

Herstellung gebrauchstüchtiger Textilbeschichtungen auf Basis funktionalisierter Alginate (AiF 15950 N)

Autoren

Dr. Frank Gähr
Dipl.-Ing (FH) Susanne Segel
Prof. Dr. Michael Doser
Dipl.-Biol. Evi Held-Föhn
Dipl.-Biol. Nicole Müschenborn

Erschienen

27.05.2011

Zusammenfassung

Die im Vorhaben entwickelten Verfahren zeigen, dass es möglich ist, Textilsubstrate mit Alginatpasten zu beschichten, so dass homogene Schichten auf dem Textil gebildet werden. Zur Verbesserung der Permanenz dieser Schichten wurden multifunktionale Verbindungen, sogenannte Cross-linker herangezogen, mit denen eine Anbindung der Beschichtung zu einem vorwiegend cellulosehaltigen Textilträger erreicht wurde. Als Cross-linker dienten NHDT, neutral fixierbare Triazine sowie Polycarbonsäuren. Speziell für NHDT wurden umfangreiche rheologische Untersuchungen an hiermit funktionalisierten Pasten durchgeführt. Es zeigte sich, dass mit steigender Menge an NHDT in einer Alginatpaste sich das Verhalten von strukturviskos hin zu einem ausgeprägten viskoelastischen Verhalten verändert. Der einzusetzenden Konzentration an Cross-linker sind daher aus Gründen der Verarbeitbarkeit Grenzen gesetzt; speziell gilt dies für das Verfahren der Herstellung einer funktionalisierten Alginatpaste. Es kommt aufgrund der hohen Reaktivität des NHDT, die einem Kaltfärber in der Reaktivfärberei vergleichbar ist, in der Paste mit zunehmender Cross-linker-Konzentration verstärkt zu Vernetzungsreaktionen im Alginat selbst. Entsprechend hat auch die Art des zur Fixierung eingesetzten Alkali einen großen Einfluss auf das rheologische Verhalten und die Stabilität der Pasten.

Seite 1 von 8

Gute Erfahrungen wurden mit schwachen Basen wie Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat gemacht. Während eine reine Alginatpaste im Kühlschrank über einen Monat gelagert werden kann, ohne dass eine merkliche Änderung in den Fließeigenschaften eintritt, verringert sich die Viskosität einer funktionalisierten Paste nach 1 Monat doch sichtbar. Mit zunehmender Temperatur erfolgt ebenfalls eine Viskositätsabnahme, d.h. nach dem Beschichtungsauftrag dringt die Paste tiefer in das Substrat ein, was nicht unbedingt gewünscht war.

Weiterhin wurde versucht, die optimalen Fixierbedingungen für funktionalisierte Alginatpasten auf Cellulosesubstraten (Baumwollgewebe) zu ermitteln. Variiert wurden die Temperatur, die Fixierdauer sowie die Feuchteinspeisung im HT-Dampf. Bei Einsatz einer noch verarbeitbaren Paste mit maximaler Menge an NHDT-Zusatz (20 g/l) erwies sich eine Fixiertemperatur von 110 °C, eine Fixierzeit von 15 Minuten und eine Dampffeuchte von 50% als optimal. Der Fixiergrad liegt bei knapp über 60%. Analog zu den rheologischen Untersuchungen wurde eine starke Abhängigkeit sowohl von der Art des Alkali als auch des Molverhältnisses von NHDT und Alkali auf den Fixiergrad festgestellt. Gute Erfahrungen wurden mit Natriumhydrogencarbonat als Base erzielt, bei einem Molverhältnis Alkali/NHDT von 2:1.

Durch Modifizierung des Verfahrens wurde versucht, die Sensitivität des Systems der funktionalisierten Paste abzuwandeln in Richtung auf ein mehrstufiges Verfahren. Hierzu wurde das Cellulosesubstrat mit NHDT-Flotte imprägniert, kurz zwischengetrocknet und anschließend mit einer Alginatpaste beschichtet, die nach oben beschriebenen Bedingungen fixiert wird. Mit dieser Verfahrensvariante sind unter optimaler Verfahrensführung und Alkalizusatz Fixiergrade von 75% möglich.

