

Photoaktive anti-mikrobielle Textilien

Funktionale Ausrüstung von Textilien für stark antibakterielle Wirkung

Textile Bekleidungen bieten einen idealen Nährboden für Keimwachstum. Bereits jetzt werden unzählige Textilien antimikrobiell ausgerüstet. Die Anforderungen an solche Ausrüstungen steigen ständig, vor allem in Hinblick auf resistente Keime. Die dabei eingesetzten Chemikalien enthalten meist toxische Bestandteile und sind im direkten Hautkontakt nicht unumstritten. Die antimikrobielle Ausrüstung von Textilien auf Basis der photodynamischen Inaktivierung stellt einen völlig neuartigen Ansatz dar, der mit klassischen Textilveredelungsverfahren realisiert werden kann und umweltfreundlich ist.



Birgit Armbruster, TITV



Dr. Dominique Mario Gampe, TITV



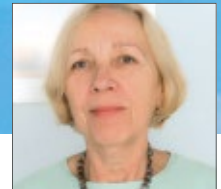
Wolfram Kofler, Ortner Reinraumtechnik



Josef Ortner, Ortner Reinraumtechnik



Dr. Jakob Pohl, HUB



Prof. Dr. Beate Röder, HUB

Durch die Funktionalisierung von textilen Flächengebilden mit speziellen Farbstoffen wird es möglich unter Belichtung hochreaktiven Singulett-Sauerstoff – 1O_2 – zu erzeugen. Der Aktivierungsmechanismus ist physikalischer Natur. Ein als Photosensibilisator (PS) wirkender Farbstoff absorbiert Energie im sichtbaren Bereich und geht in einen angeregten elektronischen Zustand über (keine Radikalbildung). Diese Anregungsenergie wird auf umliegende Sauerstoffmoleküle übertragen. Im Resultat entsteht hochreaktiver Singulett-Sauerstoff (1O_2). Danach geht der PS in seinen Grundzustand über und steht für eine erneute Anregung zur Verfügung. Die photosensibilisierte Bildung von 1O_2 durch Farbstoffe ist hinlänglich bekannt und die toxische Wirkung auf Mikroorganismen wurde durch von Tappeiner bereits Ende des 19. Jahrhunderts nachgewiesen. Seit

ca. 20 Jahren ist die antimikrobielle Wirkung des 1O_2 Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. 1O_2 wirkt hoch effizient gegen Cyanobakterien, Schimmelpilze, Algen und sogar behüllte Viren. Er wird schnell deaktiviert, so dass er nur in einem Radius von weniger als 100 nm wirksam ist. Dabei ist es im Fall von Mikroorganismen unwichtig, ob die photosensibilisierte Inaktivierung der Mikroorganismen aus dem Innern der Zellen, der Zellmembran oder außerhalb der Zelle induziert wird. Darüber hinaus wird der eingesetzte PS (TMPyP s.u.) nicht von humanen oder tierischen Zellen aufgenommen, was eine ungewollte photosensibilisierte Schädigung des Menschen zusätzlich ausschließt. Somit ist er in der hier vorgestellten Anwendung für den Menschen gänzlich ungefährlich.

Das Desinfektionsmittel entsteht in situ, das heißt genau dort, wo Keime bekämpft werden

sollen, an der Oberfläche der mit entsprechendem Farbstoff ausgerüsteten Textilien. Im Gegensatz zur Wirkungsweise von Antibiotika, die jeweils an ganz spezifische metabolische Prozesse oder Zellbestandteile geknüpft ist, wirkt die PDI über unspezifische Oxidationsprozesse und ist darüber hinaus unabhängig von bereits vorhandenen Resistenzmechanismen.

Die Forschung zur Ausrüstung von Textilien auf Basis der PDI ist nicht neu, die bisherigen Versuche basieren jedoch vorwiegend auf kovalenten Kopplungsmechanismen oder eSpin-Verfahren. Beide Strategien haben den Nachteil, dass sie kostenintensiv und teilweise sehr aufwändig sind.

