WIR!-Bündnis »Vogtlandpioniere«

„Innovative Technologien zur Bauwerkserhaltung und -nutzung im Vogtland“

Projektaufruf vom 18. November 2020

Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt

vogtland pioniere

wir! Wandel durch Innovation in der Region

SACHBERICHT
TEIL II –
DETAILBERICHT

VERBUNDPROJEKT: „PHOT-O-MAT“

PHOTOINDUZIERTE ERZEUGUNG VON SINGULETT-SAUERSTOFF AUF/IN VERSCHIEDENARTIGEN MATERIALIEN ZUM SCHUTZ VON KULTURGÜTERN IM VOGTLAND

VERBUNDKOORDINATOR:	INNOVENT e.V., Dr. A. Wartenberg Prüssingstr. 27B, 07745 Jena 03641 282529/a.wartenberg@innovent-jena.de Außeruniversitäres Forschungsinstitut, e.V.
VERBUNDPARTNER:	Restaurierungsatelier J. Wirth An der Waldstr. 4, 08233 Treuen/Vogtland 037468 7974/jew-treuen@t-online.de Freiberuflicher Restaurator
VERBUNDPARTNER:	Thorey Gera Textilveredelung GmbH, A. Ludwig Lange Str. 71, 07551 Gera 0365 735240/a.ludwig@thotex.de Kleines Unternehmen, GmbH
VERBUNDPARTNER:	Anfatec Instruments AG, Dr. A.-D. Müller Melanchtonstr. 28, 08606 Oelsnitz/Vogtland 037421 24212/mailbox@anfatec.de Kleines Unternehmen, AG

FÖRDERKENNZEICHEN:	03WIR0718 A-D
LAUFZEIT:	09/2022 bis 08/2025

ZIELSTELLUNG DES VORHABENS

Im Verbundprojekt „Photoinduzierte Erzeugung von Singulett-Sauerstoff auf/in verschiedenartigen Materialien zum Schutz von Kulturgütern im Vogtland (Phot-O-Mat)“ wird eine neuartige Beschichtungstechnologie entwickelt, um historische Bauwerke sowie deren Ausstattung vor mikrobiellen Schäden zu schützen.
Im Mittelpunkt des Vorhabens steht die Bereitstellung polymerer Trägermatrices zur Beschichtung wertvoller Oberflächen. Dazu zählen Textilien und Innenräume mit historischen Wandverkleidungen und Stuckelementen. Durch den Zusatz bestimmter Photosensibilisatoren (PS) sind die Beschichtungssysteme in der Lage, unter Lichteinwirkung energiereichen Singulettsauerstoff ($^1O_2$) zu generieren und damit effektiv Mikroorganismen und Schadstoffe zu deaktivieren. Zugleich soll ein Demonstrator eines mobilen Messgeräts zur Verfügung stehen, der die Detektion der wirksamen Sauerstoffspezies direkt vor Ort möglich macht.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ARBEITSPAKETE

Das Verbundvorhaben erstreckte sich über 36 Monate und war auf 17 Arbeitspakete aufgeteilt. Das Projektkonsortium bestand aus einer Forschungseinrichtung (*INNOVENT e.V.*) und drei Industriepartnern (*Restaurierungsatelier Jens Wirth, Thorey Gera Textilveredelung GmbH, Anfatec Instruments AG*). Einige Arbeitspakete wurden von einzelnen Partnern eigenständig bearbeitet, während andere durch die enge Zusammenarbeit zweier oder mehrerer Partner umgesetzt wurden. Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der jeweiligen Arbeitspakete erläutert.

AP 1: Auswahl geeigneter Polymere als Trägermatrices (*INNOVENT*)

Basierend auf einer ausführlichen Literaturrecherche wurden im Rahmen dieses Arbeitspaketes verschiedene Polymere synthetischer oder natürlicher Herkunft als Trägermatrices ausgewählt.

Gemeinsam mit den Projektpartnern wurden die Anforderungen an die jeweiligen Polymere definiert. Vorrangig sollten die Polymere nicht toxisch, möglichst transparent und mechanisch stabil sein. Aus restauratorischer Sicht ist es essentiell, dass die Beschichtung reversibel ist, was bedeutet, dass sie abwaschbar und somit die Basispolymere möglichst wasserlöslich sein sollten. Die Erhaltung der Authentizität der Oberflächen spielt eine ebenso bedeutsame Rolle wie der Schutz der darunterliegenden Schicht. Weiterhin sollte ein Feuchtigkeitsaustausch gewährleistet sein und die aufgebrachte Schicht eine angemessene Alterungsbeständigkeit aufweisen. In Ergänzung zu o. g. reversiblen Mischungen sollten auch wasserunlösliche Applikationsmöglichkeiten, beispielsweise in Form von elektrogesponnen Vliesen in Betracht gezogen werden.

In den letzten Jahren rückten verstärkt Biopolymere als Trägermatrices für Photosensibilisatoren in den Fokus der Forschung. Prädestiniert sind Biopolymere, da sie aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen oder daraus hergestellt werden, den CO_2-Fußabdruck reduzieren und größtenteils biologisch abbaubar oder kompostierbar sind. Ein wesentlicher Aspekt des Projektes war daher die Nutzung von Biopolymeren bzw. -derivaten, um dem gestiegenen Bedürfnis nach Umweltverträglichkeit gerecht zu werden. Dazu zählen beispielsweise Cellulose oder unterschiedlich aufgebaute Polylactide. Aufgrund der fehlenden Wasserlöslichkeit kamen diese nur für das in AP 4 durchgeführte Electrospinning in Frage. Pflanzliche Gelier- und Verdickungsmittel, wie Pektin, Guaran, Gummi Arabicum oder Gellan hingegen boten sich als wasserlösliche Trägermatrices für die im Projekt geplanten reversiblen Anwendungen an. Synthetische Polymere, wie z. B. Celluloseacetat (CA), Hydroxyethylcellulose (HEC) oder auch Carboxymethylcellulose (CMC), bauen

auf natürlichen Polymeren auf oder werden vollsynthetisch hergestellt. Andere synthetische Polymere, wie Polyethylenoxid (PEO), Polyethylenglycol (PEG) oder Polyvinylalkohol (PVA) sind wasserlöslich und biokompatibel.

