

Freisetzung und Transfer von Wirkstoffen aus funktionellen Cellulosefasern

Der aufkommende Trend, gutes Aussehen durch ein gesünderes und natürlicheres Leben zu unterstützen, lässt den Markt für funktionalisierte Textilien rasant wachsen. Sowohl Endverbraucher als auch die Modeindustrie fragen immer stärker Eigenschaften wie Nachhaltigkeit, Transparenz in der Erzeugung und Verarbeitung sowie biologische Abbaubarkeit der verwendeten Materialien nach. Als cradle-to-cradle-Faser ist Lyocell hier natürlich von großem Interesse. Textilien mit Lyocell-Faseranteilen sind über alle Jahreszeiten angenehm zu tragen, da sie weich, saugfähig und widerstandsfähig sind. Sie nehmen Farbstoffe gut auf und bieten einen besonderen Look. Besitzen die Fasern darüber hinaus noch eine Extra-Funktion, sind sie nicht nur für Funktions- und technische Textilien, sondern gerade auch für Kosmeto-Textilien bestens geeignet. Diese enthalten ein dauerhaft gespeichertes kosmetisches Produkt, das im Laufe der Zeit freigesetzt wird [1].

Frank Wendler

smartpolymer GmbH, Rudolstadt

Frank Meister, Benjamin Redlingshöfer

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (TITK), Rudolstadt

Lyocell für Kosmeto-Textilien

Die Herstellung von Man-made-Fasern auf Cellulose-Basis via Lyocell-Technologie wird über das rein physikalische Auflösen der Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) realisiert (Abb. 1). Dies geschieht mittels eines im Kreislauf geführten Lösemittels ohne chemische Derivatisierung der Cellulose wie etwa beim Viskose-, Modal- oder

Cupro-Prozess. Das Lösungsmittel wird zu 99 % recycelt. Durch die erzielten hohen Faserfestigkeiten von teils über 40 cN/tex entsteht genügend Spielraum, hohe Mengen an festigkeitssenkenden Zusatzstoffen in die Faser einzubringen, da auch mit Festigkeiten von 20-25 cN/tex eine normale textile Verarbeitung zu Garnen gewährleistet werden kann.

Mit dem am TITK entwickelten modifizierten Lyocell-Prozess lassen sich bis zu 80 % an anorganischen oder organischen Additiven gewichtsspezifisch inkorporieren, d.h. bezogen auf die eingesetzte Masse des gelösten Polymers [2]. Begrenzt wird dieser Zusatz im

Wesentlichen nur durch die thermische oder mechanische Beeinträchtigung der Verformbarkeit der Spinnlösung bzw. der Faserfestigkeiten der resultierenden Formkörper.

Die viskoelastischen Spinnlösungen erlauben eine Absenkung der Viskosität bei erhöhtem Scherdruck. Der dadurch mögliche relativ hohe Spinnverzug im Spinnprozess führt zu einer Querschnittsreduzierung mit spinodaler Entmischung von Cellulose- und Lösungsmittelphase. Die beginnende Kristallisation der Cellulosephase bei Feuchteentzug unter gleichzeitiger Fixierung des Poren-/Kapillarsystems und das nachfolgende weitere „Zusammenrücken“ der Cellulosephasen während des Lösungsmittelaustauschs und der Trocknung führen zwangsläufig zu einer fibrillären Struktur [3]. Damit werden einerseits die hohen Festigkeiten erreicht, und andererseits sorgt das durchgängige Kapillarsystem mit Durchmessern im Submikrobereich für die hydrophilen Eigenschaften.

Dies sind ideale Voraussetzungen für die Einlagerung von lipophilen Substanzen unter Beibehaltung des bekannten und bewährten Feuchte-Managements der Lyocellfaser. Entspricht deren Größenverteilung der des Kapillarsystems der Cellulosephase, ist eine Zumischung von festen, schmelzenden und flüssigen hydrophoben/lipophilen Additiven mit hoher Konzentration möglich [4]. Paraffine, native Öle und Vitamine konnten bisher erfolgreich in die Lyocell-Faser eingebracht

werden. Innerhalb der Produktlinie Cell Solution werden bereits die thermoregulierende Klima-Faser mit Paraffin als PCM und eine Skin Care-Faser mit Vitamin E im Tonnen-Maßstab produziert und vermarktet [5].