Textilveredelung

Die Funktionalisierung der textilen Trägermaterialien erfolgt über verschiedene konventionelle



© sakura - stock.adobe.com

Textilveredlungsverfahren. Die zu färbenden Substrate z. B. aus Polyester (PES), kationisch färbarem PES (PES⁺), Baumwolle (CO), Polyamid (PA) und weiteren, werden durch die Prozessschritte Waschen, Trocknen und Fixieren für die Weiterverarbeitung vorbehandelt. Dabei werden Avivagen, Präparationen und Verunreinigungen entfernt. Eine Stabilisierung der Textilstruktur erfolgt durch den Prozessschritt des Thermofixierens bzw. des Bleichens oder Mercerisierens bei CO-basierten Stoffen.

Als Färbeverfahren kann bspw. eine Imprägnierung im Foulardverfahren durchgeführt werden. Als PS wird TMPyP (Tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin) in einem Bindersystem (Sera-Familie von DyStar Colours Distribution) mit weiteren Textilhilfsmitteln (nichtionogene synthetische Polymerdispersion) gelöst und mittels Färbefoulard auf das Trägermaterial aufgebracht. Überschüssiger Farbstoff wird über Walzen abgequetscht. Die Trocknung und Kondensation des gefärbten Materials wird an einer Spann-, Trocken- und Fixieranlage unter definierten Bedingungen durchgeführt. Zur Entfernung unfixierter Farbstoffrestmengen und zur Verbesserung der Gebrauchsechtheiten erfolgt im Anschluss ein kontinuierlicher Waschprozess mit anionischen Tensiden.

Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung der textilen Flächegebilde stellt die Färbung im Ausziehverfahren dar. Bei einem Ausziehverfahren wird der Farbstoff in der Färbeflotte gelöst und zieht durch die lange Behandlungszeit aus der Flotte aus und auf das Textilgut auf.

Der Prozess besteht aus der Zufuhr des PS zum Textilgut, seiner Adsorption an der Faseroberfläche, der Diffusion in die Faser und schließlich seiner physikalischen Bindung mit der Faser. Die Färbung im Ausziehverfahren kann im breiten Zustand bspw. auf einem HT Baum mit bewegter Flotte oder als Endlosstrang



Professionelle Reinraum-Kompetenz

Bekleidung | Verbrauchsgüter

**Produzent | Händler |
Lieferant | Servicepartner**

**Produkte auf höchstem
Qualitätsniveau**

Dastex Reinraumzubehör
GmbH & Co. KG
Draisstraße 23
D-76461 Muggensturm
Tel. +49 (0) 7222 9696-60
info@dastex.com
www.dastex.com



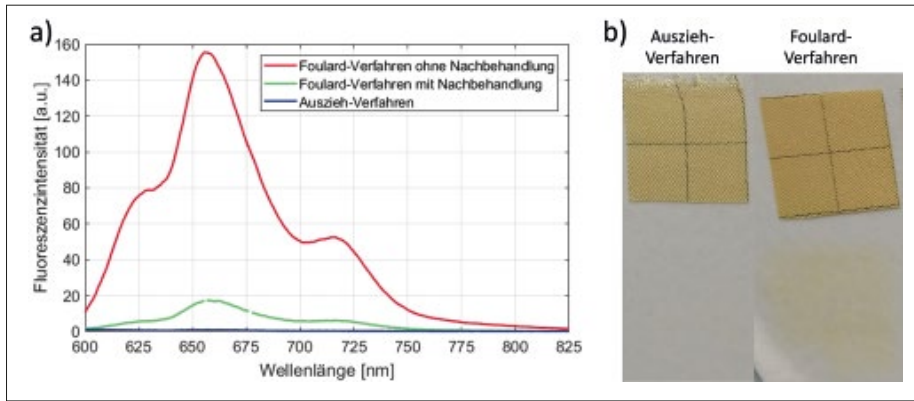


Abb. 1: Untersuchung der Anbindung des PS an PES-Textil: a) Fluoreszenz zwischen 600 und 825 nm in Ethanol nach Extraktionsversuch bei Anregung mit 405 nm b) fotografische Dokumentation des Farbechtheitstest auf Filterpapier, die Textilproben sind über den jeweiligen Abdrücken auf dem Filterpapier platziert

© Humboldt-Universität zu Berlin, Dr. Jakob Pohl.