Nach gründlicher Eignungsprüfung und in Abstimmung mit dem *Restaurator Jens Wirth* wurde aus der Vielzahl potenzieller Polymere eine kleinere Auswahl für weiterführende Untersuchungen getroffen. Aus der Reihe der synthetischen Polymere erfolgte zunächst eine Beschränkung auf die wasserlöslichen Polymere Hydroxyethylcellulose (HEC), Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenoxid (PEO). Halbsynthetisches Celluloseacetat (CA) und auch biobasiertes Polylactid (PLA) fanden in späteren Arbeiten zum Electrospinning Anwendung. Von den Biopoylmeren wurde zunächst Gummi Arabicum (GA) ausgewählt, da es auch für historische Malerei und zur Herstellung von Künstlerfarben verwendet wird.

AP 2: Auswahl geeigneter Photosensibilisatoren (PS) (*INNOVENT*)

Auf Grundlage von Literaturrecherchen sowie Vorversuchen wurden geeignete synthetische wie auch natürliche Photosensibilisatoren (PS) ausgewählt und einer Eignungsprüfung unterzogen. PS werden durch Licht bestimmter Wellenlängen in einen angeregten Zustand versetzt und sind dann in der Lage, Folgeprozesse auszulösen, wie beispielsweise die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff. Angesichts der großen Bandbreite natürlicher und synthetischer PS war die Auswahl geeigneter Materialien einer der entscheidendsten und vor allem kritischsten Schritte in diesem Projekt. Gemeinsam mit den Projektpartnern wurden zunächst die Anforderungen an die jeweiligen PS definiert. Prinzipiell galten ähnliche Voraussetzungen wie für die auszuwählenden Polymere aus AP 1, nämlich die Reversibilität, Authentizität und Alterungsbeständigkeit. Die PS sollten außerdem nicht toxisch, gut löslich im gleichen Lösungsmittel wie das Trägerpolymer, möglichst transparent, photochemisch stabil und preiswert sein. Ein hoher Absorptionskoeffizient innerhalb des sichtbaren Spektralbereichs und eine hohe Quantenausbeute wurden angestrebt. Nach sorgfältiger Bewertung aller relevanten Faktoren und potenziellen Einsatzmöglichkeiten wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern entschieden, den Fokus zunächst auf gelb-orangefarbene PS zu legen, welche mit blau-violettem Licht anregbar sind. Neben Löslichkeitstests in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Wasser, Ethanol, Aceton, Chloroform und Polyethylenglycol wurden UV-VIS-Messungen durchgeführt, um die Absorptionsspektren zu ermitteln und daraus resultierende Anregungswellenlängen zu definieren.

	Photosensibilisator	Wasser	Ethanol	Aceton	Chloroform	PEG400	UV-VIS Absmax [nm]
synthetisch	Fluorescein	++-	+--	+++	---	+++	491 (Wasser)
	Sunset Yellow	+++	+++	---	---	+++	482 (Wasser)
	Acridine Orange	++-	+++	+--	+--	+++	490 (Wasser)
natürlich	Aloe Emodin	---	+--	++-	++-	+++	433 (PEG400)
	Berberin	+++	+++	+--	+--	+++	421 (Wasser)
	Crocin	+++	++-	+--	---	+++	441 (Wasser)
	Curcumin	---	+++	+++	+++	+++	424 (Ethanol)
	Luteolin	---	+++	++-	++-	+++	351 (Ethanol)
	Riboflavin	---	---	---	---	+--	---

Tabelle 1: Verschiedene Photosensibilisatoren und ihre Löslichkeiten in verschiedenen Medien, sowie zugehörige UV-VIS- Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich. +++ sehr gut, ++- weniger gut, +-- kaum, --- nicht löslich

Tabelle 1 zeigt eine Auswahl an synthetischen und natürlichen PS, die den anfangs definierten Anforderungen entsprachen. Dunkel hervorgehobene PS wurden für vertiefende Untersuchungen in den nachfolgenden AP vorgesehen.
Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Wasser wurden Acridine Orange und die beiden natürlichen PS Berberin und Crocin ausgewählt. Als nicht-wasserlöslicher PS wurde Curcumin für die weiteren Untersuchungen ausgewählt, um in den kommenden Arbeitspaketen potentielle Mischungen mit den Polymeren aus AP 1 herzustellen. Abbildung 1 zeigt die Strukturformeln der potentiellen photoaktiven PS.

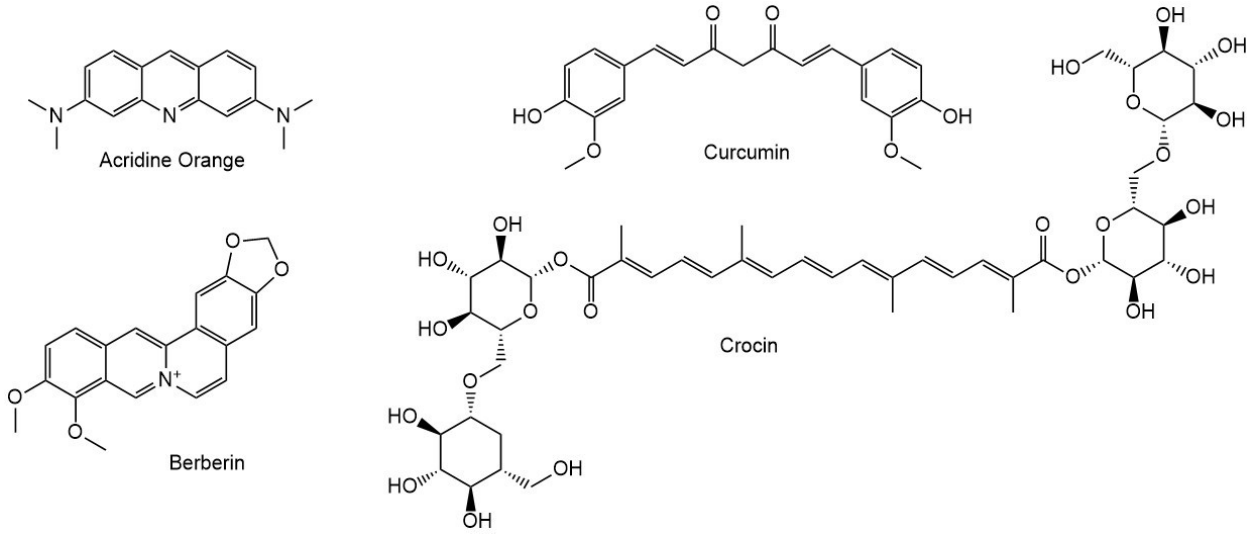


Abb. 1: Strukturformeln von Acridine Orange, Curcumin, Berberin und Crocin.