Skin-Care-Textilien – State of the art

Traditionelle Hautpflege- (Skin Care-)Produkte zielen auf den Einsatz von Kosmetika, die insgesamt das Wohlbefinden verbessern und gleichzeitig feuchtigkeitsspendend, erfrischend, anregend und hautreinigend wirken, den pH-Wert regeln oder einen hautstraffenden Effekt besitzen. Dies geschieht von jeher in erster Linie mit Cremes, Lotionen, Gesichtsmasken oder Make-up. Die Kosmetikindustrie offeriert ständig neue Produkte. Da die Etablierung einer neuen Marke eine genaue Beschreibung und Beurteilung der Funktion verlangt, wurde eine Vielzahl von Messmethoden entwickelt. Während die primäre, subjektive Empfindung über Anwendungstests mit Probanden ermittelt wird, sind für dermatologische Untersuchungen physikalisch-chemische Analysen notwendig. Transfermessung des Wirkstoffs auf der Haut, Messung der Feuchte und des Wasserverlusts oder der antioxidative Effekt (Anti-aging) sind nur einige Beispiele.

Die Bedürfnisse der Hautpflege und die Anforderungen der Kosmetikindustrie dienen als Grundlage für die Entwicklung von Textilien mit Skin-Care-Effekt. Dabei stellt dies kein neues Konzept dar. Schon in der Antike wurden Naturfasern mit Extrakten aus natürlichen Kräutern behandelt, um verschiedene wohltuende Wirkungen auf der Haut zu erzielen [6]. Heute bedienen sich die Hersteller von Kosmeto-Textilien neuer Technologien wie der Mikroverkapselung sowie Prozessen, die vom Färben von Textilien bekannt sind: Klotzen, Tauchen, Sprühen. Letztere sind genau auf das Textil abgestimmt, hochautomatisiert und führen zwar zu einer hohen Oberflächenbelastung, aber auch zu einer geringen Waschbeständigkeit.

Wesentlich genauer lassen sich Ingredienzen durch Mikroverkapselung auf und in die Faser dosieren. Durch eine optimierte Kapselmaterialauswahl lässt sich die Freisetzung aus dem Textil sehr gut steuern. Der Transfer zur Haut geschieht durch Reibung und Druck auf der Haut sowie die Wirkung der natürlichen Hauttemperatur und des pH-Werts. Den Vorteilen – Kombination inkompatibler Substanzen, Schutz der Ingredienzen vor Oxidation und Deaktivierung, Maskierung von Geruch – stehen vordergründig 2 Nachteile gegenüber: das Kapselmaterial, das meist synthetischer Natur ist, und die limitierte Einsatzmenge in der Faser. Sehr kritisch ist die Sensitivität gegenüber Druck bei mechanischen Belastungen, wie sie etwa bei den Prozessen der Garnherstellung (Kardieren, Verstrecken, Spinnen) auftreten. Mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen (REM)

von Textilien dieser Hersteller konnten beschädigte Kapseln nachgewiesen werden (Abb. 2). Eine textile Verarbeitung ist daher nur mit Verlusten der Wirksubstanz möglich.

Depot und Freisetzung

Einen neuen Weg beschreitet die Cell Solution-Technologie, bei der vergleichsweise hohe Konzentrationen an lipophilen Wirkstoffen in die fibrilläre Struktur der Cellulosefaser eingebracht werden können. Mit einem patentierten Prozess-Design gelingt es, mittels intensiver Dispersion und Anbindung an Schichtsilikaten Paraffin und/oder Vitamine über den gesamten Querschnitt der Faser zu verteilen und sehr fest einzubinden. Da dies auf Submikroebene geschieht, können demzufolge viele Kompartimente einer lipophilen Phase in das Porensystem integriert werden. Dadurch ist es möglich, Nano-Composite mit

