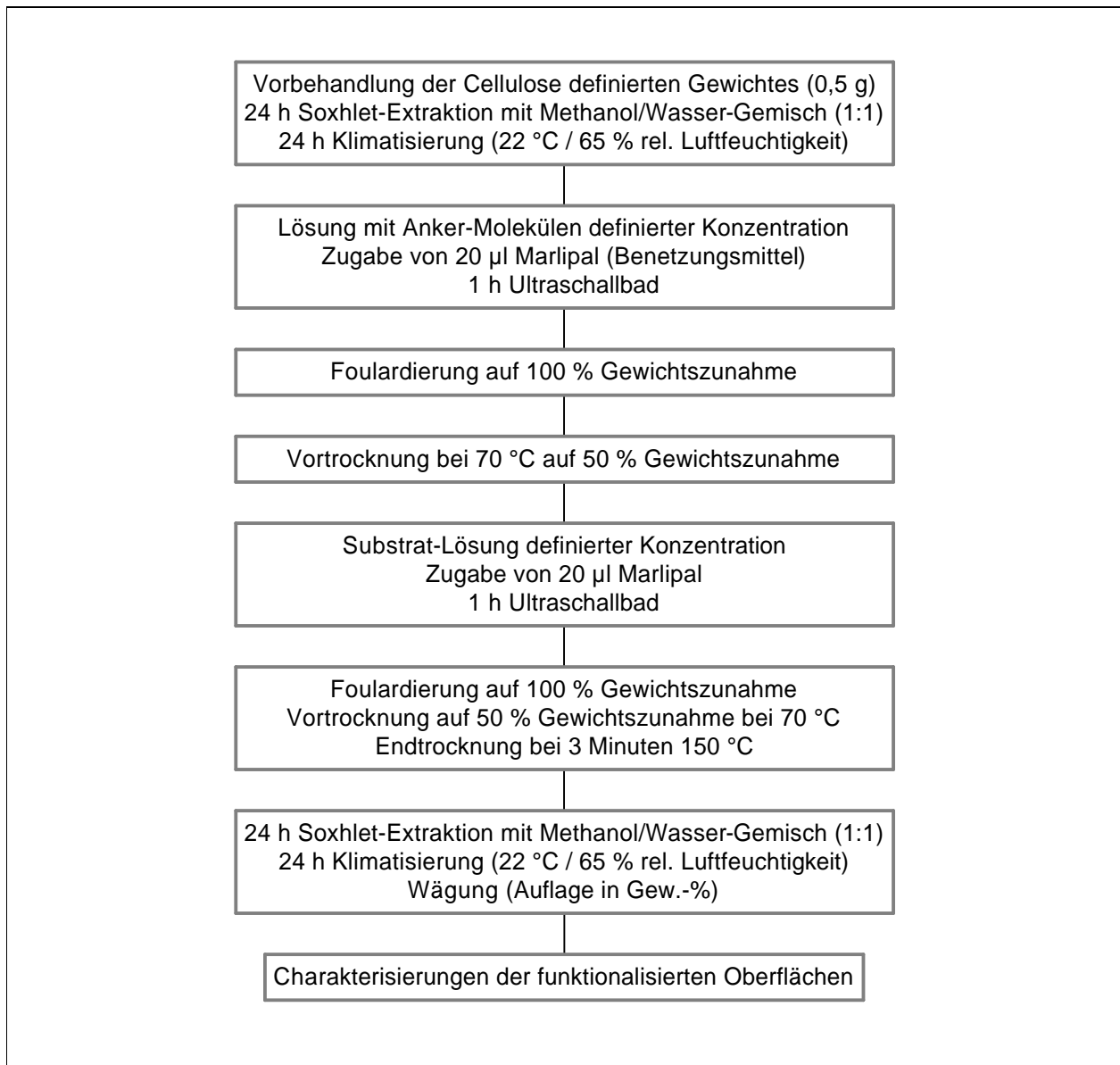
**Abbildung 28:** Mechanismen der Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen cellulosischer Oberfläche (Cell-OH) und Polyvinylamin- bzw. Chitosan-Ketten (R-NH<sub>2</sub>).

*Oben:* via mit Sulfite blockiertem Diisocyanat,  
*Links:* via Triazin-Anker,  
*Rechts:* via Tetracarbonsäure.

Abbildung 29 beschreibt im Einzelnen die Ausrüstungsschritte der Oberflächenmodifikationen. In Vorversuchen wurden verschiedene Kombinationen bzw. Konzentrationen von Immobilisat Anker-molekülen getestet. Die genutzten

---

Kombinationen wurden aus praktischen Erwägungen heraus gewählt. Alle Lösungen waren wässriger Natur. Jede Lösung, die Chitosan (CTS) enthielt, wurde mit Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt, um Ausfällungen zu vermeiden.



**Abbildung 29:** Ablauf der Ausrüstungen der cellulosischen Matrices.

---

### ***Nachweis von Aminofunktionen auf den funktionalisierten, cellulosischen Oberflächen***

Die mit Polyvinylamin und Chitosan ausgerüsteten cellulosischen Oberflächen wurden, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben untersucht.

### ***Bestimmung der bakteriostatischen Wirkung der funktionalisierten, cellulosischen Oberflächen***

Die Bestimmung der bakteriostatischen Wirkung der cellulosischen Oberflächen wurde, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben durchgeführt.

### **3.3.2 Funktionalisierung von bestrahlten PET-Oberflächen mit Polyvinylamin**

Die, jeweils abgewogenen PET-Folien (10 cm<sup>2</sup>) bzw. –Flächengebilde wurden 24 Stunden mit einem Gemisch aus Methanol/Wasser (1:1) in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Hierauf folgte eine 24-stündige Klimatisierung (22 °C, 65 % Luftfeuchtigkeit) und Bestimmung des Gewichtes. Danach wurden die Folien je 10 Minuten bei 222 nm beidseitig bestrahlt.

Aus einer 22 %-igen Polyvinylamin Lösung wurde mit deionisiertem Wasser 200 ml einer 1 %-igen Lösung hergestellt. Addiert wurde zur besseren Benetzung 20 µl eines nichtionischen Tensides. Die Lösung wurde 1 Stunde im Erlenmeyerkolben gerührt. Der pH-Wert betrug 10,8.

Eine bestrahlte PET-Folie wurde in eine entsprechende Wanne mit der Polyvinylamin-Lösung gelegt und 24 Stunden im Certomat HK geschüttelt (30 U/min). Danach wurde die Folie erneut 24 Stunden mit einem Gemisch aus Methanol/Wasser (1:1) in einer

---

Soxhlet-Apparatur extrahiert. Schließlich wurde die Probe 24 Stunden klimatisiert und die Gewichtszunahme gravimetrisch bestimmt.

In einem weiteren Versuch, wurden 16 cm<sup>2</sup> der funktionalisierten Folie eine Stunde in eine 0,01 molare Kupfersulfatlösung getaucht. Es folgte eine 24-stündige Extraktion mit einer Mischung aus Ethanol/HCl (15:1) bei pH 5 (Vermeidung von Hydroxid-Fällung!). Zum Abschluss wurde die PET-Folie mit Methanol abgespült und 24 Stunden klimatisiert.

### ***Nass-chemischer Nachweis von Amino-Gruppen auf der PET-Folie***

Die Aminofunktionen auf der PET-Oberfläche wurden wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben nachgewiesen.

### ***Oberflächenuntersuchungen mit Röntgen-Elektronenspektroskopie (XPS)***

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung der funktionalisierten PET-Folien-Oberfläche zu erhalten, wurden Untersuchungen mittels XPS durchgeführt. Anhand von Ionisierungsenergien können Aussagen über Zusammensetzungen von Atomgruppen, wie beispielsweise Carbonyl- oder Amino-Gruppen gemacht werden. Zum einen wurde die Oberfläche der UV-Excimer bestrahlten Folie untersucht, zum anderen die mit PVAm ausgerüstete Folie. Für eine nicht funktionalisierte PET-Folie lagen Literaturwerte zum Vergleich vor [187].

Die Informationstiefe für eine derartige Oberflächenanalyse liegt bei ca. 10 nm.

### ***EDX-Messungen als qualitativer Nachweis auf komplexierte Kupfer-Ionen***

Als Polychelatogen ist Polyvinylamin über seine Amino-Gruppen in der Lage, Schwermetall-Ionen wie beispielsweise Kupfer zu komplexieren. Um dies qualitativ nachzuweisen, wurde eine mit PVAm ausgerüstete PET-Folie eine Stunde in eine

---

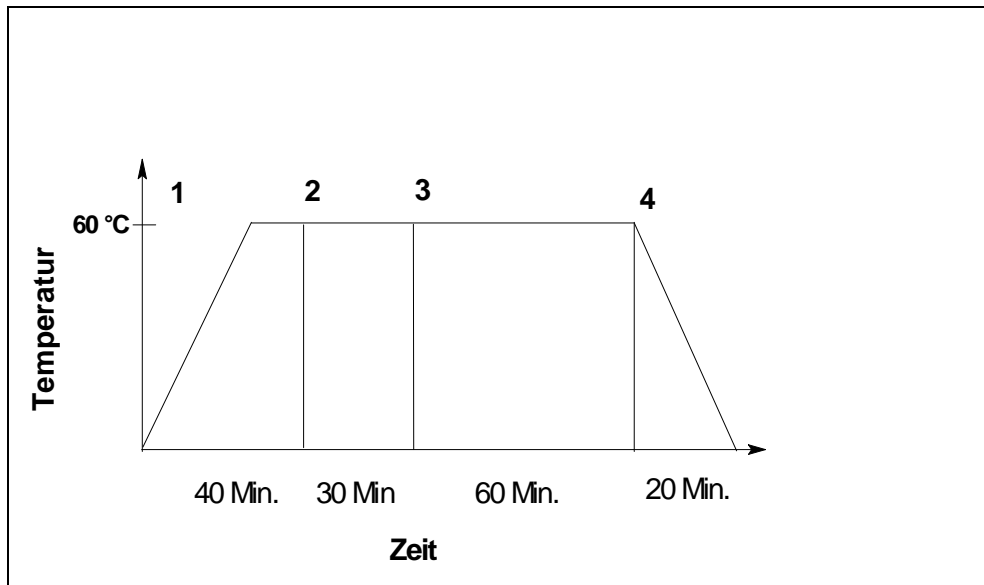
Lösung aus 0,01 molarer Kupfersulfat-Lösung, welche mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt wurde, getaucht. Die pH-Wert-Einstellung ist notwendig, um die Bildung von Kupfer-Hydroxid-Niederschlag zu vermeiden. Danach wurde die PET-Folie 24 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit einer Mischung aus fünfzehn Teilen Ethanol und einem Teil 1 molarer HCl, was im Extraktor-Raum einen pH-Wert von 5 erzeugt, extrahiert. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die mit PVAm ausgerüstete Folie bei dieser Art der Extraktion nicht abgewaschen wurde. Anschließend wurden die Proben mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

Da zur Identifizierung von komplexierten Kupfer-Ionen ein Tüpfel-Test mit wässriger Natriumsulfid-Lösung ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) zum schwarzen Kupfersulfid ( $\text{CuS}$ ) keine eindeutigen Ergebnisse lieferte, wurde eine energiedisperse Röntgen-Spektroskopie (EDX) der PET-Oberfläche durchgeführt. Dazu wurde die Probe mit Kohlenstoff belegt und mit dem Analysen-System EDAX DX-4 mit Econ IV-Detektor bei 10 kV ein Spektrum aufgenommen.

### ***Färbung der mit PVAm modifizierten PET-Folie mit einem Reaktivfarbstoff***

Um die Qualität der PVAm-Ausrüstung zu überprüfen, und als gleichzeitiges Beispiel für eine mögliche Anwendung, wurde die Folie gefärbt. Verwendet wurde der Reaktiv-Farbstoff *Intracronrot<sup>0</sup>*, welcher üblicherweise für Cellulose (Baumwolle) verwendet wird. Abbildung 30 beschreibt die durchgeführte Färbeprozedur.





**Abbildung 30:** Färbe-Profil der Reaktivfärbung mit *Intracronrot*<sup>®</sup>.

- 1 0,1 g funktionalisierte PET-Folie mit 30 mg Farbstoff (Flottenverhältnis von Farbstoff zu Wasser ist 1:500) + 50 g/l Natriumsulfat linear auf 60 °C aufheizen,
- 2 Zugabe von 5 g/l Natriumcarbonat,
- 3 Zugabe von 1 ml 1 M NaOH,
- 4 Abkühlen und anschließend mit heißem und kaltem Wasser waschen, gefolgt von einer 24-stündigen Soxhlet-Extraktion mit Wasser/Ethanol (1:1).

### ***Bemusterung der Färbungsergebnisse***

Zur objektivierbaren Beurteilung wurden die Reflexionswerte der Folie farbmetrisch untersucht. Da die Folie nicht mehr an allen Stellen gleichmäßig transparent war, wurde durch Verwendung einer Ulbricht'schen Kugel die diffuse Reflexion (Remission) in Abhängigkeit von der Wellenlänge photometrisch bestimmt. Analog wurden nach der Kubelka-Munk-Gleichung die K/S-Werte bestimmt [188].

---

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

### *Kubelka-Munk Gleichung*

- K: Maß für die Lichtabsorption,  
S: Maß für die Lichtstreuung,  
R: Reflexion.

Die Kubelka-Munk-Gleichung gilt streng genommen für nicht-transparente Oberflächen. Diesem Umstand wurde dadurch Rechnung getragen, dass die Messungen der Folien gegen den Referenz-Hintergrund Barium-Sulfat ( $\text{BaSO}_4$ ), als Weiß-Standard durchgeführt wurden.

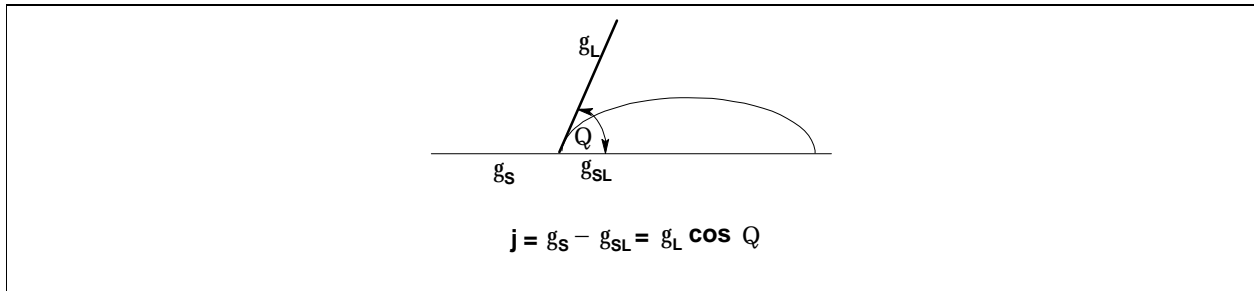
### ***Untersuchung der bakteriostatischen Wirkung der PET-Oberflächen***

Die bakteriostatische Untersuchung der PET-Oberflächen wurde, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben durchgeführt.

Verglichen wurden als Blindprobe eine Original-PET-Folie, eine bestrahlte PET-Folie (Primärfunktionalisierung), eine mit PVAm modifizierte PET-Folie (Sekundärfunktionalisierung) und eine PET-Folie, auf der zusätzlich Kupfer-Ionen über PVAm komplexiert wurden (Tertiärfunktionalisierung). Für die Ausrüstung der funktionalisierten PET-Folie mit Kupfer-Ionen s. Seite 60.

### ***Bestimmung von Kontaktwinkeln an PET-Folien***

Um die Oberflächeneigenschaften der Folien bezüglich des Benetzungsverhaltens gegenüber Wasser zu bestimmen, wurde der Kontaktwinkel (Randwinkel) nach Young-Dupré an Folien-Oberflächen ermittelt [189-191]. Dafür wurde auf die Folien-Oberfläche ein Wassertropfen (20  $\mu\text{l}$ ) aufgetragen und der Randwinkel (Modell: Abbildung 31) mit dem Kontaktwinkel-Mikroskop G1 der Firma Krüss bestimmt.



- $\gamma_L$ : Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Luft,
- $\gamma_S$ : Grenzflächenspannung Festkörper/Luft,
- $\gamma_{SL}$ : Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit,
- $\Theta$ : Randwinkel,
- $j$ : Benetzungsspannung.

**Abbildung 31:** Zusammenhang zwischen Randwinkel und Benetzungsspannung nach Young-Dupré.

***Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der funktionalisierten PET-Oberflächen***

Für die Bestimmung des elektrischen bzw. elektrostatischen Verhaltens der funktionalisierten PET-Folien wurde nach DIN 54345 ihr Oberflächen-Widerstand nach 24 Stunden Klimatisierung gemessen.

**3.3.3 Thermische Ausrüstung von synthetischen Geweben mit Polyvinylamin bzw. Chitosan**

Für dauerhafte Ausrüstung von Polyvinylamin auf Polyester-Gewebe (122 g/m<sup>2</sup>) bzw. Polyamid-Gewebe (PA 66, 100 g/m<sup>2</sup>) wird wie folgt vorgegangen: Das synthetische Gewebe wird 24 Stunden mit einer Mischung aus Methanol/Wasser (1:1) in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Das Fasermaterial wird 10 Minuten unter Zugabe eines nichtionischen Tensides (Marlipal O13/80<sup>®</sup>) in eine 1 %-ige wässrige Lösung von Polyvinylamin, welche mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt wurde, getaucht und danach abgequetscht. Das ausgerüstete Textil wird bei 80 °C zu 50 % Restfeuchte getrocknet

---

und bei 150 °C für 6 Minuten thermisch fixiert. Danach erfolgte eine 24-stündige Soxhlet-Extraktion mit einer Methanol/Wasser Mischung (1:1).

Analog wurde statt der 1 %-igen PVAm-Lösung eine 1 %-ige Chitosan-Lösung verwendet, welche mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt wurde.

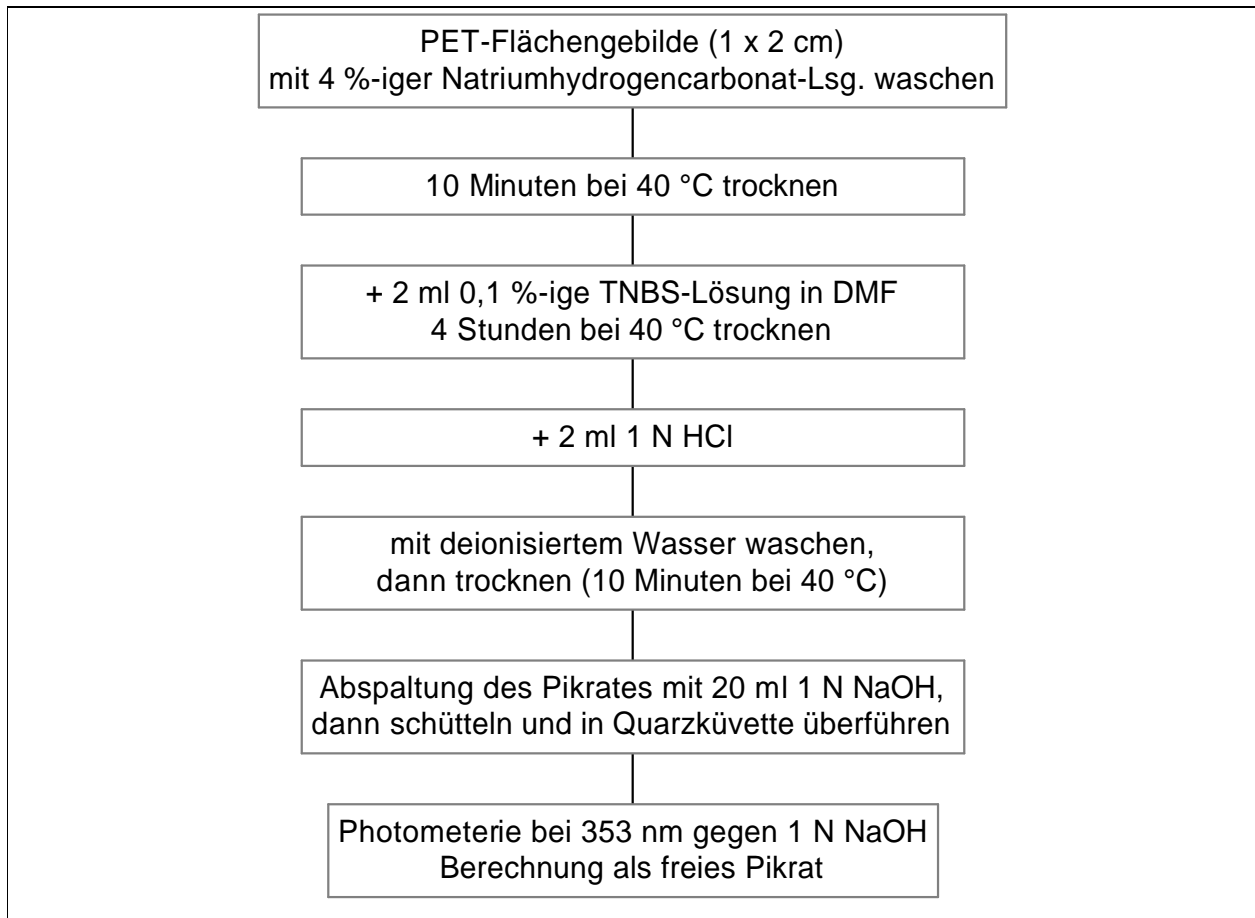
### ***Nachweis von Aminofunktion der funktionalisierten Polymeroberflächen***

Der Nachweis von Aminofunktionen, erfolgte gemäß Abschnitt 3.2.1. Als weitere Analytik wurden die modifizierten Polymeroberflächen gemäß Abschnitt 3.3.2 mit dem Reaktivfarbstoff Intracronrot<sup>®</sup> gefärbt.

### ***Quantitative Bestimmung von Aminogruppen mit Trinitrobenzolsulfonsäure***

In Anlehnung an [192] wurde versucht, die Aminofunktionen auf Oberflächen mit Trinitrobenzolsulfonsäure (TNBS) bzw. Trinitrobenzolsulfonat über die Photometrie des Pikrats zu quantifizieren.

Im Folgenden wird der schematische Ablauf der Quantifizierung von Amino-Gruppen mit Trinitrobenzolsulfonat beschrieben:



**Abbildung 32:** Quantifizierung von Amino-Gruppen auf der Polymeroberfläche über die Bildung von Pikrat.

Die Untersuchung der bakteriostatischen Eigenschaften erfolgte gemäß Abschnitt 3.2.2. Der Oberflächenwiderstand der funktionalisierten Polymere wurde gemäß Abschnitt 3.2.7 bestimmt.

---

### 3.4 Darstellung der Cyclodextrin-Sorbenzien

#### *Cyclodextrin-Carbamate (-Urethane)*

Aus sechs Isocyanaten und  $\beta$ -Cyclodextrin wurde in Anlehnung an [193] Cyclodextrin-Carbamate dargestellt. Sie sollten als Vergleichssorbenzien zur Bestimmung geruchsbindender Eigenschaften von funktionalisierten Textiloberflächen dienen. Eingesetzt wurden folgende Di- bzw. Polyisocyanate (Strukturformeln s. Anhang):

- *Bayhydur VP LS 2319*  
(BH, Polyisocyanat, allophanatisiertes Hexamethylen-diisocyanat) [194] ;
- 1,6-Hexamethylen-Diisocyanat (HDI);
- 2,6-Toluol-Diisocyanat (TDI);
- Isophoron-Diisocyanat  
(IPDI, 3-Isocyanomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl-Isocyanat);
- m-Tetramethylxylylen-Diisocyanat  
(TMXDI; 1,3-Bis-isocyanato-1-methylen-ethylen-benzol);
- Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI).

Die Reaktionen des Cyclodextrins mit den Di- bzw. Polyisocyanaten wurden so angesetzt, dass auf ein Diisocyanat, jeweils eine reaktive Hydroxyl-Gruppe pro Glucose-Einheit im Cyclodextrin-Molekül addiert. Das molare Verhältnis von Isocyanat zu Hydroxylgruppen beträgt damit 2:7 bzw.  $\text{NCO/OH} = 3,5$ . Für das spezielle Polyisocyanat *Bayhydur* mit 4 Isocyanat-Gruppen beträgt dieses Verhältnis anhand der idealisierten Formel 1:1,75 [194]. Tabelle 7 zeigt die jeweils angesetzten Stoffmengen und Molmassen der Isocyanate bzw. des Cyclodextrins. Das oben erwähnte Verhältnis wurde deshalb gewählt, um Addukte mit sehr geringer Löslichkeit in Wasser zu erhalten. Ein höherer Anteil von Cyclodextrin führte in Vorversuchen zu löslichen Produkten. Da die dargestellten Sorbenzien im Zusammenhang mit einer möglichen textilen Ausrüstung zu betrachten sind, wurde eine hohe thermische Stabilität der CD-

Carbamate angestrebt. Sie sollten in der Lage sein, die hohen Temperaturen, bis ca. 180 °C in der Textilveredlung, ohne Beeinträchtigung ihrer Funktion zu bestehen.

**Tabelle 7:** Ansätze für die Reaktionen zwischen Di-(Poly-)Isocyanaten und  $\beta$ -Cyclodextrin.

Isocyanate	Isocyanat [mmol]	Stoffmenge CD** [mmol]	Verhältnis NCO zu OH ***
BH [1306,6 g/mol]	8,75	5	1:1,75
HDI [168,2 g/mol]	17,5	5	1:3,5
IPDI [222,3 g/mol]	17,5	5	1:3,5
IPDI* [222,3 g/mol]	35	5	2:1
MDI [250,3 g/mol]	17,5	5	1:3,5
TDI [174,2 g/mol]	17,5	5	1:3,5
TMXDI [244,3 g/mol]	17,5	5	1:3,5

\* Prä-Polyaddukt    \*\* CD [1135 g/mol]    \*\*\* bezogen auf reaktive Hydroxyl-Gruppen des  $\beta$ -CD.

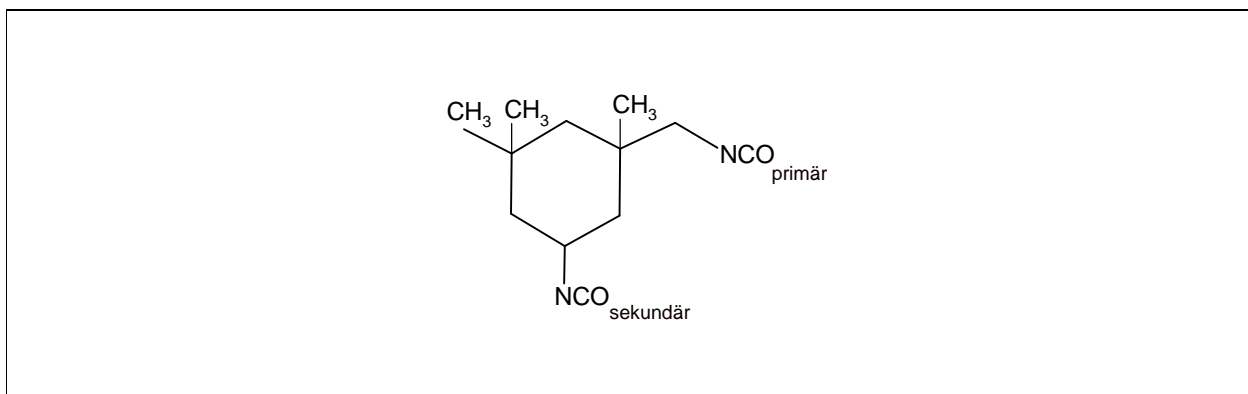
### ***Reaktionsführung der Bildung von CD-Carbamaten***

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, 100-ml Tropftrichter, Thermostat und Ölbad wurde  $\beta$ -Cyclodextrin in ca. 40 ml trockenem N,N-Dimethylformamid gelöst und auf 70 °C aufgeheizt. Isocyanat wurde in 40 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und über ca. 1 Stunde zutropfen gelassen. Danach wurde 20-48 Stunden gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde über das Verschwinden der Isocyanat-Bande ( $2270\text{ cm}^{-1}$  im Infrarot-Spektrum, bei gleichzeitiger Zunahme der Schwingungsbanden der Urethan-Gruppe bei  $3370\text{ cm}^{-1}$  (-N-H),  $1715\text{ cm}^{-1}$  (-C=O) und  $1530\text{ cm}^{-1}$  (-NH-CO-) kontrolliert. Nach Reaktionsende wurde das Produkt im Überschuss an Aceton gefällt und abfiltriert. Alle Ausbeuten waren größer als 95 %. Um die Oberfläche der CD-Carbamate zu vereinheitlichen und gleichzeitig zu vergrößern, wurden die Produkte 1 Stunde in einer Kugelmühle zerkleinert. Anschließend wurden die Pulver 24 Stunden in einer Soxhlet-Hülse mit Methanol/Wasser-Mischung (1:1) extrahiert und dann 24 Stunden gefriergetrocknet.

---

Die Charakterisierung erfolgte über  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie und DRIFT-Spektroskopie.

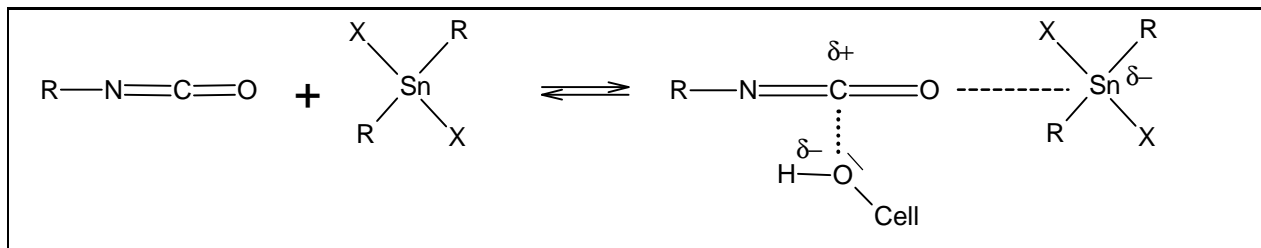
In einem weiteren Experiment wurde versucht, ein geruchsbindendes Cyclodextrin-Carbamat zu synthetisieren. Hierfür wurde an  $\beta$ -Cyclodextrin, zur Bildung eines Prä-Adduktes, Isophoron-Diisocyanat (IPDI, Abbildung 33, s. a. Anhang) addiert.



**Abbildung 33:** Isophoron-Diisocyanat mit unterschiedlich reaktiven Isocyanat-Gruppen.

Genutzt werden sollten die unterschiedlichen Reaktivitäten der Isocyanat-Gruppen, welche sterisch bedingt sind. Die sekundäre Isocyanatgruppe ist reaktiver, als die primäre. Die Reaktivität beider Isocyanat-Gruppen kann spezifisch katalysiert und gegebenenfalls umgekehrt werden [195]. So wurde analog zur obigen Versuchsbeschreibung, für den ersten Schritt unkatalysiert vorgegangen, mit dem Unterschied, dass die eingesetzte Menge von Isophoron-Diisocyanat verdoppelt wurde. Das Verhältnis von Isocyanat-Gruppen zu den reaktiven Hydroxyl-Gruppen des Cyclodextrins sollte 2 zu 1 betragen. Die primären, weniger reaktiven Isocyanatgruppen sollten dann, hier mit Dibutylzinn (DBT) katalysiert (s. Abbildung 34), für weitere elektrophile Additionen, wie beispielsweise an den Hydroxylgruppen von Cellulose-Oberflächen, zur Verfügung stehen.