AP 3: Herstellung und Charakterisierung der Polymer-PS-Lösungen (*INNOVENT*)

AP 3 vereint die Ergebnisse aus den beiden vorherigen AP mit dem Ziel, optimale Mischungen zwischen Trägerpolymer und PS zu entwickeln, diese ausführlich zu charakterisieren und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit als Beschichtungsreagenzien zu bewerten.

Es wurden unterschiedlich konzentrierte Mischungen aus den favorisierten natürlichen bzw. synthetischen Polymeren und PS hergestellt. In Absprache mit dem *Restaurator Jens Wirth* wurden aus der Reihe der synthetischen Polymere Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenoxid (PEO) ausgewählt. Von den Biopolymeren wurde zunächst nur Gummi Arabicum (GA) verwendet, da es als Bindemittel für historische Malerei und bis heute zur Herstellung von Künstlerfarben Anwendung findet. Aus der Reihe der PS sollten für weitere Untersuchungen die natürlichen PS Berberin, Crocin und Curcumin und die beiden synthetischen PS Acridine Orange dienen. Außer Curcumin waren alle PS gut in den verschiedenen wässrigen Polymerlösungen löslich. Ziel des AP war es, homogene Lösungen verschiedener Konzentrationen zu erhalten. Zunächst wurden jeweils 1 mg jedes ausgewählten PS pro ml Polymerlösung angesetzt und optisch bewertet. Da Curcumin in Wasser schlecht löslich war, erfolgten die weiteren Untersuchungen in reinem Polyethylenglycol 400 (PEG400) bzw. in ethanolischer Lösung. Es wurden Konzentrationen der PS von 0,5 bis maximal 10 % w/w bezogen auf die Masse des jeweiligen Polymers angesetzt.

Es folgte die Untersuchung der zielführendsten Polymer-PS-Kombinationen mittels UV-VIS-Spektroskopie, um die Anregungswellenlänge im sichtbaren Bereich in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der Lösungen zu ermitteln und ggf. Unterschiede zu erkennen. Die Spektren wurden zunächst von frisch hergestellten Lösungen aufgenommen. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der PS-Polymer-Mischungen im sichtbaren Bereich unterschieden sich kaum

von denen der PS in reinem Wasser. Jedoch zeigten die wässrigen Mischungen eine deutlich geringere Intensität im Vergleich zu den Polymermischungen. Die Absorptionsmaxima lagen bei allen Berberin-Polymer-Mischungen zwischen 421-423 nm, beim Crocin bei 439-442 nm und beim Curcumin bei 431 nm. Beim Acridine Orange zeigten sich je nach Trägerpolymer auffällige Unterschiede in den Wellenlängen. In HEC und PVA lag das Maximum ähnlich zur reinen wässrigen Lösung bei 492 nm, während es in PEO zu 408 nm und in CMC und GA zu 464/465 nm verschoben war. Diese Verschiebung zu kleineren, energiereicheren Wellenlängen wird als hypsochromer Effekt, auch Blauverschiebung, bezeichnet. Ursache für die Verschiebung der Absorptionsbande in Richtung kürzerer Wellenlängen könnte eine Verkleinerung des delokalisierten π-Elektronensystems sein, die beispielsweise durch strukturelle Veränderungen im Molekül auftreten kann.

Um die Lagerstabilität bzw. die Alterungsbeständigkeit der PS-Polymer-Mischungen in wässriger Lösung zu ermitteln, wurden ausgewählte Mischungen nach einer definierten Zeit bei bestimmten Lagerbedingungen erneut einer UV-VIS-Messung unterzogen und die Spektren mit den frisch hergestellten verglichen. Das Spektrum einer stabilen Mischung sollte sich weder in der Wellenlänge noch in der Intensität des Absorptionsmaximums von der frisch hergestellten Mischung unterscheiden. Hierfür wurden zunächst Stammlösungen mit je 10 mg PS pro 10 g Polymerlösung hergestellt. Diese wurden dann unter Lichtausschluss in Schraubdeckelgläschen bei 5 °C gelagert. Nach Tag 0, 30, 60, 90, 150, 210, 365 wurden Aliquote entnommen. Die Verdünnungen wurden so gewählt, dass die Absorptionsintensitäten im sichtbaren Bereich zwischen 0 und 1,3 lagen. Die beiden PS Acridine Orange (AO) und Berberin waren in allen Polymergemischen über den gesamten Zeitraum von über 360 Tagen unter Lichtausschluss und Kühlung stabil; es konnte kein Abbau festgestellt werden. Beim Curcumin war eine Abnahme der Absorptionsintensität um ca. 30 % nach 365 Tagen erkennbar. Bei allen Crocin-Polymer-Mischungen nahmen die Intensitäten der Absorptionsmaxima bereits nach Tag 30 stark ab. Nach Tag 90 hatten sich die Intensitäten halbiert und waren besonders bei der Mischung aus Crocin mit Gummi Arabicum kaum noch messbar. D. h. man kann lediglich beim AO und Berberin von stabilen Mischungen ausgehen, die dann in der Praxis über einen längeren Zeitraum gekühlt unter Lichtausschluss lagerfähig sein sollten.

Vergleichende Untersuchungen zu einer möglichen Änderung des Absorptionsverhaltens unter direkter Sonneneinstrahlung wurden zusätzlich durchgeführt. Die Lagerung der AO-Mischungen unter Lichtausschluss zeigten deutliche Vorteile gegenüber der Lagerung bei Tageslicht. Durch die direkte Einwirkung des Lichts wird AO zeitabhängig abgebaut bzw. zersetzt, wohingegen die Lagerung im Dunkeln keine Auswirkung auf die Absorptionswirkung des PS hatte. Besonders bei der reinen Wasser-AO-Mischung kam es zu einer deutlichen Abnahme. Nach weniger als einer Woche war nur noch ca. die Hälfte des Absorptionsvermögens nachweisbar. Das Beimischen der Polymere Polyvinylalkohol (PVA) oder Polyethylenoxid (PEO) führte zu einer deutlichen Stabilisierung des Absorptionsverhaltens wie auch der Anfangsintensitäten. Abbildung 2 verdeutlicht diese Studie. So bewirkte das Trägerpolymer PVA eine Stabilisierung der Acridine Orange-Mischung um rund das Zehnfache. Berberin verhielt sich sowohl bei Licht/RT als auch bei 5 °C/Dunkellagerung in allen Kombinationen konstant stabil. Die Intensität der Absorption war jedoch beim Berberin deutlich geringer als beim AO.

