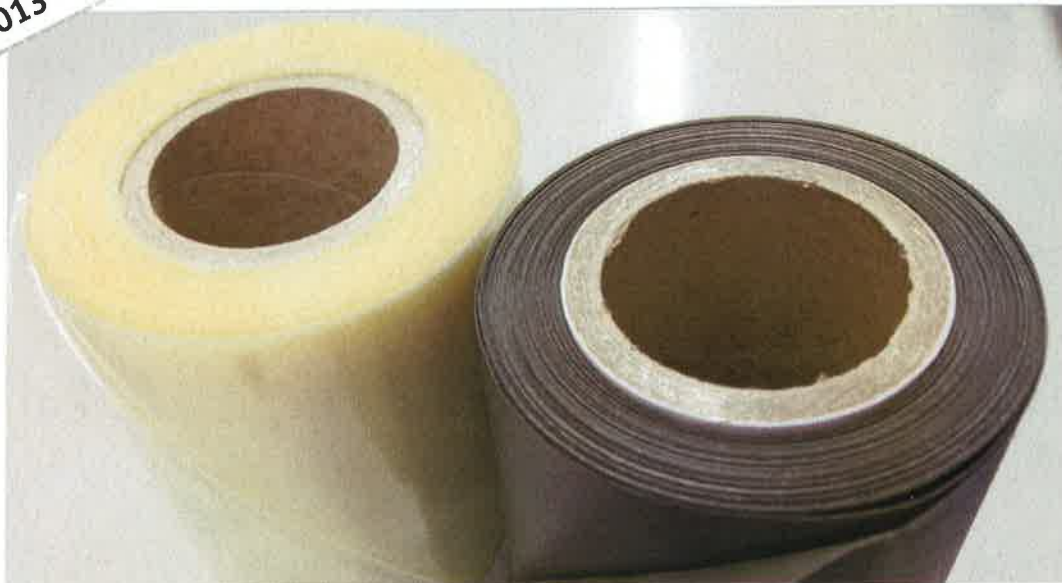


Sonderdruck aus  
Kunststoffe 7/2013

Antibakterielle und  
fungizide Folien mit  
Silber-(rechts) bzw.  
Zink-Additiv (links)

(Bild: TITK)



# Transparent, leitfähig und antimikrobiell

**Spezialcompounds.** Transparente Polyethylenfolien können neuerdings auch gleichzeitig antimikrobielle und elektrisch leitfähige Eigenschaften aufweisen. Realisieren lässt sich dies durch die Kombination mehrerer Folien mit den jeweiligen Eigenschaftsprofilen. Zusätzlich kann noch die Oberflächenleitfähigkeit der Folien durch eine entsprechende Beschichtung erhöht werden. Der Beitrag beschreibt die dafür notwendigen neu entwickelten Spezialcompounds und erbringt den Nachweis der industriellen Machbarkeit.

## STEFANIE ETTIG U. A.

In den letzten Jahren wurde intensiv an antimikrobiellen Polymeren geforscht [1–3]. Dabei zeigen viele derzeit am Markt im Einsatz befindliche, vor allem auf Silber als Biozid basierende Additive, eine limitierte Anwendbarkeit, wenn es z. B. um transparente Materialrezepturen geht. Aber auch durch Wechselwirkung mit anderen Rezepturbestandteilen ist oftmals die antibakterielle Wirkung in der Endanwendung stark eingeschränkt.

Einen neuartigen Lösungsansatz [4] zur Herstellung antimikrobieller Polyethylen-Folien fand das Thüringische Institut für Textil- und Kunststoff-For-

