

Oberflächenmodifizierung hautnah getragener Textilien

H.-J. Buschmann
E. Schollmeyer

Surface Modification of Textiles Worn Close to the Skin

Zusammenfassung

Verschiedene Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung von hautnah getragenen Textilien werden dargestellt. Um zu neuartigen Gebrauchseigenschaften der Textilien zu gelangen, muss der Fortschritt im Kenntnisstand der Chemie auf textile Fragestellungen angewandt werden. Die Supramoleküle-Chemie beschäftigt sich mit den spezifischen Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekülen. Diese führen zur selektiven Erkennung der Gastmoleküle durch die Wirtmoleküle. Als Wirtmoleküle zur Modifizierung von textilen Oberflächen sind beispielsweise Cyclodextrine und Dendrimere geeignet. Beide Wirtmoleküle sind in der Lage als molekulare Speicher für chemische Substanzen zu dienen. Ähnlich lassen sich auch Nano- und Mikrokapseln verwenden, die im Gegensatz zu den Cyclodextrinen und Dendrimern nach einer Freisetzung der eingeschlossenen Gastsubstanzen jedoch nicht wieder beladen werden können.

Abstract

Different possibilities for the modification of textiles in contact with the skin are described. For the development of textiles with new properties the progress in chemistry has to be applied to textile problems. Supramolecular Chemistry deals with specific interactions between host and guest molecules. They are responsible for the selective recognition of guests by host molecules. For the modification of surfaces of textiles cyclodextrins and dendrimers are suitable. These molecules are able to act as depot for chemical substances. In a similar manner nano and micro capsules can be used. However after the liberation of the encapsulated substances these capsules can not be reloaded. This is a main difference to the cyclodextrins and dendrimers.

Einleitung

Die chemische Modifizierung von Textilien erfolgt überwiegend, um ihre Gebrauchseigenschaften zu verändern [1]. So färben die Menschen schon seit mehr als tausend Jahren Textilien, um durch die Farbe ihre Individualität aber auch ihre gesellschaftlich Stellung zu dokumentieren. Der letztgenannte Aspekt wurde erst mit der Entwicklung synthetischer Farbstoffe hinfällig. Andere moderne textile Ausrüstungsverfahren dienen der Reduzierung

der Knitterbildung der Gewebe und z.B. auch der Verbesserung der Griffeseigenschaften. Zur Reduzierung der mechanischen Reizung der Haut durch die Fasern werden so genannte Weichmacher eingesetzt. Von einigen der eingesetzten Chemikalien ist bekannt, dass sie z.B. für eine Reizung der Haut verantwortlich sind. Einige Farbstoffe, die heute nicht mehr verwendet werden, können Allergien auslösen.

Institutsangaben

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., Krefeld

Anmerkung

Vortrag 2nd European Conference on Textiles and the Skin, Stuttgart, October 1st 2004

Korrespondenzadresse

Dr. H.-J. Buschmann · Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V. · Adlerstraße 1 · 47798 Krefeld ·
E-mail: buschmann@dtnw.de

Bibliografie

Akt Dermatol 2006; 32: 7–10 © Georg Thieme Verlag KG Stuttgart · New York
DOI 10.1055/s-2005-870542 · ISSN 0340-2541

Um zu modernen Ausrüstungsmöglichkeiten für Textilien zu gelangen, reicht es nicht aus, die bestehenden Ausrüstungsverfahren zu optimieren oder problematische chemische Substanzen durch andere zu ersetzen. So wie sich die Erkenntnisse der Naturwissenschaften verändern, müssen auch völlig neue Wege bei der Veränderung der Trageigenschaften von Textilien beschritten werden. So wurde 1986 J.-M. Lehn für seine grundlegenden Arbeiten in der Chemie zusammen mit D. Cram und C. Pedersen mit dem Nobelpreis ausgezeichnet [2]. J.-M. Lehn war einer der Begründer der Supramolekularen Chemie [3]. Sie beschäftigt sich mit den Wechselwirkungen zwischen Molekülen, die zur gezielten Bildung von komplexen Strukturen führen. Dafür verantwortlich sind sich ergänzende funktionelle Gruppen und die sterische Übereinstimmung zwischen Wirt- und Gastmolekül, siehe Abb. 1.