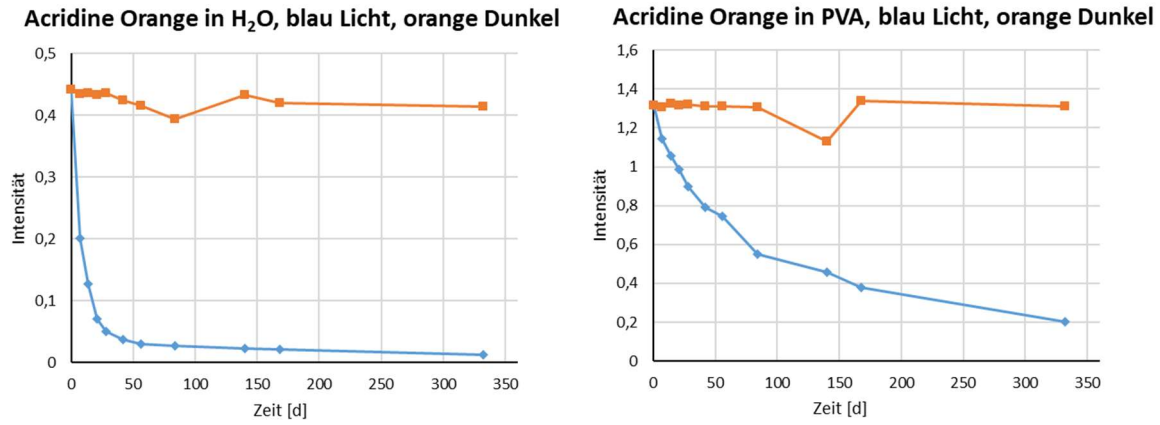


Abb. 2: Absorptionsintensitäten von Acridine Orange-Mischungen in Wasser (links) und PVA (rechts) im Vergleich der Lagerung bei RT unter Lichteinwirkung (blau) zur Lagerung bei 5 °C im Dunkeln (orange).

Die biologische Verträglichkeit der favorisierten PS AO, Berberin und Curcumin wurde durch Bestimmung der zellschädigenden Konzentration (engl.: cytotoxic concentration CC50) untersucht. Die Berechnung der zytotoxischen Konzentration, bei welcher 50 % der Zellen geschädigt vorliegen, lagen für AO und Curcumin bei ca. 15 µg/ml, beim Berberin bei ca. 480 µg/ml. Da die Versuche im Dunkeln durchgeführt wurden, ist hier die reine zellschädigende Eigenschaft der PS abgebildet, nicht jedoch ihr zytotoxisches Potential als Funktion eines Photosensitizers. Im Vergleich der getesteten PS lässt sich eine Tendenz zugunsten des Berberins feststellen. Das heißt, es könnte theoretisch eine höhere Konzentration eingesetzt werden als vom Curcumin oder AO. Jedoch wurden in diesem Versuch die PS als Reinsubstanzen bewertet. Für die angestrebten Applikationen werden Polymere als Trägermatrices hinzugesetzt, welche entweder einen kumulativen zellschädigenden Effekt oder eine verringerte Zytotoxizität erwarten lassen. Eine Testung dieser „verarbeiteten“ Matrices folgt in den nächsten AP.

Schlussfolgerung:

Basierend auf den umfassenden Experimenten im Rahmen dieses AP wurden die PS AO, Berberin mit den Trägerpolymeren PVA und PEO favorisiert und für die weiteren Anwendungen im Rahmen der nächsten AP verwendet. Das nicht-wasserlösliche Curcumin kommt für die Kombination mit nicht-wasserlöslichen Trägerpolymeren, wie beispielsweise Polylactid (PLA) zur Anwendung.

AP 4: Durchführung verschiedenartiger Beschichtungsvarianten, Bewertung (*INNOVENT, Restaurator Jens Wirth, UA Burg Mylau*)

Zur Ermittlung der optimalen Beschichtungsvarianten wurden verschiedene Optionen getestet. Der Auftrag erfolgte zunächst mittels eines Pinsels und durch Auftropfen mit einer Pipette, später mittels Rakel oder Sprühpistole. Das Electrospinning hat gegenüber dem Lackieren den Vorteil, zweidimensionale Strukturen mit größerer Oberfläche herzustellen und somit potentiell mehr Singulett-Sauerstoff in Gegenwart von Sauerstoff generieren zu können.

Lackieren oder Besprühen

Am geeignetsten zur flächigen reversiblen Beschichtung erwiesen sich die Polymere PVA und PEO in Kombination mit den PS Acridine Orange, Berberin, Crocin und Curcumin. Letzteres war aufgrund der fehlenden Wasserlöslichkeit nicht für reversible Lackierungen nutzbar.

Es wurden Glas- wie auch Keramikplättchen (1 x 1 cm²) mit verschiedenen PS-Polymer-Kombinationen beschichtet. Um deren Reversibilität zu bewerten, wurde anschließend ein Teil der beschichteten Plättchen in Wasser eingelegt, andere Beschichtungen mechanisch durch Kratzen entfernt. Die Kombination aus Acridine Orange in Polyvinylalkohol erwies sich als am besten geeignet, da sie sowohl durch Tauchen in Wasser vollständig abgelöst wie auch mechanisch in einem Stück entfernt werden konnte (siehe Abbildung 3).