Abb. 1
Lyocell-Prozess

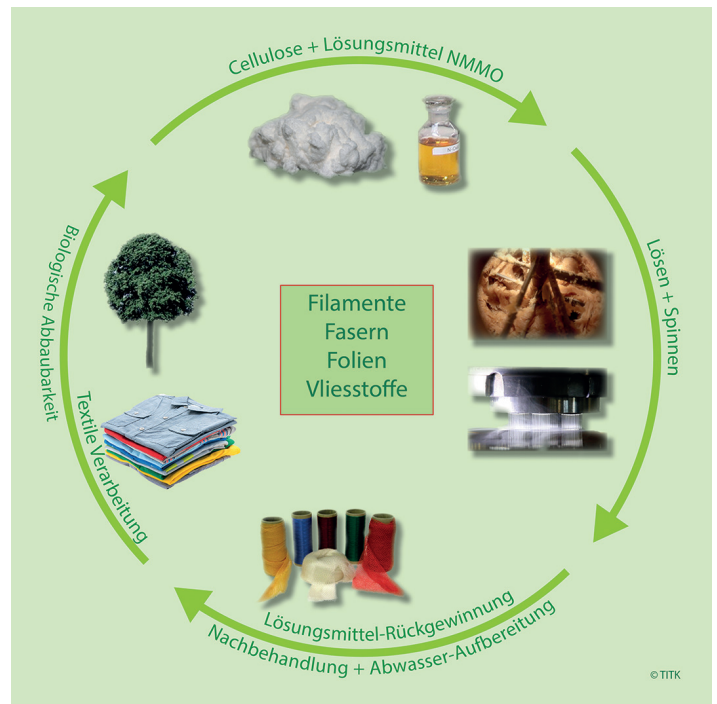
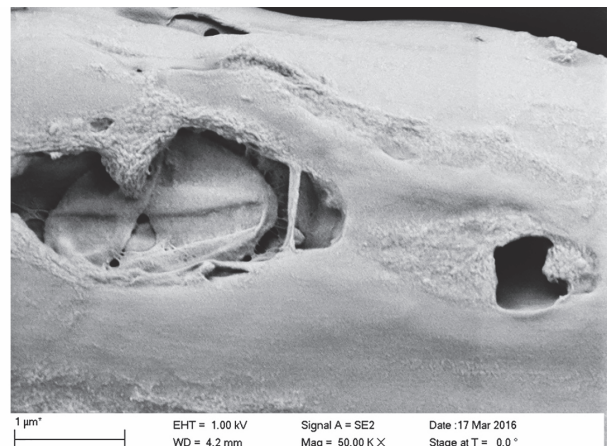
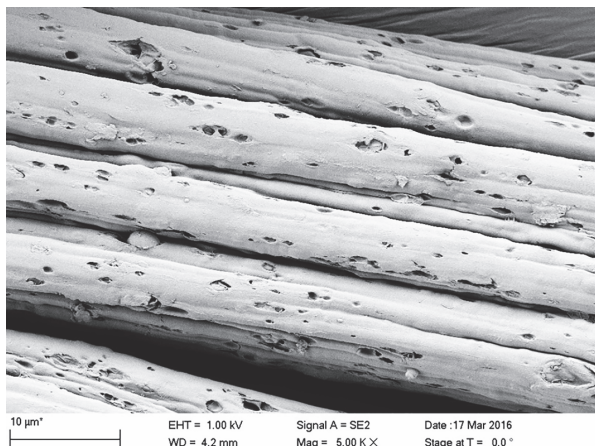


Abb. 2
REM-Aufnahmen einer Faser mit beschädigten Mikrokapiteln
(Foto: TITK)



hohen Anteilen eines Additivs herzustellen. Die Faser verfügt über ein beträchtliches Wirkstoff-Depot im Inneren (%-Bereich) und, infolge der Faseraufbereitung während des Spinnprozesses, nur geringster Mengen (ng-Bereich) auf der Faseroberfläche (Abb. 3).

Gleichzeitig garantieren das Kanalsystem der Cellulose sowie die Unterschiede im chemischen Wirkstoffpotenzial einen Diffusionsdruck, der für den Transport des Wirkstoffs an die Oberfläche sorgt. Verstärkt wird dieser zielgerichtete Prozess durch Kontraktionen der Cellulose-Fibrillen, z.B. infolge der mechanischen Beanspruchung beim Tragen des Textils. Das Zusammenspiel von Depot und Freisetzung verleiht der Faser die gewünschte permanente Funktion. Und nicht zuletzt besitzt sie gegenüber den Finish-Varianten einen ökonomischen Vorteil: Die kontinuierliche Abgabe des höherwertigen Wirkstoffs in sehr geringer Menge über eine längere Zeit.

Im Zuge der Faserentwicklung mussten auch die analytischen Messmethoden an die Besonderheiten der Faser angepasst bzw. neu entwickelt werden. Aufgrund der sehr festen Einlagerung des Wirkstoffs, z.B. Vitamin E, sind normale Extraktionsmethoden mittels Soxhlet oder Ultraschall nicht ausreichend. Nur über eine spezielle Aufschluss-Technik unter Druck und höheren Temperaturen sowie Lösungsmitteloptimierung ist eine Bestimmung mit nahezu quantitativer Wiederfindungsrate möglich. Die Messung der Extraktionslösungen erfolgt anschließend mittels HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie).

