

Analytik

Antimikrobielle Ausrüstung von Leder mit Silber-Nano-Partikeln

Problemstellung

Leder und Lederhalbfertigprodukte werden für Transport und Lagerung bei hoher Luftfeuchtigkeit gegen Schimmelpilzbefall konserviert. Ziel des Projekts war es, humantoxikologisch weniger problematische Ersatzstoffe auf Silberbasis für die bisher eingesetzten organischen Biozide zu entwickeln. Untersucht wurden einerseits metallische Silberkolloide, andererseits Dispersionen schwerlöslicher Silbersalze.

Untersuchung und Ergebnisse

In den wässrigen Prozessstufen einer Gerberei werden relativ hohe Konzentrationen von Elektrolyten wie Kochsalz und Chromsalze verwendet, die die Stabilität von Kolloiden stark beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurden spezielle Silberkolloide hergestellt, die durch eine mit Fettsäuren modifizierte Oberfläche stabilisiert sind und Partikelgrößen von durchschnittlich 6 nm aufweisen (Abbildung 1). In systematischen Versuchsreihen zur pH-, Elektrolyt- und Temperaturbeständigkeit konnte gezeigt werden, dass diese tatsächlich hinreichend stabil sind, um einen Einsatz zur Imprägnierung von Leder und dem halbfertig gegerbten Vorprodukt Wet Blue in einer Flotte zu untersuchen.

Angewendet werden die Präparate in der Regel in Form von wässrigen Dispersionen in Trommeln, in denen das Gerbgut bewegt wird. Ein kritischer Faktor in der Gerberei ist aus Kosten- und Abwassergesichtspunkten die Zehrung, d.h. die Verteilung eines Wirkstoffs zwischen dem Gerbgut und der Flotte. Es zeigte sich, dass trotz der Stabilisierung durch die Schutzschicht ein Teil der Silberkolloide durch Koagulation verloren geht. Unter optimierten Bedingungen wurden 70% der eingesetzten Silbermenge vom Leder aufgenommen, während der Rest im Wesentlichen in einem Bodensatz gefunden wurde. Dieser enthält auch Lederfasern, die offenbar die Silberpartikel adsorbieren und ausfällen. Eine weitergehende Stabilisierung mit Schutzkolloiden führt zur Bildung von Agglomeraten aus mehreren Partikeln (Abbildung 2). Diese sind zwar stabiler, werden aber aufgrund ihrer Größe von ca. 100 nm von der porösen Ledermatrix praktisch nicht aufgenommen. Alternativ

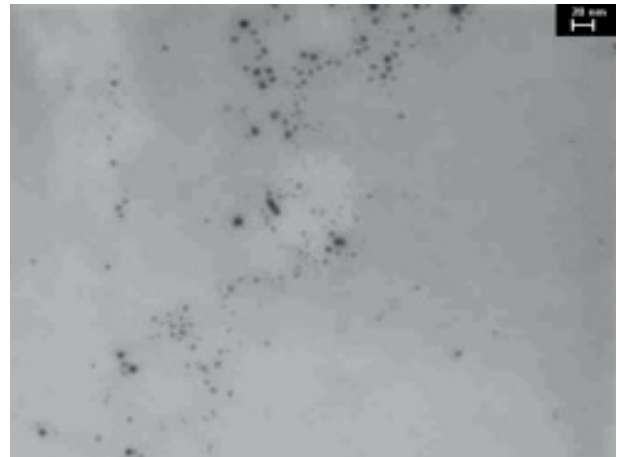


Abb. 1 | Organisch modifizierte Silbernanopartikel (STEM auf Kohlenstofffilm)

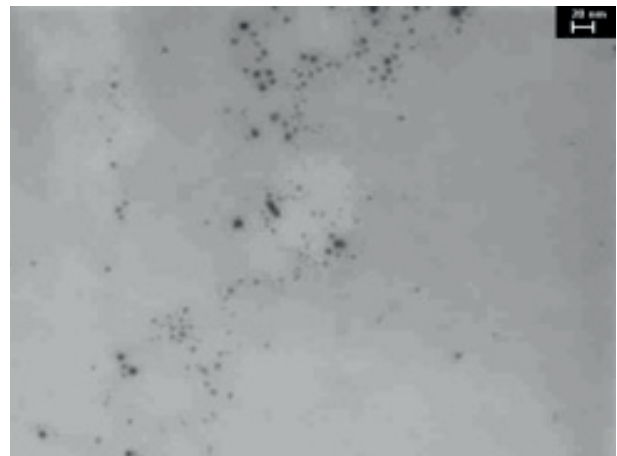


Abb. 2 | Mit Gelatine stabilisierte Ag Nanopartikel (STEM)