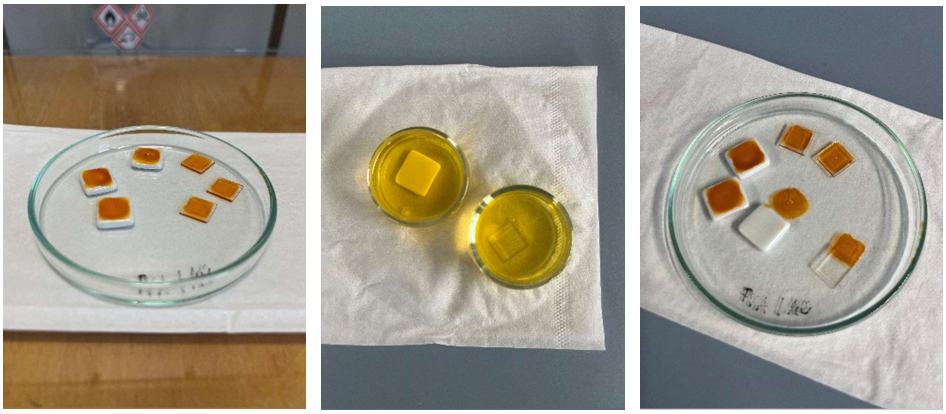


Abb. 3: Untersuchung zur Reversibilität der Beschichtungen mit AO in PVA. Links: mit Pipette aufgetragene Beschichtungen, getrocknet 4 h an Luft bei RT; Mitte: Einlegen der Beschichtungen in Wasser; rechts: mechanisches Ablösen der Beschichtungen.

Schichten aus den jeweiligen PS in PVA waren klar und farbintensiv; Schichten auf Basis von PEO wiesen eine leichte Trübung und eine geringere Intensität auf. Es wurden mehrere Verdünnungsreihen aus den jeweiligen Kombinationen hergestellt. Alle Schichten zeigten jedoch ein eher ungleichmäßiges Erscheinungsbild und waren in der Mitte des Auftrags dicker als am Rand. Um dies zu verhindern, wurde der Auftrag mittels einer Rakel und Sprühpistole untersucht. Dies führte zu Schichten, die zwar optisch etwas gleichmäßiger, jedoch am Rand des Glases ebenfalls dünner waren. Der Auftrag mittels Airbrush-Sprühpistole lieferte fleckige, ungleichmäßige Schichten. Theoretisch sollten eine Vorbehandlung der Glasoberflächen zu einer Aktivierung dieser und besseren Haftung hydrophiler Stoffe führen. Doch weder die Vorbehandlung mittels Pyrosilbeflammung oder Niederdruckplasma, noch die Zugabe von Haftvermittlern führte zu einer optischen Verbesserung des Ergebnisses. Die Schichten sahen nur wenig gleichmäßiger aus und waren wieder in der Mitte dicker als am Rand. Nach dem Vorschlag des *Restaurators Jens Wirth* erfolgte im letzten Versuch die Zugabe des natürlichen Haftvermittlers Gummi Arabicum (GA). Die resultierenden Schichten sahen jedoch ähnlich wie die vom unbehandelten Glas oder Pyrosil-/ Plasma-vorbehandeltem Glas aus.

Electrospinning

Das Electrospinning bietet eine weitere Variante, PS-Polymer-Mischungen flächig zu verarbeiten. Mittels der Electrospinning-Technologie werden aus Polymerlösungen Fasern mit Durchmessern im Nano- bis Mikrometerbereich hergestellt. Die daraus resultierenden Vliesmaterialien bzw. Membranen zeichnen sich durch eine sehr große spezifische Oberfläche und hohe Porosität aus. Für jede PS-Polymer-Lösungsmittel-Kombination wurden zu Beginn geeignete Parameter für das Electrospinning evaluiert. Dazu zählen die Konzentration der Lösung, die verwendete Hochspannung, Elektrodenabstand, Nadeldurchmesser, Flussgeschwindigkeit sowie externe Parameter wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur. Das Electrospinning-Verfahren ermöglicht die reversible Auftragung und Entfernung von PS-Polymer-Mischungen in Form von Vliesen auf historische Oberflächen bzw. Ausstellungsvitrinen.
Das Verspinnen aus wässrigen Polymerlösungen ist generell schwieriger als das aus leicht flüchtigen Lösungsmitteln, da Wasser schlecht verdampft und es häufig zu Tropfenbildungen kommt.

Im Rahmen des Vorhabens ist es gelungen, wässrige PS-Polymergemische zu Fasern zu verspinnen. Carboxymethyl- und Hydroxyethyl-Cellulose ließen sich nicht zu Fasern verspinnen. Polyvinylalkohol und Polyethylenoxid konnten mit 10 bzw. 4 % w/w gut versponnen werden und bildeten einheitliche Fasern mit Durchmessern zwischen 0,8-0,9°µm. Durch Zugabe der PS (Anteil jeweils 5 % Masse vom Polymer) wurden die Faserdurchmesser etwas ungleichmäßiger und lagen im Bereich zwischen 0,4-0,9 µm (siehe Tabelle 2).

Polymer (Molmasse)	PS	Gesamt-konzentration	Faserstärke [µm]	Bemerkungen
Polyvinyl-alkohol (PVA) M 85-146 kDa, 87-89 % hydrol.	**Acridine Orange (AO)**	10 % w/w (PVA + 5 % Acridine Orange)	0,45 - 0,75	verspinnbar, Tropfenbildung intensiv an einer Stelle
	Berberin	10 % w/w (PVA + 5 % Berberin)	0,64 - 0,86	verspinnbar, Tropfenbildung intensiv an einer Stelle
	Curcumin (in Ethanol gelöst)	10 % w/w (PVA + 5 % Curcumin)	---	nicht verspinnbar, Stromfluss
Polyethylen-oxid (PEO) M 600 kDa	**Acridine Orange (AO)**	4 % w/w (PEO+ 5 % Acridine Orange)	0,87	gut verspinnbar, fein verteilte Tropfen
	Berberin	4 % w/w (PEO+ 5 % Berberin)	0,50 - 0,90	gut verspinnbar, kaum Tropfen
	Curcumin (in Ethanol gelöst)	4 % w/w (PEO+ 5 % Curcumin)	7,93 - 12,3	verspinnbar, intensiv gelbes Vlies

Tabelle 2: Electrospinning von PEO und PVA mit verschiedenen Photosensibilisatoren (PS).