schung e. V. (TITK), Rudolstadt, in Kooperation mit der Münchenbernsdorfer Folien GmbH (MF), Münchenbernsdorf. Sie stellten solche Folien via Schmelzextrusion her. Basierend auf der Verwendung von dendritisch verzweigten Polymeren als Träger antimikrobieller Zusätze kann auf diese Weise eine Agglomeration der submikronen Pulver von vornherein effektiv unterbunden und eine sehr gute Dispersität realisiert werden. Aufgrund der organophilen Eigenschaften des so gebundenen Silbers (Metall-Hybrid) wird zudem eine bessere Anbindung an die Polymermatrix gewährleistet und auch einem Ausbluten und unerwünschten Auswaschen vorgebeugt. Ausgehend von derselben Technologie wurde zudem auch ein antibakterielles Additiv auf Basis von Zink entwickelt und erprobt [5]. Beide Additive sind sehr

gut in der Bekämpfung von Bakterien (bakterizide Funktion). Gegen Pilze ist indes vor allem Silber wirksam (fungizide Funktion). Beide zeichnen sich generell durch eine gute Verarbeitbarkeit aus. Mehr noch, durch die hohe spezifische Oberfläche der antimikrobiellen Metall-Hybride ist eine wesentlich geringere Einsatzmenge zur Erzielung der Wirkung nötig als bei vielen konventionellen Additiven. Ebenfalls wird durch die spezielle Hybrid-Struktur eine dosierte Abgabe der eigentlich antibakteriell wirksamen Metallionen ( $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Zn}^{2+}$ ) realisiert, was deren Wirksamkeitsdauer bzw. Permanenz erhöht.

Im Rahmen eines gemeinsamen FuE-Projekts [6] wurden ausgehend von der beschriebenen Basistechnologie, weitere optimierte Materialrezepturen und -lösungen für PE-LD-Blasfolien entwickelt,

**ARTIKEL ALS PDF** unter [www.kunststoffe.de](http://www.kunststoffe.de)  
Dokumenten-Nummer KU111384

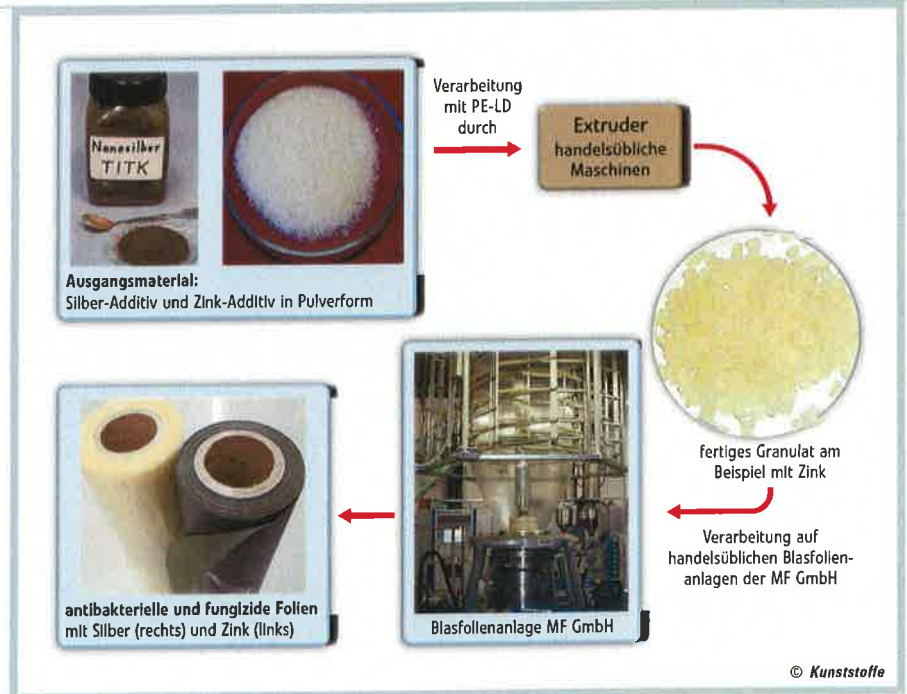
## FOLIEN

die eine Kombination aus antimikrobiellen und gleichzeitig permanent antistatischen oder leitfähigen Eigenschaften und z. T. sogar eine bis zu 90 %ige Transparenz ermöglichen. Neben einer Erprobung im Labormaßstab fand in Zusammenarbeit mit der MF eine Übertragung in den Industriemaßstab für verschiedene Rezepturen statt (Bild 1).