**Abbildung 34:** Mechanismus für den Schlüsselschritt der Katalyse von Isocyanaten mit zinnorganischen Verbindungen in Anwesenheit der Hydroxylgruppe von Cellulose (Cell-OH).

---

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Dieser Teil der Arbeit legt die Ergebnisse und Befunde dar, welche sich aus den Präparationen, den Untersuchungen und den Charakterisierungen der funktionalisierten Polymeroberflächen ergaben.

### 4.1 Ergebnisse der Modifikationen von cellulosischen Oberflächen

Bei der Ausrüstung von Cellulose gemäß Kapitel 3.1, konnten gravimetrisch, wie in Tabelle 8 angeführt, folgende Auflagen erzielt werden.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der Ausrüstungen auf cellulosischer Matrix in Gewichtsprozent, in Klammern der Prozent-Gehalt der verwendeten, wässrigen Lösungen.

		Ausrüstungen					
		PVAm (1 %-ig)	PVAm (0,05 %-ig)	CTS (1 %-ig)	PVAm/CD (1 %-ig/1 %-ig)	CTS/CD (1 %-ig/1 %-ig)	PVAm/CTS (1 %-ig/1 %-ig)
Anker-Moleküle	BTCS (3 %-ig)	9,7	< 0,5	4,1	3,6	3,9	6,7
	NHDT (3 %-ig)	1,6	< 0,5	2,3	2,8	2,3	-
	HDS (5 %-ig)	2,2	< 0,5	1,8	2,2	2,3	-

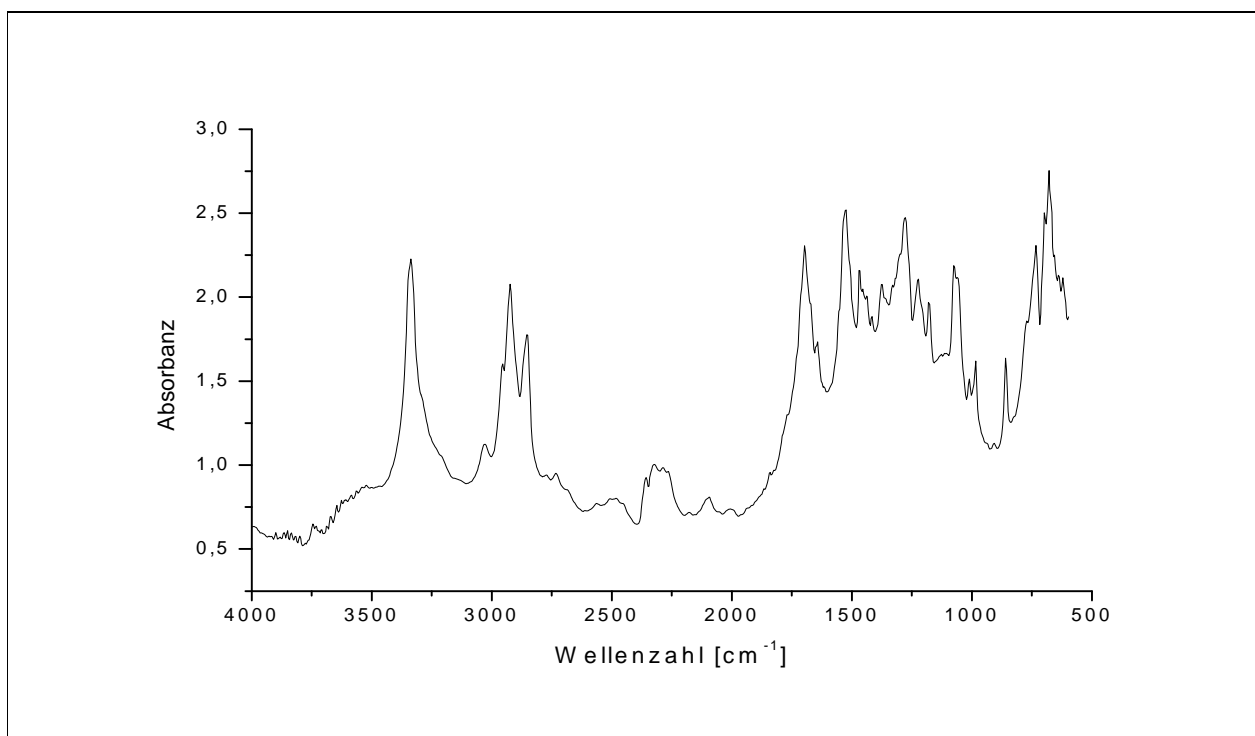
Alle Verankerungsreagenzien führten zu permanenten Ausrüstungen der Cellulose mit Auflagen zwischen 1,6 bis 9,7 Gewichtsprozent, welche waschstabil und stabil gegen mechanischen Zug waren. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, da die Ausrüstungsbedingungen teilweise bei pH 3 stattfanden, was zu einer sauren Hydrolyse der glykosidischen Bindungen hätte führen können. Bemerkenswert ist die relativ hohe Auflage von Polyvinylamin, welches über Butantetracarbonsäure (BTCS) auf Cellulose fixiert wurde. Die Butantetracarbonsäure erzeugte im Vergleich zu den beiden anderen Anker-Systemen unter den gegebenen Bedingungen die höchsten Auflagen. Ein

---

möglicher Grund ist die doppelte Funktionalität an reaktionsfähigen Gruppen im Vergleich zu dem Triazin- und Isocyanat-Derivat.

So benötigt das dargestellte Hexamethylen-1,6-Di(aminocarbonylsulfonat), im Vergleich zu den anderen Verankerungsreagenzien höhere Flottenkonzentrationen, um die genannten Substrate zu fixieren.

Das dargestellte blockierte Hexamethylen-Diisocyanat als Ankerchemikalie weist folgendes FT-IR-Spektrum auf (DRIFT-Technik):



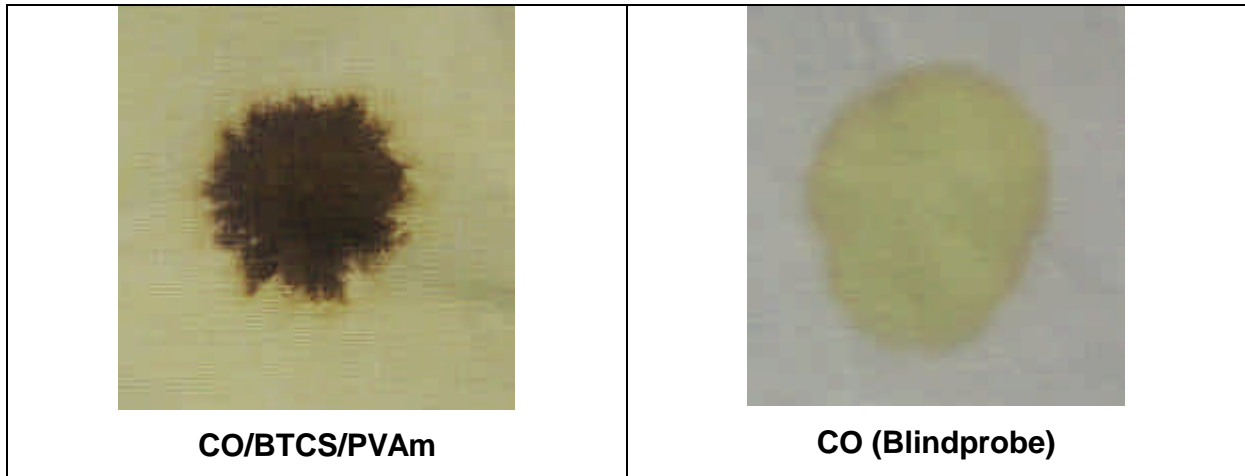
**Abbildung 35:** FT-IR-Spektrum von Hexamethylen-1,6-Di(aminocarbonylsulfonat).

Die Identifikation des Ankermoleküls Hexamethylen-1,6-Di(aminocarbonylsulfonat) erfolgte anhand der Wellenzahlen im IR-Spektrum:

3336  $\text{cm}^{-1}$  (-NH-); 3024  $\text{cm}^{-1}$  (H-Brücken); 2924  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>-); 2851  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>-); 1697  $\text{cm}^{-1}$  (-C=O) und 1524  $\text{cm}^{-1}$  (-NH-CO-, Amid-II-Bande), 1222  $\text{cm}^{-1}$  und 1072  $\text{cm}^{-1}$  (R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup>).

---

Der Nachweis auf verankerte Amino-Gruppen wurde gemäß Kapitel 3.2.1 durchgeführt. Der Tropfen-Schnelltest („Chloramin-Test“) ergab für alle modifizierten cellulosischen Oberflächen ein positives Resultat. Auch für jene Proben, deren Auflage an Substrat kleiner als 0,5 Prozent waren. Der Vergleich von funktionalisierter und nicht funktionalisierter Oberfläche gibt Abbildung 36 wieder.



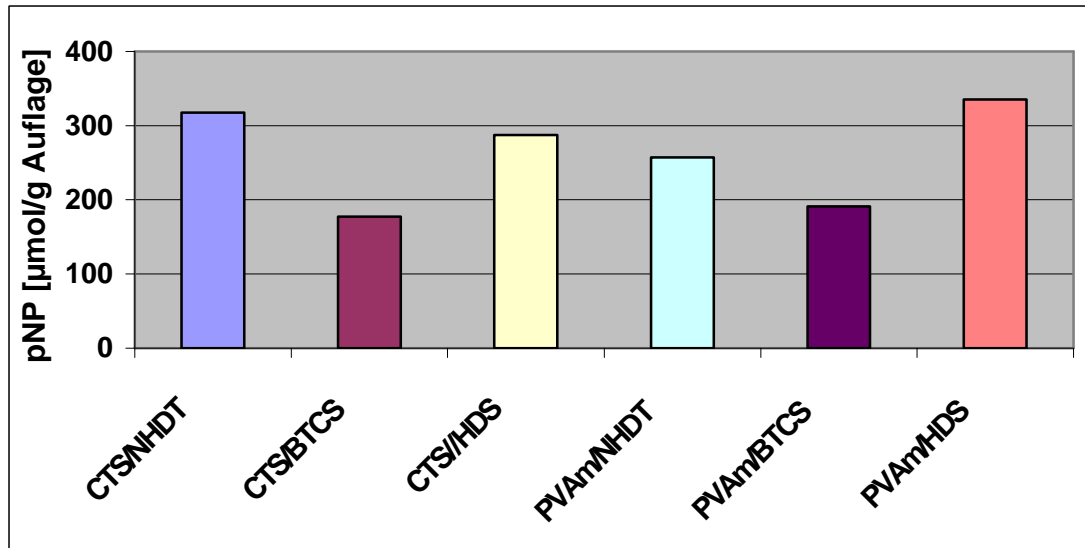
**Abbildung 36:** Beispiel eines positiven „Chloramin-Tests“ für Cellulose (CO), auf der Polyvinylamin über Butantetracarbonsäure verankert wurde (links). Rechts: Testergebnis ohne Ausrüstung der Cellulose.

Die Proben, bei denen zusätzlich Cyclodextrin verankert wurde, entfärbten einen aufgetüpfelten purpurfarbenen Phenolphthalein-Tropfen, wodurch Cyclodextrin qualitativ nachgewiesen wurde.

Für die Bestimmung der Zugänglichkeit von Cyclodextrin-Kavitäten, wurde nach Kapitel 3.2.4 der farbige Komplex mit p-Nitrophenol genutzt. Die Resultate der photometrischen quantitativen Bestimmung mit einer definierten gelben p-Nitrophenol-Lösung gibt

---

Abbildung 37 wieder. Der gemessene Blindwert gegen eine nicht ausgerüstete Probe wurde berücksichtigt.



**Abbildung 37:** Gebundene Mengen von p-Nitrophenol pro Gramm Auflage.

Unter der Annahme, dass Cyclodextrin und p-Nitrophenol einen 1:1-Komplex bilden, sind pro Gramm Auflage zwischen 180 und 330 µmol Cyclodextrin zugänglich.

Selbst wenn diese Menge an zugänglichem Cyclodextrin relativ gering erscheint, ist sie in der Lage, auf größeren Textil-Flächen fixiert, hochwirksame, hydrophobe Medikamente passender Größe zu binden und zum Beispiel temporär an die Haut abzugeben.

Zur Überprüfung der Eignung der modifizierten Oberflächen als Ionentauscher, wurden die Funktion der fixierten Amino-Gruppen als Lewis-Basen und als kationischer Ladungsträger genutzt.

Sowohl Polyvinylamin als auch Chitosan können Kupfer-Ionen in Lösung komplexieren. Bestimmt man die Stoffmenge der komplexierten Kupfer-Ionen, kann man auf die zugänglichen Amino-Gruppen auf den ausgerüsteten Materialien schließen.

---

In Tabelle 9 wird das Ergebnis der Bindung von Kupfer-Ionen an drei mit Polyaminen ausgerüsteten Cellulose-Proben gezeigt.

**Tabelle 9:** Konzentrationen der gebundenen Kupfer-Ionen der ausgerüsteten Cellulose.

Proben	Cu <sup>2+</sup> [μmol/g Textil]	Cu <sup>2+</sup> [mg/g Textil]	Cu <sup>2+</sup> [mmol/g Auflage]	Cu <sup>2+</sup> [mg/g Auflage]
CO/BTCS/CTS	24,5	1,6	0,6	38,1
CO/BTCS/PVAm	75,3	4,8	0,8	55,7
CO/BTCS/(PVAm+CTS)	54,9	3,5	0,8	52,2

Die erzielten Werte für die komplexierten Kupfer-Mengen sind insofern zu relativieren, als dass zwei Komplexbildungen möglich sind. Das Kupfer-Ion kann im Idealfall von zwei Amino-Gruppen koordiniert werden. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit der Ausbildung von Kupfer-Amino-Aquo-Komplexen. Dies bedeutet, dass die Stoffmenge der zugänglichen Aminogruppen halb- bis äquimolar zu den gebundenen Kupfer-Ionen sein kann. In einem Projekt des DTNW von 2001, gelang die Fixierung von Chitosan mit Cyanurchlorid auf Cellulose. Die Kapazität dieses Ionentauschers für Kupfer-Ionen wurde, unter Berücksichtigung des Blindwertes, zu 25,2 μmol/g Gewebe bzw. 0,54 mmol/g Auflage, entsprechend 34 mg Kupfer-Ionen bestimmt [196]. Diese Werte liegen somit in der gleichen Größenordnung, wie die oben, mit Polyaminen ausgerüstete Cellulose. Zum weiteren Vergleich, enthalten kommerzielle Ionentauscher ionogene Gruppen in einer Konzentration von 2,5 – 5 mmol/g.

Obwohl die Bindungskapazität im Vergleich zu klassischen Ionentauschern gering ist, hat das ausgerüstete Material den Vorteil, dass man es ausformen kann und es somit flexibel einsetzbar ist. Ein weiterer Vorteil liegt in der guten Durchströmungsfähigkeit der modifizierten, textilen Fasermaterialien. Diese Eigenschaft verhindert ein Zusetzen bzw. Verklumpen, wie es von Ionentauscher-Granulaten bekannt ist.

Zur Bestimmung des Bedarfs an Gegen-Anionen und damit der vorhandenen positiven Ladungen der modifizierten Cellulose-Oberflächen, wurden gemäß Kapitel 3.2.5.2 deren elektrokinetischen Eigenschaften untersucht.

Da Butantetracarbonsäure (BTCS) als einziges der verwendeten Anker-Moleküle keinen Stickstoff enthält, bietet sich hier eine Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl an, um gleichzeitig Informationen über die verankerten Mengen der Polyamine zu erhalten. Die polyelektrolytische Titration liefert als Ergebnis die Menge der vorhandenen und zugänglichen Ammoniumgruppen, so dass das Verhältnis zwischen protonierten und nicht-protonierten Aminogruppen bestimmt werden kann. Tabelle 10 verdeutlicht diese Ergebnisse.

**Tabelle 10:** Stickstoff Ladungsmengen der textilen Proben bzw. polyaminen Substrate.

Proben	Verbrauch 0,001 N Poly-DADMAC [ml]	kationische Ladungsmenge [ $\mu\text{eq/g}$ Probe]	kationische Ladungsmenge [meq/g Auflage]
1	14,0	28	0,3
2	33,1	66	0,3
3	30,8	62	0,5
Proben	Stickstoffmenge [ $\mu\text{mol/g}$ Probe]	Stickstoffmenge [mmol/g Auflage]	Verhältnis von Ladungs- zu Stickstoffmenge
1	488	6,0	0,1
2	768	0,4	0,9
3	1076	8,0	0,1

\* Die Stickstoffmengen wurden über Kjeldahl-Aufschluss bestimmt.

**Proben:**

- 1 CO/BTCS/CTS,
- 2 CO/BTCS/PVAm,
- 3 CO/BTCS/(PVAm+CTS).

---

Es ist zu beachten, dass die Stickstoffmengenbestimmung nach Kjeldahl den Gesamtstickstoff-Gehalt der Probe wiedergibt. Die Ergebnisse der Ladungsmengen-Bestimmungen beziehen sich auf die äußere Schicht der polymeren Oberflächen.

Im Vergleich mit der zugänglichen Menge an Amino-Gruppen, welche Kupfer-Ionen zwischen 0,6 bis 0,8 mmol/g Auflage komplexieren können, gelingt mit der polyelektrolytischen Titration die Bestimmung der Ladungsmengen zu 0,3 bis 0,5 meq/g Auflage. Dies bedeutet, dass nicht alle, auf der Oberfläche zugänglichen Aminogruppen quaternisiert vorlagen. Eine Ursache hierfür kann der pH-Wert sein, welcher bei 4 lag. Ein weiter Grund für die unterschiedlichen Zugänglichkeiten der Amino-Gruppen, ist die Größe, der zu komplexierenden Spezies. Die Kupfer-Ionen sind kleiner und beweglicher, als der langkettige Polyelektrolyt Polyethylensulfonat, welcher die Ladungsmengen indirekt bestimmte. Dennoch ist die Anwendung der Polyelektrolyt-Titration vorteilhaft, da sich mit ihr direkt, in guter Genauigkeit Ladungsmengen auf Oberflächen bestimmen lassen. Die Polyelektrolyten können somit als *molekulare Sonden* auf funktionalisierte Oberflächen eingesetzt werden.

### **Bakteriostatische Wirkung der modifizierten cellulosischen Oberflächen**

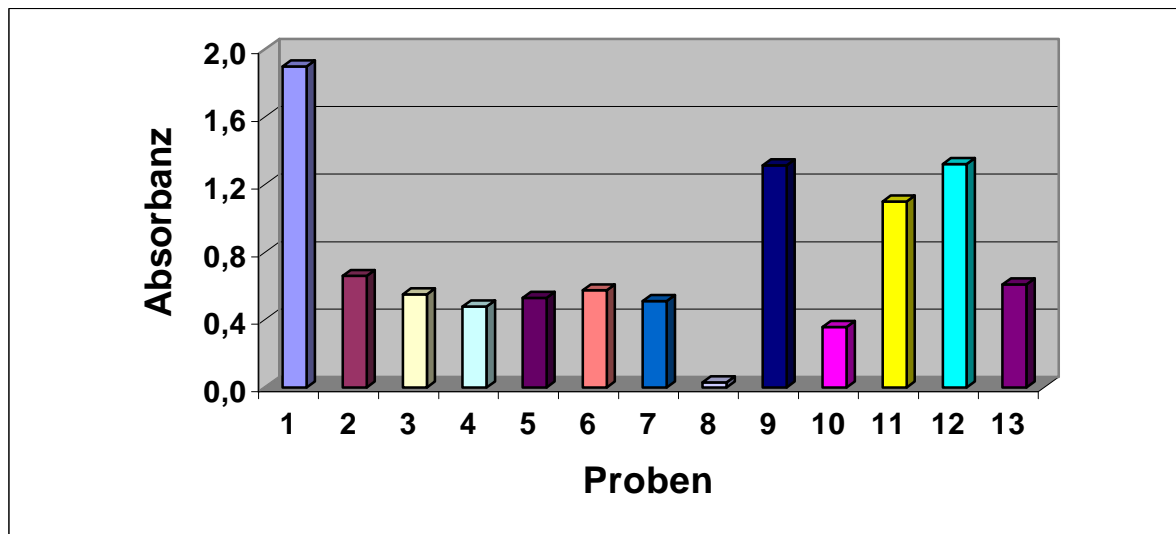
Die mit Polyaminen bzw. Cyclodextrin modifizierten Cellulose-Oberflächen wurden auf antibakterielle bzw. bakteriostatische Wirkung untersucht. Tabelle 11 gibt eine Übersicht über die Proben-Kodierung, unter Berücksichtigung der jeweiligen Verankerungsart.



**Tabelle 11:** Kodierung der untersuchten Proben.

Proben-Code	Substrat	Anker, (Co-Substrat) und Gesamt-Auflage
1		<i>Baumwolle (Blindwert)</i>
2	Chitosan	Triazin (2,3 Gew %)
3		Ester bzw. Amid (4,1 Gew %)
4		Ester oder Amid (4,8 Gew.-%)+Kupfer-Ionen
5		Urethan bzw. Urea-Urethan (1,8 Gew.-%)
6	Polyvinylamin	s-Triazin (1,6 Gew.-%)
7		s-Triazin (< 0,5 Gew.-%)
8		Ester bzw. Amid (9,7 Gew.-%)
9		Ester bzw. Amid (<0,5 Gew.-%)
10		Ester bzw. Amid (5,1 Gew.-%)+Kupfer-Ionen (doppelte Bakterien-Menge)
11		Hexamethylen-Urethan bzw. -urea-Urethan (2,2 Gew.-%)
12	Hexamethylen-Urethan bzw. -urea-Urethan (<0,5 Gew.-%)	
13	PVAm/CTS	Ester bzw. Amid (6,7 Gew.-%)

Die gemessene Absorbanz des Formazans, entstanden aus TTC, gibt Abbildung 38 wieder. Da die Absorbanz des Formazans direkt proportional zur lebenden Bakterienmenge ist, bedeuten niedrige Messwerte, im Vergleich zur Referenz-Messung, eine geringere Bakterienmenge bzw. starke bakteriostatische Wirkung.



**Abbildung 38:** Formazan-Absorbanzen der modifizierten, cellulosischen Proben.

Die cellulosische Probe 7, welche mit einer relativ geringen Menge PVAm ausgerüstet wurde, weist eine ähnliche bakteriostatische Wirkung auf, wie diejenige, welche mit der dreifachen Menge an PVAm (Probe 6) ausgerüstet wurde. Daraus ist zu schließen, dass nicht nur die Auflagenmenge an PVAm Einfluss auf die bakteriostatische Wirkung hat und deutlich wird, dass es sich diesbezüglich um einen Oberflächen-Effekt handelt. Die deutlich beste bakteriostatische Wirkung weist die mit 9,7 Gewichtsprozent PVAm ausgerüstete cellulosische Probe 8 auf. Die angebotene Bakterienmenge von  $10^9$  cfu wurde um ca. 98 % reduziert. Eine Erklärung für diesen Effekt ist, neben der hohen Auflagenmenge, die hohe relative Ladungskonzentration auf der Polymeroberfläche. Die Befunde aus Kapitel 4.1.4 weisen darauf hin, dass fast alle Amino-Gruppen protoniert sind, also als Ammoniumgruppen vorliegen. Diese hohe kationische Ladungsdichte wirkt entsprechend antibakteriell.

Die zusätzliche Komplexierung von Kupfer-Ionen kann den bakteriostatischen Effekt leicht erhöhen, was Probe 4, ausgerüstet mit Chitosan zeigt. Ein synergetischer Effekt in bezug auf die bakteriostatische Wirkung durch die gleichzeitige Verankerung von CTS und PVAm konnte nicht festgestellt werden.

---

Die modifizierten cellulosischen Proben weisen somit eine bakteriostatische Wirkung auf, welche permanent vorhanden bleibt. Vorteil dieser Art der antibakteriellen Ausrüstung ist, dass das wirkende Agens nicht in die Umgebung diffundieren kann, es sich also um einen Oberflächen-Effekt handelt.

Festzustellen ist, dass alle ausgerüsteten Proben eine bakteriostatische Wirkung besitzen. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass die Proben, welche neben den Polyaminen zusätzlich mit Cyclodextrin ausgerüstet wurden, ebenfalls eine bakteriostatische Wirkung in der gleichen Größenordnung aufweisen.

## **4.2 Ergebnis der Modifikation von Oberflächen synthetischer Polymere**

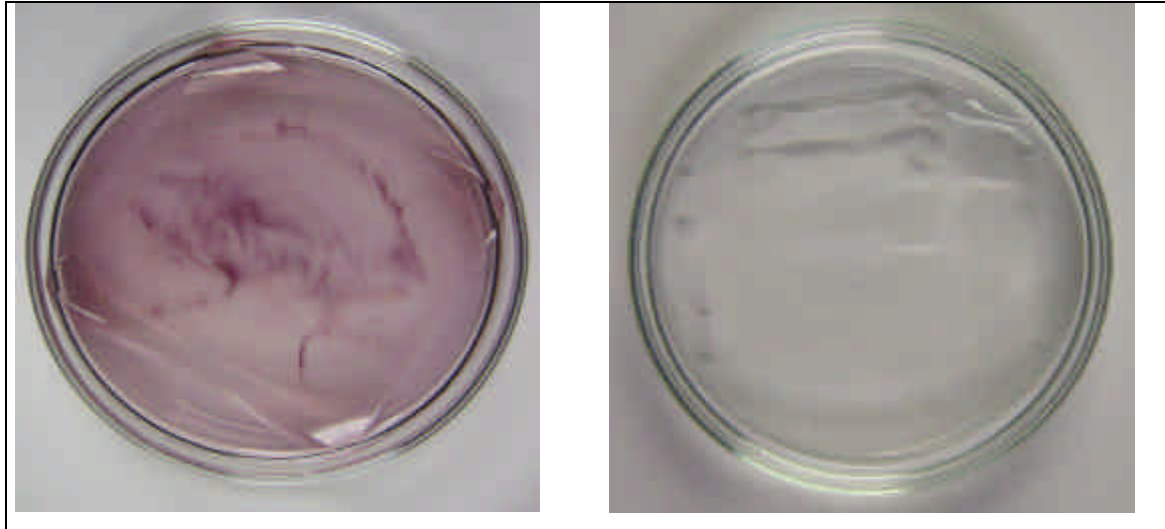
### **4.2.1 Resultate für die funktionalisierte PET-Folie**

#### ***Ionische Ausrüstung von PET-Folie mit PVAm***

Die gravimetrisch bestimmte Auflage der UV-Excimer behandelten dann mit Polyvinylamin ausgerüsteten, schließlich 24 Stunden extrahierten PET-Folie betrug 0,09 Gewichtsprozent.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des qualitativen Nachweises von Aminogruppen, der mit PVAm modifizierten PET-Folie dargelegt. Wie bereits erwähnt hat die spektroskopische Untersuchung (DRIFT) der veränderten Polymeroberfläche keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert. Die Anwendung einer chemischen Nachweisstrategie war dagegen auch bei sehr geringen Auflagen erfolgreich.

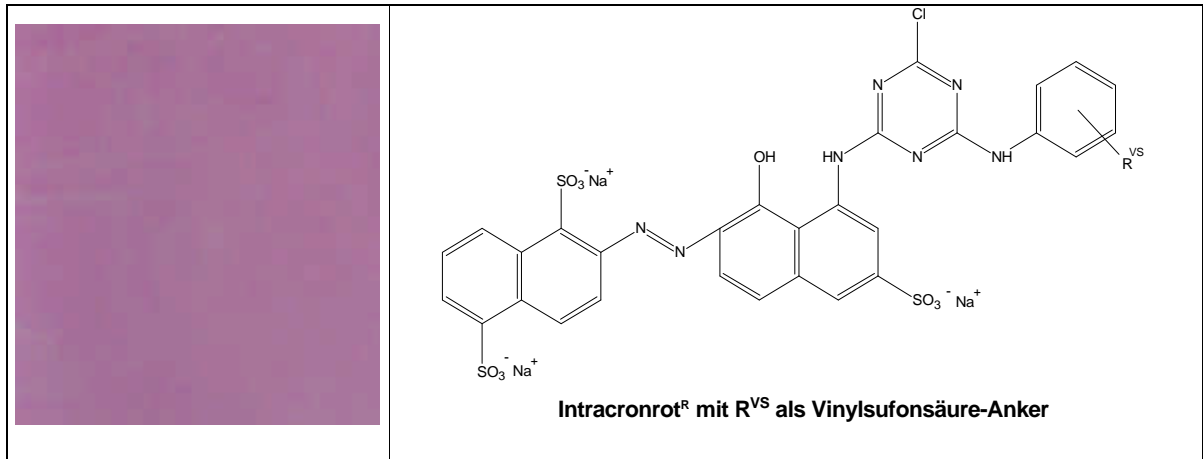
Abbildung 39 zeigt das Ergebnis des „Chloramin-Tests“ nach Abschnitt 3.2.1 für die ionisch, mit PVAm modifizierten PET Folien.



**Abbildung 39:** Positiver „Chloramin-Test“ der mit PVAm funktionalisierten PET-Folie (rechts ohne vorherige UV-Excimer-Bestrahlung).