Die resistente Einlagerung des Wirkstoffs wird durch Waschversuche (Standardwä-

schen bei 60 °C) besonders deutlich. Auch nach 100 Wäschen sind noch ca. 60 % des Wirkstoffs (hier: Vitamin E als Tocopherylacetat) im Vergleich zum Ausgangswert in der Garnmischung (20 % Cell Solution Skin Care/ 80 % Baumwolle) enthalten (Abb. 4). Das intensiv gefärbte Garn (Reaktivschwarz) zeigt erwartungsgemäß geringere Werte, jedoch noch eine ausreichende Funktion.

War die Entwicklung dieser Faser schon eine Herausforderung im Hinblick auf grundlegende Technologie- und Prozessführung, so stellt ihre Weiterverarbeitung zu Garnen und gebrauchsfertigen Textilien unter Beibehaltung der Wirkstoff-Funktion einen keinesfalls geringeren Anspruch dar. Die gesamte textile Kette (Abb. 5) führt zu starken mechanischen Belastungen unter Wärmeentwicklung (Garnherstellung).

Dazu kommen Quellungs- und Trocknungseinflüsse sowie Einwirkungen von Druck, Temperaturen über 100 °C und hohen pH-Werten beim Bleichen und Färben. Ausgehend vom theoretischen Wirkstoffgehalt bei der Faserherstellung und der Messung des Gehalts nach den einzelnen Prozessstufen, können Einschätzungen hinsichtlich eines Wirkstoffverlusts ermittelt werden. Somit können Ursachen aufgedeckt und dem An-

wender Hinweise für eine optimale Prozessführung gegeben werden.

Wirkstofftransfer Textil – Haut

Im Falle einer Lotion, die direkt auf die Haut aufgetragen wird, erscheint die Penetration des Wirkstoffs in die obere Hautschicht nachvollziehbar, unterstützt durch die eigene Wahrnehmung. Mit den Methoden der Kosmetikindustrie und Dermatologie können der Wirkstofftransfer und seine Konzentration in der Haut verifiziert werden. Für den Transfer vom Textil in die Haut musste jedoch ein neues Testregime gefunden und validiert werden:

- Waschen des Textils (40 °C),
- Transfermessung Textil – Haut,
- Nachweis der Wirkung auf der Haut.

Die Waschversuche sollen die mechanische, thermische und wässrige Behandlung des Textils sowie die Funktionspermanenz über das gesamte textile Leben simulieren. Für die Untersuchung des Transfers wurde zunächst auf die Expertise der Hohenstein Institute, Bönningheim, zurückgegriffen. Mittels Reibversuch wurde ein Gestrück aus 50 % Cell Solution Skin Care-Garn mit integriertem Vitamin E und 50 % Polyester garn über mehrere Stunden und voreingestellter Reibungskraft auf einem künstlichen Hautmaterial gerieben. Dieser Re-

Abb. 3
Modellhafter Vergleich der Nano-Composite-Struktur mit oberflächenbehandelter und Mikrokapselstruktur

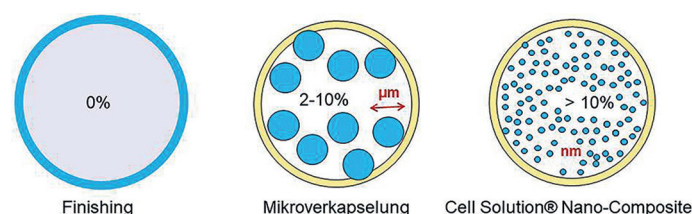
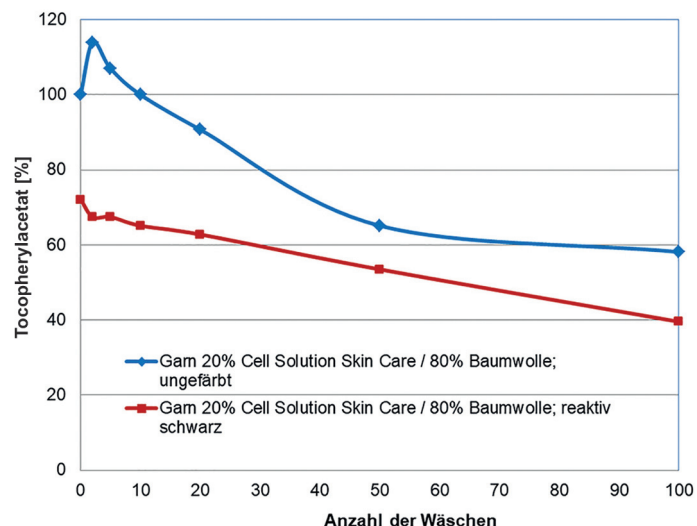