Unterschiedliche Wechselwirkungsarten bei gleichzeitiger Kompatibilität der Hohlraum- bzw. Moleküldimensionen führen zur Bildung eines stabilen Komplexes zwischen beiden Molekülen. Diese Wechselwirkungen können auch zur Bildung von Komplexen aus vielen Einzelkomponenten führen. Aus der Biologie sind viele Beispiele für die Selbstorganisation von Molekülen bekannt, die z. B. zum Aufbau sehr komplexer Strukturen, wie z. B. der Zellmembran oder der DNA, führen. Da die gebildeten Komplexe größer als ein Nanometer sind, ermöglichen sie einen chemischen Zugang zur Nanotechnologie.

Modifizierung von textilen Materialien durch supramolekulare Wirtmoleküle

Die bekannten Wirtmoleküle sind in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gut löslich. Um ihre Eigenschaften für Textilien nutzen zu können, müssen sie daher fest auf der Faseroberfläche verankert werden. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, die Wirtmoleküle zu unlöslichen Polymeren umzusetzen und diese z. B. als Einlagematerialien zu verwenden. Zur Oberflächenmodifizierung von hautnah getragenen Textilien eignen sich nur wenige Wirtmoleküle, die im Folgenden zusammen mit den zu erzielenden Effekten kurz dargestellt werden sollen:

Cyclodextrine

Cyclodextrine (CDs) entstehen durch den enzymatischen Abbau von Stärke. Sie sind Polysaccharide, die aus sechs bis acht ($\alpha = 6$, $\beta = 7$, $\gamma = 8$) D-Glukoseeinheiten bestehen [5]. Es sind zyklische Moleküle mit einem Hohlraum. Sie ähneln in ihrem molekularen Aufbau einem konischen Torus. Die Durchmesser der relativ starren und hydrophoben Hohlräume der Cyclodextrinmoleküle variieren von 0,50 bis 0,85 nm. Die Farben in Abb. 2 zeigen die Polarität der äußeren und inneren Oberfläche der Cyclodextrinmoleküle. Polare Gebiete sind blau und unpolare gelb gefärbt [6]. Die polaren Teile des Moleküls sind nach außen und die unpolare überwiegend nach innen gerichtet.

Aus diesem Grund besitzen die Cyclodextrine eine gute Wasserlöslichkeit und vermögen gleichzeitig unpolare Moleküle oder Teile von großen Molekülen in ihre Hohlräume einzulagern. Daraus resultieren eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten.

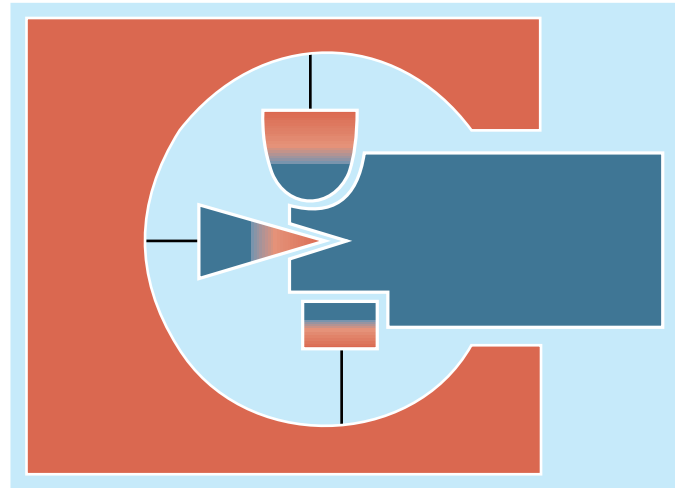


Abb. 1 Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen einem Wirt- und Gastmolekül [4].

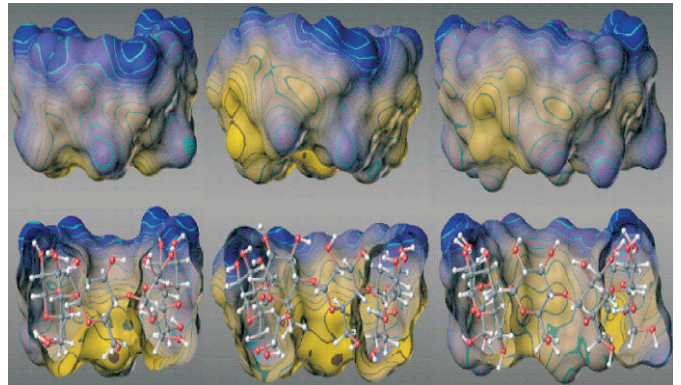


Abb. 2 Schematische Darstellung der Struktur und der Polarität der Oberfläche von Cyclodextrinen (links: α -CD, Mitte: β -CD, rechts: γ -CD) (blau = polar, gelb = unpolar) [6].