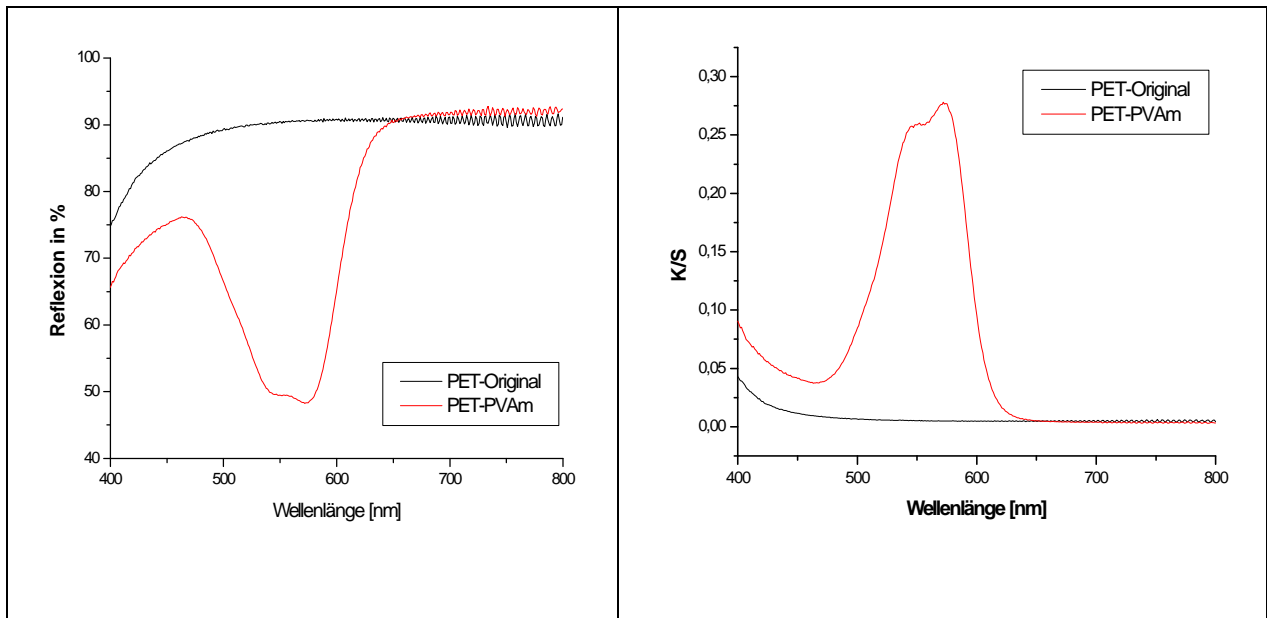
Als weitere Analyseverfahren wurde die Färbung der modifizierten PET-Folie mit dem Reaktivfarbstoff Intracronrot<sup>®</sup> (s. Kapitel 3.3.2) eingesetzt. Auch diese analytische Methode, wies qualitativ, geringste Mengen an PVAm nach. Die gefärbte Folie ist nicht gleichmäßig koloriert, was zum einen bedeuten kann, dass die Oberfläche des PET bei der Sekundärfunktionalisierung mit Polyvinylamin nicht gleichmäßig beladen wurde, oder, dass die Färbeprozedur partiell zu Agglomeratbildung des Farbstoffes führte.

Abbildung 40 gibt den Farbeindruck der mit Intracronrot<sup>®</sup> gefärbten PET-Folie wieder.



**Abbildung 40:** Funktionalisierte PET-Folie gefärbt mit einem Reaktiv-Farbstoff.

Zur Objektivierung des erhaltenen Farbeindrucks, der modifizierten und gefärbten PET-Folien, wurde die Oberfläche photometrisch mit Reflexionsspektroskopie untersucht. Abbildung 41 gibt die Ergebnisse der Reflexionsmessungen und die K/S-Werte nach Kubelka-Munk wieder.



**Abbildung 41:** Reflexionswerte in Abhängigkeit von der Wellenlänge und die K/S-Werte der gefärbten PET-Folie.

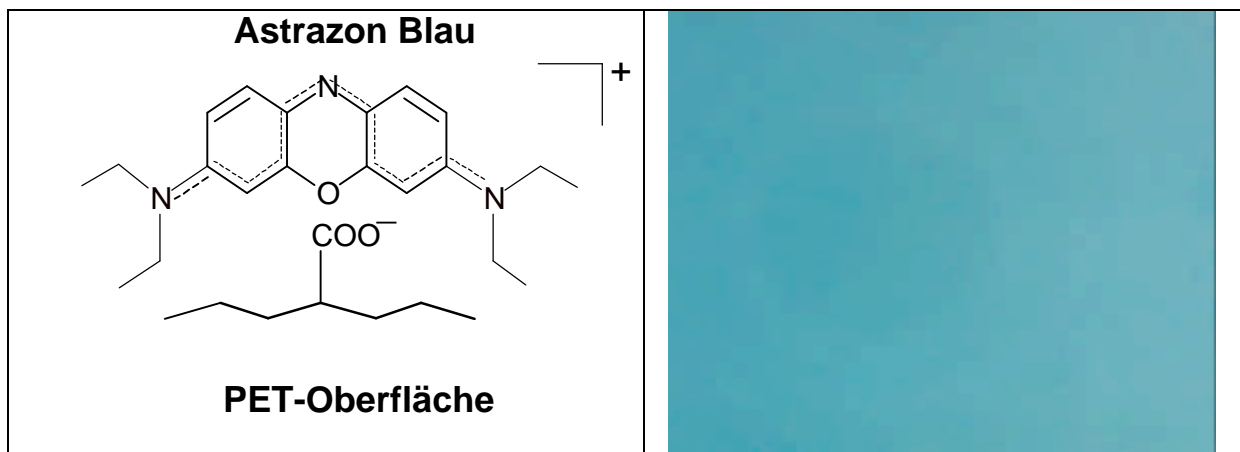
---

#### 4.2.1.1 Beschreibung der Bindungsverhältnisse auf der, mit PVAm modifizierten PET-Oberfläche

Im Folgenden werden die Resultate der Untersuchungen bezüglich der Bindungsverhältnisse des PVAm auf der funktionalisierten PET-Oberfläche dargelegt.

##### ***Nass-chemische Bestimmung der erzeugten Carboxyl-Gruppen***

Die durchschnittliche Gewichtszunahme der PET-Folie nach Bestrahlung mit der Excimer-Lampe und Ausrüstung mit Polyvinylamin betrug 0,09 Gewichtsprozent, entsprechend 20  $\mu\text{mol/g}$  Folie. Die durchschnittliche Anzahl der Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen wurde, nach vorheriger alkalischer Behandlung der PET-Oberfläche, durch eine Färbung mit dem kationischen Farbstoff *Astrazon Blau* (Basic Blue 3, ein Phenoxazin-Derivat, siehe Abbildung 42) bestimmt. Die photometrisch ermittelte Farbstoffmenge betrug 52  $\mu\text{mol/g}$  PET-Folie. Da jedes Farbstoff-Molekül im Idealfall eine Carboxyl-Gruppe als Carboxylat-Gruppe ionisch bindet, sollte die äquimolare Menge an Carboxyl-Gruppen pro Gramm Folie erhalten werden.

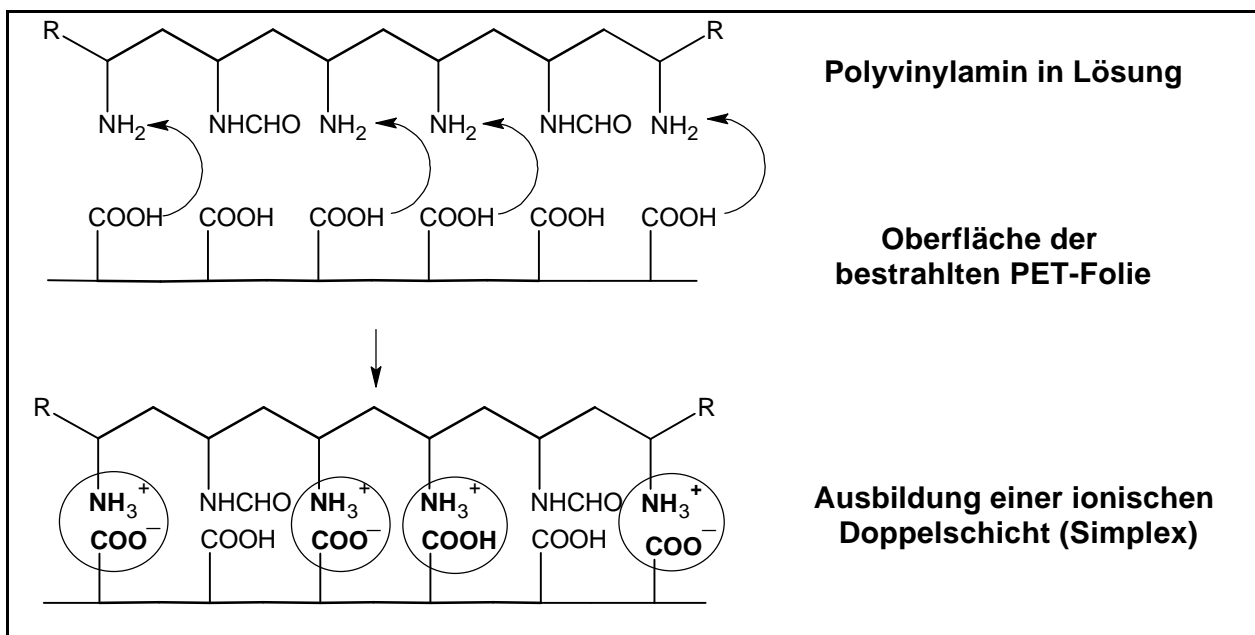


**Abbildung 42:** Idealisierter Bindungsmechanismus des Farbstoffes *Astrazon Blau* der bestrahlten und gefärbten PET-Folie zur quantitativen Bestimmung der Carboxyl-Gruppen auf der Oberfläche.

In erster Näherung kann man davon ausgehen, dass jedes Carboxylat-Ion statistisch verteilt ist und im Idealfall eine Ammonium-Gruppe in der Polyvinylaminkette erzeugt. Damit liegen jeder Ammonium-Gruppe des Polyvinylamins ungefähr zweieinhalb Carboxylat-Gruppen gegenüber. Dies ergibt einen Überschuss an Carboxylat-Gruppen und das Polyvinylamin müsste folglich, vollständig zu Polyvinylammonium protoniert vorliegen.

Die Idealisierung des Mechanismus der Anlagerung von Astrazon Blau, an die entstandenen Carboxylat-Gruppen verdeutlicht, dass für dessen Klärung, aus sterischen Gründen weiterer Forschungsbedarf besteht.

In einer ersten Annahme wird folgendes Modell für die Bindung von Polyvinylamin auf der UV-bestrahlten PET-Oberfläche vorgeschlagen.



**Abbildung 43:** Modell für Reaktion der bestrahlten PET-Folie mit Polyvinylamin.

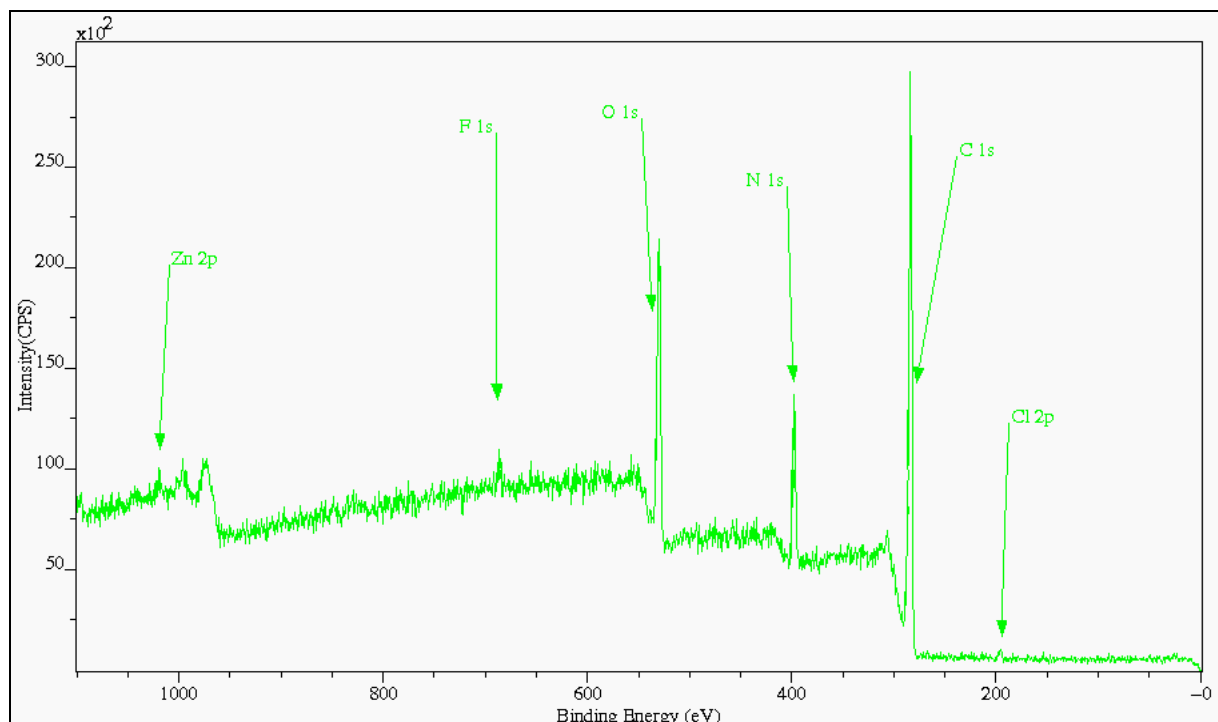
Hierbei würde sich zwischen dem Polyvinylamin und der UV-bestrahlten PET-Oberfläche ein fester polyelektrolytischer Komplex, auch Simplex genannt, ausbilden.

---

Zur Überprüfung dieses Modells, insbesondere in Anbetracht der genannten Näherung, wurde mit der Röntgenelektronen-Spektroskopie, eine weitere Methode zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse zwischen PVAm und bestrahlter PET-Oberfläche eingesetzt.

### ***Ergebnisse der Röntgen-Elektronenspektroskopie (XPS)***

Das Ziel der Röntgenelektronenspektroskopie war die Zuordnung bestimmter Atomgruppen, wie Carbonyl-, Amino- oder Ammoniumgruppen. Die Abbildung 44 zeigt das XPS-Gesamt-Spektrum der mit PVAm funktionalisierten PET-Oberfläche bis 1200 eV. Neben den relevanten Peaks von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff sind die Peaks von Zink, Chlor und Fluor erkennbar. Diese können, wenn nicht ubiquitär, aus Verunreinigungen der Produkte bzw. Vorprodukte, des Polyethylenterephthalats oder Polyvinylamins stammen.



**Abbildung 44:** XPS-Gesamt-Spektrum der über den ionischen Weg mit PVAm funktionalisierten PET-Folie.



Zur Bestimmung des Anteils der einzelnen Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff werden in Tabelle 12 deren prozentualen Verhältnisse in Abhängigkeit der jeweiligen Umgebung wiedergegeben. Die entsprechenden Bindungs- bzw. Ionisierungsenergien in Elektronenvolt (eV) stehen in Klammern

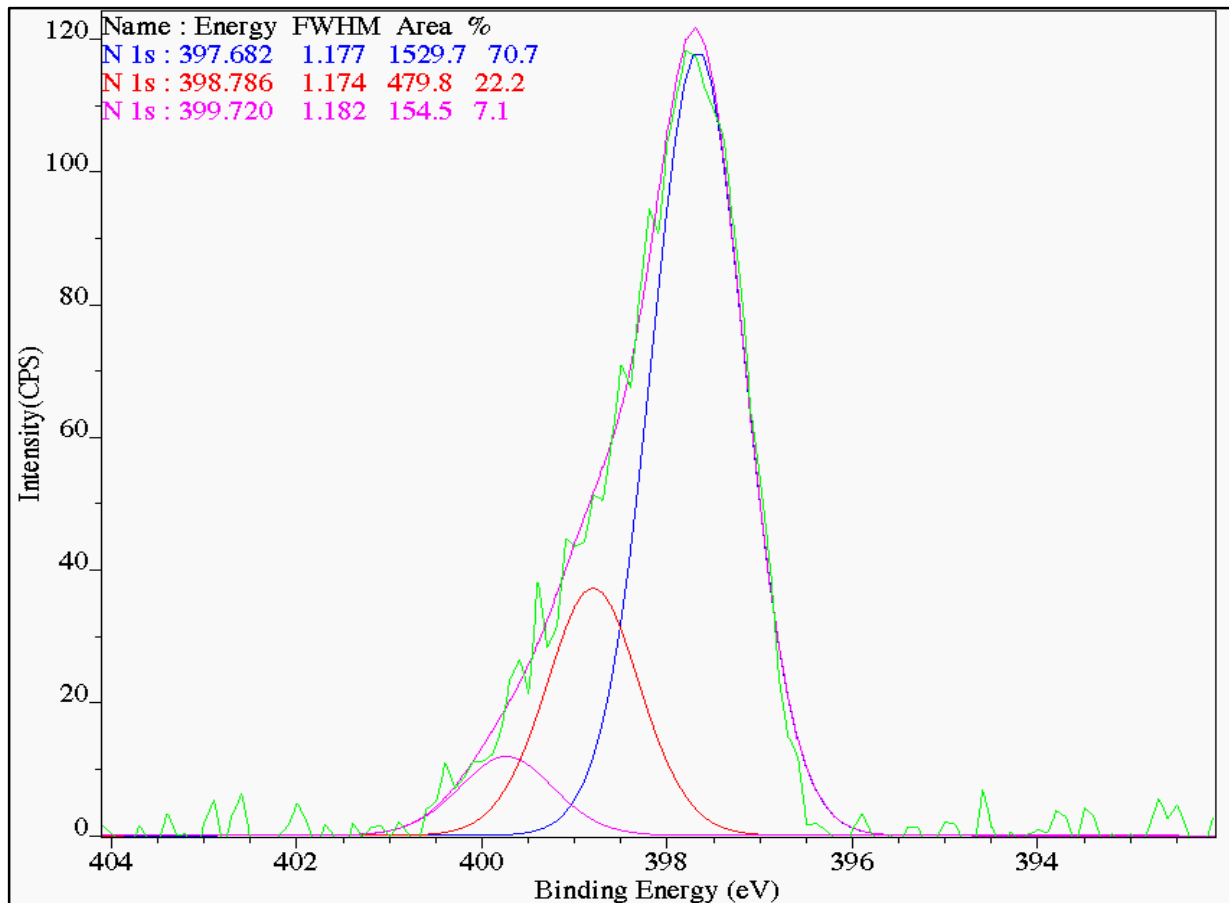
**Tabelle 12:** Atommassenverteilung der einzelnen Elemente  
(Bindungsenergien in Klammern).

Elemente	C total	O total	N total	andere	C/N
PET (unbehandelt) [187]	76,2	23,3	$\frac{3}{4}$	0,5	$\frac{3}{4}$
PET (bestrahlt)	72,7	26,9	$\frac{3}{4}$	0,4	$\frac{3}{4}$
PET mit PVAm	71,9	18,9	11,8	1,6	7,7

Atom-Prozent Kohlenstoff	<u>C</u> -C	<u>C</u> -O	<u>C</u> =O
PET-Folie bestrahlt	62,3 (284,05)	21,5 (285,61)	16,2 (288,03)
PET-Folie mit PVAm	72,4 (283,86)	19,1 (285,36)	8,6 (287,88)

Atom-Prozent Stickstoff	<u>N</u> -C	<u>N</u> -C	<u>N</u> -C
PET-Folie bestrahlt	—	—	—
PET-Folie mit PVAm	70,7 (397,68)	22,2 (398,79)	7,1 (399,72)

Um differenzierte Informationen über die Bindungsverhältnisse der Stickstoff-Atome im Polyvinylamin auf der Folien-Oberfläche zu erhalten, wurde der Stickstoff-Peak im XPS-Spektrum mit einem mathematischen Fitting-Verfahren weiter aufgelöst (s. Abbildung 45).



**Abbildung 45:** Auflösung des Stickstoff-Peaks im XPS-Spektrums bei 398 eV.

Identifiziert werden konnten drei verschiedene Stickstoff-Spezies. Der Peak bei einer Ionisierungsenergie von 397,68 eV wurde den freien Amino-Gruppen zugeordnet. Der Peak mit der relativ geringsten Bindungsenergie bei 399,72 eV wurde den Ammonium-Gruppen zugeordnet. Bei der dritten Spezies (398,79 eV) handelt es sich vermutlich um die Formamid-Gruppen des Co-Polymers. Anhand der Atomprozent, berechnet aus den Peakflächen, kann das Verhältnis von 70,7 zu 7,1 zwischen den freien Amino-Gruppen und den Ammonium-Gruppen bestimmt werden. So kommen hier auf eine Ammonium-Gruppe ca. zehn freie Amino-Gruppen.

Es konnte gezeigt werden, dass Polyethylterephthalat-Folie nach Bestrahlung mit UV-Excimer-Strahlung (222 nm) als ionische Matrix für das polyelektrolytische Polyvinylamin

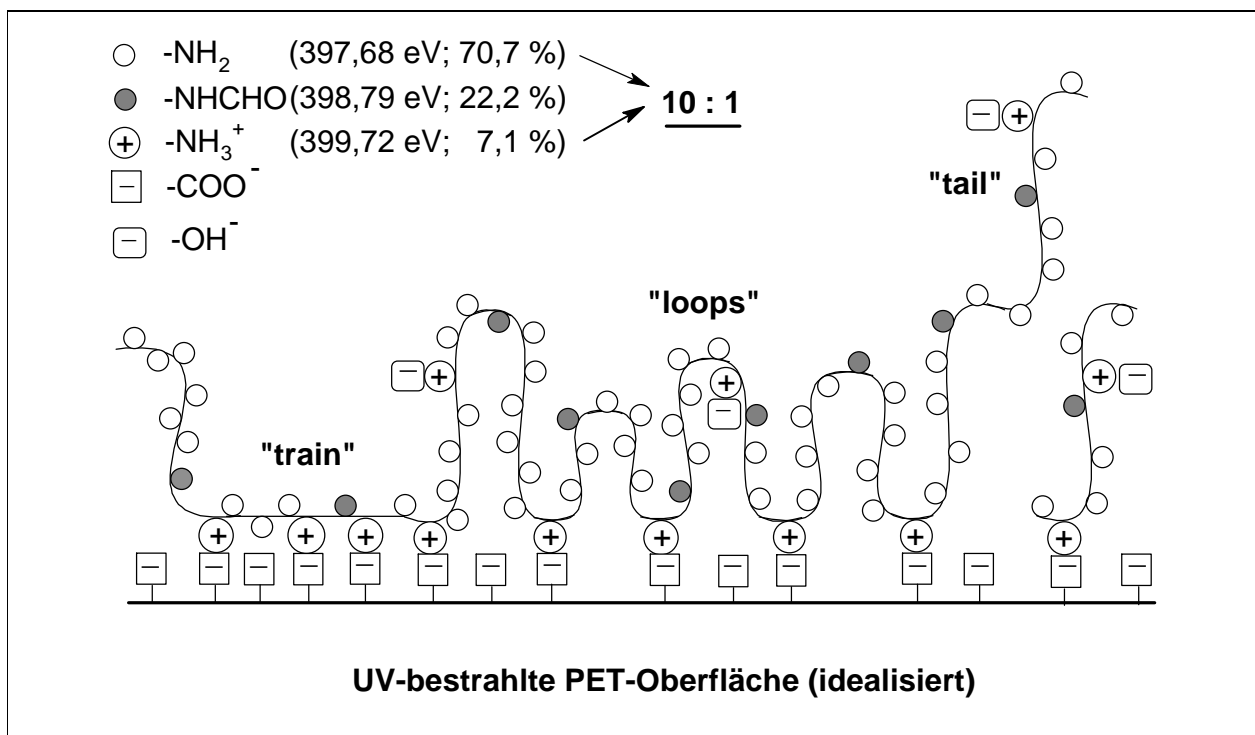
---

fungieren kann. Der *in situ* entstehende Komplex zwischen den Carboxylgruppen, welche durch Bestrahlung auf der PET-Oberflächen entstanden und dem Polyvinylamin, kann als fester Polyelektrolyt-Komplex bzw. Simplex aufgefasst werden.

Wie die XPS-Messungen ergaben, werden nicht alle Amino-Gruppen des PVAm für die Simplexbildung benötigt. Auch die nass-chemische Analytik fand freie Amino-Gruppen. Die Abschätzung des Verhältnisses von (bindenden) Ammonium-Gruppen zu „freien“ Amino-Gruppen mit Hilfe des kationischen Farbstoffes *Astrazon Blau* zur Bestimmung der Carboxyl-Gruppen unter der Prämisse, dass zwischen Ammonium- und Carboxyl-Gruppen ein 1:1 Simplex entstünde, erwies sich als unzureichend. Gefunden wurde die zweieinhalbfache Menge von Carboxylat-Gruppen gegenüber Ammonium-Gruppen, was bedeuten würde, dass das gesamte Polyvinylamin als Polyvinylammonium vorliegen müsste. Dieser „Unterschuss“ an Stickstoff-Gruppen gegenüber Carboxylat-Gruppen ist durch mögliche Agglomerat-Bildung von *Astrazon Blau* bei dessen ionischer Anbindung erklärbar.

Die XPS-Messungen scheinen hier die Realität der Bindungsverhältnisse genauer wiederzugeben, zumindest für eine Schichtdicke von 10 nm. Eine Ausdifferenzierung der Ammonium-Gruppen bleibt allerdings kritisch, da die Polymerkette das PVAm auch im alkalischen Bereich über positive Ladungsträger verfügen kann (bis 6 meq/g nach [52]). Trotzdem existieren genügend freie Amino-Gruppen, um als elektrophile, chemische Reaktionszentren zu dienen. Damit wird die, mit PVAm modifizierte Oberfläche des PET für eine „Amino-Chemie“ zugänglich.

Als verfeinerte chemische Betrachtung der Bindung des Polyvinylamins auf der funktionalisierten Oberfläche des PET, sei aus den Ergebnissen der XPS-Untersuchungen folgend, das Modell in Abbildung 46 vorgeschlagen. Dieses Modell berücksichtigt das statistische Verhältnis von Amino- zu (bindenden) Ammonium-Gruppen. Es lehnt sich an die Ausbildung von Kettenkonformationen wie „trains“, „loops“ und „tails“ an, wie sie u. a. in der Papierchemie vom Polyelektrolyten PVAm bekannt sind.



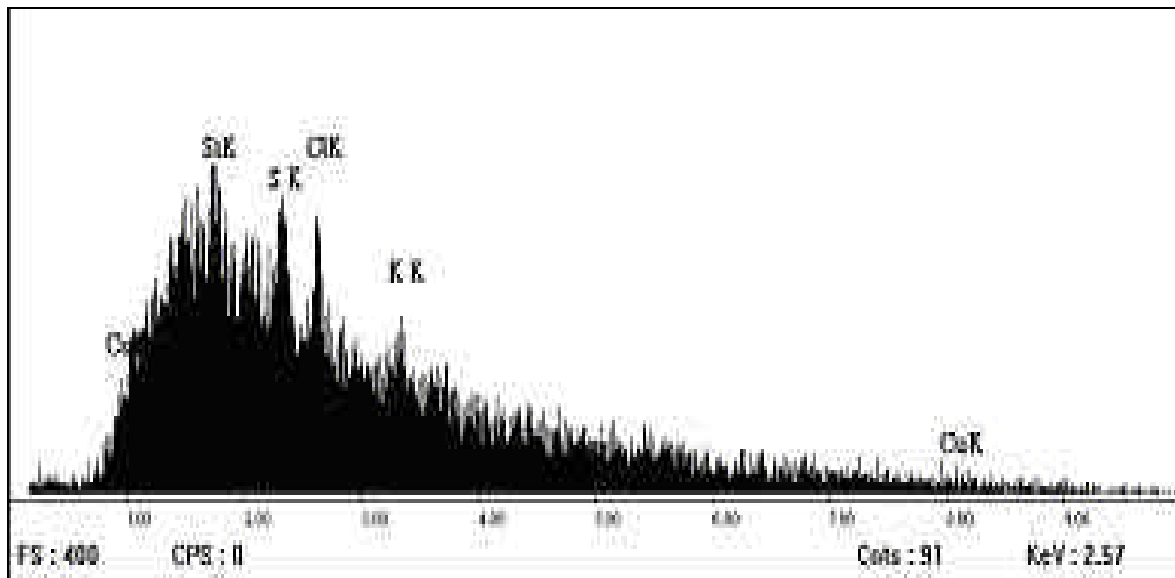
**Abbildung 46:** Modifiziertes, statistisches Modell für die ionische Bindung der Polyvinylaminkette auf der funktionalisierten PET-Folienoberfläche.

Das, aufgrund der Resultate vorgeschlagene Modell berücksichtigt die Ammonium-Gruppen des PVAm (mit Hydroxyl-Gegenionen), die nicht zwangsläufig zur ionischen Bindung zu Carboxylat-Gruppen beitragen müssen [52].

#### 4.2.2 Qualitativer Nachweis von Kupfer-Ionen mit EDX-Spektroskopie

Die Ergebnisse der energiedispersen Röntgen-Elektronenspektroskopie (EDX) zeigen, dass Kupfer-Ionen auf der, mit PVAm modifizierten PET-Folie komplexiert werden konnten. Neben dem gesuchten Kupfer wurden die Elemente Silizium, Schwefel, Chlor und Kalium gefunden, welche aus möglichen Verunreinigungen stammen können oder ubiquitär sind.

Abbildung 47 zeigt die  $L_{\alpha}$ - und  $K_{\alpha}$ -Linien des Kupfers bei den Ionisierungsenergien von 0,93 und 8,04 KeV des EDX-Spektrums.



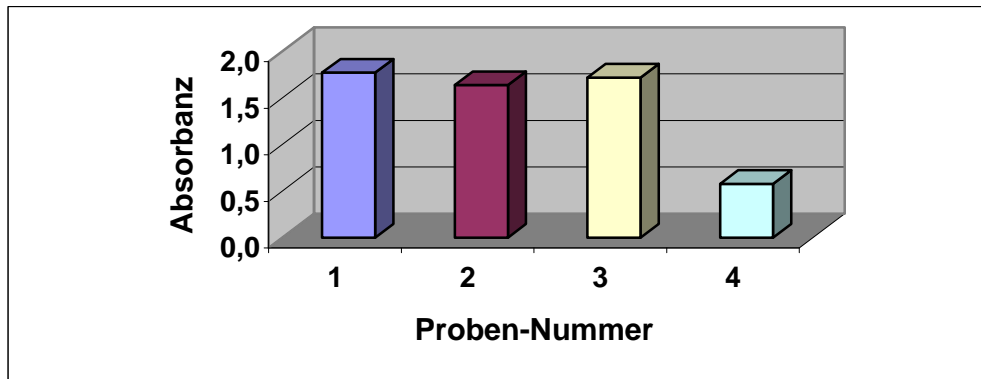
**Abbildung 47:** EDX-Spektrum, der durch Polyvinylamin gebundenen Kupfer- Ionen auf der PET-Folien-Oberfläche.

Für den qualitativen Nachweis, war die EDX-Spektroskopie das Mittel der Wahl, um diese geringen Mengen an gebundenem Kupfer zu bestimmen. Nass-Chemische Methoden der Analyse ergaben keine eindeutigen Ergebnisse.

#### **4.2.3 Antibakterieller Test der modifizierten PET-Oberflächen mit TTC**

Die Untersuchung der bakteriologischen Eigenschaften, der bestrahlten und ionisch, mit PVAm modifizierten PET-Folien wurde gemäß Kapitel 3.2.1 durchgeführt.

Abbildung 48 zeigt die gemessenen Formazan-Absorbanzen der verschiedenen modifizierten PET-Folien.



**Abbildung 48:** Absorbanzen des gebildeten Formazans der verschiedenen modifizierten PET-Oberflächen.

- 1 extrahierte Original-PET-Folie (als Blindprobe),
- 2 mit UV-Eximer-Lampe (222 nm) bestrahlte PET-Folie,
- 3 mit PVAm modifizierte PET-Folie,
- 4 mit PVAm modifizierte PET-Folie mit Kupfer-Ionen-Komplexierung.