### Die Folientechnologie

**Antibakteriell und antistatisch:** Es wurden Materialrezepturen entwickelt, die eine synergistische Wirkung aus einem zur Bildung von Fibrillen befähigten Antistatikum und den bereits erörterten Metall-Hybriden ausnutzen. Die Fibrillen des Antistatikums bilden ein Netzwerk in der PE-LD-Matrix bei der Verarbeitung der Compounds aus, dadurch weist das Material permanente antistatische Eigenschaften auf, bleibt aber trotzdem transparent. In Kombination mit Metall-Hybriden kann eine antimikrobielle Wirksamkeit hinzugefügt werden. Dabei verstärken sich die antibakterielle und die antistatische Wirkung in optimierten Rezepturen gegenseitig im Vergleich zu jeweiligen Compounds bzw. daraus hergestellten Folien, die nur eines der Additive enthalten.

Insbesondere die Kombination des entwickelten Metall-Hybrids mit Zink und Antistatikum birgt weitere attraktive Eigenschaften, wie hohe Transparenz und Einfärbbarkeit der Rezepturen. Das optische Eigenschaftsprofil wird dagegen im Fall von Silber durch dessen



**Bild 1. Verarbeitungsprozess von antibakteriell bzw. fungizid wirksamen Silber- und Zink-Additiven bis hin zur vollständig fertigen Folie (Die Folie wurde auf einer Alpine-Coex-Anlage von MF hergestellt) (Bild: TITK)**

starke Eigenfarbe (Absorption) dominiert (s. Bild 1). Wegen der besonders auch fungiziden (pilztötenden) Wirksamkeit des Silbers ist der Einsatz in bestimmten Anwendungen dennoch interessant (Tabelle 1).

Als weitere Materiallösung wird die Kombinationsfolie mit den Eigenschaften antibakteriell und antistatisch als Mehrschichtfolie ausgeführt. Hierdurch können Einbußen an mechanischer Festigkeit, vor allem auch quer zur Reckrichtung, die durch die binäre Morphologie

(Netzwerkstruktur) unvermeidlich sind, kompensiert werden. Die Haftung der Schichten erwies sich dabei in den Versuchen als ausgezeichnet, sodass bereits eine dünne Schicht aus reinem PE-LD den anvisierten Verstärkungseffekt ermöglicht. Neben der Optimierung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht der mehrschichtige Aufbau gleichzeitig ebenso eine weitere Material- und damit Kostenreduzierung, da zur Erzielung der gleichen Funktion nur eine sehr dünne und nicht mehr allein tragende Schicht aus-

Rezepturen	Eigenschaften	Material	Farbe	Art der Folie	bei MF GmbH herstellbar	Leitfähigkeitswerte spez. OW** und DW** in [ $\Omega$ ] und [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
Basisrezeptur 1	antibakteriell	Silber oder Zink	dunkelgrün / braun oder transparent (Zink)	Einschicht	ja	–
Basisrezeptur 2	antibakteriell fungizid	nur mit Silber	dunkelgrün / braun	Einschicht	ja	–
Rezeptur A	antibakteriell antistatisch transparent	Zink und Antistatikum	transparent (Zink)	Einschicht, Mehrschicht möglich (Materialeinsparung und Mechanik)	ja	spez. OW: $10^{10}$ - $10^{11}$ spez. DW: $10^{10}$ - $10^{12}$
Rezeptur B	antibakteriell leitfähig	bisher nur mit Silber oder Zink und Leitfähigkeitsadditiv	schwarz	bisher nur durch Mehrschicht möglich	ja	spez. OW: $10^4$ - $10^5$ spez. DW: $10^5$ - $10^6$
Rezeptur C	antibakteriell leitfähig transparent	Fraunhofer-Material und Silber- oder Zink-Additiv	transparent	Mehrschicht durch Beschichtung	*	OW: $10^3$ - $10^4$