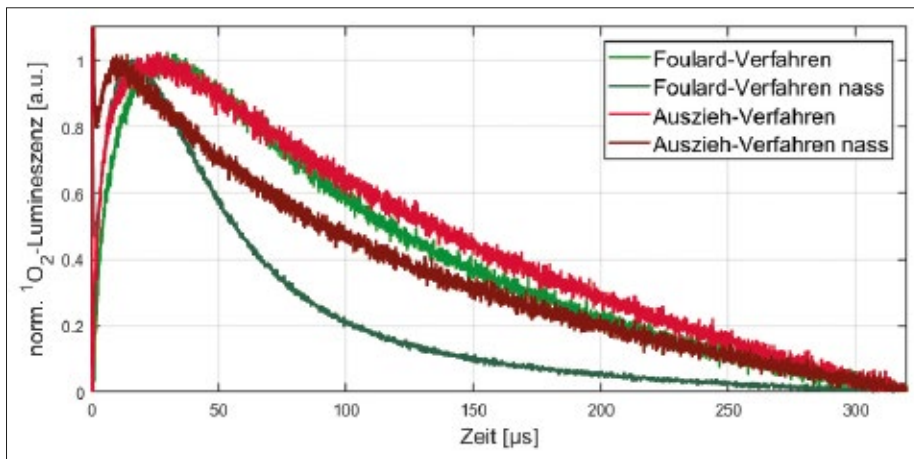


Abb. 2: Normierte zeitaufgelöste NIR-Lumineszenz zum ¹O₂-Nachweis auf trockenen und angefeuchteten Proben. Es wurden 6x6-Pixel-Raster à 1mm Schrittweite gescannt. Die dargestellten Signale wurden über alle 36 Messpixel aufsummiert und auf ihr Maximum normiert.

© Humboldt-Universität zu Berlin, Dr. Jakob Pohl.

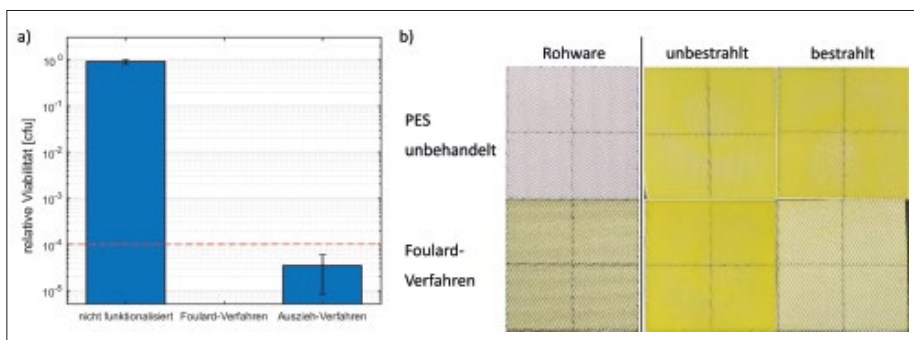


Abb. 3: Phototoxizitätstests mit a) *E. coli* (Viabilität normiert auf unbestrahlte Referenzproben, Fehlerbalken entsprechen einer Standardabweichung von 36 Zählungen) und b) *M. luteus* (Rohware ist als Referenz für die Farbgebung vor dem Versuch abgebildet, unbestrahlte Proben dienen als Negativreferenz)

© Humboldt-Universität zu Berlin, Dr. Jakob Pohl.

mit stehender Flotte erfolgen. Zur Erstellung der Färbeflotte wird der funktionelle Farbstoff in Wasser und weiteren Textilhilfsmitteln (Netz- und Egalisiermittel) gelöst und in das Farbeaggregat eingefüllt. Die Färbung erfolgt bei einer Temperatur zwischen 80–140 °C und über eine Verweildauer von 45–60 min. Überschüssiger und nicht fixierter Farbstoff wird mit warmen und kalten Spülprozessen entfernt. Die Verbesserung der Gebrauchsechtheiten wird hierbei mittels reduktiver Nachbehandlung erreicht.