Durch die Komplexbildung lässt sich die Löslichkeit von schwerlöslichen Substanzen in Wasser verbessern. Gleichzeitig werden die eingelagerten Moleküle gegenüber äußeren Einflüssen, wie z. B. Licht, Hitze und UV-Strahlung, stabilisiert. Bei leichtflüchtigen Substanzen wird durch die Komplexbildung der Dampfdruck erheblich verringert. So werden Cyclodextrine inzwischen im Bereich der Pharmazie [7], Kosmetik [8], Lebensmittelindustrie [9] und zunehmend auch in der Textilveredlungsindustrie [10,11] eingesetzt.

Aufgrund ihrer bereits realisierten Anwendungen in pharmazeutischen und kosmetischen Produkten liegen detaillierte Untersuchungen über mögliche toxikologische und auch hautreizende Wirkungen der Cyclodextrine vor [12]. Alle bekannten Untersuchungen haben keine negative Wirkung der Cyclodextrine gezeigt, so dass auch bei hautnah getragenen Textilien keine Bedenken gegen die Verwendung von Cyclodextrinen bestehen.

Auf Textilien, die in Kontakt mit der Haut kommen, lagern die Cyclodextrine die organischen Bestandteile des Schweißes ein. Dadurch wird die Bildung des typischen Schweißgeruchs verhindert. Während einer normalen Wäsche des Textils werden diese Moleküle aus den Cyclodextrinen entfernt. Dass die Bestandteile

des Schweißes wirklich in die Cyclodextrine eingelagert werden, lässt sich durch Extraktion der Textilien mit einer anschließenden gaschromatografischen Analyse leicht nachweisen [10]. Textilien mit Cyclodextrinen verhindern auch die Abgabe von Substanzen, wie z. B. o-Cresol, Buttersäure und 1-Okten-3-ol, von der Hautoberfläche an die umgebende Luft. Da diese Verbindungen Lockstoffe für die weibliche Stechmücke sind, können Textilien mit Cyclodextrinen auch als passiver Mückenschutz dienen [13]. Es wird zwar nicht die Verwendung von Mückenschutzmitteln überflüssig, aber die Größe der mit den Mückenschutzmitteln einzureibenden Hautflächen wird so verringert.

Die auf dem Textil befindlichen Cyclodextrine können vor dem Tragen mit hautpflegenden Substanzen beladen werden. Beim Hautkontakt geben die Cyclodextrine bedingt durch die Feuchtigkeit auf der Hautoberfläche diese Substanzen ab. Allerdings sind noch nicht alle Fragen gelöst, die im Zusammenhang mit der Beladung von Cyclodextrinen auf Textilien stehen. Aber prinzipiell besteht diese Möglichkeit, wie auch die Verwendung von Cyclodextrinen in kosmetischen Präparaten zeigt.

Dendrimere

Bei den Dendrimeren handelt es sich um Moleküle mit einem verzweigten Aufbau, der an einen Baum erinnert [14, 15]. Ein Beispiel ist in Abb. 3 dargestellt.

Durch die molekularen Verzweigungen entstehen Hohl- bzw. Zwischenräume unterschiedlicher Größe. Je nachdem, wie ein Dendrimer chemisch aufgebaut ist, können diese Hohlräume polar oder unpolar sein. Abb. 4 zeigt die zweidimensionale Darstellung eines Dendrimers mit unpolaren Hohlräumen.

In die unpolaren Hohlräume können schwer wasserlösliche Substanzen eingelagert werden. Polare Hohlräume können als Wasserspeicher dienen. Dendrimere werden schon in der Medizin eingesetzt. Sie dienen u. a. als Transportmittel für Wirksubstanzen [16]. Diese Anwendungsmöglichkeiten lassen sich auch auf Textilien übertragen, wenn die Dendrimere auf der Faseroberfläche verankert werden, siehe Abb. 5.

Ähnlich wie bei den Cyclodextrinen können in die dendritischen Hohlräume chemische Substanzen eingelagert und wieder freigesetzt werden. Die Hohlräume können als Depot für Wirkstoffe dienen. Dendrimere mit polaren Hohlräumen sind in der Lage eine große Zahl von Wassermolekülen zu speichern. Auf diese Weise entsteht auf der Faseroberfläche eine dünne Schicht, die als Wasserreservoir fungiert. Da sich diese Dendrimere mit einfachen Verfahren auf Polyesterfasern verankern lassen, können deren Oberflächeneigenschaften so verändert werden, dass dadurch der Tragekomfort der Textilien verbessert wird. Allerdings befinden sich die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet noch in einem frühen Entwicklungsstadium, so dass es nicht möglich ist, schon jetzt alle Eigenschaften anzugeben, die durch eine Oberflächenmodifikation durch Dendronen möglich werden. Dieses Teilgebiet innerhalb der Supramolekularen Chemie befindet sich noch in einer stürmischen Entwicklungsphase, so dass noch viele interessante Entwicklungen zu erwarten sind.