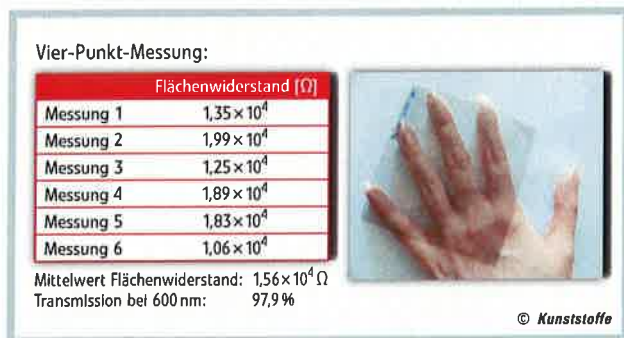
\* bisher nur im Technikummaßstab realisiert

\*\* spez. OW = spezifischer Oberflächenwiderstand nach DIN IEC 60093

\*\* spez. DW = spezifischer Durchgangswiderstand nach DIN IEC 60093

**Tabelle 1. Entwickelte Rezepturen mit kombiniertem Eigenschaftsprofil**



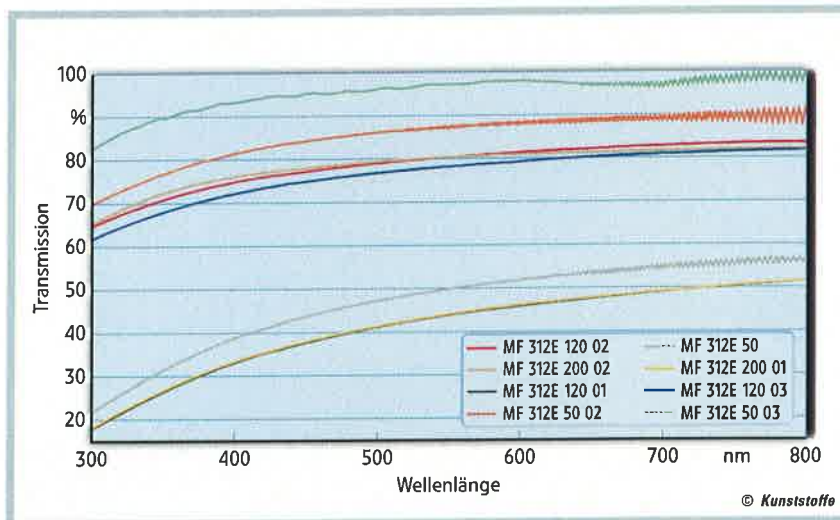


**Bild 2. Transparente, leitfähige und antibakterielle CNT-beschichtete Folie und deren Flächenwiderstandswerte** (Bild: Fraunhofer IWS)

reichend ist. Auch können die optischen Eigenschaften der Folienmaterialien hierdurch insgesamt angehoben werden.

**Antibakteriell und elektrisch leitfähig:** Es wurden auch Rezepturen entwickelt, die sphäroidischen Kohlenstoff als Leitfähigkeitsadditiv enthielten. Dadurch erhöht sich aber auch der Bedarf an Metall-Hybrid, da sich vermutlich ein Teil der Metallionen an den Kohlenstoff in der PE-LD-Matrix bindet. Vor diesem Hintergrund wurde nach optimierten Materiallösungen geforscht. Eine Möglichkeit der Effizienzsteigerung wurde durch einen mehrschichtigen Aufbau der Folie aufgezeigt. Dabei können beide Schichten mit dem Leitfähigkeitsadditiv versehen sein, sodass auch eine hohe Durchgangslitfähigkeit realisierbar ist. In einer der Schichten wird zusätzlich eine optimierte Konzentration an Metall-Hybrid eingearbeitet. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass hierdurch schon bei geringerem Gehalt an Metall-Hybrid eine höhere effektive antimikrobielle Aktivität vorliegt als bei Inkorporation im gesamten Volumen (Einschichtfolie). Dies wird vor allem auf eine Anreicherung des antimikrobiellen Additivs an der Oberfläche und eine Verkürzung des Diffusionswegs zum Austritt der biologisch wirksamen Metallionen ( $\text{Ag}^+$  bzw.  $\text{Zn}^{2+}$ ) zurückgeführt. Durch eine derartige Materiallösung kann neben einer Steigerung der antibakteriellen Wirksamkeit auch eine erhebliche Erweiterung des Leitfähigkeitsbereichs im Vergleich zu Rezepturen mit dem Antistatikum realisiert werden (Tabelle 1).