Unabhängig von der Verfahrensvariante wird durch den Cross-linker eine gute Waschpermanenz bis mindestens 5 Haushaltswäschen erreicht, während eine unmodifizierte reine Alginatbeschichtung bereits bei der ersten Wäsche komplett vom Textil abgewaschen wird. Auch aus den mikroskopischen Aufnahmen wird erkennbar, dass eine funktionalisierte Paste nach der Wäsche noch einen schönen, geschlossenen Film auf dem Textilträger bildet.

Schlechte Erfahrungen wurden mit neutral fixierbaren Triazinen als Cross-linker in den Pasten gemacht. Zum einen zeigen die eingesetzten Verbindungen eine starke Hydrolyseempfindlichkeit und zum anderen eine gelbe bis braune Eigenfarbe. Ersteres führt dazu, dass die Pasten aufgrund einsetzender Koagulation nicht verarbeitbar waren, beim zweiten Punkt handelt es sich letztendlich um ein k.o.-Kriterium.

Alternativ wurden mehrere Polycarbonsäuren als Vernetzer eingesetzt. In allen Fällen wurde Natriumhypophosphit als Katalysator zugesetzt. Die Abscheidung homogener, geschlossener Oberflächenschichten auf Basis des Koagulationsverfahrens wurde erreicht. Der Fixiergrad ist relativ hoch (>90%). Unter dem Gesichtspunkt eines akzeptablen Weißgradniveaus ist es gelungen, waschpermanente Beschichtungen herzustellen.

Von den Beschichtungen wurden die bekleidungsphysiologischen Eigenschaften ermittelt, dazu gehörten die Wasserdichtigkeit, die Wasserdampfdurchlässigkeit, die Luftdurchlässigkeit, der Wärmedampfdurchgangswiderstand und der Wärmedurchgangswiderstand. Aus den Messungen ergibt sich eine hohe Atmungsaktivität, gute Wasserdampftrachteigenschaften, eine gute Luftdichtigkeit, jedoch keine Wasserdichtigkeit. Stark gequollene Systeme verzögern den kapillaren Feuchte-transport, d.h. dadurch resultieren keine Trachteigenschaften von Flüssigkeiten. Dies hätte Auswirkungen bei Anwendungen im Bekleidungsbereich. Im Fall einer starken körperlichen Anstrengung, bei der die Wärmebilanz nicht mehr ausgeglichen werden kann, entsteht flüssiger Schweiß, welcher auf der Haut nicht verdampfen kann. Die Feuchtigkeit sollte schnell und aktiv vom Körper wegtransportiert werden. In solchen Tragesituationen können Textilien aus einem sorptiven Träger und einer sorptiven Schicht keinen ausreichenden Tragekomfort mehr bieten, da ein Feuchteempfinden auf der Haut entsteht. Voraussetzung für den Einsatz von funktionalisierten Alginaten im Bereich Bekleidung und Funktionstextilien wäre die Kombination mit anderen Polymermaterialien in mehrlagigen Konstruktionen, was sicherlich in Anschlussprojekten detailliert erarbeitet werden könnte.

Über die Art des Vernetzungsverfahrens kann man die Sorptionseigenschaften stark beeinflussen, d.h. der von der Feuchte abhängige Quellgrad während der Fixierung spielt eine entscheidende Rolle auf die potentielle Feuchteaufnahme der konsolidierten Beschichtung. Messgrößen waren hierbei das Wasserrückhaltevermögen und die Wasserdampfsorption. So kann eine Alginatbeschichtung auf einem geeigneten Träger wie z.B. einem Viskose-Vliesstoff oder einem Baumwollkämmling durchaus die Wasseraufnahmekapazität einer reinen Alginatfaser erreichen. Unterschied zur Alginatfaser ist, dass eine Alginatbeschichtung wesentlich kostengünstiger wäre und von vielen klein- und mittelständischen Unternehmen umgesetzt werden könnte.