Die Formazan-Absorbanzen der gemessenen Folien sind direkt proportional zu Menge der lebenden Bakterien. Eine deutliche bakteriostatische Wirkung weist im Vergleich Probe 4 auf. Die Tertiär-Funktionalisierung der PET/PVAm-Oberfläche mit Kupfer-Ionen, zeigte die stärkste, antibakterielle bzw. bakteriostatische Wirkung. Die angebotene Bakterien-Menge ( $1 \cdot 10^9$  cfu) konnte auf 30 % reduziert werden. Kupfer-Ionen haben bekanntlich eine starke antibakterielle Wirkung.

### 4.3 Textilphysikalische Prüfung der ionisch modifizierten PET-Folie

Betrachtet man die Kontaktwinkel der modifizierten PET-Oberflächen mit einem Wassertropfen, so kann jede der durchgeführten Funktionalisierungen diesen verringern. Dies bedeutet eine verbesserte Benetzbarkeit und damit eine Hydrophilierung der PET-Oberfläche, nach entsprechender Modifikation. Der stärkste Effekt wurde für die bestrahlte PET-Folie bestimmt, bedingt durch die gebildeten Carbonsäure-Gruppen. Ebenfalls einen hydrophilen Charakter besitzt die Sekundär-

Funktionalisierung der PET-Folie mit PVAm. Hier kann das Verhältnis der zugänglichen hydrophilen Amino-Gruppen, zu den hydrophoben Formamid-Resten des Polyvinylamins einen gewissen Einfluss haben. Auffällig ist die relative höhere Standardabweichung der Messwerte der mit PVAm funktionalisierten PET-Folie. Eine mögliche Erklärung kann die Ausbildung einer nicht homogenen PVAm Oberfläche sein. Dieses Ergebnis korreliert mit dem Resultat der nicht-homogenen Färbung mit dem Reaktiv-Farbstoff Intracronrot®.

Die Komplexierung der Polyvinylamin-Oberfläche mit Kupfer-Ionen führte zu einer minimalen Hydrophilierung. Durch die Komplexierung wird der ionische Anteil der Kupfer-Ionen gesenkt und der kovalente Anteil nimmt entsprechend zu. Tabelle 13 gibt die Kontaktwinkel der verschiedenen PET-Folien wieder

**Tabelle 13:** Kontaktwinkel an den untersuchten PET-Folien, in Klammern die Standardabweichung.

Proben	Kontaktwinkel [°]
extrahierte Original-PET-Folie (Blindprobe)	71 (+/- 0,4)
mit UV-Eximer-Lampe (222 nm) bestrahlte PET-Folie	53 (+/- 0,9)
nach Bestrahlung, mit PVAm modifizierte PET-Folie	60 (+/- 2,1)
Bestrahlt, dann mit PVAm modifizierte PET-Folie + Kupfer-Ionen	67 (+/- 0,9)

Es konnte gezeigt werden, dass trotz der sehr geringen Auflage von Polyvinylamin ein deutlicher hydrophiler Effekt erzeugt wurde.

Für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften, der funktionalisierten PET-Folien, wurde gemäß Kapitel 3.2.7.5 deren Oberflächenwiderstände ermittelt.

Tabelle 14 zeigt die gemessenen Oberflächen-Widerstände der untersuchten Folien.

**Tabelle 14:** Widerstände in Tera-Ohm der verschiedenen funktionalisierten PET-Folien.

Proben	Widerstand [TO]
PET-Original-Folie	>1000
PET (bestrahlt)	>1000
PET (mit PVAm)	0,01
PET (mit PVAm + Kupfer-Ionen)	0,12

---

Sowohl die Original-Folie als auch die bestrahlte PET-Folie wiesen Oberflächen-Widerstände auf, welche außerhalb des Messbereiches lagen (Obergrenze 100 TΩ). Die Sekundär-Funktionalisierung mit PVAm bzw. Tertiär-Funktionalisierung mit Kupfer-Ionen führte zu einer Absenkung des Oberflächen-Widerstandes, und damit Erhöhung der Oberflächen-Leitfähigkeit um fünf bis sechs Größenordnungen. Als Vergleich soll der Oberflächen-Widerstand von Baumwolle mit einem Oberflächen-Widerstand von ca. 0,03 TΩ bei 21 °C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit dienen [197].

Sowohl die Funktionalisierung der PET-Oberfläche mit Polyvinylamin unter Ausbildung eines polyelektrolytischen Komplexes (Simplex) als auch die zusätzliche Komplexierung von Kupfer-Ionen, bedeuten eine deutliche Verbesserung der elektrostatischen Eigenschaft der PET-Folie. Somit können diese Modifizierungen von PET-Oberflächen die Gefahr einer elektrischen Aufladung bzw. Funkenentstehung vermindern.

Die Ergebnisse dieses Teils der Arbeit sind Bestandteil einer Publikation, welche in Vorbereitung ist (s. Anhang).

#### **4.4 Resultate für thermisch modifizierte Polyester- und Polyamid Gewebe**

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der Eigenschaften, der thermisch modifizierten PET- und PA-Gewebe dargelegt.

Nach Extraktion und Klimatisierung betrug die Ausrüstung mit Polyvinylamin für Polyester 0,7 und für Polyamid 0,05 Gewichtsprozent.

Für Polyamid-Gewebe wurde die Auflage mit PVAm bzw. Chitosan zu 0,3 bzw. 0,1 Gewichtsprozent bestimmt.

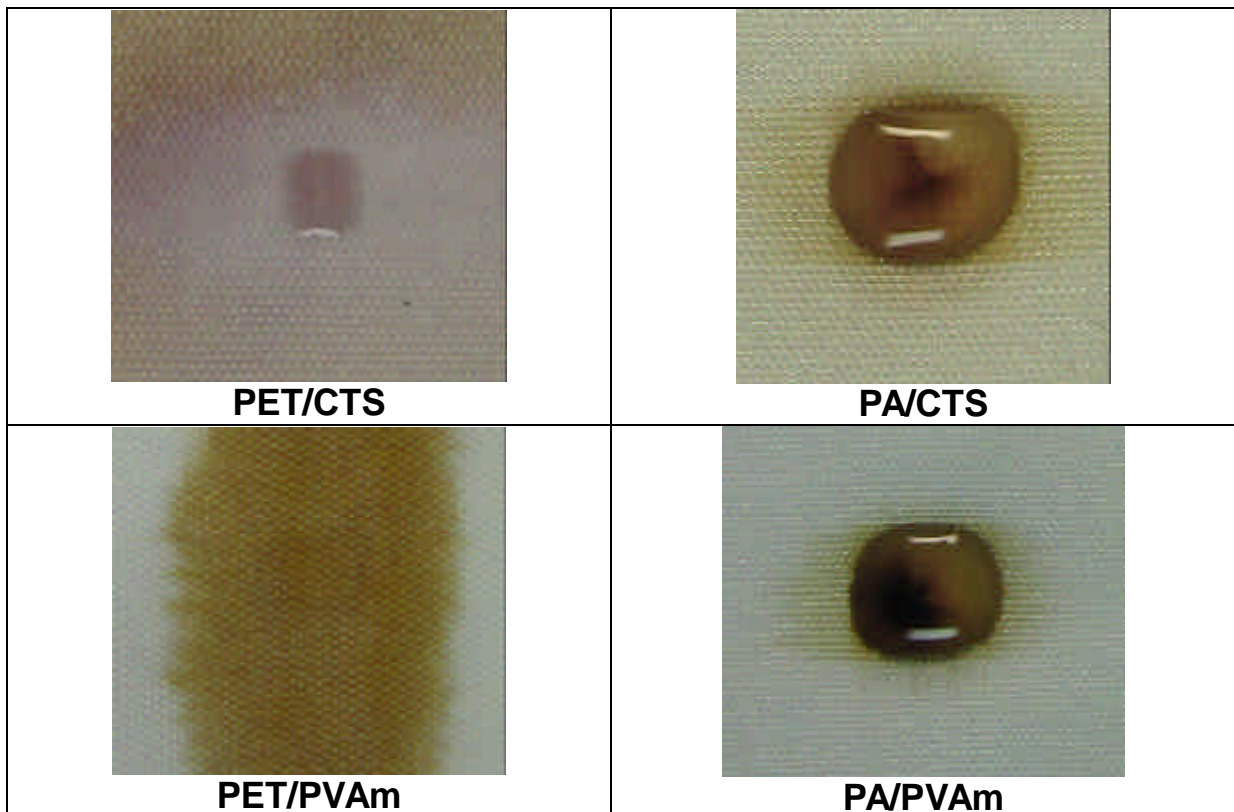
##### **4.4.1 Nachweis von Aminofunktionen auf den modifizierten Polymeroberflächen**

Die qualitative Bestimmung der Aminogruppen auf den thermisch modifizierten PET- bzw. PA-Oberflächen, wurde gemäß Kapitel 3.2.2 durchführt.



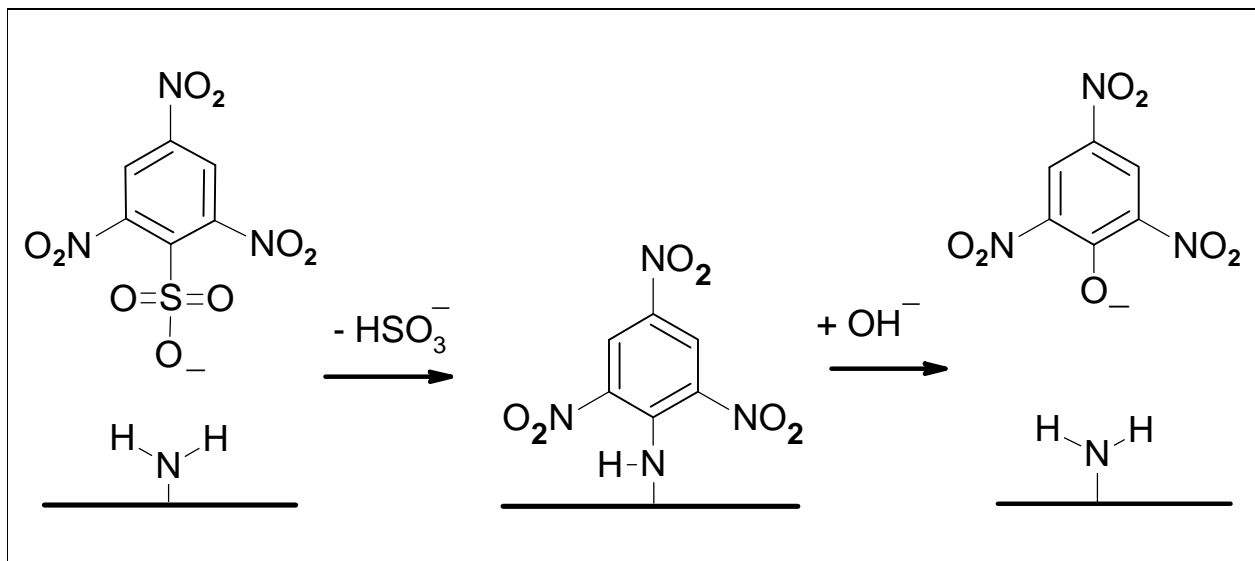
---

Auf allen modifizierten Polymeroberflächen, die mit Polyvinylamin oder Chitosan ausgerüstet wurden, konnten Aminofunktionen über den „Chloramin-Test“, nachgewiesen werden. Abbildung 49 zeigt die Resultate des „Chloramin-Tests“ für PET- bzw. PA 66-Flächengebilde, die thermisch mit Polyvinylamin bzw. Chitosan ausgerüstet wurden.



**Abbildung 49:** Qualitative Bestimmung der Aminofunktion auf den funktionalisierten PET-Gewebe mit dem „Chloramin-Test“.

Da die thermische Ausrüstung von PET-Gewebe mit Polyvinylamin eine relativ hohe Auflage ergab, wurde daran beispielhaft die Menge der zugänglichen Aminogruppen bestimmt. Diese quantitative Bestimmung erfolgte gemäß Kapitel 3.3.3 durch die photometrische Bestimmung der Konzentrationen von Pikrat. Die Abbildung 50 beschreibt den dazugehörigen Mechanismus.



**Abbildung 50:** Reaktion von Trinitrobenzolsulfonat mit immobilisierter Aminogruppe.

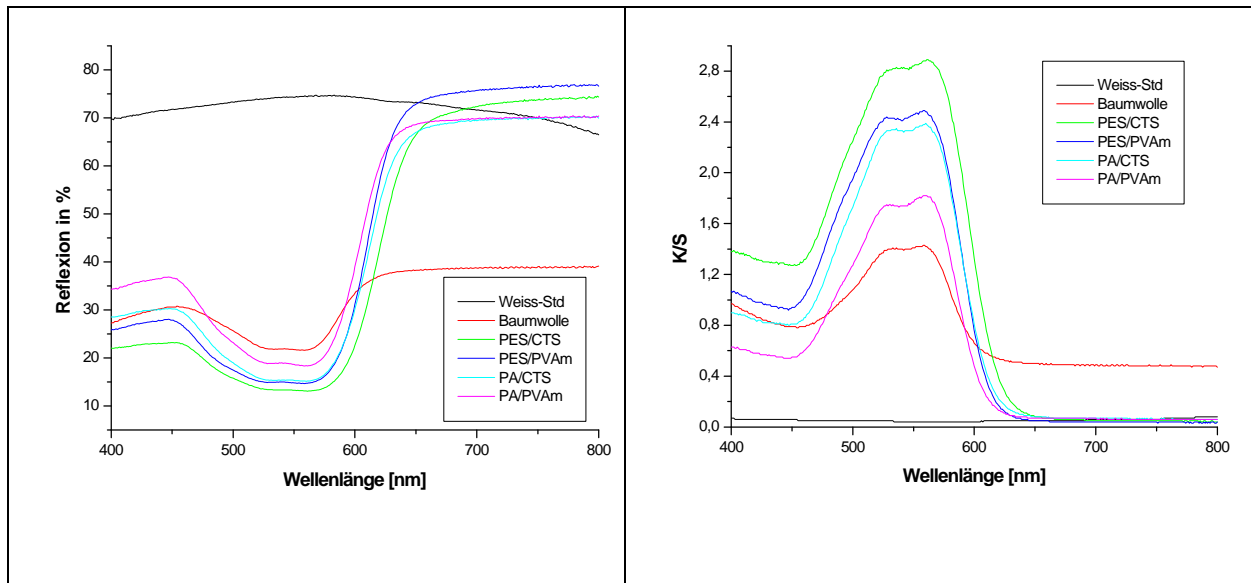
Die Stoffmenge der Amino-Gruppen, welche auf der Polyester-Oberfläche immobilisiert und zugänglich waren, wurde durch Korrektur um den Blindwert, zu  $10,3 \mu\text{mol/g}$  PET-Gewebe bestimmt. Die ermittelte Stoffmenge von Aminogruppen, welche in dieser Arbeit thermisch auf Polyester gebunden wurden, liegt in der gleichen Größenordnung einer Dispersionsfärbung. Dort wurde versucht Aminogruppen, u.a. über Dodecylamin (Laurylamin) thermisch auf Polyester zu verankern [198].

Als weiteres, analytisches Instrument des qualitativen Nachweises, wurde die modifizierte Oberfläche der synthetischen Gewebe gemäß Kapitel 3.3.2 behandelt. Die mit Polyvinylamin bzw Chitosan ausgerüsteten, synthetischen Oberflächen können nach einer typischen Färbeprozedur mit Reaktivfarbstoffen über Triazin- bzw. Vinylsulfonsäure-Anker gefärbt werden, was ohne diese Ausrüstung nicht zufriedenstellend möglich ist. Abbildung 51 gibt den Farbeindruck der mit *Intracronrot*<sup>0</sup> gefärbten Polymeroberflächen im Vergleich mit Baumwolle und rechts daneben das Ergebnis nach der Abrasionsprüfung (EN ISO 12947) wieder.

Referenz-Färbung von Baumwolle mit ICR		
PET-Gewebe/ Polyvinylamin/ ICR-Färbung		
PET-Gewebe/ Chitosan/ ICR-Färbung		
PA66-Gewebe/ Polyvinylamin/ ICR-Färbung		
PA66-Gewebe/ Chitosan/ ICR-Färbung		

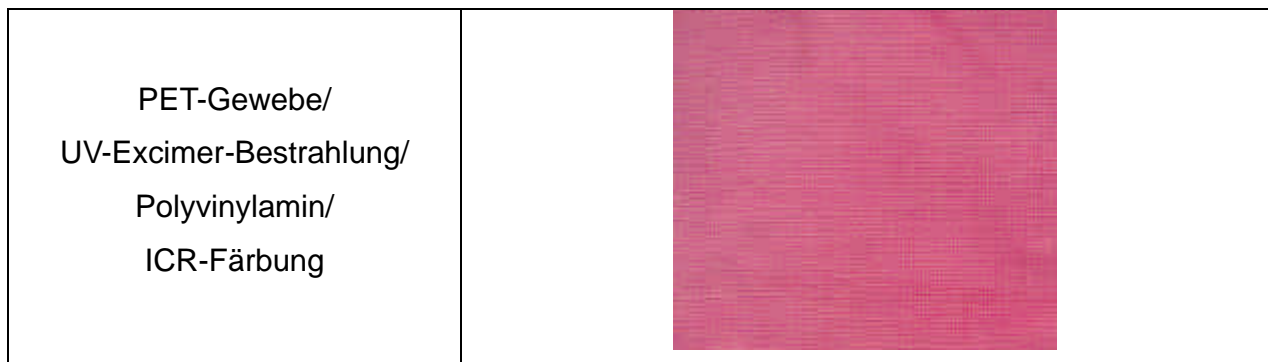
**Abbildung 51:** Farbeindrücke der Reaktivfärbungen mit Intracronrot® (ICR) von thermisch modifizierten PET bzw. PA 66; rechts: Ergebnisse nach der Abrasion (EN ISO 12947-1).

Die Durchführung von Remissionsmessungen macht die oben angeführten Ergebnisse objektivierbar. Die Farbwerte wurden nach der Kubelka-Munk-Gleichung bestimmt. Abbildung 52 zeigt die zugehörigen Spektren im Vergleich mit einer Referenzfärbung der Baumwolle.



**Abbildung 52:** Reflexionswerte in Abhängigkeit von den Wellenlängen und die K/S-Werte der gefärbten Proben.

Ein anderer Weg der Modifikation von PET-Gewebe ist, analog zur Funktionalisierung von PET-Folien, die Bestrahlung mit UV-Excimeren bei 222 nm. Polyvinylamin kann auch hier über die auf PET erzeugten Carboxylgruppen polyelektrolytisch komplexiert werden. Die Auflage beträgt 0,6 Gewichtsprozent. Diese Ausrüstung bzw. die fixierten Aminogruppen, sind über den „Chloramin-Test“ bestimmbar. Die Färbung der PET-Oberfläche mit einem Reaktivfarbstoff bleibt waschstabil. Abbildung 53 gibt den Farbeindruck nach Färbung mit Intracronrot<sup>®</sup> wieder.



**Abbildung 53:** Reaktiv-Färbung des ionisch gebundenen PVAm auf bestrahltem PET-Gewebe.

#### 4.4.2 Ergebnisse der textiltechnischen Prüfungen der modifizierten synthetischen Gewebe

Alle, mit Polyaminen modifizierten Polymeroberflächen lassen sich mit guter Qualität und Egalität einfärben. Alle Proben sind waschstabil nach DIN 53920. In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse der Farbechtheitsprüfung nach DIN 52863 der funktionalisierten, gefärbten Oberflächen im Vergleich mit einer typisch gefärbten Baumwolle gezeigt:

**Tabelle 15:** Ergebnisse der Farbechtheitsprüfung der thermisch modifizierten und gefärbten Oberflächen.

Proben	trocken	nass
PET/CTS	4-5	2-3
PET/PVAm	4	1-2
PA66/CTS	5	4-5
PA66/PVAm	4	1-2
Baumwolle	4-5	3

---

Alle funktionalisierten und gefärbten Oberflächen ergeben bei der trockenen Prüfung eine gute bis sehr gute Farbechtheit. Dies bedeutet, dass sowohl die aufgetragenen Polyamine, als auch die Färbung sehr stabil sind. Bei der nassen Prüfung lieferte das, mit Chitosan modifizierte Polyamid, selbst im Vergleich zu Baumwolle das beste Farbechtheitsergebnis.

Durch die thermische Behandlung wurde eine Schwächung der PET-Matrix bei der Umsetzung mit den Polyaminen erwartet, da Amine die vorhandenen Esterbindungen Amidieren können [199]. Die entsprechenden Streifen-Zug-Versuche an ausgerüsteten Proben lieferten als Ergebnis, trotz drastischer Ausrüstungsbedingungen, keine nennenswerten Veränderungen in der Stabilität der Polymer-Matrix.

Die Tropfen-Einsinkzeiten gemäß TEGEWA-Tropfentest konnten durch die Ausrüstung von Polyvinylamin auf Polyester-Gewebe von 8 auf 4,1 Minuten gesenkt werden. Die funktionalisierte PET-Oberfläche wurde also hydrophiler.

Die Ausrüstung von Polyamid 66 mit Polyvinylamin führte zu einer Hydrophobierung, da die Tropfeneinsinkzeiten von 2 auf 4,5 Minuten anstiegen.

Auch die mit Intracronrot gefärbten Proben sind waschstabil. Der Abrasionsprüfung (s. Abbildung 51) zeigt insbesondere für die, mit Polyaminen ausgerüsteten Polyamid-Oberflächen gute Ergebnisse, die für die Ausbildung von stabilen Schichten auf den Oberflächen sprechen.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse des TEGEWA-Tests.

**Tabelle 16:** Tropfeneinsinkzeiten (TEZ) der mit Polyamin funktionalisierten Polymeroberflächen; die Standard-Abweichungen stehen in Klammern.

Ausrüstung	TEZ [s]
PET (Blind)	480 (+/- 13)
PET/PVAm	246 (+/- 9)
PET/CTS	241 (+/- 9)
PA (Blind)	118 (+/- 6)
PA/PVAm	280 (+/-10)
PA/CTS	640 (+/- 13)

Analog zur Messung der elektrischen Eigenschaften der ionisch modifizierten Folien, wurden die Oberflächenwiderstände der thermisch modifizierten Gewebe gemäß Kapitel 3.2.7.5 bestimmt. Die Oberflächenwiderstände von Polyester und Polyamid (Originale) lagen bei 33 bzw. 6 Tera-Ohm. Der Oberflächen-Widerstand von mit PVAm funktionalisiertem Polyester konnte auf 0,03 Tera-Ohm gesenkt werden. Der Oberflächenwiderstand von mit PVAm funktionalisiertem Polyamid konnte auf 1,7 Tera-Ohm gesenkt werden.

Der Oberflächen-Widerstand des mit Polyvinylamin ausgerüsteten Polyesters weist trotz geringer Auflage günstige elektrische Eigenschaften auf. Baumwolle hat zum Vergleich einen Oberflächen-Widerstand in ähnlicher Größenordnung [197].

Tabelle 17 zeigt die gemessenen Oberflächen-Widerstände der funktionalisierten Polymeroberflächen im Vergleich mit den jeweiligen Originalen bzw. Baumwolle (CO).

**Tabelle 17:** Oberflächen-Widerstände in Tera-Ohm der verschiedenen Proben; in Klammern die Standardabweichungen.

Gewebe-Proben	Oberflächen-Widerstand [TO]
PET (Original)	33 (+/- 6)
PET (UV-Eximer)	71 (+/- 17)
PET + PVAm (0,7 Gew-%)	0,03 (n.b.)
PET + CTS (0,3 Gew-%)	0,06 (n.b.)
PA (Original)	6 (+/- 0,7)
PA + PVAm (0,05 Gew-%)	1,7 (n.b.)
PA + CTS (0,03 Gew-%)	1,7 (+/- 0,1)
CO	0,03 (n.b.)

---

#### 4.4.3 Resultate der bakteriologischen Untersuchung von modifizierten Polymeroberflächen

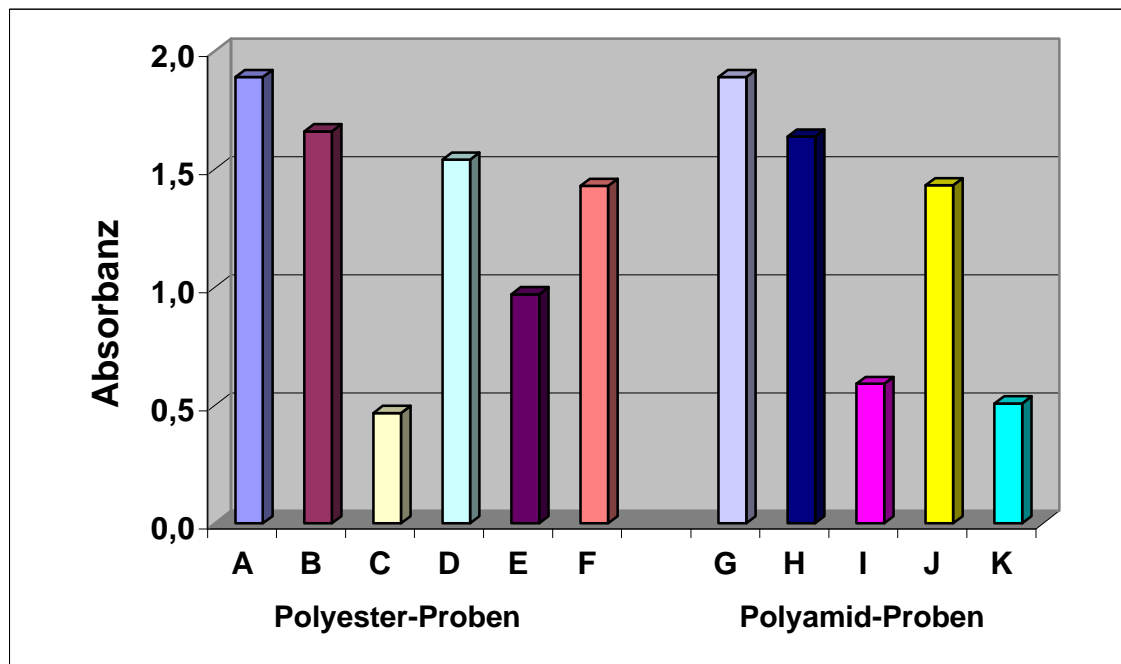
Zur Untersuchung der bakteriostatischen Eigenschaften wurden, die mit Polyaminen ausgerüsteten Gewebe, gemäß Kapitel 3.2.2 mit Triphenyl-Tetrazoliumchlorid (TTC) getestet. Die folgende Tabelle gibt den verwendeten Proben-Code wieder.

**Tabelle 18:** Kodierung der ausgerüsteten Proben.

Proben-Code	Bezeichnung für Polyester-Gewebe
A	PET, Blindwert
B	+ Chitosan (0,2 Gew-%)
C	+ Chitosan (0,2 Gew-%) + komplexierte Kupfer-Ionen
D	+ Polyvinylamin (0,7 Gew-%)
E	+ Polyvinylamin (0,7 Gew-%) + komplexierte Kupfer-Ionen
F	+ UV-Bestrahlung mit Excimer-Lampe+ Polyvinylamin (0,6 Gew-%)
Bezeichnung für Polyamid-Gewebe	
G	PA, Blindwert
H	+ Chitosan (0,03 Gew-%)
I	+ Chitosan (0,03 Gew-%) + komplexierte Kupfer-Ionen
J	+ PVAm (0,1 Gew-%)
K	+ PVAm (0,01 Gew-%)+ komplexierte Kupfer-Ionen

Die folgende Abbildung stellt die Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchungen, der thermisch modifizierten Gewebe dar. Eine Ausnahme ist Probe F. Sie sollte dem Vergleich, zu einem ionisch gebundenen PVAm auf dem PET-Gewebe dienen.





**Abbildung 54:** Testergebnisse der modifizierten Synthesefaser-Gewebe.

Alle Proben wiesen eine bakteriostatische Wirkung auf, wenn auch nicht so stark, wie die, mit Polyaminen modifizierte Cellulose in Kapitel 4.1.5. Die bakteriostatische Wirkung der modifizierten, Synthesefaser-Gewebe konnte auch hier, durch zusätzliche Komplexierung von Kupfer-Ionen, deutlich verstärkt werden.

Mit den in diesem Kapitel erhaltenen Resultaten konnte nachgewiesen werden, dass PVAm und Chitosan bei Temperaturen bis 150 °C und pH-Werten kleiner als 6, dauerhaft auf PET bzw. PA 66 fixiert werden können. Möglicherweise handelt es sich um einen synergetischen Effekt, der die Stabilität dieser Ausrüstungen erklärt. Zum einen bewirkt der pH-Wert im sauren Milieu, durch die Abstoßung von positiv geladenen Ammonium-Gruppen eine Streckung der Polymerketten des PVAm bzw. Chitosans, was zu einer Vergrößerung der Polyamin-Oberflächen führen kann. Die thermischen Bedingungen führen möglicherweise dazu, dass die Aminogruppen der Polyamin-Ketten mit den wenigen Rest-Carboxylgruppen des Polyethylenterephthalats bzw. Polyamids, Amidbindungen ausbilden. Denkbar ist bei hohen Temperaturen, eine Diffusion der

---

Polyamine in die polymeren Matrices, da die Glasübergangstemperaturen von PA 66 bei 57 °C und für PET bei 69 °C liegen [200]. Somit können Teile der Polyamin-Ketten in das synthetische Gewebe hinein diffundieren und dort nach Abkühlung „eingefroren“ werden.

Eine weitere Ursache können starke van der Waals'sche Wechselwirkungen zwischen PET bzw. PA66 und den hydrophoben Gruppen des PVAm (Formamid-Reste) und des Chitosan (Acetyl-Reste) sein.

#### **4.5. Charakterisierung der dargestellten Sorbenzmaterialien**

Zur Untersuchung der geruchsbindenden Eigenschaften ausgewählter modifizierter Textilien wurden Sorbenzmaterialien auf Cyclodextrin-Basis hergestellt. Diese Sorbenzien können beispielsweise über blockierte Diisocyanate auf Cellulose fixiert werden, was eine Vergleichbarkeit erleichtert. Angestrebt wurden Cyclodextrin-Sorbenzien mit guter Zugänglichkeit, hoher thermischer Stabilität und schwerer Löslichkeit in Wasser. Die Umsetzung der 6 Di- bzw. Polyisocyanate mit  $\beta$ -Cyclodextrin ergaben alle eine Ausbeute von über 95 %. Die Ergebnisse der Elementar-Analytik entsprachen in Anbetracht von möglichen Nebenreaktionen (s. Kapitel 2.2.4) den Erwartungen.

In den FT-IR-Spektren der CD-Carbamate konnten mit DRIFT-Technik folgende wichtige Schwindungsbanden-Banden anhand ihrer Wellenzahlen identifiziert werden: (-N-H) im Bereich von 3300 bis 3400  $\text{cm}^{-1}$ ; (-C=O) bei 1680 bis 1740  $\text{cm}^{-1}$ , (-NH-CO, Amid II) im Bereich von 1500 bis 1650  $\text{cm}^{-1}$  und (-N-CO-O-) im Bereich von 1210 bis 1270  $\text{cm}^{-1}$ .