**Antibakteriell, elektrisch leitfähig und transparent:** Um noch weitere Verbesserungen bezüglich der Transparenz und Oberflächenleitfähigkeit zu ermöglichen, wurde zudem an einer Adaptierung der entwickelten antimikrobiellen PE-LD-Blasfolienmaterialien und einer leitfähigen Beschichtungstechnologie des Fraunhofer-Instituts für Werkstoff- und Strahltechnik Dresden (IWS) gearbeitet. Hierdurch konnten nahezu transparente



**Bild 3. Transmissionsspektren der mit CNT beschichteten Folien** (Bild: Fraunhofer IWS)

Folienmaterialien mit den entsprechenden Eigenschaftsprofilen etabliert werden (Bilder 2 und 3). Erste Versuche im Labormaßstab lieferten sehr vielversprechende Ergebnisse (Tabelle 1). Derartige Folien vereinen die Eigenschaften antibakteriell, fungizid, elektrisch leitfähig und transparent miteinander, was eine völlig neuartige, aber für spezielle Anwendungen gewünschte Kombination darstellt, z. B. im Medizinbereich.

**Nachweis der Wirksamkeit:** Die antibakterielle bzw. fungizide Wirkung der entwickelten Folienmaterialien wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 22196 (Foli-

enabdecktest) bestimmt (Bild 4). Dazu wurde eine Probe (5 cm  $\times$  5 cm) des Folienmaterials mit einer Bakteriensuspension inkubiert. Zur Inkubation wurde die so beimpfte Probenoberfläche mit einer PP-Folie abgedeckt. Die Abdeckfolie wurde zugleich als interne Wachstumskontrolle (Kontrollprobe) mitgeführt. Nach einer Inkubationszeit von 24 h wurde die Bakteriensuspension heruntergespült und auf Agar-Platten übertragen. Nach einer weiteren Inkubation für 24 h wur-

den die überlebenden Bakterienkolonien gezählt. Im Fall der Folien aus den Spezialcompounds, basierend auf Silber bzw. Zink (Metall-Hybrid), zeigte sich die Anzahl an überlebenden Bakterien stark dezimiert. Wie durch Bild 4 illustriert, bedeutet dies, dass sich die Keimdichte auf den entsprechend funktionalen Folienmaterialien erheblich reduziert, während sich Bakterien, die mit einer ungeschützten Folienoberfläche in Kontakt kommen, ungehindert vermehren können.

## Die Einsatzfelder

Die realisierten Eigenschaftskombinationen der entwickelten Rezepturen und PE-LD-Folienmaterialien eröffnen in Verbindung mit einem spezifisch günstigen Kosten-Nutzenverhältnis (Tabelle 2) ein hohes Potenzial vor allem für Anwendungen im Verpackungs- und Medizintechnikbereich.