Immobilisierung des PS und Waschechtheit

Die homogene Verteilung der Funktionalisierung wird sowohl nach Augenschein als auch über die Fluoreszenz des PS validiert. Die Fluoreszenz der Textilproben wird auf einer Fläche von 6x6 mm² gescannt. Das Konfidenzintervall der Fluoreszenzintensität innerhalb der Proben beträgt weniger als 1 %. Zusammen mit dem homogenen optischen Eindruck, beweist dies die sehr homogene Einfärbung des Textils und die Zuverlässigkeit der entwickelten Färbeverfahren.

Die Qualität der Anbindung/Immobilisierung des PS auf den Textilproben wird mit Extraktionsversuchen untersucht, bei denen das Textil in Wasser, Ethanol und Bakteriensuspension des gramnegativen Bakteriums *Escherichia coli* gespült wird. Potenziell aus den Textilien ausgewaschener Farbstoff im Spülmedium kann durch Messung der Fluoreszenz sensibel detektiert werden. Die Messungen zeigen bei den im Ausziehverfahren gefärbten Textilien keine PS-Fluoreszenz im Spülmedium und bei den im Foulard-Verfahren gefärbten Textilien nur eine sehr geringe PS-Fluoreszenz (Abb. 1a). Bei einer Fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung (konfokale Laserscanning-Mikroskopie, Olympus FluoView FV-1000) der *E. coli* Suspension kann keine Aufnahme des PS durch die Bakterien nachgewiesen werden.

Ein Farbechtheitstest auf angefeuchtetem Filterpapier in Anlehnung an eine nasse Reibecktheit zeigt für die im Foulardverfahren gefärbten Varianten ein geringfügiges Ausbluten, die im Ausziehverfahren erstellten Proben bleiben in diesem Versuch jedoch vollkommen farbecht (Abb. 1b). Damit ist zusammenfassend der Nachweis der homogenen Verteilung und haftfesten Anbindung des Farbstoffs auf den Textilien erbracht.

¹O₂-Generierung und antimikrobielle Wirkung

Für eine antimikrobielle Wirkung der erstellten Textilien müssen diese eine ausreichende Menge ¹O₂ generieren. Dies wird direkt durch Messung der ¹O₂-Lumineszenz bei 1.270 nm mittels TCMP-System (time correlated single photon counting, SHB analytics) und NIR-optimiertem Photomultiplier-Detektor (Hamamatsu) nachgewiesen. Dazu werden die Textilproben auf einer Fläche von 6x6 mm² gescannt und die ¹O₂-Lumineszenz sowohl auf trockenen als auch angefeuchteten Proben detektiert. Sowohl in den im

Reine Luft

Foulard- als auch den im Ausziehverfahren hergestellten Proben zeigen sich deutliche $^1\text{O}_2$ -Signale, mit charakteristischem An- und Abklingen der Kinetik (Abb. 2). Durch den Vergleich der normierten Signale in trockenen Proben mit denen in angefeuchteten Proben lässt sich die Zugänglichkeit der PS-Moleküle an der Faseroberfläche prüfen. Der deutliche Unterschied zwischen den Signalen und die kürzeren An- und Abklingzeiten in den angefeuchteten Proben zeigt, dass der generierte $^1\text{O}_2$ das Textilsubstrat verlassen kann und für eine Inaktivierung von Keimen auf der Faseroberfläche zur Verfügung steht und nicht bereits im Faserneren deaktiviert wird.

Die antimikrobielle Wirkung der Textilien wird mithilfe des grampositiven Luftkeims *Micrococcus luteus* und des gramnegativen *Escherichia coli* bestimmt. Textilien-Proben (16x16 mm²) werden mit 30 µl Bakterien (1x10⁸ KBE/ml) angeimpft und bis zu einer Stunde mit Weißlicht (400–800 nm, 11 mW/cm²) bestrahlt. Anschließend werden die Bakterien für 24 h (*E. coli*) bzw. 72 h (*M. luteus*) unter Lichtausschluss auf Agar-Platten bei Raumtemperatur kultiviert. Als Referenz in jedem Versuch dienen bestrahlte und unbestrahlte nicht funktionalisierte Textilien sowie unbestrahlte, funktionalisierte Textilien.