In Vorversuchen wurde die Zugänglichkeit der Cyclodextrin-Carbamate für p-Nitrophenol analog Kapitel 3.2.4 überprüft. Die Werte lagen in einer Größenordnung von kleiner als 50  $\mu\text{mol/g}$  CD-Carbat, und damit unter den Werten von den oberflächlich verankerten Cyclodextrinen aus Kapitel 4.1. Eine Erklärung für diese relativ schlechte Zugänglichkeit der Cyclodextrin-Kavität im Carbat ist möglicherweise eine Rotaxan-Bildung der

---

Edukte in der DMF-Lösung, d. h. zwischen  $\beta$ -Cyclodextrin und dem jeweiligen hydrophoben Di-(Poly)isocyanat.

Der Versuch, Cyclodextrin über einen zweistufigen Mechanismus des Isophoron-Diisocyanates auf Cellulose zu verankern, ergab kein zufriedenstellendes Ergebnis.

Die Auflagen an Cyclodextrin waren kleiner als 1 Gewichtsprozent nach Normwäsche. Möglicherweise war die freie Isocyanatgruppe des Prä-Addukts aus IPDI und Cyclodextrin schwer zugänglich für die nucleophilen Angriffe der Hydroxylgruppen der Cellulose.

Im Folgenden werden die dargestellten CD-Carbamate charakterisiert und wichtige Eigenschaften dieser Sorbenzien beschrieben.

#### 4.5.1 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der CD-Carbamate

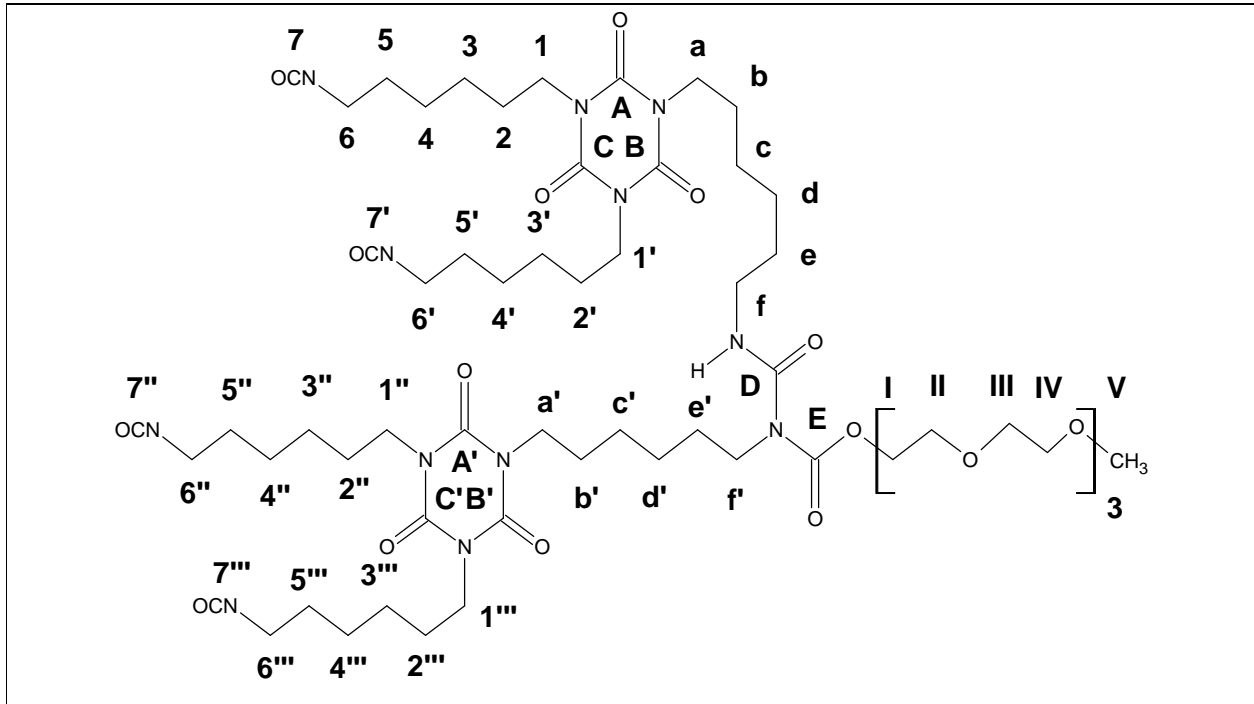
Die Auswertung der Festkörper- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in Bezug auf die chemischen Verschiebungen basierte auf den Werken von *Kalinowski, Berger und Braun, Breitmaier und Voelter und Pretsch*, welche u. a. auf den empirischen, tabellierten Inkrementen von *Grand* und *Paul* aufbauen [201-204].

Die Daten des 500-MHz-Kernresonanz-Spektrometers der Firma *Bruker*<sup>®</sup> wurden mit Hilfe der *mestrec* NMR-Software (Version 4.3.6.), eine Entwicklung der Abteilung für Kernresonanz-Spektroskopie der *Universidad de Santiago de Compostella* (Spanien), ausgewertet.

Da es sich bei der Polyurethan- bzw. Polycarbamatbildung um eine nucleophile Addition handelt, sollten rein formal alle chemischen Verschiebungen der Edukte der Poly-( $\beta$ -Cyclodextrin-Carbamate) im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum wiedergefunden werden – bei entsprechender Konversion der Isocyanat-Gruppe zur Urethan-Bindung. Die Linienverbreiterung und neue Raumanordnungen lassen oft nur Gruppenzuordnungen der chemischen Verschiebungen zu. Mit Überlagerungen und Verschiebungen der Resonanzfrequenzen war also zu rechnen.

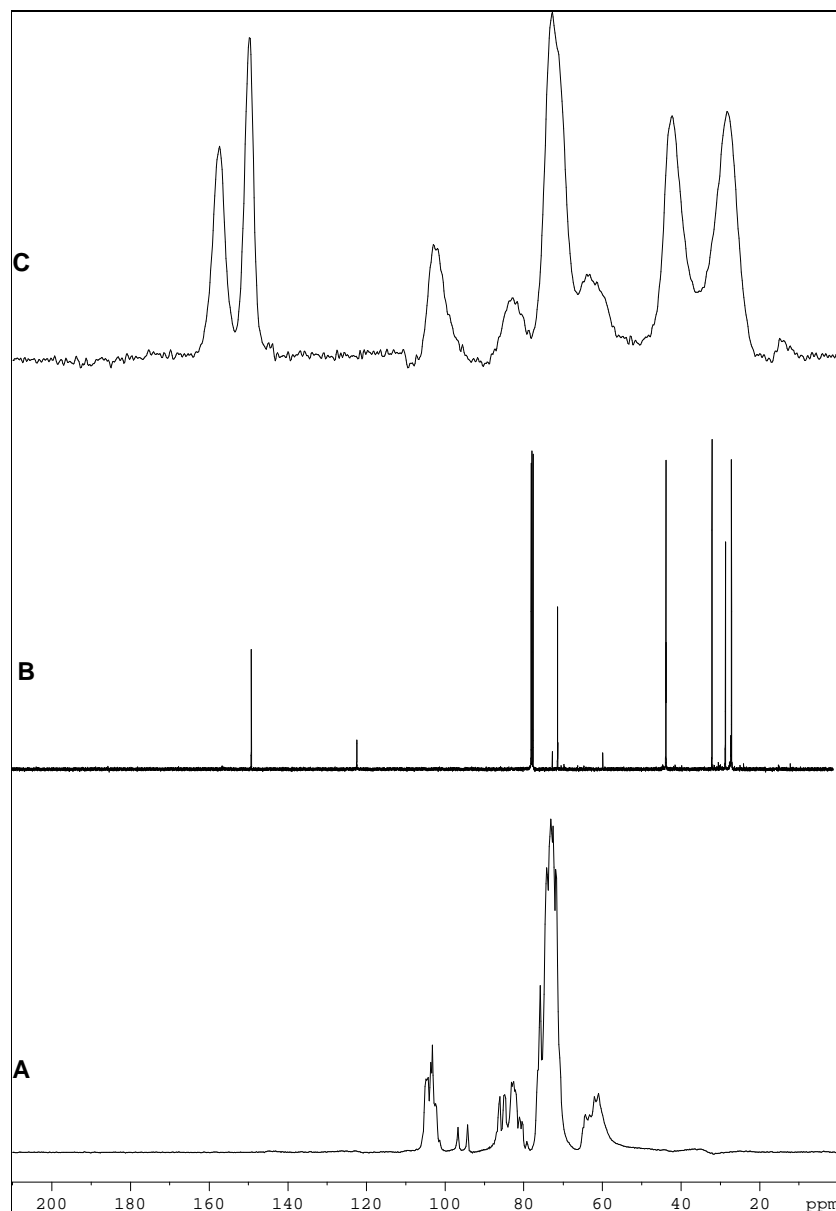
Am Beispiel des Cyclodextrin-Carbamates von Bayhydur (Abbildung 55), sei das Ergebnis der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analysen angeführt. Da es sich bei der Carbamat-Bildung aus Cyclodextrin und dem Polyisocyanat um eine Addition handelt, sollten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-

Spektrum alle Resonanzfrequenzen der Edukte wieder zu finden sein, erweitert um die Resonanzfrequenz der Urethan- bzw. Carbamat-Gruppe bei  $\delta = 157$  ppm.



**Abbildung 55:** Strukturformel von Bayhydur VP LS 2319 nach [194].

Nachfolgend wird das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des dargestellten CD-Carbamates aus Bayhydur und  $\beta$ -Cyclodextrin gezeigt.



- A:**  $\beta$ -Cyclodextrin  
**B:** Bayhydur  
**C:** Bayhydur-CD-Carbamat

**Abbildung 56:**  $^{13}\text{C}$ -CPMAS (TOSS)-Spektrum des Bayhydur-CD-Carbamates und seiner Edukte Bayhydur und  $\beta$ -Cyclodextrin.

Im Folgenden werden die einzelnen chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome des Bayhydurs in ppm zugeordnet. Die Indizierung der C-Atome bezieht sich auf die

Strukturformel des Bayhydurs in Abbildung 55: Für die chemischen Verschiebungen des Cyclodextrins lagen auch Literaturwerte vor [205]. Die Werte in den Klammern in Tabelle 19 ergeben sich aus den Berechnungen der chemischen Verschiebungen nach den oben genannten Inkrement-Systemen.

**Tabelle 19:** Chemische Verschiebungen des Bayhydurs.

<sup>13</sup> C-Atom	chemische Verschiebungen $\delta$ in ppm
$C^1 = C^{1'} = C^{1''} = C^{1'''} = C^a = C^{a'}$	31.0 (42.4)
$C^2 = C^{2'} = C^{2''} = C^{2'''} = C^b = C^{b'}$	26.3 (28.3)
$C^3 = C^{3'} = C^{3''} = C^{3'''} = C^c = C^{c'}$	26.0 (25.7)
$C^4 = C^{4'} = C^{4''} = C^{4'''} = C^d = C^{d'}$	26.1 (26.6)
$C^5 = C^{5'} = C^{5''} = C^{5'''} = C^e = C^{e'}$	27.6 (30.7)
$C^6 = C^{6'} = C^{6''} = C^{6'''} = C^f = C^{f'}$	42.8 (45.7)
$C^7 = C^{7'} = C^{7''} = C^{7'''} = C^g = C^{g'}$	121.9 (121.0)
$C^A = C^{A'} = C^B = C^{B'} = C^C = C^{C'}$	149.0 (156.7)
$C^D = C^E$	150.0 (165.4)*
$C^I = C^{II} = C^{III} = C^{IV}$	70.4, 70.5, 70.6 und 71.9 (72.0)
$C^V$	58.9 (58.4)

\* Der zu erwartende Peak würde bei einer chemischen Verschiebung von 165 ppm für die <sup>13</sup>C-Atome der allophanatisierten Urethan-Gruppe liegen. Laut persönlicher Mitteilung des für die *Bayhydur*-Entwicklung Verantwortlichen der Bayer AG, Herrn Dr. Maar, liegt die chemische Verschiebung im Bereich der relativ breiten Resonanzfrequenz des Cyanurats (ca. 150 ppm).

Drei weitere Peaks sehr geringer Intensität bei 0 ppm, 11 ppm und 22.9 ppm wurden als Produktverunreinigung bzw. Seitenbanden (0 ppm) des Bayhydurs interpretiert. Die folgende Tabelle gibt in der linken Spalte die chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-Atome des Bayhydur-Carbamates wieder. Rechts daneben die Zuordnung der Chemischen Verschiebungen für das freie Bayhydur und das  $\beta$ -Cyclodextrin.

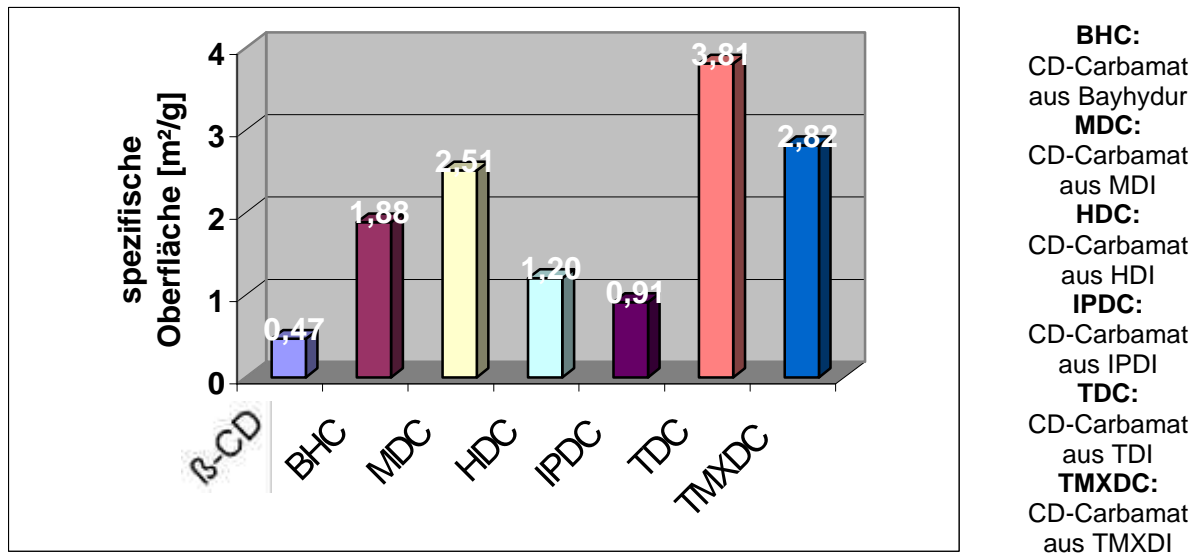
**Tabelle 20:** Chemische Verschiebungen des Bayhydur-CD-Carbamates und seiner Edukte.

Polycarbamat	Bayhydur		b-Cyclodextrin	
	ppm	ppm*	$^{13}\text{C}^x$	$^{13}\text{C}^x$
ca.13 und 20	<i>Eduktverunreinigungen bzw. Seitenbanden</i>			
26-31	26-31	$^{13}\text{C}$ der (Hexa-) Methylene-Gruppen, <i>nicht in direkter Nachbarschaft zu NCO-Gruppe</i>		
41.9	42.8	$^{13}\text{C}$ der Methylene-Gruppen in Nachbarschaft der Urethan-Gruppen		
62.9	58.9	$\text{C}^v$	60.1 – 64.3	$\text{C}^6$
72.7	70.4, 70.5, 70.6, 71.9	$\text{C}^I/\text{C}^{II}/\text{C}^{III}/\text{C}^{IV}$ (Ethylen-Gruppen)	71.8 – 75.8	$\text{C}^3/\text{C}^5$
82.7			79.1 – 86.1	$\text{C}^2/\text{C}^4$
102.5			94.2 – 104.3	$\text{C}^1$
149.5	149.0 (157.7) und 150.0 (165.4)	$\text{C}^A/\text{C}^A/\text{C}^B/\text{C}^B/$ $\text{C}^C/\text{C}^C$ und $\text{C}^D/\text{C}^E$		
177.3	$^{13}\text{C}$ der Urethan-Gruppen von $\beta$ -CD und Bayhydur (157.0)			

Die wichtigste chemische Verschiebung des Bayhydur-CD-Carbamates ist sicher die, bei  $\delta = 177.3$  ppm. Sie bestätigt die Carbamat- bzw. Urethan-Bildung und weist diese somit nach. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der anderen dargestellten Cyclodextrin-Carbamate bzw. deren Edukte und die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome sind im Anhang angeführt.

#### 4.5.2 Spezifische Oberflächen der Sorbenzien und thermische Eigenschaften der dargestellten $\beta$ -CD-Carbamate

Die spezifischen Oberflächen (bestimmt nach Brunauer, Emmet und Teller) der dargestellten  $\beta$ -Cyclodextrin-Carbamate zeigt Abbildung 56.



**Abbildung 56:** Vergleich der spezifischen Oberflächen der synthetisierten  $\beta$ -CD-Carbamate.

Die spezifische BET-Oberfläche von  $\beta$ -Cyclodextrin konnte durch die Umsetzung mit TDI zum Carbamat um das etwa 8-fache vergrößert werden. Die anderen CD-Carbamate vergrößerten die spezifischen Oberflächen um das ein- bis fünffache.

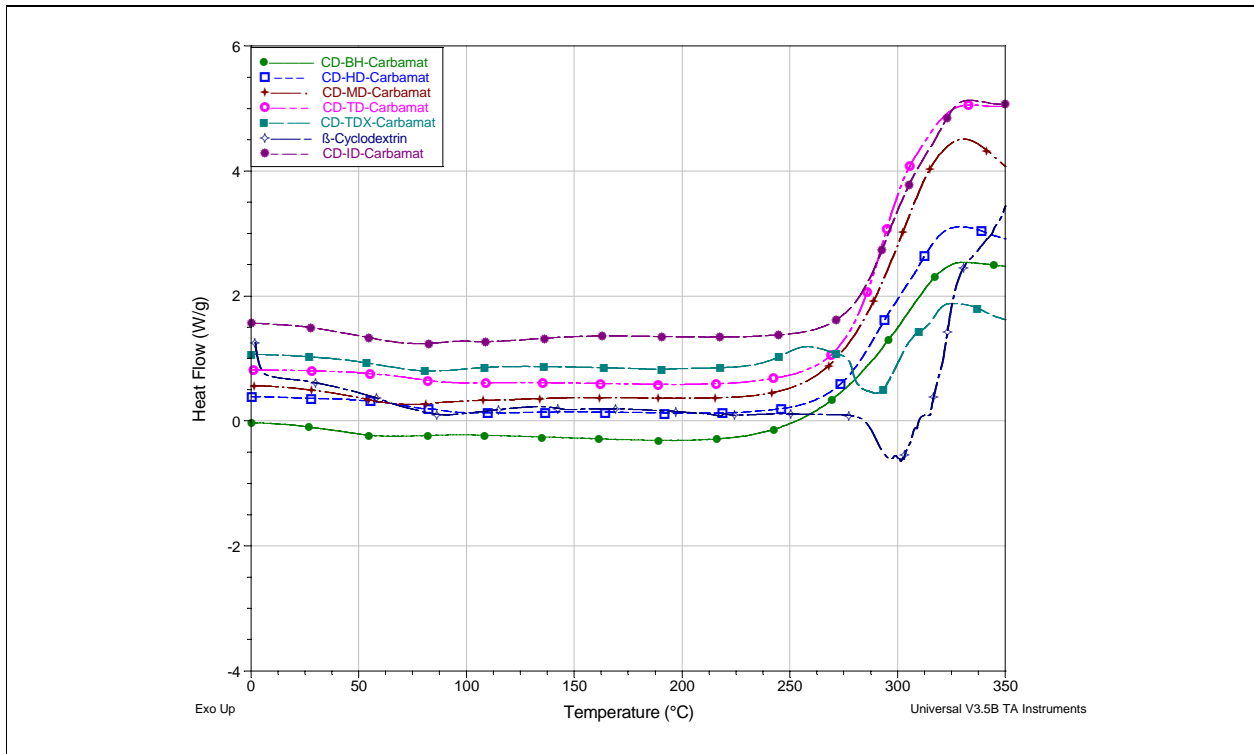
Im Vergleich mit einem typischen Zeolith, welches z. B. eine spezifische Oberfläche von ca. 400 m<sup>2</sup>/g (Zeocat 400<sup>®</sup>, Fa. Zeochem) aufweist, sind diese Werte so zu interpretieren, dass Zeolithe noch nicht dauerhaft auf textilen Fasermaterialien fixiert werden können.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilitäten der Cyclodextrin-Carbamate, wurden DSC-Messungen durchgeführt. Ein untergeordnetes Ziel der Arbeit war die Synthese



---

von schwerlöslichen und gleichzeitig thermisch stabilen Sorbenzmaterialien auf Cyclodextrin-Basis. Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse.



**Abbildung 57:** Kurvenverläufe der thermischen Analyse mit einer Heizrate von 10 °C/min.

Der gemessene Zersetzungspunkt von Cyclodextrin liegt bei 296,5 °C. Alle CD-Carbamate, bis auf das Carbamat des TMXDI, welches möglicherweise noch CD-Einschlüsse aufwies, zersetzten sich ab ca. 250 °C. Dies bedeutet, dass die dargestellten CD-Carbamate in typischen Prozessen der Textilveredlung, bis ca. 180 °C problemlos eingesetzt werden können.

Ergänzend sei erwähnt, dass die dargestellten Cyclodextrin-Carbamate in keinem klassischen Lösungsmittel löslich waren.

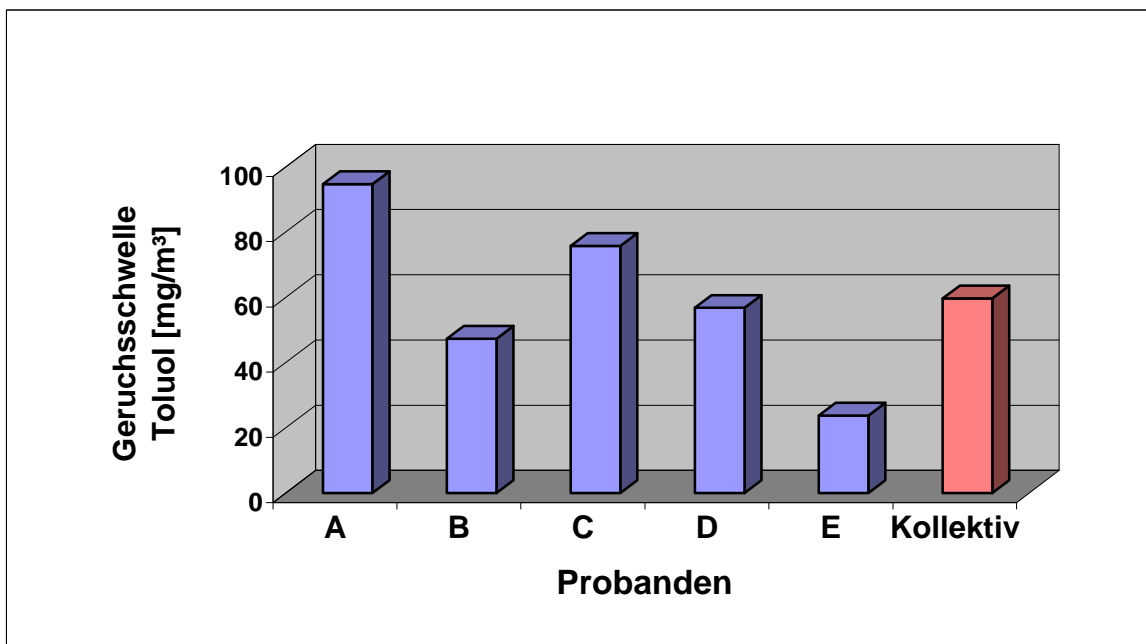
---

## 4.6 Ergebnisse der Olfaktometrie

Zur Überprüfung der geruchsbindenden Eigenschaften ausgewählter modifizierter Celluloseoberflächen im Vergleich mit den dargestellten Cyclodextrin-Carbamaten gemäß Kapitel 3.4, wurde die Olfaktometrie entsprechend Kapitel 3.2.6 eingesetzt.

Zuvor wurde als Referenz die Geruchsschwelle eines Geruchstoffes, hier Toluol, bei bekannter Konzentration bestimmt.

Abbildung 58 zeigt die Ergebnisse für die Bestimmung der Geruchsschwelle von Toluol durch das Probanden-Kollektiv. Der Literaturwert liegt zwischen 0,6 und 153 mg/m<sup>3</sup> [185].



**Abbildung 58:** Experimentelle Geruchsschwelle von Toluol.

1 µl Toluol (Dichte 0,872 g/cm<sup>3</sup>) in der 120 cm<sup>3</sup> Headspace-Flasche entspricht 7267 mg/m<sup>3</sup>. Das Probanden-Kollektiv bestimmte 60 mg/m<sup>3</sup> als mittlere Geruchsschwelle -

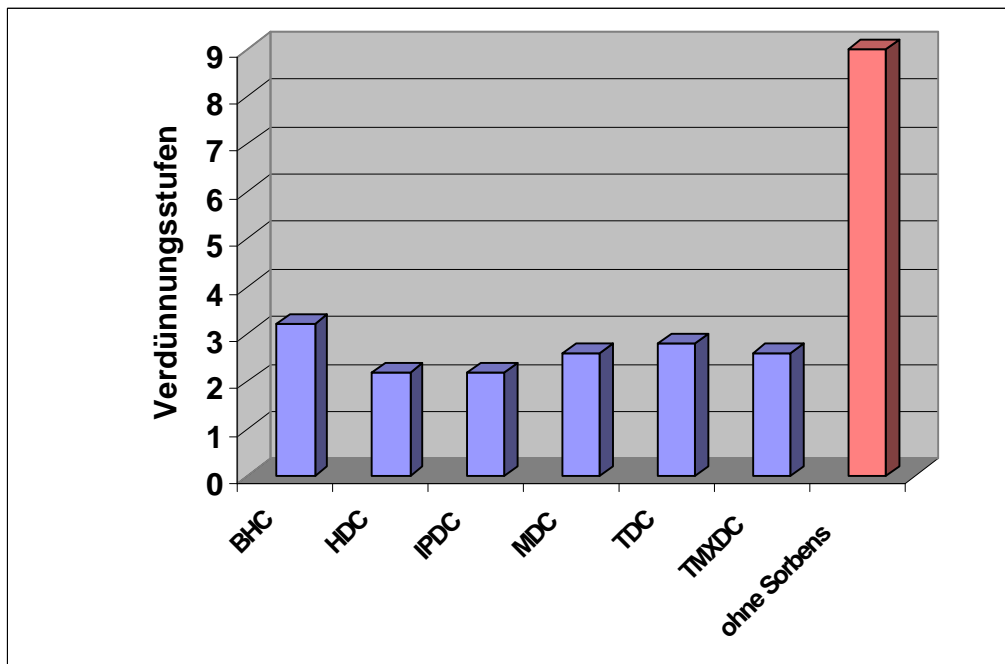
---

unterhalb dieser Konzentration war Toluol also nicht mehr wahrnehmbar. Das „olfaktorische Fenster“ für Toluol liegt hier somit zwischen 60 und 7267 mg/m<sup>3</sup>.

### **Geruchsbindende Wirkung der CD-Carbamate**

Abbildung 59 zeigt die Zahl der Verdünnungsstufen des vorgelegten Toluols in Anwesenheit der verschiedenen Sorbenzien gemessen nach 24 Stunden.

Hier gilt: Je weniger Entspannungsschritte benötigt werden, bis keine Geruchswahrnehmung mehr diagnostiziert wird, desto effektiver hat ein Sorbens Toluol aus dem System heraus gebunden.



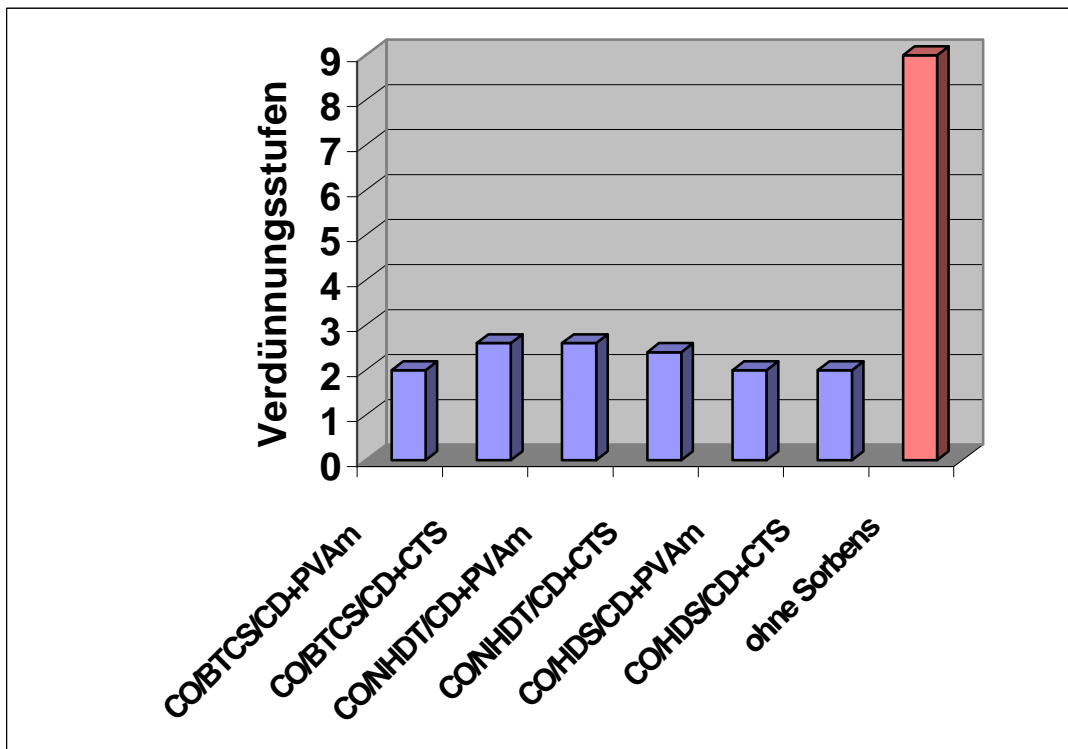
**Abbildung 59:** Verdünnungsstufen für 1 µl Toluol in Anwesenheit der Sorbenzien nach 24 Stunden.

Alle dargestellten Sorbenzien auf Cyclodextrin-Basis zeigen einen ähnlichen geruchsbindenden Effekt im Vergleich zur Referenz-Messung.

---

## Geruchsbindende Wirkung modifizierter Baumwollgewebe

Folgende Abbildung gibt die Resultate der olfaktorischen Messungen für ausgewählte modifizierte Cellulose-Oberflächen wieder.



**Abbildung 60:** Verdünnungsstufen bei Verwendung der unterschiedlich ausgerüsteten Cellulose, in ihrer Funktion als Sorbens.