wurde zunächst eine Reihe von Dispersionen schwerlöslicher Silbersalze geprüft. Mikrobiologisch wirksam sind nur Salze mit einer ausreichenden Gleichgewichtslöslichkeit, wie Silberchlorid, Silberoxid oder Silberseifen. Die Dispersionen wurden mit wasserlöslichen Polymeren wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon stabilisiert. Die in Abbildung 3 dargestellte Messung zeigt die Ergebnisse einer Partikelgrößenmessung mit dynamischer Lichtstreuung am Beispiel einer frisch hergestellten, stabilisierten Silberchlorid-Dispersion. Es sind im zeitlichen Verlauf wachsende Partikel erkenn-

bar. Als Vergleich ist ein kommerziell erhältliches Textilhilfsmittel auf Silberchloridbasis dargestellt. Partikelwachstum durch die bekannte Ostwald Reifung führt im Ergebnis zu Dispersionen mit Partikeln >100nm. Angesichts der oben beschriebenen Erfahrungen mit Agglomeraten der Metallpartikel erscheinen Dispersionen von Silbersalzen zur Lederimprägnierung über eine Flotte nicht aussichtsreich.

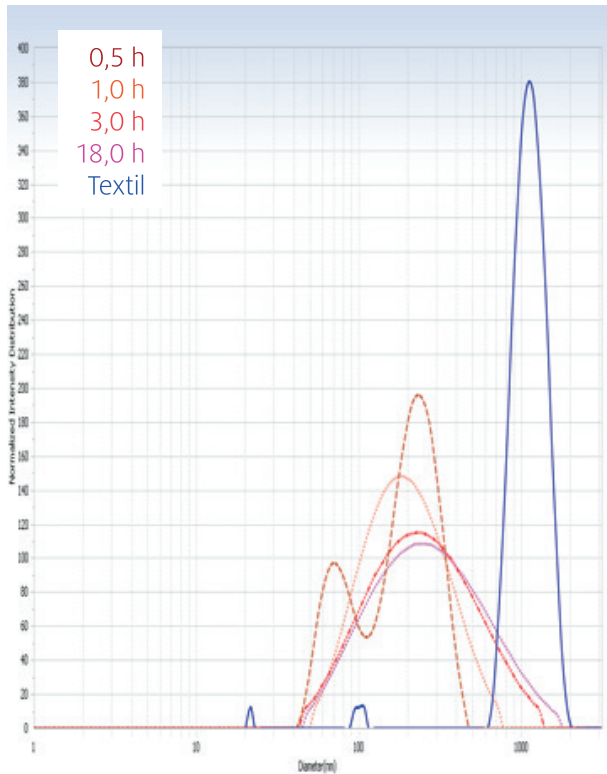


Abb. 3 | Partikelwachstum einer Silberchloriddispersion (Dynamische Lichtstreuung)

In Waschflotten, die für die Untersuchung verwendeten Lederproben, wurden Chloridgehalte von einigen 10 mg/l gefunden, die aus dem Leder auch nur langsam bei wiederholter Extraktion mit frischem Wasser abgegeben werden.

Daraus ergab sich der Ansatz, durch Behandlung des Leders mit Silberionen schwerlösliche Salze in situ zu erzeugen. Zugleich besteht die Möglichkeit, dass Silberionen in einer Redoxreaktion mit den Kollagen-Polypeptiden reagieren. Als erfolgreich erwies sich die Strategie, Leder in zwei Schritten zunächst mit einem Reaktionspartner zu imprägnieren und anschließend mit einer Silbernitratlösung zu behandeln. Damit können unter optimierten Bedingungen Silbergehalte < 95% erzielt werden.

Untersuchungen zur Optimierung dieser Strategie sind noch im Gange. Angestrebt werden Silbergehalte in einem Konzentrationsbereich von 50–100 mg/kg Leder, wie sie in der Literatur als mikrobiologisch wirksam beschrieben werden. Eine wirksame mikrobizide Ausrüstung setzt ferner eine gleichmäßige Wirkstoffverteilung voraus. Dies wird für den dargestellten Ansatz durch Analyse von gespaltenen Proben und REM Untersuchungen geprüft. Schließlich wird nachzuweisen sein, dass Restkonzentrationen von Silber in verbrauchten Flotten mit den, in Gerbereien verfügbaren Mitteln der Abwasserbehandlung, beherrschbar sind.

Parallel untersucht ein Partner die mikrobiologische Wirksamkeit der Ausrüstung und denkbare Einflüsse auf Gebrauchseigenschaften. An erster Stelle steht diesbezüglich die Frage der Lichtechtheit, bzw. von Farbveränderungen durch die Imprägnierung selbst.

Danksagung

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens AiF 16525N.

Projekt: AiF 16525 N

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dr. Martin Völker, voelker@fem-online.de | Dipl.-Ing. (FH) Anika Bihlmaier, bihlmaier@fem-online.de