Die im Ausziehverfahren gefärbten Textilien reduzieren die Keimzahl unter Lichteinwirkung um mehr als 4 log-Stufen, die im Foulardverfahren funktionalisierten Textilien führen sogar zu einer vollständigen Keimabtötung (Abb. 3a). Die natürlich gelbe Farbe von *Micrococcus luteus* lässt die bemerkenswerte Wirkung mit bloßem Auge erkennen (Abb. 3b).

Fazit

Bei den hier vorgestellten Funktionalisierungsverfahren handelt es sich um konventionelle Veredlungsprozeduren. Daher sind diese unmittelbar auf Pilotmaßstab und Industriemaßstab skalierbar. Der hier vorgestellte Ansatz ist daher bisherigen chemisch-kovalenten und eSpin-Verfahren weit überlegen und bietet die Möglichkeit die Vorteile der PDI als antimikrobielle Ausrüstung von Textilien kommerziell einzusetzen. Die Färbung des marktüblichen PET-Gewebes mit TMPyP führt zu einer homogenen Einfärbung des Textils. Durch die Nachbehandlung wird nicht gebundener PS ausgewaschen, was die Gebrauchsechtheit drastisch erhöht. Die spektroskopische Charakterisierung der Textilien zeigt, dass die photophysikalische Aktivität des TMPyP auch nach der Funktionalisierung erhalten bleibt. Selbst der schmale Grat zwischen hafter Anbindung des Farbstoffs (normalerweise tief in der Faser) und an der Oberfläche verfügbarem $^1\text{O}_2$ wird mittels der entwickelten Prozessführung realisierbar. Dadurch ist eine Reduzierung der Bakterienbelastung um mehr als 4 log-Stufen nachweisbar. Schlussendlich fokussiert sich das Projektteam nun auf die zuverlässige Fertigung im industriellen Maßstab, die Einführung von Qualitätskontrollen sowie die Optimierung und Erweiterung der Technologie auf weitere Anwendungsgebiete.

Das Grundprinzip des Mechanismus, die effektive mikrobiologische Inaktivierung von Keimen auf Oberflächen mit Licht, in Kombination mit Sauerstoff und einem Photosensibilisator, bietet ein breites Anwendungsspektrum. Neben dem Einsatz der Technologie bei Textilien bzw. Bekleidungen sowie als medienführende Luftschläuche gibt es zahlreiche neue Möglichkeiten: Die Senkung von Verkeimungen und Kreuzkontaminationen von Produkten im Gesundheits-, Pharma- und Lebensmittelbereich kann mithilfe der neuen Technologie ohne den Einsatz von Bioziden und deren Abfallprodukten realisiert werden. So ergeben sich Ansätze im Bereich der Berufskleidung, der Medizin, im Bereich von Kriseninterventionsteams, bei Quarantäne und vergleichbaren Anwendungen.

AUTOREN

Birgit Armbruster,
Dr. Dominique Mario Gampe, TITV
Prof. Dr. Beate Röder,
Dr. Jakob Pohl, Institut für Physik,
Humboldt-Universität zu Berlin
Wolfram Kofler,
Josef Ortner, Ortner Reinraumtechnik

KONTAKTE

Birgit Armbruster, Projektmanagerin
Dr. Dominique Mario Gampe,
Gruppenleiter Funktionelle Oberflächen, TITV e.V.
Tel.: +49 3661 661 400 / +49 3661 661 350
b.armbruster@titv-greiz.de
d.gampe@titv-greiz.de
www.titv-greiz.de

Prof. Dr. Beate Röder, Leiterin
Arbeitsgruppe Photobiophysik
Dr. Jakob Pohl, Wissenschaftlicher
Mitarbeiter, Humboldt-Universität zu Berlin,
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät/
Institut für Physik
Tel.: +49 30 2093 7612 / +49 30 2093 7933
roeder@physik.hu-berlin.de
jakob.pohl@physik.hu-berlin.de
www.pbp.physik.hu-berlin.de

Wolfram Kofler, Projektleiter
Josef Ortner, Geschäftsführer
Ortner Reinraumtechnik GmbH
Tel.: +43 4242 311660 0
wolfram.kofler@ortner-group.at
josef.ortner@ortner-group.at
www.ortner-group.at

Takeda Oranienburg



Das System
Reinraum
verlangt eine
ganzheitliche
Lösung:
TROX.