Der Einsatz von funktionalisierten Alginatbeschichtungen als Hydrophilmaterial in mehrlagigen Laminaten ist möglich. Die Alginate zeigen eine deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber Migration von Farbstoffen in die Beschichtung als hydrophile Polyurethan-Beschichtungen.

Allerdings gibt es, speziell was die anzuwendende Vernetzungsstrategie betrifft, noch Möglichkeiten der Optimierung.

Mit einer Alginatbeschichtung in Kombination mit entsprechenden Substraten (Trägern) kann die Saugleistung von konventionellen Alginatwundauflagen /-kompressen/ -verbänden aus Alginatfasern erreicht bzw. noch übertroffen werden.

Die Saugleistung als Gesamtheit aus Sorptionswasser (Quellwasser), Kapillarwasser und Haftwasser basiert überwiegend auf dem Potenzial des Substrats zur Flüssigkeitsaufnahme. Die unvernetzte Alginatbeschichtung erhöht das Flüssigkeitsaufnahmevermögen um ca. ein weiteres Drittel. Dieser Mehrwert ging bei den NHDT-vernetzten Proben wieder auf das Niveau des Substrats zurück.

Hinsichtlich der Quellfähigkeit zeigten die Gewebe erwartungsgemäß ein geringeres Wasserrückhaltevermögen als die poröseren Konstrukte (Vlies, Kämmling). Wie erwartet zeigt die Viskose (CV) eine bessere Quellfähigkeit als Baumwolle. Die Quellfähigkeit aller getesteten Substrate blieb jedoch hinter der Leistung der konventionellen Wundauflagen, welche aus 100 % Alginatfasern bestehen, zurück.

Mit der Alginatbeschichtung konnte eine Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens erreicht werden, welche auch bei der NHDT-Vernetzung erhalten blieb.

Letzteres ist auf die Durchführung der Vernetzung in gequollenem Zustand (Feuchtvernetzung) zurückzuführen, wodurch Raum zur Einlagerung von Quellwasser erhalten bleibt. Durch die entsprechende Kombination von Substrat (CV-Vlies) und Alginatbeschichtung (unvernetzt und vernetzt über NHDT) konnte eine mit der konventionellen Wundaufgabe vergleichbare Quellfähigkeit erreicht werden.

Die Substratproben CV-Vlies und BW-Kämmling zeigten das größte Potential, Bakterien aus einer Suspension zu eliminieren. Ginge man davon aus, dass die Eliminierung von Bakterien aus einer Keimsuspension, welche das Wundexsudat einer infizierten Wunde simuliert, aufgrund eines passiven Vorgangs, nämlich dem Aufsaugen der Lösung, erfolgt, wäre bei den Untersuchungen zur Bakterieneliminierung und den Versuchen zur Saugleistung ein analoger Trend zu erwarten. Die beiden Substrate CV-Vlies und BW-Kämmling mit Alginatbeschichtung zeigten jedoch eine signifikant geringere Bakterieneliminierung als die Substrate, während die Saugleistung dieser Proben größer als bei den Substraten war. Es lässt sich vermuten, dass durch die Alginatbeschichtung die Anzahl der Poren oder die Porengröße verringert wird, was die Aufnahme der Bakterienzellen in die Matrix erschwert oder verhindert.

Der gegenteilige Effekt, eine Steigerung des Bakterieneliminierungsvermögens, könnte auf den Oberflächenladungseigenschaften beruhen. Es ist denkbar, dass Oberflächen je nach Ladungseigenschaften Bakterien, welche ebenfalls eine Oberflächenladung besitzen, „aktiv“ anziehen vermögen. Die Eliminierungsraten der Proben CV-Vlies und BW-Kämmling, ohne und mit Alginatbeschichtung, unvernetzt und NHDT-vernetzt, lagen trotzdem deutlich höher als bei den konventionellen Wundauflagen, bei welchen (wie beim BW-Gewebe) keine Bakterieneliminierung nachgewiesen werden konnte.