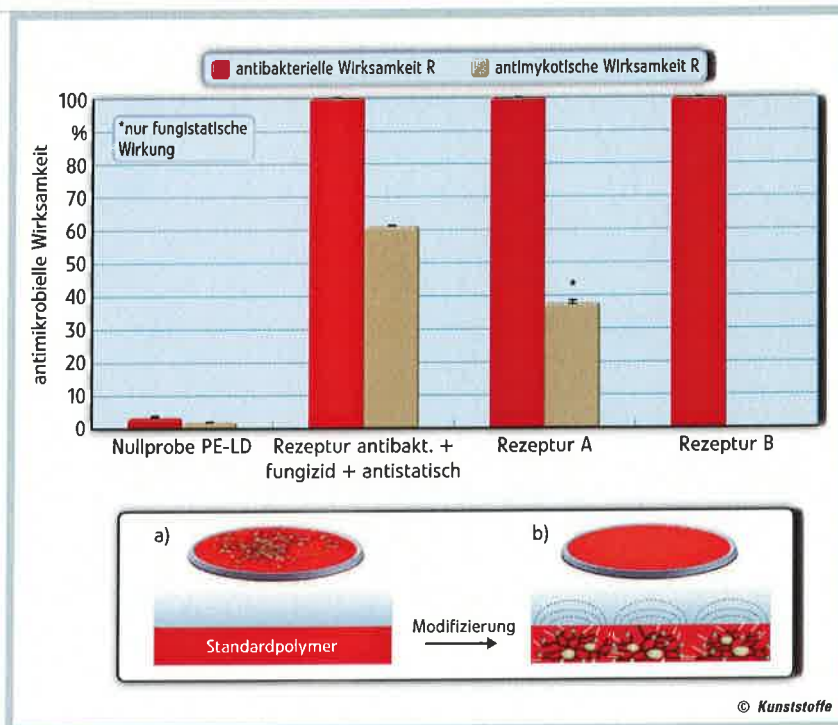
Spezialverpackungslösungen, bei denen derartige Folienmaterialien zum Einsatz kommen können, sind besonders für bestimmte flüssige Nahrungsmittel und für Elektronik-Bauelemente sehr interessant. Zum einen kann elektrische Leitfähigkeit für antibakterielle Wirkung und

## i Kontakt

**Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V.**  
D-07407 Rudolstadt  
TEL + 493672 379-400 (Dr. Reinemann)  
→ [www.titk.de](http://www.titk.de)

**Münchenbernsdorfer Folien GmbH**  
D-07589 Münchenbernsdorf  
TEL +49 36604 80920  
→ [www.mb-folien.de](http://www.mb-folien.de)

## FOLIEN



**Bild 4. Antibakterielle bzw. antimykotische Wirkung verschiedener Rezepturen und Agar-Platten mit Bakterienkolonien (*S. aureus*) bei einem Standardpolymer (a) und einem mit Silber ausgestatteten Polymer (b); Bei b) ist eindeutig die starke antibakterielle Wirkung zu erkennen (Bild: TITK)**

zum anderen für die Abschirmung bei Verpackungsgütern genutzt werden.

Besondere Bedeutung haben derartige Folienmaterialien mit einer spezifischen antibakteriellen bzw. fungiziden Funktion in Kombination mit antistatischen bzw. leitfähigen Eigenschaften und hoher Transparenz speziell auch im Bereich der Wundversorgung sowie der Ausheilung von Verletzungen, bei denen unterbrochene Nervenstränge durch gezielte Stromimpulse zum Wiederherstellen einer Verbindung angeregt werden sollen [7].

Durch den Einsatz entsprechender Folienherzeugnisse können aber auch medizintechnische Geräte bzw. Teile davon, wie Touchscreens, gegen Außenwirkungen (z. B. Aufladung und Kontamination) geschützt werden. Dadurch ergibt sich insgesamt ein großes Marktpotenzial.

### Fazit und Ausblick

Neben einer erfolgreichen Entwicklung neuartiger Spezialcompounds konnte im Rahmen der Kooperation mit der Münchenbernsdorfer Folien GmbH eine Übertragung in den Industriemaßstab realisiert werden. Darüber hinaus sind spezifische Weiterentwicklungen geplant. Weitere Entwicklungen konzentrieren sich sowohl auf einen Ausbau der leitfähigen Beschichtungstechnologie des Fraunhofer-Instituts für Werkstoff- und Strahlentechnik Dresden (IWS) in Verbindung

mit antimikrobiellen Folienmaterialien als auch auf eine Übertragung der bisher für PE-LD erreichten Entwicklungsergebnisse auf weitere Polymere wie Polyamide und Biokunststoffe. ■

### DANK

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die Förderung der Entwicklungsarbeiten im Rahmen des ZIM-Projekts KU20121040H0.