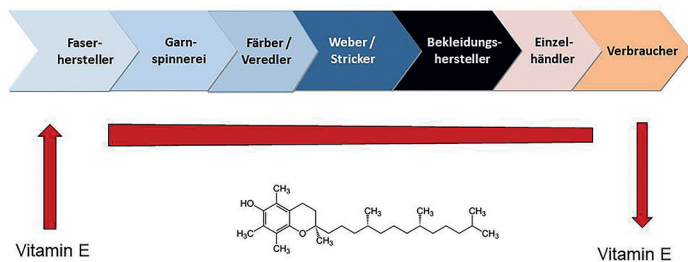
Abb. 4
Abnahme des Tocopherylacetat-Gehalts von Garnen nach 100 Standardwäschen bei 60 °C



Messung von Vitamin E (als Tocopherylacetat) in Textilien und in einer Kunsthaut

Muster	Tocopherylacetat [%]	Tocopherylacetat nach 30 Wäschen des Textils [%]	Tocopherylacetat nach Transfer in die Kunsthaut [mg/m ²]	Tocopherylacetat nach Transfer in die Kunsthaut nach 30 Wäschen des Textils [mg/m ²]
Jersey: 80 % Baumwolle/20 % Cell Solution Skin Care	3,7	2,1	7,9	0,31
Leggings: 94 % Polyamid mit Vitamin E in Kapseln/6 % Elastan	0,14	0,31	3,0	0,13
Jersey: 95 % Polyamid 6 mit Vitamin E in Kapseln/5 % Elastan	0,0057	< 0,001	< 0,1	< 0,1

Abb. 5
Funktionserhalt einer Faser über die gesamte textile Kette



ferenztest ergab einen Transfer von 1,3 mg/m² Vitamin E in die Kunsthaut [7].

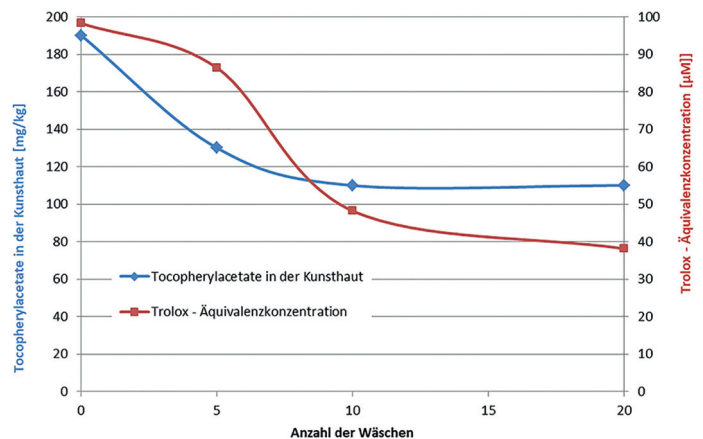
Es folgten eigene Entwicklungen unter Verwendung des aus der Textilprüfung bekannten Martindale-Tests. Nach Optimierung der Reibkraft und der Scheuertouren sowie der Auswahl der Kunsthaut konnten mit dem Referenztest vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Gerade im Vergleich mit Textilien anderer Hersteller, die für die Funktionalisierung z.B. das Mikroverkapseln benutzen, deckt das beschriebene Testregime große Unterschiede auf.

Die Tabelle zeigt den Vergleich eines Cell Solution Skin Care-Textils mit einer Leggings und einem Jersey-Stoff. Beide Mitbewerberprodukte versprechen eine zusätzliche Hautpflege mittels Vitamin E (als Tocopherylacetat), das verkapselt in Polyamidfasern eingesetzt wurde. Der Hersteller der Leggings bewirkt gleichzeitig ein Spray, mit dem die Funktion nach 10 Wäschen wieder aufgeladen werden kann. Für beide Vergleichsprodukte wurden bereits im Ausgangswert sehr geringe Mengen an Vitamin E festgestellt. Während im Jersey-Stoff nach 30 Wäschen kein Vitamin E mehr nachgewiesen werden konnte, lässt die Leggings eine Erhöhung der Freisetzung erkennen, was auf eine bessere Zugänglichkeit der Polyamidstruktur nach dem Waschen hindeutet.