Ähnlich, wie die CD-Carbamate, binden die untersuchten Materialien den „Geruchsstoff“ Toluol. Somit weisen die dargestellten, mit Polyaminen und Cyclodextrin modifizierten Oberflächen der Cellulose geruchsbindende Eigenschaften auf. Die Resultate in Bezug auf die geruchsbindende Wirkung sind etwas besser als die der dargestellten CD-Carbamat-Sorbentien, aber nicht signifikant unterscheidbar. In Anbetracht der Auflage ist die olfaktorische Wirkung der ausgerüsteten Cellulose jedoch bemerkenswert.

---

Die hier vorgestellte, einfache (und damit preiswerte) Olfaktometrie, unter Anwendung des *überschwelligen* Limitverfahrens, bietet bei textil-relevanten Systemen eine schnelle Möglichkeit, Geruchsschwellen bzw. Geruchswerte zu beurteilen.

Ob eine textile Ausrüstung eine geruchsbindende Wirkung hat, kann somit bei Kenntnis einzelner Geruchsstoffe quantitativ bestimmt werden. Selbst bei fehlenden Geruchsreferenzen ist die Qualität der sorbierenden textilen Ausrüstungen rasch feststellbar. Ebenso besteht die Möglichkeit mit Hilfe dieser Methode, Verfahrensfehler in der Produktion zu beurteilen.

Die bisher untersuchten textilen Systeme und dargestellten Cyclodextrin-Sorbenzien sind im trockenen Zustand geprüft worden. Antworten auf Fragen von geänderten Versuchsbedingungen, wie die Variation von Luftfeuchtigkeit, Sorptionszeiten (-gleichgewichten), Temperatur, einschließlich physiologischer Tragebedingungen (Schweiß) von Bekleidungs- bzw. Heimtextilien und die Art der Wechselwirkungen und den Verteilungsverhältnissen zwischen Sorbenzien und Geruchsstoffen, sind in weiteren Untersuchungen zu klären.

---

In dieser Arbeit wurden wissenschaftliche Grundlagen für eine Funktionalisierung von polymeren Oberflächen, sowie die geruchsbindende Wirkung von Cyclodextrin-Carbamaten erarbeitet. Zu diesem Zweck wurden als Anker-Moleküle Butantetracarbonsäure, ein Dichlortriazin-Derivat und ein synthetisiertes, sulfidblockiertes Diisocyanat, eingesetzt.

In systematischen Untersuchungen gelang es erstmals, in der Textilveredlung lineares Polyvinylamin dauerhaft und waschstabil auf Cellulose kovalent zu fixieren. Weiterhin wurden permanente Ausrüstungen des Biopolymers Chitosan und der supramolekular wirkenden Verbindung  $\beta$ -Cyclodextrin realisiert. Ein weiterer Aspekt der Ausrüstungsstrategien war die kombinierte Anbindung von Polyaminen, in Verbindung mit  $\beta$ -Cyclodextrin zur Erzielung synergetischer Effekte auf cellulosischer Matrix, die bisher noch nicht beschrieben wurden.

Weiterhin konnten Polyvinylamin und Chitosan erstmals über ein thermisches Verfahren auf den Oberflächen von Polyethylenterephthalat und Polyamid permanent immobilisiert werden. Darüber hinaus gelang es, über einen ionischen Mechanismus lineares Polyvinylamin unter Ausbildung eines polyelektrolytischen Komplexes (Simplex), auf durch UV-Licht bestrahlte PET-Folie zu fixieren. Alle genannten Ausrüstungen, verliefen unter Erhalt der textilphysikalischen Eigenschaften der polymeren Matrices.

Bei derartig ausgerüsteten Polymeren erweist sich die Charakterisierung der geänderten Oberflächen als eine analytische Herausforderung. Für sehr geringe Auflagen oder chemischer Ähnlichkeit von polymeren Matrices und zu fixierenden Substraten sind die Ergebnisse klassischer spektroskopischer Methoden oft nicht ausreichend.

So wurden als Analysestrategien Farbreaktionen zur Charakterisierung der modifizierten Oberflächen genutzt. Dazu gehört der Nachweis von Aminofunktionen der fixierten Polyamine und die Bestimmung der Zugänglichkeit des gebundenen  $\beta$ -Cyclodextrins. Mit einem Tropfen-Schnelltest bzw. durch Anfärbungsversuche mit einem Reaktivfarbstoff konnten Amino-Gruppen geringster Auflagen auf allen modifizierten Oberflächen nachgewiesen werden. Die Quantifizierung von zugänglichen

---

Aminogruppen, welche von Polyvinylamin stammend auf Polyethylenterephthalat thermisch fixiert wurden, gelang durch Umsetzung mit dem Farbstoff Trinitrobenzolsulfonat und anschließender Photometrie des abgespaltenen Pikrats.

Es wurde  $\beta$ -Cyclodextrin qualitativ durch die Entfärbung von purpurfarbener Phenolphthalein-Lösung und quantitativ photometrisch über die Komplexbildung des gelben p-Nitrophenols bestimmt.

Somit konnte gezeigt werden, dass Farbreaktionen für den qualitativen und quantitativen Nachweis von modifizierten Oberflächen geringster Auflage, unübertroffen sind.

Zur Differenzierung zwischen Ammonium- und Aminogruppen in der ionischen Doppelschicht (Simplex) wurde modellhaft auf der mit Polyvinylamin modifizierten PET-Folie eine Anfärbungstechnik mit einem kationischen Farbstoff versucht. Zudem wurde die Röntgenelektronenspektroskopie (XPS) zur Charakterisierung der Stickstoffspezies genutzt. Mit Hilfe dieser Methode konnten Aussagen über den Anbindungsmechanismus des Polyvinylamins mit den Carboxyl-Gruppen der PET-Folie getroffen werden.

Neben den rein analytischen Fragestellungen in Bezug auf Oberflächen-Charakterisierungen wurden weitere Eigenschaften der modifizierten Flächengebilde untersucht. Dazu gehört die Fähigkeit der modifizierten Cellulose-Oberflächen, bedingt durch die fixierten Amino-Gruppen, Kupfer-Ionen zu komplexieren, was photometrisch quantifiziert werden konnte. Weiterhin können die, mit Polyaminen ausgerüsteten Materialien als fester kationischer Polyelektrolyt fungieren, deren Ladungskapazitäten über polyelektrolytische Titrations bestimmt wurden.

Eine weitere funktionelle Eigenschaft der mit Polyaminen modifizierten Polymeroberflächen ist deren Fähigkeit antibakteriell bzw. bakteriostatisch zu wirken. Unter Verwendung von Tetrazoliumchlorid (TTC), welches auf den Metabolismus von Bakterien reagiert, konnte eine bakteriostatische Wirkung für alle Polymeroberflächen festgestellt werden, die mit Polyvinylamin bzw. Chitosan ausgerüstet wurden.

Einen sehr deutlichen bakteriostatischen Effekt ergab die Ausrüstung von Cellulose mit kovalent über Butantetracarbonsäure verankertem Polyvinylamin.

---

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden die geruchbindenden Eigenschaften der modifizierten Cellulose-Oberflächen olfaktometrisch untersucht. Hierfür wurden zum Vergleich Cyclodextrin-Carbamate als Sorbenzien synthetisiert und charakterisiert, u. a. über  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie. Aus den olfaktorischen Messungen für die modifizierten Flächengebilde und für Cyclodextrin-Sorbenzien ergaben sich geruchsbindende Eigenschaften in vergleichbarer Qualität.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit eröffnen neue Möglichkeiten zur Anwendung der dargestellten funktionalisierten Polymeroberflächen. Denkbar ist u. a. der Einsatz zur Reinigung von mit Schwermetallionen kontaminierten Abwässern oder die Nutzung als medizinische Textilien, im Sinne eines Transdermalen Therapie Systems (TTS), bei gleichzeitiger bakteriostatischer Wirkung.

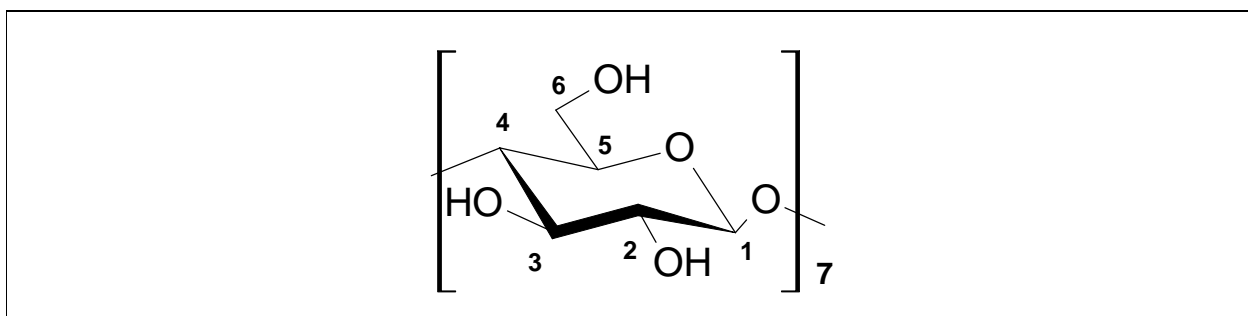


---

## 6. Anhang mit $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren der dargestellten CD-Carbamate und deren Edukte

Im Folgenden werden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Cyclodextrin-Carbamate und deren Edukte, das Cyclodextrin und die Diisocyanate dargestellt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Cyclodextrins und der CD-Carbamate wurden im festen Zustand aufgenommen. Die Diisocyanate wurden in  $\text{DCCl}_3$  ( $d_1$ -Chloroform) gelöst.

### *Chemische Verschiebungen der $^{13}\text{C}$ -Atome des $\beta$ -Cyclodextrins*



**Abbildung 61:**  $\beta$ -Cyclodextrin mit Indizierung der C-Atome.

Die folgende Tabelle zeigt die chemische Verschiebungen in ppm der  $^{13}\text{C}$ -Atome des Cyclodextrins, in runden Klammern die berechneten Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome, in eckigen Klammern die Literatur-Werte nach [205].

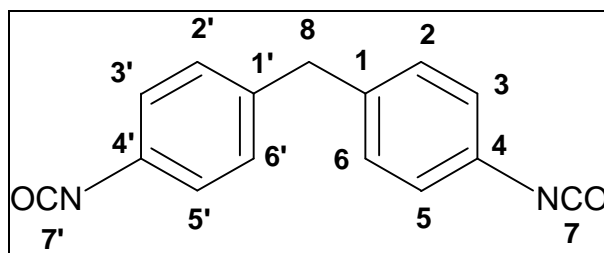
**Tabelle 21:** Chemische Verschiebungen des  $\beta$ -Cyclodextrins in  $d_1$ -Chloroform.

$^{13}\text{C}$ -Atom	chemische Verschiebungen $\delta$ in ppm
$\text{C}^1$ :	94.2 – 104.3 (Bereich um 103.0) [ $\text{C}^1$ 102.6]
$\text{C}^2$ und $\text{C}^4$ :	79.1 – 86.1 (76.2-80.3) [ $\text{C}^2$ 72.8, $\text{C}^4$ 73.8]
$\text{C}^3$ und $\text{C}^5$ :	71.8 – 75.8 (74.6-74.8) [ $\text{C}^3$ 81.9, $\text{C}^5$ 72.9]
$\text{C}^6$ :	60.1 – 64.3 (Bereich um 53.4) [ $\text{C}^6$ 61.2]

Das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektrum des  $\beta$ -Cyclodextrin ist jeweils bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der CD-Carbamate angeführt.

### $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des MD-Carbamates und seiner Edukte

Folgende Abbildung zeigt die Strukturformel und die Indizierung der C-Atome des Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI).



**Abbildung 62:** Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI) mit Indizierung der C-Atome.

Die folgende Tabelle zeigt die chemischen Verschiebungen des MDI, gelöst in deuteriertem Chloroform (berechnete Werte in Klammern):

**Tabelle 22:** chemische Verschiebungen des Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI).

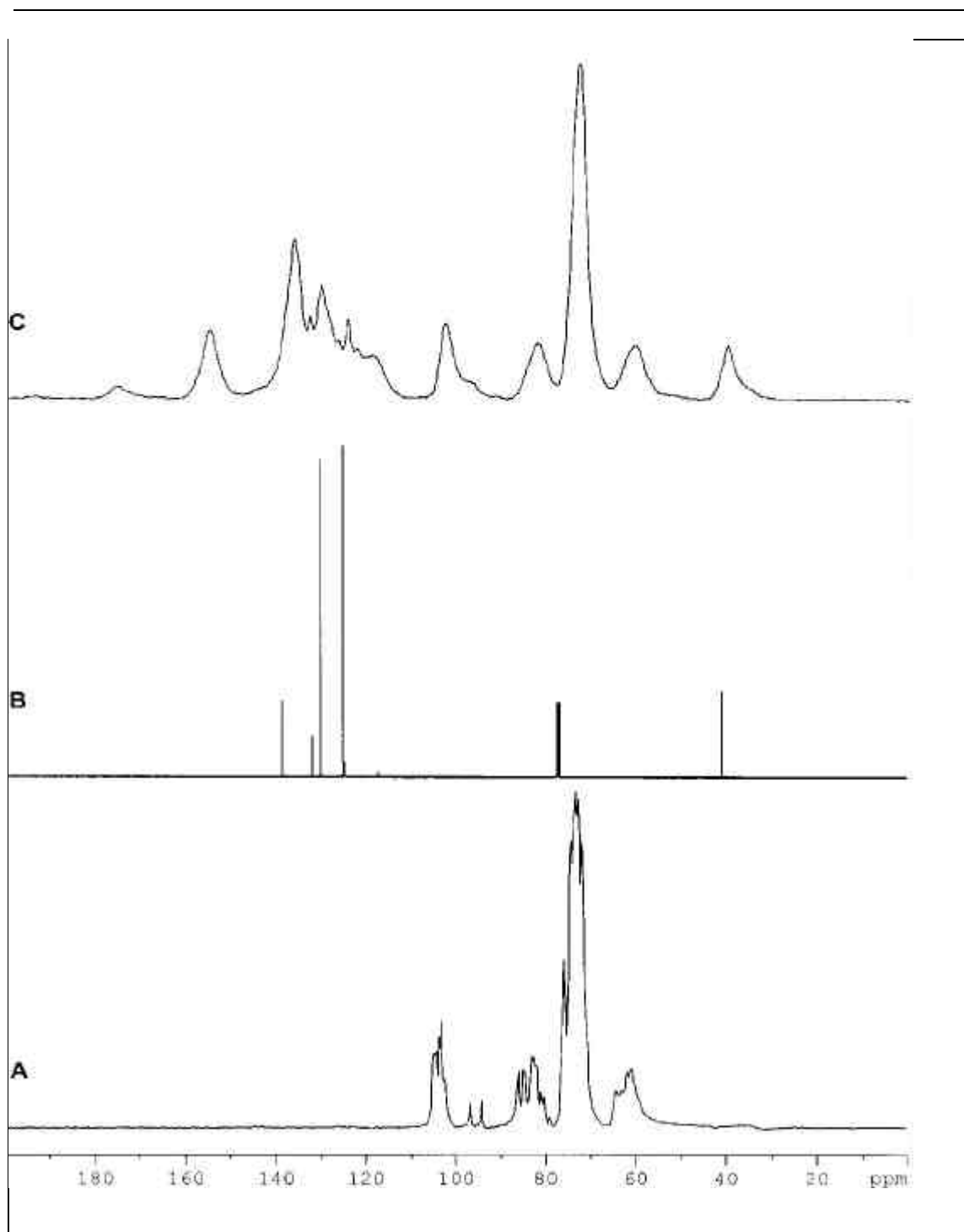
$^{13}\text{C}$ -Atom	chemische Verschiebungen $\delta$ in ppm
$\text{C}^1 = \text{C}^{1'}$	124.7 (125.7)
$\text{C}^2 = \text{C}^{2'} = \text{C}^6 = \text{C}^{6'}$	129.9 (130.3)
$\text{C}^3 = \text{C}^{3'} = \text{C}^5 = \text{C}^{5'}$	124.7 (124.8)
$\text{C}^4 = \text{C}^{4'}$	138.3 (130.9)
$\text{C}^7 = \text{C}^{7'}$	117.0 (124.0)
$\text{C}^8$	40.7 (41.9)

Die folgende Tabelle zeigt in der linken Spalte die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome. Die beiden Spalten rechts zeigen die chemischen Verschiebungen der Edukte, welche sich in Addukt wiederfinden lassen.

**Tabelle 23:** Chemische Verschiebungen des MD-Carbamates und seiner Edukte.

Polycarbamat	MDI		b-Cyclodextrin	
ppm	ppm*	$^{13}\text{C}^x$	ppm*	$^{13}\text{C}^x$
40.3	40.7 (41.9)	$\text{C}^8$		
60.9			Alle $^{13}\text{C}$ -Atome der Cyclodextrin-Gruppen	
73.2				
82.3				
91.7				
103.0				
119.4				
122.6				
124.7				
126.8				
130.6				
133.1				
136.6				
155.3	$^{13}\text{C}$ aus Urethan-Gruppen von $\beta$ -CD und MDI (157.0)			
175.5	$^{13}\text{C}$ aus Allophanat-Gruppen			

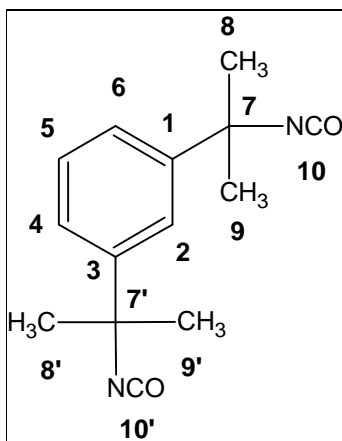
Abbildung 63 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des MD-Carbamates und seiner Edukte.



- A:  $\beta$ -Cyclodextrin
- B: Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat
- C:  $\beta$ -Cyclodextrin-Diphenylmethan-4,4'-carbamate (MD-Carbamat)

**Abbildung 63:**  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des MD-Carbamates und seiner Edukte.

**<sup>13</sup>C-CPMAS-(TOSS)-Spektren des TMXD-Carbamates und seiner Edukte**



**Abbildung 64:** m-Tetramethylxylylen-Diisocyanat.

Tabelle 24 zeigt die chemischen Verschiebungen  $\delta$  in ppm von m-Tetramethylenxylylen-Diisocyanat in  $d_1$ -Chloroform:

**Tabelle 24:** Chemische Verschiebungen des m-Tetramethylxylylen-Diisocyanates.

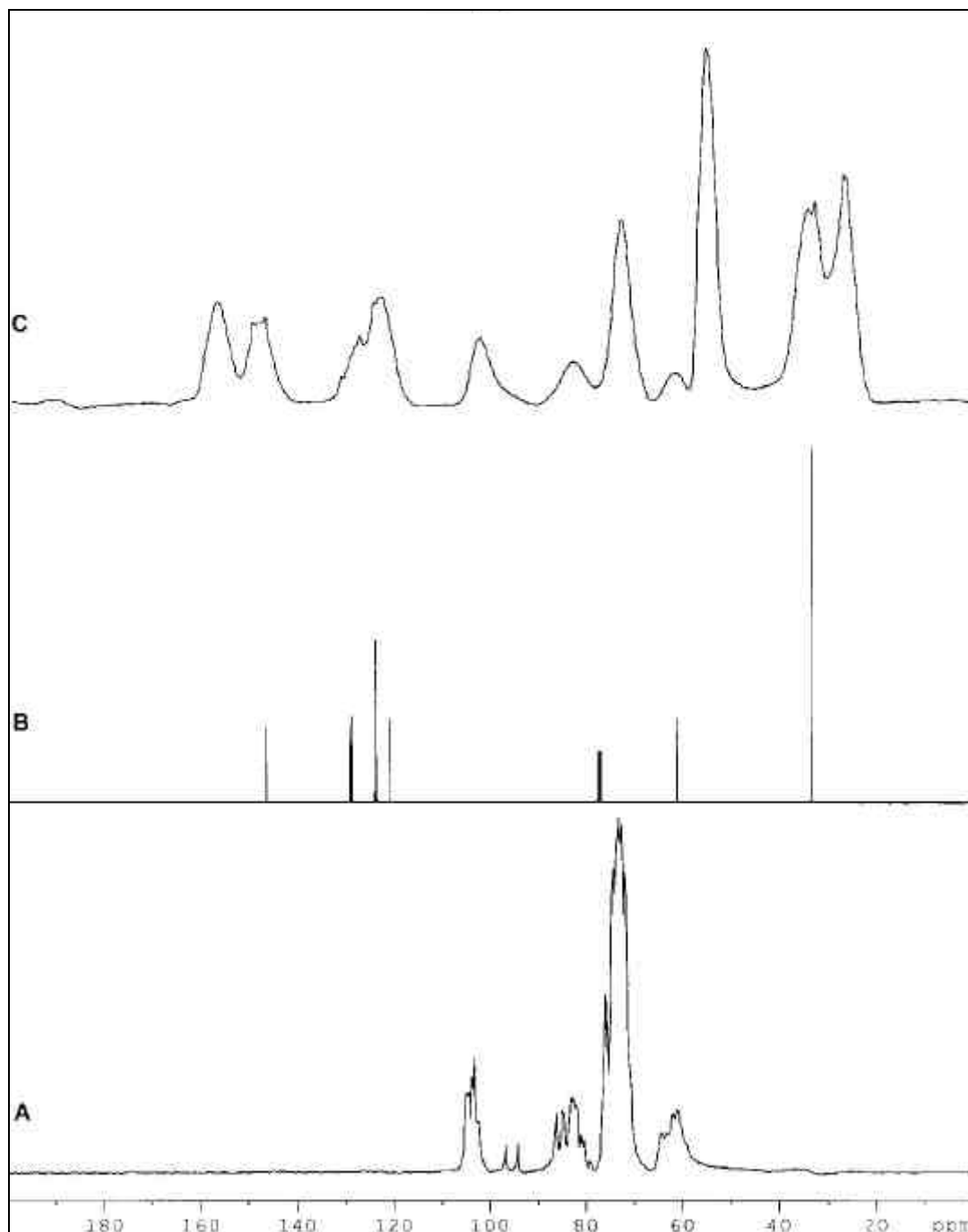
<sup>13</sup> C-Atom	chemische Verschiebungen $\delta$ in ppm
$C^1 = C^3$	146.2 (148.3)
$C^2$	120.5 (121.9)
$C^4 = C^6$	123.3 (122.1)
$C^5$	128.6 (127.7)
$C^7 = C^{7'}$	60.9 ( 61.5)
$C^8 = C^{8'} = C^9 = C^{9'}$	33.1 ( 31.3)
$C^{10} = C^{10'}$	123.6 (125.0) schwache Intensität, relativ breite Bande

Die folgende Tabelle zeigt in der linken Spalte die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome. Die beiden Spalten rechts zeigen die chemischen Verschiebungen der Edukte, welche sich in Addukt wiederfinden.

**Tabelle 25:** Chemische Verschiebungen des TMXD-Carbamates und seiner Edukte.

Polycarbamat	m-TMXDI		b-Cyclodextrin	
ppm	ppm*	$^{13}\text{C}^x$	ppm*	$^{13}\text{C}^x$
27.3	33.1 (31.3)	$\text{C}^8 = \text{C}^{8'} = \text{C}^9 = \text{C}^{9'}$		
33.1	33.1 (31.3)	$\text{C}^8 = \text{C}^{8'} = \text{C}^9 = \text{C}^{9'}$		
34.6	33.1 (31.3)	$\text{C}^8 = \text{C}^{8'} = \text{C}^9 = \text{C}^{9'}$		
55.5			60.1 – 64.3 (ca. 53.4)	$\text{C}^6$
61.9	60.9 (61.5)	$\text{C}^7 = \text{C}^{7'}$		
73.2			71.8 – 75.8 (74.6-74.8)	$\text{C}^3/\text{C}^5$
83.4			79.1 – 86.1 (76.2-80.3)	$\text{C}^2/\text{C}^4$
102.7			94.2 – 104.3 (ca. 103.0)	$\text{C}^1$
123.3	123.3 (122.1) 120.5 (121.9)	$\text{C}^4/\text{C}^6$ $\text{C}^2$		
127.8	128.6 (127.7)	$\text{C}^5$		
131.4	128.6 (127.7)	$\text{C}^5$		
147.3	146.2 (148.3)	$\text{C}^1/\text{C}^3$		
149.8	146.2 (148.3)	$\text{C}^1/\text{C}^3$		
157.1	$^{13}\text{C}$ aus Urethan-Gruppen von $\beta$ -CD und m-TMXDI (157.0)			

Abbildung 65 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des TMXD-Carbamates und seiner Edukte.



**A:**  $\beta$ -Cyclodextrin

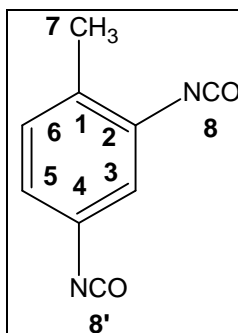
**B:** meta-Tetramethylxylylen-Diisocyanat

**C:**  $\beta$ -Cyclodextrin-(m-Tetramethylxylylen)-Carbamat (TMXD-Carbamat)

**Abbildung 65:**  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des TMXD-Carbamates und seiner Edukte.

---

**<sup>13</sup>C-CPMAS-(TOSS)-Spektren des TD-Carbamates und seiner Edukte**



**Abbildung 66:** Toluylen-2,4-Diisocyanat in d-Chloroform.

Die folgende Tabelle beschreibt die chemischen Verschiebungen von <sup>13</sup>C-Atomen von Toluylen-Diisocyanat (TDI) in d-Chloroform in ppm:

**Tabelle 26:** Chemische Verschiebungen des Toluylen-Diisocyanates.

<sup>13</sup> C-Atom	chemische Verschiebungen $\delta$ in ppm
C <sup>1</sup>	131.4 (131.2)
C <sup>2</sup>	133.2 (135.4)
C <sup>3</sup>	120.9 (121.0)
C <sup>4</sup>	131.0 (131.7)
C <sup>5</sup>	121.9 (122.2)
C <sup>6</sup>	130.6 (130.3)
C <sup>7</sup>	17.9 ( 19.8)
C <sup>8</sup> = C <sup>8'</sup>	124.9 (125.0)

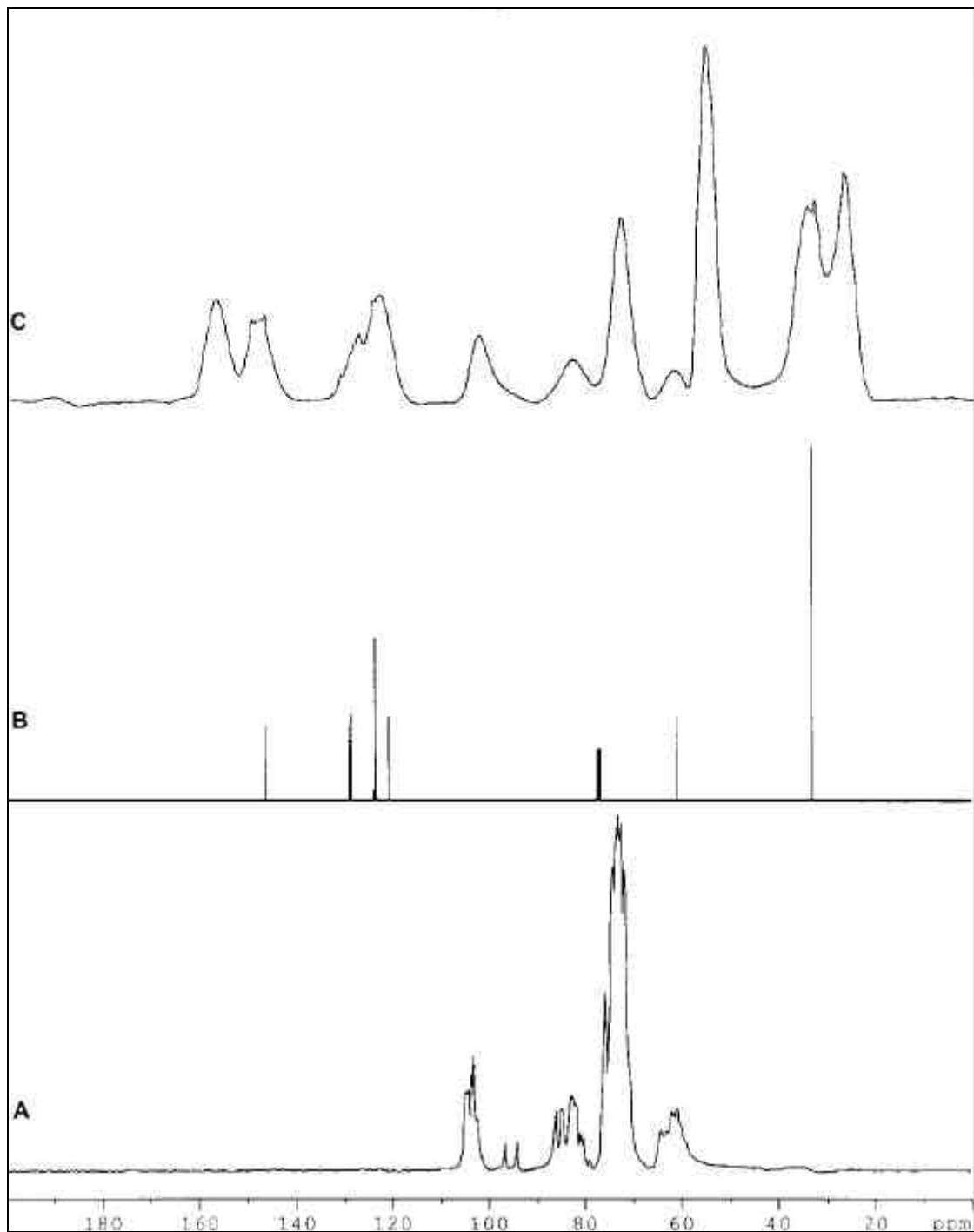
Die folgende Tabelle zeigt in der linken Spalte die chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-Atome. Die beiden Spalten rechts zeigen die chemischen Verschiebungen der Edukte, welche sich in Addukt wiederfinden.



**Tabelle 27:** Chemische Verschiebungen des TD-Carbamates und seiner Edukte.

Polycarbamat	TDI		b-Cyclodextrin	
	ppm*	<sup>13</sup> C <sup>x</sup>	ppm*	<sup>13</sup> C <sup>x</sup>
17.2	15 – 22 (17.2)	C <sup>7</sup>		
31.1 + 35.0	(31.5 + 36.5) DMF-Einschluss oder Amin-Reste			
61.0			60.1 – 64.3 (ca. 53.4)	C <sup>6</sup>
73.3			71.8 – 75.8 (74.6 - 74.8)	C <sup>3</sup> /C <sup>5</sup>
82.6			79.1 – 86.1 (76.2-80.3)	C <sup>2</sup> /C <sup>4</sup>
103.2			94.2 – 104.3 (ca. 103.0)	C <sup>1</sup>
118.3	120.9/121.9 (121.0/122.2)	C <sup>3</sup> /C <sup>5</sup> /C <sup>8=8'</sup>		
131.0	131.4/131.0/130.6 (131.2/131.7/130.3)	C <sup>1</sup> /C <sup>4</sup> /C <sup>6</sup>		
137.1	133.2 (135.4)	C <sup>2</sup>		
155.7	Urethan-Gruppen aus TDI und β-CD			
175.9	DMF (162.6) DMF-Einschluss (Uretidion?) oder -Seitenbande			

Abbildung 67 zeigt das <sup>13</sup>C-CPMAS-(TOSS)-Spektren des TD-Carbamates und seiner Edukte.