### LITERATUR

- Plachkov, N. S.: Bakterizid-Ausrüstung von Kunststoffen mittels Silber- und Silberlegierungs-Nanopartikeln. Dissertation Universität des Saarlandes, Saarbrücken 2006
- Greßler, M. S.; Fries, R.: Nanosilber in Kosmetika, Hygieneartikeln und Lebensmittelkontaktmaterialien. Bundesministerium für Gesundheit, Wien 2010
- Sherman, L.: Winning the battle against bacteria. *Compounding World*, Januar 2011, S. 16–22

	Silber-Additiv	Zink-Additiv
Herstellung	–	+
Verarbeitung	+	+
Kosten	–	+
Einsatzmenge bezogen auf Wirksamkeit	+	–
Farbgebung und Oberflächenbeschaffenheit der fertigen Folie	–	+

**Tabelle 2. Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von Silber- und Zink-Additiv**

- Gladitz, M.; Reinemann, S.; Radusch, H.-J.: Preparation of Silver Nanoparticle Dispersions via a Dendritic-Polymer Template Approach and their Use for Antibacterial Surface Treatment. *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 3, S. 178–189
- Gladitz, M.; Reinemann, S.; Bauer, J.; Radusch, H.-J.: Preparation of silver or zinc loaded nanocapsules with core-shell architecture and their application as metal-ion release agents in plastics leading to antibacterial and fungicidal surface properties. In A. Mendez-Vilas (Ed.): *Science and Technology against Microbial Pathogens*, Proceedings of the International Conference on Antimicrobial Research (ICAR2010), World Scientific Publishing, Singapore 2011
- Reinemann, S.: Elektrisch leitfähige und antibakteriell und/oder antimykotisch ausgerüstete Ein- und Mehrschichtfolien mit optimierten Materialeigenschaften für die Medizintechnik. ZIM-KU20121040H0, 2012
- Simmons, T. J.: Antiseptic single wall carbon nanotube bandages. *Carbon* 47 (2009) 6, S. 1561–1564

### DIE AUTOREN

DIPL.-ING. (FH) STEFANIE ETTIG, geb. 1984, ist als Projektleiterin in der Abteilung Kunststoff-Forschung im TITK, Rudolstadt, tätig; ettig@titk.de

DR. STEFAN REINEMANN, geb. 1970, ist als Leiter der Abteilung Kunststoff-Forschung/Prüfung in der OMPG, Rudolstadt, tätig; reinemann@titk.de

DR. THOMAS WILKE, geb. 1946, ist als Manager der Nemo-Netzwerke „Innovative Lösungen für Folien“ und „Nano-NaRo-Polymer-Products“ tätig; managementwvb@t-online.de

DIPL.-ING. (FH) MICHAEL GLADITZ, geb. 1974, ist als Projektleiter in der Abteilung Kunststoff-Forschung im TITK, Rudolstadt, tätig; gladitz@titk.de

DIPL.-ING. JENS LIEBICH, geb. 1984, ist als Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahlentechnik IWS Dresden, Abt. Chemische Oberflächen- und Reaktionstechnik, tätig; jens.liebich@iws.fraunhofer.de

MATTHIAS DÖLZ, geb. 1965, ist Geschäftsführer der MF Münchenbernsdorfer Folien GmbH, Münchenbernsdorf; info@mb-folien.de

### SUMMARY

#### TRANSPARENT, CONDUCTIVE, AND ANTIMICROBIAL

SPECIAL COMPOUNDS. Transparent polyethylene films can now be produced with antimicrobial and electrically conductive properties as well. This can be achieved by combining several films with the relevant property profiles. The surface conductivity of the films can also be increased by using a suitable new coating technique. The article describes the newly developed special compounds required for this and demonstrates their industrial feasibility.

Read the complete article in our magazine

*Kunststoffe international* and on

[www.kunststoffe-international.com](http://www.kunststoffe-international.com)