PEO zeigte sich hierbei geeigneter als PVA, da die Lösungen beim Verspinnen weniger tropften und die Vliese einheitlicher aussahen (siehe Abbildung 4). Leichte Farbunterschiede waren dennoch erkennbar, was vermuten lässt, dass das Vlies im Inneren dicker ist als am Rand. Die Mischung einer ethanolischen Curcuminlösung mit dem Polymer PEO ließ sich zwar verspinnen, doch waren die Faserstärken im Vergleich zu den anderen PS-Mischungen ziemlich breit zwischen 7-12 µm.

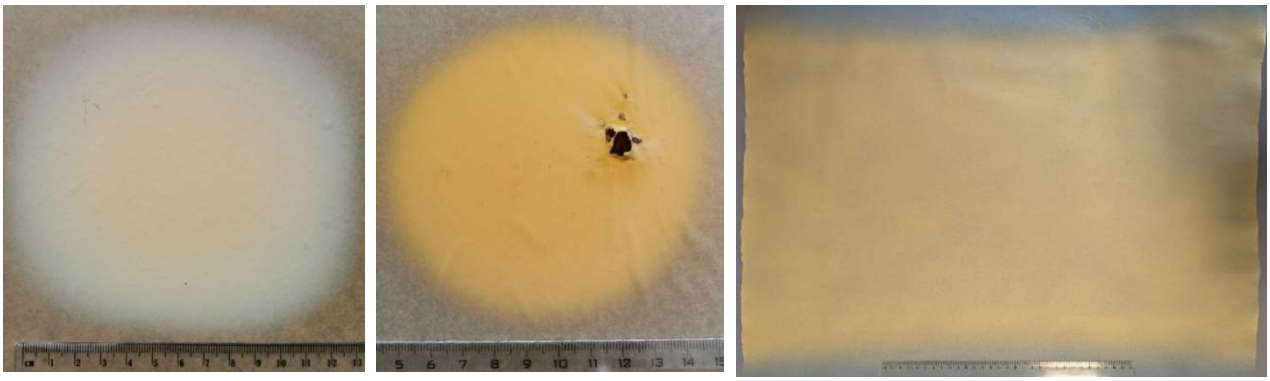


Abb. 4: Elektrogesponnenes Vlies aus PEO mit AO (links) im Vergleich zum Vlies aus PVA und AO (Mitte) (Anlage: *Spintronic, Fa. E. Huber, Gernlinden*). Rechts ein Vlies aus PVA/AO gesponnen (Anlage: *NS-LAB NanospiderTM, Fa. Elmarco Ltd.*).

Die ersten Versuche wurden an einem Einzel-Nadel-System auf der Anlage *Spintronic* (Firma E. Huber) durchgeführt. Großflächigere Vliese ließen sich an der Anlage *NS-LAB Nanospider™* (Firma Elmarco Ltd.) auf einem nadellosen System mittels Rolle-zu-Rolle-Kollektor generieren.

Durch Zugabe des Detergenz Tween 20 (1 - 5 % w/w) konnten auf dieser Anlage nun auch gleichmäßigere PVA-AO-Vliese hergestellt werden.

Zur Erweiterung eines potentiellen Anwendungsportfolios wurden weiterführende Untersuchungen auch an organolöslichen Polymeren durchgeführt. Diese Variante bietet den Vorteil, dass sich die generierten Vliese nicht so leicht im feuchten Raumklima auflösen sollten. Dies resultiert in einer potenziell längeren Nutzungsdauer der Vliese für die vorgesehenen Anwendungen. Polylactide sind auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Polyester, die aus Milchsäuremolekülen aufgebaut sind und zu den bioabbaubaren Kunststoffen gehören. Es konnten Lösungen aus Poly(L-lactid-co-D,L-lactid) 70:30 (PLA) in Hexafluoroisopropanol sowohl mit AO als auch mit Curcumin zu gleichmäßigen Vliesen versponnen werden.

Bewertung und Validierung der verschiedenen Beschichtungsvarianten

Die verschiedenen Beschichtungsvarianten wurden dem *Restaurator Jens Wirth* und der Museumsleiterin der *Burg Mylau* (im Unterauftrag) zur Begutachtung vorgestellt und anschließend gemeinsam bewertet. Die Burg Mylau war ursprünglich auch als Demonstratorobjekt für die Anwendung der Beschichtungen unter Realbedingungen vorgesehen.

Die Anforderungen an eine solche kunsthistorische Beschichtung wurden wie folgt definiert:

- umweltverträglich, nicht toxisch oder gesundheitsschädigend
- reversibel – möglichst wasserlöslich bei direktem Auftrag
- dezente, natürliche, wenig aufdringliche Farbtöne → gelb, braun, orange
- gleichmäßiges Erscheinungsbild
- grundlegende Bedingungen: relative Luftfeuchtigkeit im historischen Raum beträgt 50-55 % bei 20 °C

Unter Berücksichtigung der zuvor definierten Anforderungen wurden die beiden PS Acridine Orange (AO) und Berberin aufgrund ihrer natürlichen gelb-orangen Färbung in die engere Auswahl aufgenommen. Aus restauratorischer Perspektive haben sich im Hinblick auf die Beschichtung mit Singulett-Sauerstoff-erzeugenden Materialien zwei Varianten herauskristallisiert: der direkte Auftrag der PS-Polymer-Mischung auf die historische Oberfläche sowie mögliche indirekte Varianten.
Direkt könnten die PS-Polymere in eine Kasein-Temperafarbe bzw. Cellulose-Leimfarbe zum Streichen historischer Stuckdecken integriert oder als Lasur aufgebracht werden. Nachteil wäre hierbei, dass die Farben wenig haltbar sind und daher schnell verarbeitet werden müssten. Um den passenden Farbton zu erhalten, sind auch Farbmischungen (ggf. mit klassischen Pigmenten) denkbar.
Eine indirekte Möglichkeit wäre zum einen die Integration des PS in eine Farbe, die auf eine textile Wandbespannung (Paneele) aufgetragen wird. Diese könnte mit einem LED-Rahmen mit Lichtquelle versehen werden. Zum zweiten wäre es denkbar, die PS-Polymer-Beschichtung auf einer Trennwand bzw. Bodenplatte einer historischen Ausstellungsvitrine zu platzieren. Geeignet hierfür wären die PS-haltigen elektrogesponnenen Membranen, da diese durch ihre große Oberfläche viel Singulett-Sauerstoff generieren können. Als generelle Herausforderung für die Anwendung an historischen Ausstellungsstücken zählt die Notwendigkeit der Bestrahlung mit blauem Licht. In weiterführenden Gesprächen mit der Museumsleiterin der *Burg Mylau* und nach Rücksprache mit der *Landesstelle für Museumswesen* stellte sich heraus, dass die Wirkungsweise der Singulett-Sauerstoff-erzeugenden Beschichtungen möglicherweise nicht geeignet für die empfindlichen Ausstellungsobjekte auf der *Burg Mylau* sei. Das Vorhaben in die Praxis umzusetzen, erscheint laut der Museumsleiterin in vieler Hinsicht äußerst komplex. Kritisch sei vor allem, dass „…Licht ein erhebliches Schädigungspotenzial für Museumsobjekte birgt und damit eine der größten Herausforderungen für die präventive Konservierung darstellt, insbesondere im Hinblick auf