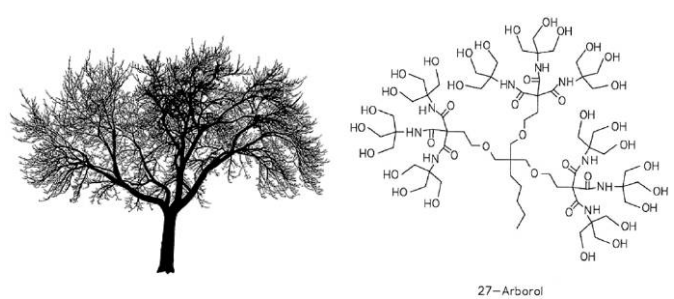


Abb. 3 Bild eines Baumes und die chemische Struktur eines Dendrimers.

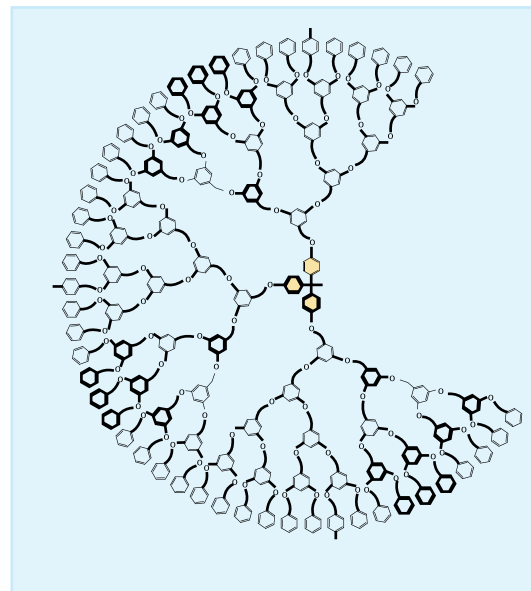


Abb. 4 Aufbau eines Dendrimers mit unpolaren Hohlräumen.



Abb. 5 Schematische Darstellung der Verankerung von Dendrimeren auf Faseroberflächen.

Nano- und Mikrokapseln

Im Gegensatz zu den Cyclodextrinen und Dendrimeren sind Nano- und Mikrokapseln keine einzelnen Moleküle [17, 18]. Die Hüllen bestehen z. B. aus Stärke, Polysacchariden oder auch natürlichen oder synthetischen Polymeren. Eine beliebige chemische Substanz ist im Innern der Kapseln eingeschlossen, siehe Abb. 6.

Mikrokapseln, gefüllt mit Aromen, Parfümen, Kosmetika und Pharmazeutika, sind heute kommerziell verfügbar. Der Mechanismus der Freisetzung dieser Substanzen ist abhängig von den Substanzen, aus denen die Hülle besteht. So kann die Hülle mechanisch zerstört oder durch eine Temperaturänderung für die eingeschlossene Substanz durchlässig werden. Ebenso kann sich die Hülle auflösen oder durch eine Änderung des pH-Wertes der

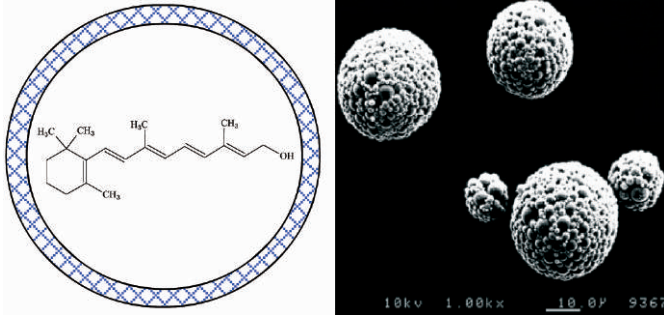


Abb. 6 Schematischer Querschnitt durch eine mit Retinol gefüllte Mikrokapsel (links) und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Mikrokapseln (rechts).

Umgebung in Lösung gehen. Nano- und Mikrokapseln lassen sich auf textilen Oberflächen befestigen, so dass sie dort als Depot für die eingeschlossenen Substanzen dienen.

Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Oberflächenmodifizierung

Von den unterschiedlichen dargestellten Möglichkeiten, um hautnah getragene Textilien zu modifizieren, werden Cyclodextrine und Mikrokapseln bereits eingesetzt und entsprechend modifizierte Textilien sind kommerziell erhältlich. Textile Materialien mit Dendrimeren befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Da Cyclodextrine und Dendrimere permanent auf der Faseroberfläche verankert werden, sind diese Ausrüstungen waschpermanent. Das Hüllenmaterial der Mikrokapseln kann so gewählt werden, dass sich die Hülle beim Waschen des Textils nicht auflöst. Um die eingeschlossene Wirksubstanz freizusetzen, bleibt unter diesen Umständen nur die mechanische Zerstörung der Hülle. Nachdem aus den Cyclodextrinen und Dendrimeren die eingelagerten Substanzen an die Haut abgegeben wurden, können diese Wirtmoleküle wieder beladen werden. Da bei den Nano- und Mikrokapseln die Freisetzung der eingeschlossenen Substanzen nur im Falle der Zerstörung der Hülle erfolgen kann, ist eine erneute Beladung mit Wirkstoffen nicht mehr möglich. Bei Textilien mit Nano- oder Mikrokapseln lassen sich daher nur Effekte erzielen, die nach einer bestimmten Gebrauchsdauer des Textils nicht mehr vorhanden sind.

Danksagung

Wir danken dem Forschungskuratorium Textil e. V. für die finanzielle Förderung des Forschungsvorhabens (AiF-Nr. 14103N), die aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto-von-Guericke“ e. V. (AiF) erfolgte.

Literatur

- Perkins WS. Textile Coloration and Finishing. Durham, USA: Carolina Academic Press, 1996
- Dobler M. Thema mit Variationen: Kronenether. *Chimia* 1987; 41: 416
- Lehn JM. Supramolecular Chemistry. Weinheim, D: VCH, 1995
- Weber E. Molecular recognition: designed crystalline inclusion complexes of carboxylic hosts. *J Mol Graphics* 1989; 7: 12–21
- Szejtli J. Cyclodextrin Technology. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, 1988
- Lichtenthaler FW, Immel S. Molecular Modeling of Saccharides, Part IX. On the Hydrophobic Characteristics of Cyclodextrins: Computer-Aided Visualization of Molecular Lipophilicity Patterns. *Liebigs Ann Chem* 1996; 27–37
- Davis ME, Brewster ME. Cyclodextrin-Based Pharmaceuticals: Past, Present and Future. *Nature reviews* 2004; 3: 1023–1035
- Buschmann HJ, Schollmeyer E. Applications of cyclodextrins in cosmetic products: A review. *J Cosmetic Sci* 2002; 53: 185–191
- Szente L, Szejtli J. Cyclodextrins as food ingredients. *Trends Food Sci Technol* 2004; 15: 137–142
- Buschmann HJ, Knittel D, Schollmeyer E. New Applications of Cyclodextrins. *J Inclusion Phenom* 2001; 40: 169–172
- Szejtli J. Cyclodextrins in the Textile Industry. *Starch/Stärke* 2003; 55: 191–196
- Szejtli J. The Metabolism, Toxicity and Biological Effects of Cyclodextrins. In: Duchéne D (ed). *Cyclodextrins and their industrial uses*. Paris, F: Editions de Santé, 1987: 173–210
- Buschmann HJ, Schollmeyer E. Textilien mit Cyclodextrinen als passiver Schutz vor Stechmücken. *Melliand Textilber* 2004; 85: 790–792
- Newkome GR, Moorefield CN, Vögtle F. *Dendritic Molecules*. Weinheim, D: VCH, 1996
- Frechet JMJ, Tomalia DA. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*. Chichester, GB, John Wiley & Sons, 2002
- Fuchs S, Kapp T, Otto H, Schöneberg T, Franke P, Gust R, Schlüter AD. A Surface-Modified Dendrimer Set for Potential Applications as Drug Delivery Vehicles: Synthesis, In Vitro Toxicity, and Intracellular Localization. *Chem Eur J* 2004; 10: 1167–1192
- Donbrow M. *Microcapsules and Nanoparticles in Medicine and Pharmacy*. Boca Raton, USA: CRC Press, 1992
- Benita S. *Microencapsulation. Methods and Industrial Applications*. New York, USA: Marcel Dekker, 1996