Die Voraussetzung für eine vorteilhafte feuchte Wundheilung ist durch den Nachweis eines mit konventionellen Wundauflagen aus 100 % Alginatfasern vergleichbaren Quellvermögens gegeben. Auch eine effektive Wundreinigung (infizierter) Wunden durch Aufnahme von Wundexsudat mit Bakterien konnte experimentell nachgestellt werden, wobei durch eine geeignete Kombination von Substrat und Alginatbeschichtung (unvernetzt bzw. NHDT-vernetzt) sogar die Saugleistung und das Bakterieneliminierungsvermögen der konventionellen Wundauflagen/-kompressen/-verbände übertroffen werden konnten.

Die Sterilisation durch Gamma-Bestrahlung führte zu geringfügigen gelblichen Verfärbungen der Alginatbeschichtungen. Bezüglich des Griffs waren keine Veränderungen feststellbar. Die Beschichtungen blieben fest mit dem Substrat verbunden. Bezüglich des Quellverhaltens konnte nur beim BW-Gewebe mit der NHDT-vernetzten Alginatbeschichtung ein signifikanter Unterschied zwischen insteriler und Gamma-steriler Probe festgestellt werden. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich hierbei um einen Artefakt handelt, da experimentell nicht ausgeschlossen werden konnte, dass sich Teile der Beschichtung bei der Durchführung des Verfahrens lösen und im Zentrifugationsschritt entfernt wurden. Dies würde zu einer geringeren Gesamttrockenaufgabe führen und den prozentualen Wert des Wasserrückhaltevermögens erhöhen.

Der MTT-Test stellte sich als eine sehr sensitive Methode zur Ermittlung der Güte von Optimierungsschritten in Bezug auf die Zytotoxizität der Prüfmuster heraus. Nach Optimierung der Substrate und der Herstellungsprozesse konnten alginatbeschichtete Textilien dargestellt werden, welche in den durchgeführten Tests als nicht zytotoxisch und ohne Irritationspotential bewertet wurden. Damit sind die grundlegenden Anforderungen für die Biokompatibilität (Hautverträglichkeit) erfüllt. Die alginatbeschichteten Proben erreichten nach der Optimierung bessere Ergebnisse als die konventionellen Wundauflagen, welche den Zytotoxizitätstest nach ISO 10993-5 (MTT-Test) und den Keratinozytentest nicht bestanden.

Im Hautmodell konnten humane Fibroblasten und Keratinozyten in einem zweischichtigen System über einen Zeitraum von drei Wochen kultiviert werden. In dieser Zeit konnte die Vermehrung der Zellen mittels MTS Untersuchungen nachgewiesen werden. Ebenso konnte mittels Durchlichtmikroskopie beobachtet werden, dass eine gleichmäßige Zellverteilung im Kollagen-gel erzielt wurde. Da mit zunehmender Kulturdauer das Gel schrumpfte und undurchsichtiger wurde, konnte die Durchlichtmikroskopie keine weiteren Erkenntnisse bringen. Alleinig durch die Ermittlung der Vitalitätsraten durch Tetrazoliumsalze konnte keine Beurteilung hinsichtlich der Güte des Modell erfolgen. Hierzu sind technische Gerätschaften notwendig, die am ITV Denkendorf nicht zur Verfügung stehen. Die im Laufe des Projekts gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die Etablierung eines Hautmodells für den Einsatz als Testsystem weiter reichen-de Untersuchungen zur Standardisierung benötigt.

Die Problematik des Schrumpfens der Kollagenschicht nach Besiedlung mit Keratinozyten muss noch näher geklärt werden. Die aus in der Literatur beschriebenen Einflüsse möglicher Serum-bestandteile auf die Schrumpfung konnten nicht nachvollzogen werden, da mit serumfreiem Zellkulturmedium gearbeitet wurde. Eine orientierte Ausrichtung der neu gebildeten Kollagen-fasern zeigte sich nicht innerhalb der Zeitspanne, in der die Kollagenschicht noch durchsichtig war.

Die Anforderungen, welche an Medizinprodukte im Bereich der Wundversorgung gestellt werden, konnten von Alginatbeschichtungen auf adäquaten Substraten erfüllt werden.