lichtempfindliche Exponate.“ Allein die Realisierung eines entsprechenden Lichtkonzeptes überschreitet den vorgegebenen Rahmen des Projektes deutlich, bietet jedoch möglicherweise ein großes Potential für weiterführende Forschungsarbeiten.

Aufgrund der geäußerten Bedenken zog die *Burg Mylau* die Zurverfügungstellung der ursprünglich angedachten Demonstratorflächen zurück und es wurden lediglich die theoretisch erbrachten Leistungen im Rahmen dieses Arbeitspaketes in Rechnung gestellt (siehe Antrag auf Mittelumwidmung vom 23.05.2025). Erfreulicherweise hat sich im weiteren Projektverlauf ergeben, dass der Projektpartner *Jens Wirth* dank seines engen Kontaktes zum Schloss Treuen dieses als alternatives Demonstratorobjekt vorgeschlagen hat. Aufbauend auf den Vorversuchen sollen ausgewählte Beschichtungsvarianten im Barocksaal des Schlosses Treuen Anwendung finden. Es wurde angeregt, im Rahmen der Tests mit Farb- bzw. Lasurüberzügen und als Farbzusätze zusätzlich am Original zu arbeiten, um möglichst realitätsnahe Muster auch für eine längere Beobachtungszeit zur Verfügung zu haben. Zudem ist geplant, von Zeit zu Zeit beispielsweise zum Tag des offenen Denkmals zuständige Denkmalbehörden oder auch interessierte Bauherren vom Erfolg der Anwendung unterrichten zu können, bzw. die Forschungsergebnisse weiter fortlaufend öffentlich zu publizieren und somit einen entsprechenden Wissenstransfer durch zielgerichtete Öffentlichkeitsarbeit zu ermöglichen. Details dazu werden im AP 17 beschrieben.

Schlussfolgerung:

Zur Ermittlung der optimalen Beschichtungsvarianten wurden verschiedene Optionen getestet. Der Auftrag der PS-Polymermischungen erfolgte mittels eines Pinsels, durch Auftropfen mit einer Pipette oder durch Airbrushing. Der Auftrag mittels Pinsel konnte gut realisiert werden, wobei davon auszugehen ist, dass hydrophile Oberflächen bessere Ergebnisse liefern. Das Airbrushing bietet eine schnelle Möglichkeit, stark verdünnte Lösungen direkt auf eine nicht hydrophobe Oberfläche (Gips, Kalk, Holz) aufzubringen. Der Fokus lag auf dem baulichen Konzept, welches die Einbindung der PS-Polymergemische in natürliche Wandfarben vorsieht. Das Electrospinning ermöglicht die reversible Auftragung und Entfernung von PS-Polymer-Kombinationen auf historische Oberflächen. Das Electrospinning ist zwar prinzipiell keine direkte Beschichtungsvariante, jedoch eine elegante Möglichkeit, Singulett-Sauerstoff-erzeugende Photosensibilisatoren auf großer Oberfläche zu platzieren.

AP 5: Charakterisierung der Beschichtungsvarianten unter Laborbedingungen (*INNOVENT*)

Die verschiedenen Beschichtungsvarianten wurden hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit, Faserstärke, Schichtdicke, Korrosionsbeständigkeit sowie antimikrobiellen Wirksamkeit untersucht. Die ursprünglich geplanten Personalmittel wurden aufgrund der ausgiebigen biologischen Untersuchungen deutlich überschritten.

Oberflächenprüfungen

Die Oberflächenbeschaffenheit und Faserstärke speziell der elektrogesponnenen Proben wurden lichtmikroskopisch und für ausgewählte Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) charakterisiert. Die Faserdurchmesser lagen hierbei je nach Polymerart und –Konzentration im Bereich zwischen 0,5-12 µm. Je höher konzentriert die Lösung, desto größer waren die Faserstärken. Zwischen den reinen Polymeren und den PS-Polymergemischen gab es keine signifikanten Größenunterschiede. Die Faseroberfläche war speziell für die PEO-AO-Fasern verhältnismäßig rau, aber gleichmäßig (vgl. Abb. 5). Bei den PEO-Berberin-Fasern traten teilweise kleine

Tröpfchen (Electrospraying) oder Materialanhäufungen entlang der Faser auf. Fasern auf Basis von PVA waren insgesamt glatter.

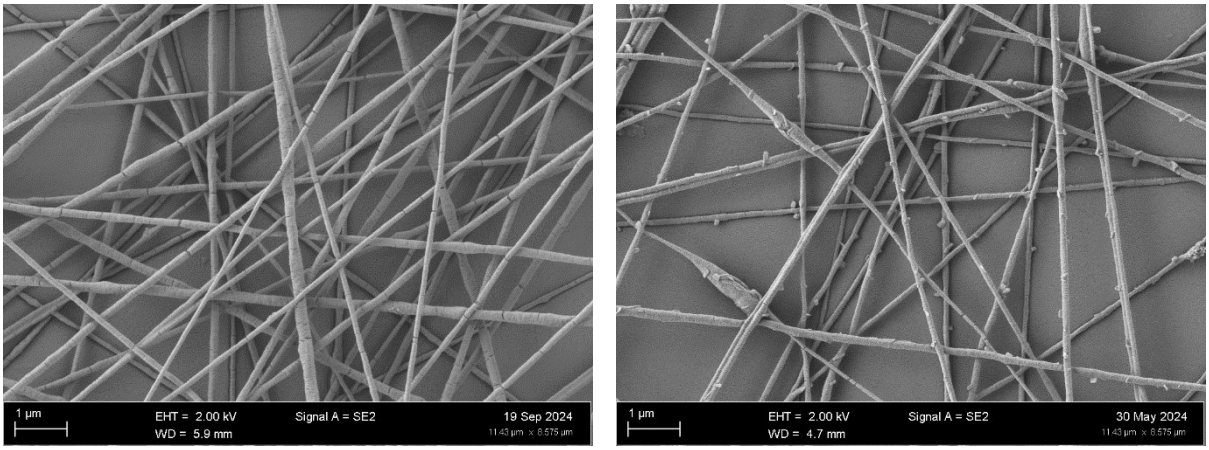


Abb. 5: REM-Aufnahmen von AO-PEO-Fasern; links: 4 % PEO/10 % AO, rechts:4 % PEO/5 % Berberin.