Dieses Material zeigt einen Transfer zur Haut auch noch nach 30 Wäschen. Die Vitamin-E-Werte des Cell Solution-Textils zeigen demgegenüber einen signifikant höheren Ausgangswert, der dem theoretischen Einsatzwert entspricht, sowie wesentlich höhere Tocopherylacetat-Werte in der Kunsthaut vor und nach den 30 Wäschen.

Entsprechend des Testregimes erfolgte die Funktionstestung des Vitamins E auf seine antioxidative Kapazität mittels TEAC-Assay (Trolox equivalent antioxidative capacity) [8]. Dabei wurden die Kunsthautproben mit Ethanol extrahiert und anschließend die Farbänderung der zugesetzten ABTS-Radikallösung photometrisch gemessen. Ein Vitamin E-Derivat (Trolox = 6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carbonsäure) diente als antioxidative Referenzsubstanz. Abb. 6

Abb. 6
Extraktgehalte (in mg/kg) und die antioxidative Wirkung (in µM Trolox-Äquivalenten) des Vitamin E nach Transfer in die Kunsthaut



zeigt die Ergebnisse für ein Textil aus einer Baumwollmischung (20 % Cell Solution/ 80 % Baumwolle) nach einer bestimmten Anzahl an Waschstufen. In Korrelation zum Tocopherylacetatgehalt in der Kunsthaut lässt sich auch nach 20 Wäschen eine antioxidative Wirkung deutlich nachweisen.

Fazit und Ausblick

Die meisten Hautpflegemittel kombinieren einen Dreiklang aus Carrier, Feuchtigkeitsspender und Antioxidans mit den Zielen einer intensiven Penetration in die Haut, Stärkung der Hautbarriere gegen Austrocknung und anti-oxidativem Schutz (anti-aging). Als Hybridfaser aus den Komponenten Cellulose, Silikat (Wasseraufnahme), Paraffin (Carrier), und Vitamin E (Antioxidans) kann auch ein Textil unter Verwendung der Cell Solution Skin Care-Faser diesen Anspruch erfüllen. Das Zusammenspiel von Depot und diffusionsgetriebener Freisetzung verleiht der Faser auch nach häufigem Waschen eine sehr lang anhaltende Pflegefunktion und stellt damit ein Alleinstellungsmerkmal dieser Faser dar.

Darüber hinaus steht der Faserrohstoff Cellulose und die entwickelte Fertigungstechnologie (Lyocell-Prozess) für Nachhaltigkeit, Transparenz und Kundenakzeptanz. Neben der Verwendung von naturnahen Fasern (z.B. Lyohemp) wird in der TITK-Gruppe gegenwärtig die Skin Care-Produktfamilie weiter ausgebaut. Verschiedene Carrier wie Oliven-, Mandel- und Jojobaöl, aber auch Aloe Vera – jeweils in Verbindung mit den wasser- bzw. fettlöslichen Vitaminen A, D und E – wurden in eine Lyocell-Faser eingebracht und befinden sich derzeit in der Produkttestung. ■

Literatur

- [1] Bureau de Normalisation des Industries Textiles et de l'Habillement (BNITH)
- [2] Vorbach, D.; Taeger, E.: Verfahren zur Her-

stellung von Cellulosefäden und Folien mit sehr hohen Anteilen von Zusatzstoffen, DE 4426966 (1994)

- [3] Michels, C.; Kosan, B.: Beitrag zur Struktur von Lyocell-Fasern, ersponnen aus Aminoxidhydraten bzw. ionischen Flüssigkeiten, Lenzinger Berichte 86 (2006) 144-153
- [4] Kolbe, A.; Markwitz, H.; Riede, S.; Krieg, M.: Verfahren zur Herstellung von cellulosischen Formkörpern, cellulosischer Formkörper und dessen Verwendung, WO 2009/062657 (2009)
- [5] www.smartpolymer.de
- [6] Upadhayay, H.; Shahnaz, J.; Upreti, M.: Cosmetotextiles: Emerging Trend in Technical Textiles, J. Polym. and Textile Eng. (IOSR-JPTE), 3/6 (2016) 8-14
- [7] Prüfbericht Nr. 14.8.5.0091, Hohenstein Laboratories GmbH & Co. KG, Bönningheim, 12.08.2014
- [8] Re, R.; Pellegrini, N.; Proteggente, A.; Pannala, A.; Yang, M.; Rice-Evans, C.: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radical Biology & Medicine 26/9-10 (1999) 1231-1237

Cell Solution, Lyohemp = eingetragene Warenzeichen