Eine preisgünstigere Lösung als die Verwendung von Alginatfasern scheint somit gegeben. Auch der Einsatz im Bereich Hygienetextilien scheint denkbar.

Die Versuche zur Garnbeschichtung mittels Kreuzspulfärbeapparat verliefen wenig erfolgreich, da die Viskosität der Flotten zu hoch war. Bei Alginatkonzentrationen $<0,8\%$ ist eine Applikation möglich, allerdings werden die Garne nicht beschichtet, sondern nur mit Alginat getränkt und anschließend getrocknet. Die Applikation vernetzerhaltiger Systeme (NHDT, AKD) scheiterte daran, dass die Garne am Ende des Prozesses aufgrund von Verklebungen nur noch unter größerem Aufwand von den Spulen abgewickelt werden konnten. Eine Lösung wäre das beschriebene Einzelfaden-Schlichteauftragssystem. Dieses hat sich jedoch für NHDT/Alginat-systeme als ungeeignet erwiesen, da eine Fixierung nur im trockenen Medium erfolgen kann und nicht, wie oben beschrieben, die zur Fixierung erforderliche Feuchte eingespeist werden kann.

Als funktionales Additiv wurde den Alginatbeschichtungen Methylglyoxal zugegeben. Methylglyoxal kommt in geringer Menge im Mannuka-Honig vor. Der Substanz wird eine antibakterielle Wirkung zugeschrieben.

Durch Simulation des Freisetzungsverhaltens und nach Etablierung eines geeigneten HPLC-Analyseverfahrens ließ sich zeigen, dass Methylglyoxal relativ rasch und quantitativ aus den Beschichtungen in umgebendes wässriges Medium diffundiert. Die Kinetik ist neben anderen Parametern auch von der Dicke der Beschichtung abhängig.

Die flammhemmende Wirkung einer reinen Alginatfolie, die nach dem Koagulationsverfahren in Calciumchlorid hergestellt wurde, ist mit einem LOI von über 25 bereits überraschend hoch. Dies wird auf das hohe Sorptionsvermögen bzw. auf den relativ hohen Wasseranteil zurückgeführt. Dieses bringt einen hohen endothermen Beitrag in den Verbrennungszyklus ein. Eine geringe Wirkung geht eventuell auch noch von den Calciumionen aus, die im Alginat koordiniert sind. Allerdings führten Versuche, die eine Koagulation von Natriumalginat in Zinkchlorid vorsahen, zu keiner nennenswerten Steigerung des LOI. Dies ist überraschend, da die flammhemmende Wirkung von Zinkchlorid auf Cellulosematerialien seit längstem bekannt ist. Im Gegensatz zu reinen Alginatfolien geht von Alginatbeschichtungen in der gewählten Schichtdicke keine bedeutende flammhemmende Wirkung aus. Ein Zusatz von Flammschutzadditiven auf Basis von Phosphorsäure-, Phosphonsäure- oder Phosphinsäurederivaten ist gleichwohl jederzeit möglich. Der Zusatz von 10% Aluminiumphosphinat zu einer 6%-igen Alginatpaste führt zu einer Steigerung des LOI eines entsprechend beschichteten Baumwollgewebes von 18,5 auf ca. 23. Die Permanenz des Effekts ist jedoch nicht gegeben. Hier gibt es sicherlich noch Ansatzpunkte für weitere Arbeiten, die eine Verankerung von Flammschutzadditiven in Alginatschichten bzw. eine Funktionalisierung von Alginatpasten vorsehen.

Danksagung:

Das IGF-Vorhaben 15950 N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Textil e.V., Reinhardtstraße 12-14, 10117 Berlin wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Der Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Herstellung gebrauchstüchtiger Textilbeschichtungen auf Basis funktionalisierter Alginat“ (AiF 15950 N) ist am Institut für Textilchemie und Chemiefasern, Denkendorf erhältlich.

Ansprechpartner:

Dr. rer. nat. Frank Gähr (frank.gaehr@itcf-denkendorf.de)