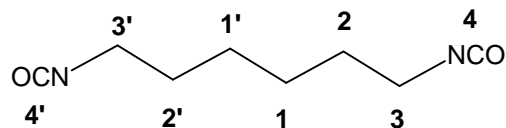


- A:**  $\beta$ -Cyclodextrin  
**B:** Toluylen-2,4-Diisocyanat  
**C:**  $\beta$ -Cyclodextrin-Toluylen-2,4-Carbamat (TD-Carbamat)

**Abbildung 67:**  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des TD-Carbamates und seiner Edukte.

---

**<sup>13</sup>C-CPMAS-(TOSS)-Spektren des HD-Carbamates und seiner Edukte**



**Abbildung 68:** Hexamethylen-Diisocyanat (HDI) mit Indizierung der C-Atome.

Chemische Verschiebung von <sup>13</sup>C-Atomen von Hexamethylen-Diisocyanat (HDI) in d-Chloroform in ppm:

**Tabelle 28:** Chemische Verschiebungen des Hexamethylen-Diisocyanates.

<sup>13</sup> C-Atom	chemische Verschiebungen $\delta$ in ppm
C <sup>1</sup> = C <sup>1'</sup>	25.9 (29.5)
C <sup>2</sup> = C <sup>2'</sup>	31.0 (30.7)
C <sup>3</sup> = C <sup>3'</sup>	42.8 (45.5)
C <sup>4</sup> = C <sup>4'</sup>	122.0 (125.0)

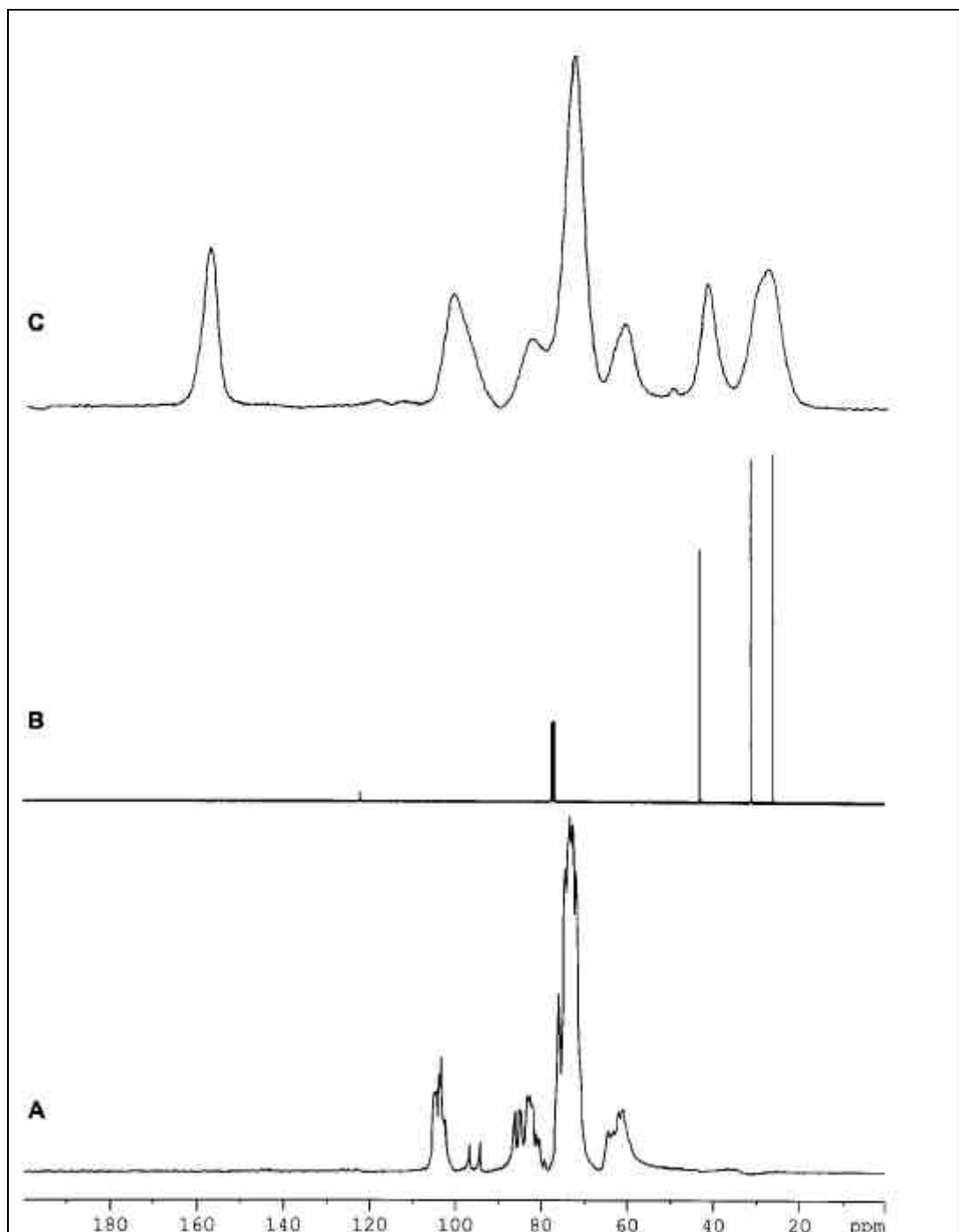
Die folgende Tabelle zeigt in der linken Spalte die chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-Atome. Die beiden Spalten rechts zeigen die chemischen Verschiebungen der Edukte, welche sich in Addukt wiederfinden.

**Tabelle 29:** Chemische Verschiebungen des HD-Carbamates und seiner Edukte

Polycarbamat	HDI		b-Cyclodextrin	
	ppm*	<sup>13</sup> C <sup>x</sup>	ppm*	<sup>13</sup> C <sup>x</sup>
28.3	25.9 (29.5)	C <sup>1</sup> = C <sup>1'</sup>		
42.1	42.8 (45.5)	C <sup>3</sup> = C <sup>3'</sup>		
61.3			60.1 – 64.3	C <sup>6</sup>
73.0			71.8 – 75.8 (ca. 74)	C <sup>3</sup> /C <sup>5</sup>
82.5			79.1 – 86.1 (ca. 83)	C <sup>2</sup> /C <sup>4</sup>
101.2			94.2 – 104.3 (ca. 103)	C <sup>1</sup>
157.6 (157.8)	Urethan aus HDI und β-Cyclodextrin			

\*Erwartungswerte in Klammern

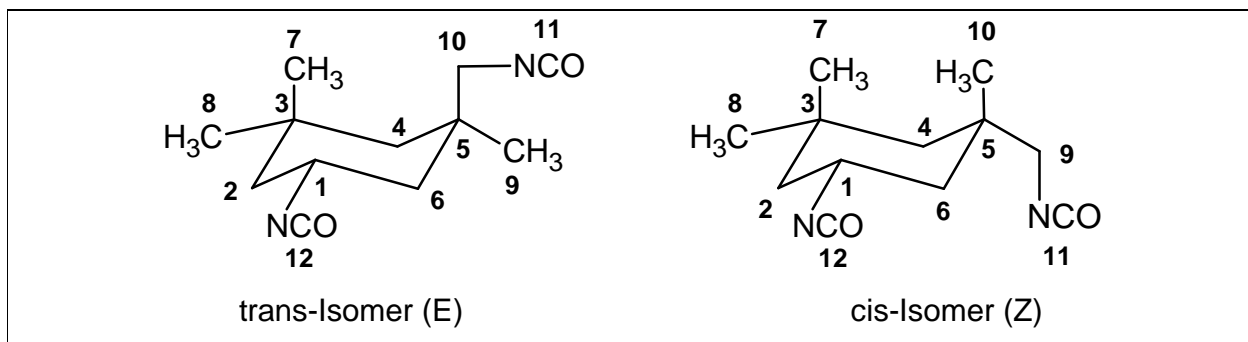
Nachfolgende Abbildung zeigt das <sup>13</sup>C-CPMAS-(TOSS)-Spektren des HD-Carbamates und seiner Edukte.



- A:**  $\beta$ -Cyclodextrin  
**B:** Hexamethylen-Diisocyanat  
**C:**  $\beta$ -Cyclodextrin-Hexamethylen-Carbamat (HD-Carbamat)

**Abbildung 69:**  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des HD-Carbamates und seiner Edukte.

<sup>13</sup>C-CPMAS-(TOSS)-Spektren des IPD-Carbamates und seiner Edukte



**Abbildung 70:** Struktur von Isophoron-Diisocyanat (IPDI) mit Indizierung der C-Atome.

Das Isophoron-Diisocyanat liegt zu 25 % als trans-Isomer und zu 75 % als cis-Isomer vor.

In folgender Tabelle, die chemischen Verschiebungen von <sup>13</sup>C-Atomen von Isophoron-Diisocyanat (IPDI) in d-Chloroform in ppm (berechnete Werte in Klammern):

**Tabelle 30:** Chemische Verschiebungen des Isophoron-Diisocyanates.

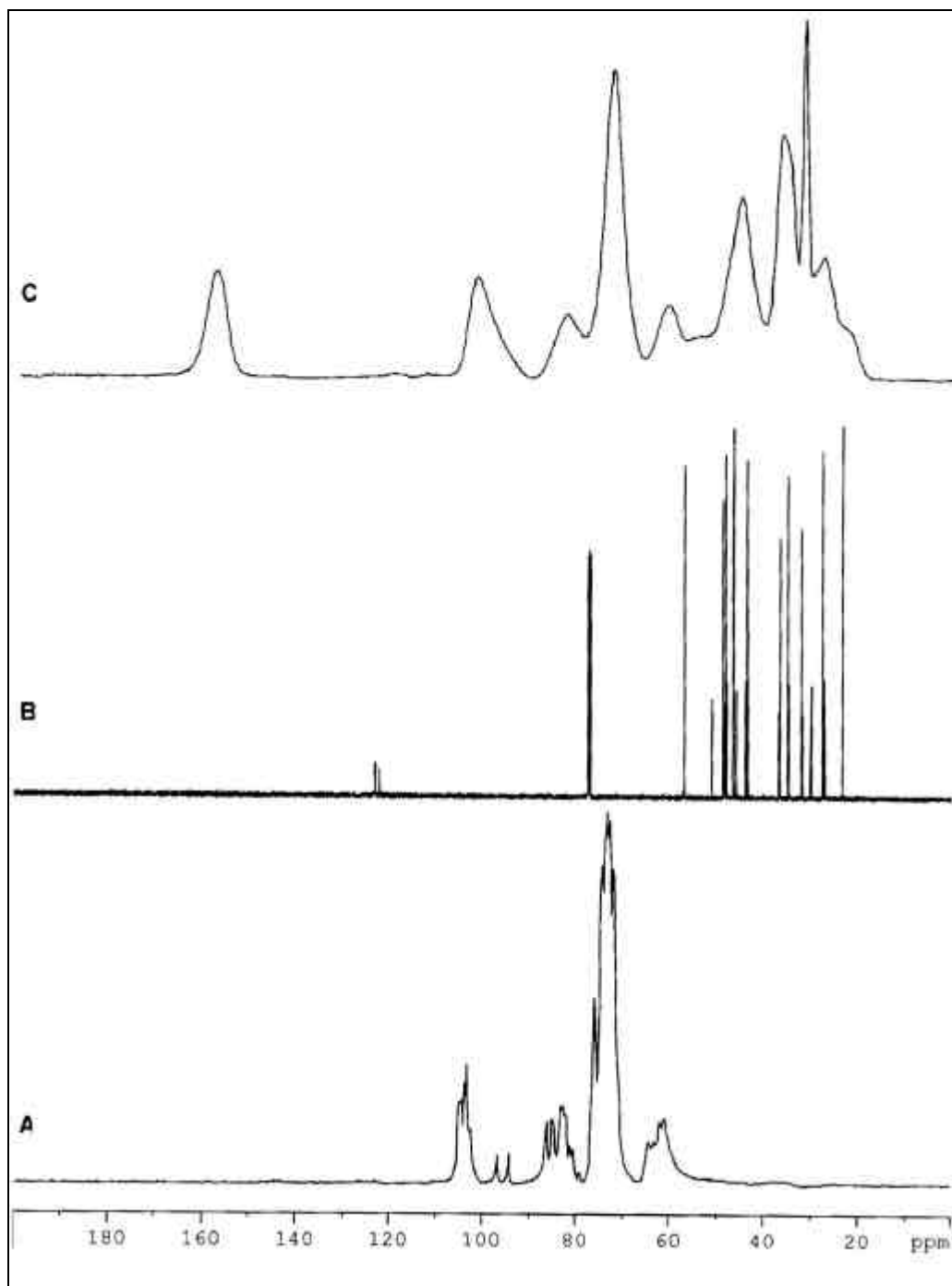
<sup>13</sup> C-Atom	trans-Isomer	cis-Isomer
C <sup>1</sup>	48.460 (48.436)	48.329 (48.391)
C <sup>2</sup>	46.226 (46.377)	45.839 (45.979)
C <sup>3</sup>	31.833 (31.798)	31.692 (31.650)
C <sup>4</sup>	47.996 (48.081)	47.798 (47.852)
C <sup>5</sup>	36.456 (36.462)	35.625 (36.624)
C <sup>6</sup>	43.317 (43.377)	43.762 (43.781)
C <sup>7</sup>	27.480 (27.458)	29.781 (29.695)
C <sup>8</sup>	34.633 (34.629)	34.512 (34.521)
C <sup>9</sup>	23.270 (23.185)	27.005 (26.999)
C <sup>10</sup>	56.776 (56.816)	50.740 (50.804)
C <sup>11</sup>	121.985 (122.286)	
C <sup>12</sup>	122.859 (123.095)	

Die Tabelle 31 zeigt in der linken Spalte die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Atome. Die beiden Spalten rechts zeigen die chemischen Verschiebungen der Edukte, welche sich in Addukt wiederfinden.

**Tabelle 31:** Chemische Verschiebungen des IPD-Carbamates und seiner Edukte.

Polycarbamat	IPDI		b-Cyclodextrin	
	ppm*	$^{13}\text{C}^x$	ppm*	$^{13}\text{C}^x$
23.0	Alle $^{13}\text{C}$ der Isophoron-Gruppen			
28.3				
32.5				
37.2				
45.9				
56.0				
61.3			Alle $^{13}\text{C}$ der Cyclodextrin-Gruppen	
83.1				
157.9	$^{13}\text{C}$ aus Urethan-Gruppen von $\beta$ -CD und IPDI (157.0)			

Nachfolgende Abbildung zeigt das  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des IPD-Carbamates und seiner Edukte.



- A:**  $\beta$ -Cyclodextrin  
**B:** Isophoron-Diisocyanat  
**C:**  $\beta$ -Cyclodextrin-Isophoron-Carbamat (IPD-Carbamat)

**Abbildung 71:**  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-(TOSS)-Spektren des IPD-Carbamates und seiner Edukte.



---

## 7. Literatur

- 1 W. Kesting, E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Surface and Structuring of Synthetic Fibres by UV Laser Irradiation.  
Part I: Phenomenological Report,  
*Polymer International* 43 (1997), S. 231-239.
- 2 W. Kesting, E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Surface and Structuring of Synthetic Fibres by UV Laser Irradiation.  
Part II: Mechanism and Models,  
*Polymer International* 43 (1997), S. 240-250.
- 3 D. Knittel, E. Schollmeyer,  
Surface Structuring of Synthetic Fibres by UV Laser Radiation.  
Part III: Surface Functionality Changes Resulting from Excimer-Laser Irradiation  
*Polymer International* 45 (1998), S. 103-109.
- 4 D. Knittel, E. Schollmeyer,  
Surface Structuring of Synthetic Fibres by UV Laser Radiation.  
Part IV: Application of Excimer Laser Induced Modification of Textile Materials,  
*Polymer International* 45 (1998), S. 110-117.
- 5 D. Praschak,  
Excimer-UV-Strahlungsinduziertes Pfropfen auf synthetischen Polymeren,  
*Dissertation*, Universität Duisburg-Essen (2001).
- 6 J. Gano,  
Short lived intermediates I: The Type II photodefragmentation of threo- and  
erythro-1,2-dimethylbutylacetat,  
*Tetrahedron Letters* (1969), S. 2549.
- 7 C.-H. Jou, M.-C. Yang, S.-G. Hu,  
Surface Grafting of Polyester Fiber with Chitosan and the Antibacterial Activity of  
Pathogenic Bacteria,  
*Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002), S. 2977-2983.
- 8 A. Wego,  
Synthese von Komplexen und [n]-Rotaxanen mit den makrocyclischen Liganden  
Cucurbit[n]uril und Cyclodextrin,  
Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag Aachen (2003).
- 9 H.-J. Buschmann, D. Knittel, E. Schollmeyer, U. Denter,  
Oberflächenmodifizierung zur Generierung funktioneller Eigenschaften textiler  
Erzeugnisse,  
*DWI Reports* Band 124 ( 2001), S. 338-346.

- 
- 10 G. v. Francois, P. Karrer,  
Über den enzymatischen Abbau von Chitin II,  
*Acta Helevetica Acta* 12 (1929), S. 986-993.
  - 11 E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung,  
*Textilveredlung*, 33 (1998), S. 67-71.
  - 12 J. Akbuga,  
A Biopolymer: Chitosan, *International Journal of Pharmaceutical Advances* 1 (1995),  
S. 3-18.
  - 13 K. S. Marsh, J. W. Rhim S. Y. Park,  
Characteristics of Different Molecular Weight Chitosan Films Affected by the Type of  
Organic Solvents,  
*Journal of Food Science: Food Engineering and Physical* 67, (2002), S. 194-197.
  - 14 W. Argüelles-Monal, C. Peniche,  
Chitosan based Polyelectrolyte Complexes  
*Macromolecular Symposia:  
Natural and Synthetic Polymers: Challenges and Perspectives* 168 (2001), S. 103-  
116.
  - 15 C. Mireles, M. Martino, J. Bouzas, J. A. Torres,  
Complex Formation of Chitosan and Naturally Occuring Polyanions,  
Elsevier Applied Science Publishers, Essex, UK. (1992), S. 506-515.
  - 16 M. E.-T. Badawy, C. V. Stevens, G. Smaghe, W. Steurbaut, E. I. Rabea,  
Chitosan as Antimicrobial Agent: Application and Mode of Action - Review -  
*Biomacromolecules* 4, No. 6 (2003), S. 1457-1465.
  - 17 M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas, R. Gurny J. Berger,  
Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels  
for biomedical applications,  
*European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004), S. 19-34.
  - 18 A. S. Hoffmann,  
Hydrogels for biomedical applications,  
*Advanced Drug Delivery Reviews* 43 (2003), S. 3-12.
  - 19 L. A. Hadwiger, D. F. Kendra,  
Characterization of the smallest Chitosan Oligomer that is maximally antifungal to  
*Fusarium Solani* and Elicits Pisatin Formation in *Pisum Sativum*,  
*Experimental Mycology* 8 (1984), S. 276-281.

- 
- 20 M. Schlaak, H. Strasdeit, T. Becker,  
Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives,  
*Reactive and Functional Polymers* 44 (2000), S. 289-298.
- 21 M.-O. Park, K. K. Park, J. W. Park,  
Mechanism of Metal Ion Binding to Chitosan in Solution. Cooperativ Inter- and  
Intramolecular Chelations,  
*Bulletin of Korean Chemical Society* 5, (1984), S. 108-112.
- 22 G. Biagini, A. Pugnali, O. Filippini, C. R. R. Muzzarelli,  
Reconstruction of paradontal tissue with chitosan,  
*Biomaterials* 10 (1989), S. 598-603.
- 23 A. Niekraszewicz, H. Struszczyk, K. Guzinska, M. Wisniewska-Wrona,  
Estimation of Polymer Compositions Containing Chitosan for Veterinary Applications  
*Fibres & Textiles in Eastern Europe* 3 (2002), S. 82-85.
- 24 K. J. Deleep, C. P. Sharma, L. R. Moses,  
Beta Cyclodextrin-Insulin-Encapsulated Chitosan/Alginate Matrix:  
Oral Delivery System,  
*Journal of Applied Polymer Science* 75 (2000), S. 1089-1096.
- 25 M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas, R. Curny, J. Berger,  
Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels  
for biomedical applications (Review),  
*European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004), S. 19-34.
- 26 W. W. Hsiao, P. Chen, L. Yang,  
Chitosan-cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and  
immunoabsorption,  
*Journal of Membrane Science* 5084 (2001), S. 1-13.
- 27 J. K. V. Arachchi, Y.-J. Jeon, F. Shahidi,  
Food applications of chitin and chitosans,  
*Trends in Food Science and Technology* 10 (1999), S. 37-51.
- 28 S. Hirano,  
Wet-spinning and Applications of Functional Fibres Based on Chitin and Chitosan,  
*Macromolecular Symposia:  
Natural and Synthetic Polymers: Challenges and Perspectives* 168 (2001), S. 21-30.
- 29 Z. Li, X. Liu, X. Zhuang, Y. Guan, L. Yao,  
Manufacture and Properties of Chitosan/N,O-Carboxymethylated Chitosan/Viscose  
Rayon Antibacterial Fibers,  
*Journal of Applied Polymer Science*, 84 (2002), S. 2049-2059.

- 
- 30 T. Bahners, E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Mit Biopolymeren und Lasern zu Fasereigenschaften nach Maß,  
*Nachrichten aus der Chemie* 49 (2001), S. 1405-1410.
- 31 E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung,  
*Textilveredlung*, 33 (Nr. 3/4) (1998), S. 67-71.
- 32 K. K. Peh, H. S. Ch'ng, T. A. Khan,  
Reporting degree of deacetylation values of chitosan:  
The influence of analytical methods,  
*Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science* 5 (3) (2002), S. 205-212.
- 33 P. Broussignac,  
Un haut polymère naturel peu connu dans l'industrie - Le Chitosane,  
*Chimie et Industrie - Génie Chimique* 99 (1968), S. 1241-1247.
- 34 F. Aros, E. Curotto,  
Quantitative Determination of Chitosan and the Percentage of Free Amino Groups,  
*Analytical Chemistry* 211 (1993), S. 240-241.
- 35 K. M. Varum, K. I. Ostgaard, S. Prochaskova,  
Quantitative determination of chitosans by ninhydrin,  
*Carbohydrate Polymers* 38 (1999), S. 115-122.
- 36 Z. J. Vejdelek, B. Kakac,  
Handbuch der Photometrischen Analyse organischer Verbindungen,  
Band 1, Verlag Chemie: Weinheim 1974, S. 472.
- 37 J. Desibrières, L. Heux, M. Rinaudo, J. Brugnerotto,  
Overview on structural characterization of chitosan molecules in relation with their  
behaviour,  
*Macromolecular Symposia: Natural and Synthetic Polymers: Challenges and  
Perspectives* 168 (2001), S. 1-20.
- 38 M. Terbojevich, A. Cosani,  
Molecular weight determination of chitin and chitosan.  
In: *Chitin Handbook*, Muzzarelli, R. A. A., Peter, M. G. ,  
IT-63013 Grottamare AP, Atec Edizioni (Hrsg.), 1997.
- 39 K. Kurita,  
Controlled functionalization of the polysaccharide chitin,  
*Progress in Polymer Science* 26 (2001), S. 1921-1971.

- 
- 40 C. L. Schauer, S. B. Quadri, R. R. Price, E. R. Welsh,  
Chitosan-Cross-Linking with a water-soluble, blocked Diisocyanate,  
*Biomacromolecules* 3 (2002), S. 1370-1374.
- 41 T. Modena, I. Genta, P. Perugini, F. Pavanetto, B. Conti,  
A Proposed New Method for the Crosslinking of Chitosan Microspheres,  
*Drug Delivery* 5 (1998), S. 87-93.
- 42 F. Tanfani, R. A. A. Muzzarelli,  
N-(o-Carboxybenzyl) Chitosan, N-Carboxymethyl Chitosan and Dithiocarbamate  
Chitosan: New Chelating Derivatives of Chitosan,  
*Pure and Applied Chemistry* 54, No.11 (1982), S. 2141-2150.
- 43 F. Tanfani, R. A. A. Muzzarelli,  
The N-Permethylation of Chitosan and Preparation of N-Trimethyl Chitosan Iodide  
*Carbohydrate Polymers* 5 (1985), S. 297-307.
- 44 S. M. Hudson, S.-H. Lim,  
Review of Chitosan and its Derivatives as Antimicrobial Agents and Their Uses as  
Textile Chemicals,  
*Journal of Macromolecular Science, Part C - Polymer Reviews* 43 (2003), S. 223-  
269.
- 45 J. F. Kennedy,  
Cellulose and its derivatives - Chemistry, Biochemistry and Applications,  
Kap. 42, Ellis Horwood Limited: Chichester 1985.
- 46 W.-D. Schröer,  
Poly(amine). In: *Methoden der Organischen Chemie*,  
Weyl Houben (Hrsg.), Bd. E20/2, Thieme Verlag: Stuttgart 1994, S. 1482, ff.
- 47 Römpp Chemie Lexikon,  
M. Regitz J. Falbe (Hrsg.), 9. Aufl., Thieme Verlag: Stuttgart 1995.
- 48 J. Zomlefer, K. Hawkins, G. D. Jones,  
Attempted Preparation of Polyvinylamine,  
*Journal of Organic Chemistry* (1944), S. 500, ff.
- 49 S. Zhang, J. Yang, Z. Hu,  
Preparation of polyvinylamine by Hoffmann-degradation and analysis of its thermal  
stability,  
*Journal of Dalian University of Technology* 46, No. 2, (2002), S. 659-662.

- 
- 50 K. Geckeler, K. Weingärtner, E. Bayer,  
Darstellung und Derivatisierung von linearem Polyvinylamin zur selektiven  
Komplexbildung in homogener Phase  
*Makromolekulare Chemie* 181 (1980), S. 585-593.
- 51 E. Parzich,  
Polyvinylamin - eine vielseitige Produktklasse mit Zukunft,  
*GIT Labor-Fachzeitschrift 2* (2005), S. 133-135.
- 52 Polyvinylamin, BASF AG, *Firmen-Information* (2004).
- 53 S. Zhu, A. Hrymak, R. Pelton, L. Gu,  
Kinetics and modeling of free radical polymerization of N-vinylformamide,  
*Polymer* 42 (2001), S. 3077-3086.
- 54 S. Zhu, A. Hrymak, L. Gu,  
Acidic and Basic Hydrolysis of Poly(N-vinylformamide),  
*Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002), S. 3412-3419.
- 55 W. Renz Jr., W. E. Carroll, K. Yacoub, J. Drescher, A. Nordquist, N. Cheng,  
R. K. Pinschmidt,  
N-Vinylformamide - Building Block for Novel Polymer Structures,  
*Pure Applied Chemistry A* 34 (10) (1997), S. 1885-1905.
- 56 W. Heitz, T. Fischer,  
Synthesis of polyvinylamine and polymeranalogous reactions,  
*Macromolecular Chemistry and Physics* 195 (1994), S. 679-687.
- 57 Y. Imamura, E. Nagatomo, T. Serizawa, Y. Muraoka, M. Akashi, K. Yamamoto,  
Synthesis and Functionalities of Poly(N-alkylamide).  
XIV. Polyvinylamine Produced by Hydrolysis of Poly(N-Vinylformamide) and Its  
Functionalization,  
*Journal of applied Polymer Science* 89 (2003), S. 1277-1283.
- 58 R. Pelton, J. Hong,  
The surface tension of aqueous polyvinylamine and copolymers with N-  
vinylformamide,  
*Colloid Polymer Science* 280 (2002), S. 203-205.
- 59 S. Zhang, J. Yang, Y. Chen Z. Hu,  
Some Properties of Aqueous-Solutions of Poly(vinylaminechloride),  
*Journal of Polymer Science* 89 (2003), S. 3889-3893.

- 
- 60 C. Hamaciuc, R. Dyllick-Brenzinger, K. Müllen, M. Klapper,  
Poly(methylenamin) - Synthese eines Polymers mit der höchstmöglichen Zahl an  
Aminogruppen mit der höchstmöglichen Zahl an Aminogruppen an einer polymeren  
Hauptkette,  
*Angewandte Chemie* 115 (2003), S. 4835-4838.
- 61 I. Roth, S. Spange,  
Nucleophilic Substitution of 4-Fluoronitrobenzene with Polyvinylamine in water  
Mediated by Cyclodextrins,  
*Macromolecular Rapid Communications*, 22 (2002), S. 1288-1291.
- 62 <http://www.uni-protokolle.de/nachrichten/id/4926> (2002).
- 63 G. V. Seguel, K. E. Geckeler, B. L. Rivas,  
Structure and properties of poly(vinylamine)-metal complexes,  
*Angewandte Makromolekulare Chemie* 251 (1997), S. 97-106.
- 64 A. Rether,  
Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstoff-  
funktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus  
Abwässern und Prozesslösungen.  
In: *Dissertation*, München (2002)
- 65 Z. Zhang, X. Xuwei, L. Wang, X. Zhu, J. Lu,  
Catalytic function of cross-linked polyvinylamine-Cu(II) complexes for polymerization  
of methyl methacrylate,  
*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 207 (2004), S. 204-214.
- 66 J. Widmaier, E. Pefferkorn, S. Champ, H. Auweter, A. Shulga,  
Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers:  
I. Adsorption from salt-free solutions,  
*Journal of Colloid and Interface Science* 258 (2003), S. 219-227.
- 67 J. Widmaier, E. Pefferkorn, S. Champ, H. Auweter, A. Shulga,  
Kinetics of adsorption of polyvinylamine on cellulose fibers:  
II. Adsorption from electrolyte solutions,  
*Journal of Colloid and Interface Science* 258 (2003), S. 228-236.
- 68 M. Rübenacker, R. Lorz, W. Auhorn A. Esser,  
Physikochemische Mechanismen bei der Störstoffbehandlung -  
Möglichkeiten und Grenzen der messtechnischen Erfassung,  
*Das Papier - Science and Technology* 1 (2002), S. 39-45.

- 
- 69 W. Auhorn, F. Linhart,  
Polyvinylamin - Eine neue Klasse von Polymeren für die Papierherstellung mit  
umweltfreundlichen Eigenschaftsprofil,  
*Das Papier* 46 / 10 A (1992), S. 38-45.
- 70 W. J. Auhorn,  
Spezialchemikalien für Spezialpapiere - Chemikalien zur Erzielung multifunktionaler  
Eigenschaften,  
*Wochenblatt für Papierfabrikation* 8 (1999), S. 505-510.
- 71 C. Vehring,  
Ermittlung und Evaluation von Erfolgsfaktoren für Basisinnovationen in der  
chemischen Industrie - Eine Analyse am Beispiel der Polymere Polyethylenimin und  
Polyvinylamin.  
In: *Dissertation*, Universität: Dortmund (2004).
- 72 S. Gersting,  
Einfluss Extrazellulärer Faktoren auf Struktur und Funktion nichtviraler Genvektoren.  
In: *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München (2003).
- 73 D. Thölmann, R. Kossmann, P. Ottersbach,  
SAM-Polymers - ein polymerbiozides Additiv,  
*European Coating Journal*, (2003), S. 105-107.
- 74 D. Dietrich, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.  
In: *Plastics, Properties and Testing to Polyvinylcompounds*,  
S. Hawkins, G. Schulz, B. Elvers (Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A 21, VCH Verlag: Weinheim  
1992, S. 665, ff.
- 75 A. Villiers,  
*Comt. Rend. Acad. Science Paris* 112 (1891), S. 536-538.
- 76 M. Meyer-Delius, K. Freudenberg,  
*Chemische Berichte* 71 (1938), S. 1596-1600.
- 77 E. Schaaf, G. Dumpert, T. Ploetz, K. Freudenberg,  
*Naturwissenschaften* 27 (1939), S. 850-853.
- 78 J. Szejtli,  
Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry,  
*Chemical Review* 98 (1998), S. 1743-1753.
- 79 A. Deratani, B. Pöpping,  
Synthesis of Cyclodextrins with pendant chlorinated groups. Reaction of  $\beta$ -  
Cyclodextrin with epichlorhydrin in acidic medium,  
*Macromolecular Chemistry, Rapid Communication* 13 (1992), S. 237-241.



- 
- 80 S. Takahashi, A. Harada,  
Preparation and Properties of Cyclodextrin Inclusion Compounds of Organometallic  
Complexes. Ferrocen Inclusion Compounds,  
*Journal of Inclusion Phenomena* 2 (1984), S. 791-798.
- 81 L. Barcza, A. Buvári,  
 $\beta$ -Cyclodextrin Complexes of Different Type with Inorganic Compounds,  
*Inorganica Chimica Acta* 33 (1979), S. 179-180.
- 82 M. Luhmer, S. J. Heyes, R. Ottinger, J. Reisse, K. Bartik,  
Probing Molecular Cavities in  $\alpha$ -Cyclodextrin Solutions by Xenon NMR,  
*Journal of Magnetic Resonance, Series B* 109 (1995), S. 164-168.
- 83 J. H. Hildebrand, H. A. Benesi,  
A Spectrophotometric Investigation of Iodine with Aromatic Hydrocarbons,  
*Journal of the American Society* 71 (1949), S. 2703-2707.
- 84 T. Kuge, K. Takeo,  
Complexes of Starch and its Related Materials with Organic Compounds,  
*Die Stärke* 10 (1972), S. 331-336.
- 85 M. Vikmon,  
Rapid and Simple Spectrophotometric Method for Determination of Micro-Amounts of  
Cyclodextrins.  
In: *1. International Symposium on Cyclodextrins*, J. Szejtli (Hrsg.), Akademiai Kiado:  
Budapest, Hungary 1981.
- 86 M. Takamura, A. Matsushita,  
,Phenolphthalein-Modified  $\beta$ -Cyclodextrin as a Molecule-Responsive Colorless-to-  
Color Change Indicator,  
*Journal of Organic Chemistry* 63 (1998), S. 8729-8735.
- 87 P. Rao, D. N. Rao, S. D. Basappa,  
A modified colorimetric method for the estimation of  $\beta$ -cyclodextrin using  
Phenolphthalein,  
*International Journal of Food and Technology* 33 (1998), S. 517-520.
- 88 S. N. Nene, A. Goel,  
Modifications in Phenolphthalein: Method for Spectrometric Estimation of Beta  
Cyclodextrin,  
*Starch/Stärke* 47 No. 10 (1995), S. 399-400.
- 89 K. Taguchi,  
Transient Binding Mode of Phenolphthalein- $\beta$ -Cyclodextrin Complex: An Example of  
Induced Geometrical Distortion,  
*Journal of the American Chemical Society* 108 (1986), S. 2705-2709.
-

- 
- 90 L. Barcza, A. Buvári,  
Colour Change and Tautomerism of Some Azo-Indicators on Complex Formation  
with Cyclodextrins,  
*Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 7 (1989),  
S. 313-320.
- 91 Y. Sasaki, M. Suzuki,  
Inclusion Compound of Cyclodextrin and Azo Dye. I. Methyl Orange,  
*Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 27 (3) (1979), S. 609-619.
- 92 M. Komiyama, M. L. Bender,  
Cyclodextrin Chemistry,  
Springer-Verlag: Berlin 1978, S. 23-27.
- 93 H.-J. Buschmann, D. Knittel, E. Schollmeyer, U. Denter,  
Modifizierung von Faseroberflächen durch permanente Fixierung supramolekularer  
Komponenten, Teil 1: Grundlagen,  
*Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 248 (1997), S. 153-163.
- 94 C. Huh, I. Hwang, I. Suh,  
Colorimetric Determination of  $\beta$ -Cyclodextrin by using Decoloration of Starch-Iodine  
Complex,  
*Korean Journal of Food Science and Technology* 22 No. 7 (1990), S. 802-804.
- 95 K.-H. Frömming,  
Einschlussverbindungen und ihre pharmazeutischen Verwendungsmöglichkeiten  
*Pharmazie in unserer Zeit* 4, (1973), S. 109-115.
- 96 Firmeninformation Wacker-Chemie (München),  
Die Chemie vom "Wirt und Gast"  
*Wacker Werk+Wirken* 1 (1998), S. 20-25.
- 97 M. Masson, Th. Loftsson,  
Cyclodextrins in topical drug formulations: theory and practise,  
*International Journal of Pharmaceutics* 225 (2001), S. 15-30.
- 98 S. Michaleas, E. Lada-Chitiroglou, T. Tsitsa, E. Antoniadou-Vyza, G. Athanassiou,  
Antimicrobial activity of  $\beta$ -lactam antibiotics against clinical pathogens after  
molecular inclusion in several cyclodextrins.  
A novel approach to bacterial resistance.  
*Journal of Pharmacy and Pharmacology* 55 (2003), S. 291-300.
- 99 H. Darrouzet,  
Preparing Cyclodextrin Inclusion Compounds,  
*Manufacturing Chemist* 11 (1993), S. 33-34.

- 
- 100** B. J. Ólafsdóttir, N. Bodor, Th. Loftsson,  
The Effects of Cyclodextrins on Transdermal Delivery of Drugs,  
*European Journal of Pharmacy and Biopharmacy* 37 (1) (1991), S. 30-33.
- 101** H.-J. Buschmann, T. Textor, E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Surface of Textiles and the Human Skin:  
1. Surface Modification of Fibres as Therapeutic and Diagnostic Systems  
*Exogenous Dermatology* 2 (2003), S. 11-16.
- 102** H. Goto, M. Okamura,  
Inclusion Complex Formation and Sterilization of Iodine with 2-Hydroxypropyl-  
Cyclodextrin.  
In: *Minutes of the International Symposium on Cyclodextrins*, Kap. 7/SUPP, 1994, S.  
258-261.
- 103** É. Fenyvesi, J. Szejtli, L. Szente,  
Entrapment of Iodine with Cyclodextrins: Potential Application of Cyclodextrins in  
Nuclear Waste Management,  
*Environmental Science and Technology* 33, No. 24 (1999), S. 4495-4498.
- 104** M. W. Davis,  
Cyclodextrin-containing Polymers for Drug Delivery,  
*Drug Delivery* (2001), S. 185-188.
- 105** U. Geiger,  
Cyclodextrin als Erkennungssystem in der Chemosensorik - Funktionalisierte  
Polymere zur massensensitiven Detektion organischer Dämpfe.  
In: *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg (1994).
- 106** A. R. Hedges,  
Industrial Applications of Cyclodextrins,  
*Chemical Review* 98 (1998), S. 2035-2044.
- 107** A. Kienle-Burgdorf,  
Cyclodextrine zur Umweltsanierung,  
*Wissenschaft Aktuell* 4 (1996), S. 124.
- 108** C. Meschke, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, D. Dantz,  
Complexation of Volatile Organic Molecules from Gas Phase with Cucurbituril and  $\beta$ -  
Cyclodextrin,  
*Supramolecular Chemistry* 9 (1997), S. 79-83.
- 109** A. Rezik, W. Michelle, T. Butterfield,  
Extraction of Volatile PAHs from Air by Use of Solid Cyclodextrin,  
*Analytical Chemistry* 68 (1996), S. 1187-1190.

- 
- 110 T. Nakamura, N. Kawasaki,  
Removal of Aromatic Hydrocarbon Compounds by Hydroxypropyl-Cyclodextrin ,  
*Journal of Colloid and Interfacial Science* 217 (1999), S. 417-419.
- 111 D. Knittel, C. Jonas, E. Schollmeyer, H.-J. Buschmann,  
Einsatzmittel von Cyclodextrinen im Lebensmittelbereich - Eine kurze Übersicht,  
*Lebensmittelchemie* 55 (2001), S. 54-56.
- 112 J. Szejtli, A. Ujhágy,  
Removal of Naringin from Aqueous Solution with Cyclodextrin Bead Polymer,  
*Gordian* 3 (1989), S. 43-45.
- 113 R. Hirsenkorn,  
Firmeninformation Wacker-Chemie (München),  
*Wacker Werk+Wirken* 6 (1994), S. 7-9.
- 114 G. Dressnandt, T. Wimmer, R. Hirsenkorn, M. Amann,  
Methyl- $\beta$ -Cyclodextrin - New Industrial Applications.  
In: *The 7<sup>th</sup> International Cyclodextrin Symposium*, 81379 Munich, Germany, Central  
Research Facility of Wacker-Chemie GmbH, Konsortium für elektrochemische  
Industrie GmbH (Hrsg.), München 1994, S. 1-4.
- 115 S. Nagamura, T. Imoto, K. Fujita,  
Convenient preparation and effective separation of the C-2 and C-3 Tosylates of  $\beta$ -  
cyclodextrin,  
*Tetrahedron Letters* 49 (1984), S. 5673-5676.
- 116 P. Forgo, K. J. Stine, V. D'Souza, A. R. Khan,  
Methods for Selective Modifications of Cyclodextrins,  
*Chemical Reviews* 98 (1998), S. 1977-1996.
- 117 V. T. D'Souza, D. Rong,  
A convenient method for functionalization of the 2-position of cyclodextrins,  
*Tetrahedron Letters* 31 (1990), S. 4274-4278.
- 118 S. F. Lincoln, C. J. Easton,  
Modified Cyclodextrins,  
- Scaffolds and Templates for Supramolecular Chemistry –  
Imperial College Press, London 1999
- 119 J. N. Lammers, C. L. van Panthaleon, N. Wiedenhof,  
Properties of Cyclodextrins,  
Part III: Cyclodextrin-Epichlorhydrin Resins: Preparation and Analysis  
*Die Stärke* 5 No. 21 (1969), S. 119-123.

- 
- 120 A. Deratani, G. Volet, B. Seville, E. Renard,  
Preparation and characterization of water soluble high molecular weight  $\beta$ -Cyclodextrin-epichlorhydrin polymers,  
*European Polymer Journal* 33 (No.1) (1997), S. 49-57.
- 121 F. Brizard, X.X. Zhu,  
Binding of Bile Acids by Polymerized Cyclodextrin Resins,  
*Journal of Macromolecular Science - Pure Applied Chemistry* A34/2 (1997), 335-347.
- 122 M. Min, L. DeQuan,  
Nanoporous Polymers for Controlled Absorption and Release of Organic Molecules  
*American Chemical Society: Division of Polymeric materials science and engineering* 83 (2000), S. 512-513.
- 123 M. Komiyama, H. Yamamoto, H. Hirai,  
Preparation of Cyclodextrin Membrane and Its Selective Permeation,  
*Journal of Inclusion Phenomena* 2 (1984), S. 655-660.
- 124 M. Tanaka, T. Shono, Y. Mizobuchi,  
Preparation and Sorption Behaviour of Cyclodextrin Polyurethane Resins,  
*Journal of Chromatography* 194 (1980), S. 153-161.
- 125 R. P. Rohrbach,  
Methods to Prepare Cyclodextrin Coatings. In: *Minutes of the International Symposium on Cyclodextrins*, Bd. 6 (1992), S. 357-360.
- 126 B. M. Kosowski, G. L. Statton,  
Synthesis of Cyclodextrin Polymer (Poly CD), a raw material for insensitive, high energy and shock survivable explosives.  
In: *Energetic Materials; International Annual Conference - Fraunhofer Institute Chemische Technologie*, Ulrich Teipel (Hrsg.), Bd. 46, Berghausen 1998, S. 1-12
- 127 D. Knittel, E. Schollmeyer,  
Chitosan und seine Derivate für die Textilveredlung,  
*Melliand Textilberichte* 1-2 (2002), S. 58-61.
- 128 H.-M. Choi, J. H. Yoon, Y. H. Kimm,  
Synthesis of a Quaternary Ammonium Derivative of Chitosan and Its Application to a Cotton Antimicrobial Finish,  
*Textile Research Journal* 68, (1998), S. 428-434.
- 129 Z. W. Wicks Jr.,  
Blocked Isocyanates,  
*Progress in Organic Coatings* 3 (1975), S. 73-99.

- 
- 130 Z. W. Wicks Jr., D. A. Wicks,  
Blocked Isocyanates III: Part A: Mechanisms and Chemistry,  
*Progress in Organic Coatings* 36 (1999), S. 148-172.
- 131 D. A. Wicks, J. W. Rosthauser, Z. W. Wicks Jr.,  
Two package waterborne urethane systems,  
*Progress in Organic Coatings* 44 (2002), S. 161-183.
- 132 L. S. Galbraich, Z. A. Rogowin,  
Die chemische Behandlung und Modifizierung der Cellulose,  
W. Albrecht (Hrsg.), Thieme Verlag: Stuttgart (1983).
- 133 B. Zsardon, J. Faragó, J. Szejtli, F. Tüdös, K. Otta,  
Cyclodextrin-Cellulose Copolymers.  
In: *Proceedings of the Fourth International Symposium on Cyclodextrins*,  
H. Szejtli (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers: Dordrecht (1988)
- 134 K. Yoon, S. Ko, M. Lee,  
Synthesis of a Vinyl Monomer Containing  $\beta$ -Cyclodextrin and Grafting onto Cotton  
Fiber,  
*Journal of Applied Polymer Science* 80 (2001), S. 438-446.
- 135 H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Neuartige Ausrüstungseffekte für Natur- und Chemiefasern - Maßgeschneiderte  
Eigenschaften  
*Bekleidung und Textil (B+W-Forum)* 12 (1992).
- 136 U. Denter, D. Knittel, E. Schollmeyer, H.-J. Buschmann,  
The Use of Cyclodextrins in Textile Processes - An Overview,  
*Journal of the Textile Institute* 89 (1) (1998), S. 554-561.
- 137 H.-J. Buschmann, D. Knittel, E. Schollmeyer, U. Denter,  
Verfahrenstechnische Methoden zur permanenten Fixierung von  
Cyclodextrinderivaten auf textilen Oberflächen,  
*Textilveredlung* 32, (1997), S. 33-39.
- 138 D. Knittel, E. Schollmeyer H.-J. Buschmann,  
New Textile Applications of Cyclodextrins  
*Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 40 (2001), S. 169-172.
- 139 E. Schollmeyer, D. Knittel, H.-J. Buschmann,  
Verfahren zu Färben oder Bedrucken von textilen Substraten  
(Patent, DTNW, Krefeld) *P 40363287*, (1990).

- 
- 140 H. Reuscher, J.-P. Moldenhauer,  
Textile Finishing with MCT- $\beta$ -Cyclodextrin.  
In: *Proceedings of the International Symposium on Cyclodextrin*, Bd. 9, Santiago  
Compostella 1998, S. 161-165.
- 141 M. Bacquet, M. Morcellet, T. N. Phan,  
Synthesis and Characterization of Silica Gels Functionalized with Monochlorotriazinyl- $\beta$ -cyclodextrin and their Sorption Capacities towards Organic Compounds,  
*Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 38 (2000), S. 345-359.
- 142 D. Knittel, H.-J. Buschmann, G. Wenz, E. Schollmeyer, S. Ruppert,  
Fixierung von  $\beta$ -Cyclodextrinderivaten auf Polyesterfasermaterial,  
*Stärke* 4 (1997), S. 160-164.
- 143 M. Morcellet, D. Ruffin, M. Weltrowski, B. Martel,  
Finishing of Polyester Fabrics with Cyclodextrins and Polycarboxylic Acids as  
Crosslinking Agents,  
*Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 44 (2002), S. 443-446.
- 144 K. Uhlig,  
Polyurethan-Taschenbuch, 2. Aufl., Hanser Verlag: München, Wien (2001)
- 145 D. Braun, G. W. Becker,  
Kunststoff-Handbuch. In: *Polyurethane*,  
G. Oertel (Hrsg.), 3. Aufl., Bd. 7, Hanser Verlag: München, Wien (1993).
- 146 M. Bock,  
Polyurethane für Lacke und Beschichtungen.  
In: *Die Technologie des Beschichtens*, U. Zorll (Hrsg.), (1999).
- 147 K. C. Frisch, H. X. Xiao,  
Advances in Urethane Ionomers,  
K. C. Frisch H. X. Xiao (Hrsg.), Technomic Publishing: Lancaster, Basel 1995.
- 148 K. Masahiro, K. Sato,  
Mittel und Verfahren zur Oberflächenbehandlung von synthetischen oder  
halbsynthetischen Textilfasermaterialien,  
(Dia-Ichi Kogyo Seiyaku, Co., Ltd., Kyoto, Japan) *PS 3705025 C2*, 17.02.1987
- 149 M. Rochery, S. Bourbigot, E. Devaux,  
Nanoadditive für polyurethanbeschichtete Textilien aus Polyester,  
*Textilveredlung* 3/4 (2003), S. 13-19.
- 150 Y. Jin, C. Hu,  
Wash-and-wear Finishing of Silk Fabrics with a Water-Soluble Polyurethane,  
*Textile Research Journal* 72 (11) (2002), S. 1009-1012.
-

- 
- 151 T. Textor, T. Bahnert, D. Knittel, E. Schollmeyer,  
Coating textiles with inorganic-organic hybrid polymers derived by sol-gel technique,  
*Int. Conf. Nanochemistry: New approaches to Creation of Polymeric Systems with Specific Properties* (2003).
- 152 E. Schollmeyer, T. Textor, D. Knittel, T. Bahnert,  
Coating Textile Fibres with Organic-inorganic Hybrid Polymers,  
4th Intern. Sympos. Silanes and other coupling agents Orlando, FL, USA, (2003)
- 153 F. van Achem, L. Krasemann, A. Toutianoush, B. Tieke,  
Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes,  
*The European Physical Journal E* 5 (2001), S. 29-39.
- 154 L. Krasemann, B. Tieke,  
Selective Iontransport across Self-Assembled Alternating Multilayers auf Cationic  
und Anionic Polyelectrolytes,  
*Langmuir*, 16 (2003), S. 287-290.
- 155 K. Kremer, T. A. Vilgis, C. Holm,  
Polyelektrolyte: Grundlegende Probleme bei der Beschreibung weitverbreiteter  
Substanzen,  
*Physikalische Blätter* 54 (No. 11) (1998), S. 1013-1016.
- 156 C. Guerrero, U. Ortiz, V. Gonzales,  
Chemical Structure and Compatibility of Polyamide-Chitin and Chitosan Blends,  
*Journal of Applied Polymer Science* 78 (2000), S. 850-857.
- 157 I. Munoz, P. Erra, M. R. Julia, E. Pascual,  
Treatments with Chitosan in Wool/Polyamide,  
*International Federation of Association of Textile Chemists and Colourists (IFATTC)*  
(2002), S. 1-6.
- 158 S. Quip, K. Lewis, A. M. Lebanon, J. Lin,  
Mechanism of Bactericidal and Fungicidal Activities of Textiles Covalently Modified  
With Calculated Polyethylenimine, *Biotechnology and Bioengineering* 83 (No. 2)  
(2003), S. 168-172.
- 159 K. Opwis, D. Knittel, E. Schollmeyer,  
Immobilization of catalase on textile carrier materials,  
*AATCC Review* 4 (2004), S. 25-28.
- 160 N. Wiberg, A. F. Hollemann,  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,  
100. Aufl., Walter de Gruyter: Berlin, New York 1985, S. 572, ff.



- 
- 161** P. Palmer, R. L. Smith, C. T. Penarrieta, T. Yoshinari, P. B. Hatzinger,  
Application of tetrazolium salts for the measurement of respiratory activity and  
viability of groundwater bacteria,  
*Journal of Microbiological Methods* 52 (2003), S. 47-58.
- 162** M. Hernandez, D. Landfear, L. Alvarez-Cohen, V. K. Bhupathiraju,  
Application of a tetrazolium dye as an indicator of viability in anaerobic bacteria,  
*Journal of Microbiological Methods* 37 (1999), S. 231-243.
- 163** E. Seidler,  
The Tetrazolium-Formazan System: Design and Histochemistry,  
Gustav Fischer Verlag: Stuttgart, New York 1991.
- 164** M. König, M. Ishiyama,  
Damit Formazane in Lösung bleiben,  
*Laborpraxis* 4 (2003), S. 68-70.
- 165** M. Ishiyama, F. Ohseto, K. Sasamoto, T. Hamamoto, K. Suzuki, M. Watanabe, H.  
Tominaga,  
A water-soluble tetrazolium salt useful for colorimetric cell viability assay,  
*Analytical Communications* 36 (1999), S. 47-50.
- 166** A. Baudoux, G. Bertru, B. Le Rouzic, V. Creach,  
Direct estimate of active bacteria: CTC use and limitations,  
*Journal of Microbiological Methods* 52 (2003), S. 19-28.
- 167** F. P. Altman,  
Tetrazolium Salts and Formanzans.  
In: *Progress in Histochemistry and Cytochemistry*, Gustav Fischer Verlag: Stuttgart  
1976.
- 168** K. Wilson, B. L. Williams,  
Methoden der Biochemie, 2. Aufl., Thieme Verlag, 1984, S. 292
- 169** R. Gutmann, S. Schmitt, W. Oppermann,  
Mikrobiologischer Schnelltest zur Beurteilung antimikrobieller Textilien: TTC-TEST,  
*Textilveredlung* 37 (2003), S. 16-21.
- 170** J. Blasius,  
Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie,  
15. Aufl., S. Hirzel Verlag: Stuttgart 2002, S. 88.

- 
- 171 H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz, H.-J. Jacobasch, S. Schwarz,  
Polyelectrolyte adsorption on charged surfaces:  
study by electrokinetic measurements,  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 140 (1998), S.  
377-384.
- 172 E. Schaaf, G. Dumpert, T. Ploetz, K. Freudenberg,  
*Naturwissenschaften* 27 (1939), S. 850-853.
- 173 R. Wittke, D. Knittel, R. Benken, E. Schollmeyer,  
Olfaktometrie – ein Hilfsmittel zur Qualitätsbeurteilung von Textilien und deren  
Ausrüstung,  
*Melliand Textilberichte International* 85 (2004), S. 570-574.
- 174 G. Ohloff,  
Riechstoffe und Geruchssinn - Die molekulare Welt der Düfte,  
Springer Verlag: Berlin 1990.
- 175 VDI Richtlinien 3881 bis 3883, Verlag Deutscher Beuth Verlag: Berlin 1983-1997.
- 176 P. Longhurst, S. A. Parsons, R. M. Stuetz, P. Gostelow,  
Sampling for the Measurement of Odours. In: *Scientific and Technical Report No. 17*,  
IWA Publishing: London 2003.
- 177 G. Scharfenberger, G. Kleinschmidt,  
Riechen, Gerüche und Olfaktometrie,  
*Chemie in Labor und Biotechnik* 52 (2001), S. 15-18.
- 178 J. E. Amoore,  
Current status of the steric theory of odor,  
*Ann. N.Y. Academical Science* 116 (1964), S. 457-476.
- 179 J. E. Amoore,  
A plan to identify most of the primary odors, *Olfaction and Taste*, C. Pfaffmann  
(Hrsg.), Rockefeller University Press: New York 1996, S. 158-171.
- 180 P. Boeker,  
Der Chip, der warnt, wenn's stinkt, *Bioforum* 11 (2003), S. 694.
- 181 R. Daniels,  
Elektronische Nasen,  
*Eurocosmetics* 10 (2002), S. 20-29.
- 182 C. Gil, V. R. Kinton, E. A. Pfannkoch, L. S. Ramos, B. Rohrback, A. Heiden,  
Sensor klassifizierte Nahrungsmittel und Aromen,  
*LaborPraxis* 9 (2002), S. 76-78.

- 
- 183** K.-H. Umbach, U. Schmidt-Fries, V. T. Bartels,  
Untersuchung der Schweißgeruchsbildung in Textilien mit Hilfe einer elektronischen Nase,  
*Melliand Textilberichte* 10 (2003), S. 872-874.
- 184** R. Bischoff,  
Die Nase als Detektor - Geruchsmessung durch Olfaktometrie,  
*Umweltmagazin* 2 (1989), S. 64-65.
- 185** G. Scharfenberger,  
Alternative Bestimmung der Geruchsintensität,  
*Papier + Kunststoff-Verarbeiter* 10 (1990), S. 36-40.
- 186** Arbeitsgruppe "Textile Vorbehandlung" des Verbandes TEGEWA,  
Der TEGEWA-Tropftest - eine Methode zur schnellen Bestimmung der Saugfähigkeit an textilen Flächengebilden,  
*Melliand International* 68 (1987), S. 581-583.
- 187** T. Bahners, E. Schollmeyer, K. Opwis,  
Improvement of the alkali resistance of PET fibers by photochemical modification using excimer-UV lamps,  
*Chemical Fibers International* 54 (2004), S. 116-119.
- 188** D. Strocka, A. Berger-Schunn, A. Brockes,  
Farbmessung in der Textilindustrie,  
In: *Bayer Farben Revue*, Bayer AG (Hrsg.), Bd. 3/2 D, Leverkusen 1986.
- 189** W. Rabel,  
Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendungen auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren,  
*Farbe und Lack* 77, No. 10 (1971), S. 997-1006.
- 190** B. Küster, W. Volz, H. Herlinger,  
Methoden zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens von textilen Flächengebilden,  
*Melliand Textilberichte* 11 (1986), S. 807-811.
- 191** I. Ling, A. W. Adamson,  
The Status of Contact Angle as a Thermodynamic Property.  
In: *Advances in Chemistry Series*, F. M. Fowkes (Hrsg.),  
Bd. 43, Kap. 3, American Chemical Society: Washington 1964, S. 57-73.
- 192** C. M. Ofner III, W. A. Bubnis,  
The Determination of  $\epsilon$ -Aminogroups in Soluble and Poorly Soluble Proteinaceous Materials by a Spectrophotometric Method Using Trinitrobenzenesulfonic Acid,  
*Analytical Biochemistry* 207 (1992), S. 129-133.

- 
- 193** L. DeQuan, M. Min,  
New Organic Nanoporous Polymers and their Inclusioncomplexes,  
*Chemical Materials* 11 (1999), S. 872-874.
- 194** H.-J. Laas, R. Pires,  
Ein maßgeschneiderter Polyisocyanathärter für wässrige Polyurethanlacke,  
*GIT Labor-Fachzeitschrift* 5 (2001), S. 496-499.
- 195** F. Plogmann, P. Speier, R. Lomöler,  
Selectivity of Isophorone Diisocyanate in the Urethane Reaction Influence of  
Temperature, Catalysis and Reaction Partners,  
*Journal of Coatings Technology* 69, (1997), S. 51-53.
- 196** E. Schollmeyer, D. Knittel,  
Permanente Oberflächenmodifizierung mit gelbildenden Biopolymeren,  
*DTNW-Mitteilungen* 35 (2001).
- 197** D. Behr,  
Was versteht man unter elektrischer Aufladung?  
*Wirkerei- und Strickerei-Technik* 41 (1991), S. 7.
- 198** Verankerung von Biopolymeren auf Synthesefasermaterial,  
DTNW-Projekt, AiF-Nr. 11657 (2005).
- 199** L. Rebenfeld, Y. Avny,  
Chemical Modification of Polyester Fiber Surfaces by Amination Reactions with  
Multifunctional Amines,  
*Journal of Applied Polymer Science* 32 (1998), S. 4009-4025.
- 200** G. Menges,  
Werkstoffkunde Kunststoffe,  
Carl Hanser Verlag München, 1990, S. 39.
- 201** S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski,  
Carbon-13 NMR spectroscopy,  
John Wiley and Sons: Chichester 1988.
- 202** E. Pretsch,  
Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen,  
4. Aufl., Springer Verlag: Berlin 2001.
- 203** W. Voelter, E. Breitmaier,  
Carbon-13 NMR Spectroscopy - High-Resolution Methods and Applications in  
Organic Chemistry and Biochemistry,  
3. Aufl., VCH: Weinheim 1990.

- 
- 204** E. G. Paul, D. M. Grant,  
Carbon-13 Magnetic Resonance: II. Chemical shift Data for the alkanes,  
*Journal of American Chemical Society* 86 (1964), S. 2984-2990.
- 205** F. Hacket, V. Rüdiger, H. Ikeda, H. Schneider,  
NMR Studies of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes,  
*Chemical Reviews*, 98 (1998), S. 1755-1785.
- 206** Firmeninfo über Partikelladungsdetektoren der Firma Müttek, Herrsching

---

## 8. Curriculum Vitae

Name Ralph Harald Wittke  
Geburtsdatum 28. Januar 1964 in Düsseldorf

### Schulbildung

1970 – 1974 Friedrich-von-Bodelschwingh Grundschule,  
Düsseldorf-Oberkassel  
1974 – 1984 Cecilien-Gymnasium, Düsseldorf  
Abschluss: Abitur

### Studium

10.1984 – 05.1996 Chemie an der Heinrich-Heine-Universität,  
Düsseldorf  
Thema der Diplom-Arbeit:  
*Untersuchungen der Emission und Immission von  
halogenfreien Kohlenwasserstofflösemitteln in der  
Textilreinigung.* Betreuer: Prof. T. Blum  
Abschluss: Diplom-Chemiker

Seit 9.1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen  
Textilforschungszentrum NW e.V., Krefeld.  
Promotion seit 10/2001 bei Herr Prof. Dr. E. Schollmeyer auf  
dem Gebiet der funktionalisierten Textilien.

### Publikationen

*Olfaktometrie - ein Hilfsmittel zur Qualitätsbeurteilung  
von Textilien und deren Ausrüstungen;*  
R. Wittke, D. Knittel, R. Benken, E. Schollmeyer,  
85, 570-574 (2004), Melliand Textilberichte International  
*Funktionalisierung von UV-bestrahltem  
Polyethylenterephthalat mit Polyvinylamin,*  
R. Wittke, R. Kaufmann, D. Knittel, E. Schollmeyer  
Melliand Textilberichte International (in Vorbereitung)

---

## Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

Meerbusch, Juni 2005

Ralph Harald Wittke