Die Messung der Vliesdicke erfolgte optisch am Mikroskop. Dafür wurden zunächst ausgewählte elektrogesponnene Vliesproben aus PEO in unterschiedlichen Medien eingebettet und nach dem Präparieren (Schleifen) vermessen. Bei den empfindlichen, dünnen Vliesproben war die Einbettung relativ komplex, da sich die Vliese leicht zusammenrollten. Daher wurden die Vliesproben auf einem Träger (Antihaftpapier) ins Einbettungsmedium eingespannt. Im ersten Versuch wurden die Vliesproben (1 x 2 cm²) mittels eines Epoxidharzes bei Raumtemperatur eingebettet. Aufgrund der langen Aushärtezeit von > 12 h wellte sich das Vlies trotz des Fixierens mit Clips leicht, was die Auswertung erschwerte. Die digitalmikroskopische Auswertung erfolgte und ergab eine Schichtdicke von ca. 20-40 µm. Im zweiten Versuch wurde ein lichthärtender Kunststoff mit nur kurzer Aushärtezeit gewählt. Aufgrund der hohen Temperaturen durch Exposition unter UV-Licht kam es jedoch zum Schmelzen der Fasern und konkrete Aussagen zur Schichtdicke konnten nicht getroffen werden.

Aufgrund der Tatsache, dass die im Rahmen des Projektes geplanten Beschichtungen auf Innenräume ausgelegt waren, wurden keine zusätzlichen Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit durchgeführt.

Mikrobiologische Wirksamkeitsprüfungen

Die Etablierung biologischer Tests zur Bestimmung der **bakteriziden**, **viruziden** bzw. **fungiziden** Wirksamkeit der Materialien und hergestellten Beschichtungen war die nächste Herausforderung des Projektes. Zunächst wurden die spezifischen Untersuchungen an reinen PS durchgeführt, um daraus erste Hinweise auf deren Wirksamkeit abschätzen zu können. Anschließend wurden die elektrogesponnenen Vliesmaterialien getestet. Für die Untersuchung der Singulett-Sauerstoff-Wirkung war es essentiell, die Untersuchungen unter Lichtbestrahlung entsprechend des Absorptionsmaximums der PS durchzuführen. Dafür wurde ein spezieller Versuchsaufbau entwickelt, durch den es möglich war, mehrere Proben für 18 h bei 37 °C in einer feuchten Kammer zu inkubieren.

Antibakterielle Wirksamkeit

Hemmhofmessungen sollten zunächst zeigen, ob die Testmaterialien generell in der Lage sind, Bakterien wie z. B. *E. coli* oder *B. subtilis* abzutöten. Bei diesen auch als Agardiffusionstests bezeichneten Verfahrens diffundiert der Wirkstoff aus dem Material in einen Bakterienrasen und

hemmt in unterschiedlich großen Zonen die Vermehrung der Bakterien. Eine Quantifizierung anhand dieser Methode ist jedoch nur schwer möglich. Erste Vorversuche zeigten, dass bei niedrigeren Wellenlängen (400 bzw. 420 nm) mit einem höheren violetten Anteil die grundsätzliche Vermehrung der im Agar eingebetteten *E. coli* Bakterien limitiert war, was eine Beurteilung der Aktivität der PS unmöglich machte. Vor diesem Hintergrund wurden die weiteren Versuche mit einer Bestrahlung bei 460 nm durchgeführt.

Für diese qualitativen antibakteriellen Untersuchungen wurden zunächst die reinen PS Curcumin, Acridine Orange und Berberin untersucht. Außer beim Curcumin waren dezente Hemmhöfe unter Bestrahlung sichtbar, was jedoch auch an dessen schlechter Wasserlöslichkeit liegen könnte. Weiterführende Untersuchungen an elektrogesponnenen PS-haltigen Vliesen bestätigten die Ergebnisse. Beim Curcumin-PEO-Vlies konnte weder in der mitgeführten Dunkelkontrolle noch in den bestrahlten Proben eine bakterielle Aktivität nachgewiesen werden, beim Berberin eine leichte Aktivität in Gegenwart von Licht. Das Acridine Orange-haltige PEO-Vlies hingegen zeigte intensive Hemmhöfe unter Lichtexposition (siehe Abbildung 6).

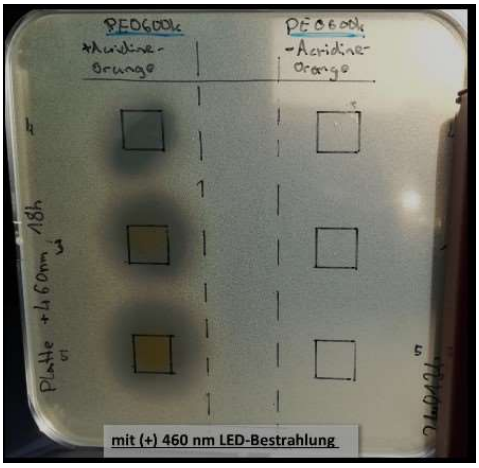


Abb. 6: Auswertung Hemmhof-Platten nach Exposition mit Vliesstückchen aus PEO, 18 h bei 37 °C in feuchter Kammer unter Bestrahlung mit 460 nm LED. Links: Acridine Orange-PEO-Vlies, rechts: reines PEO-Vlies.

Zur quantitativen Bewertung der antibakteriellen Wirksamkeit wurde der CFU-Test (Colony Forming Units) herangezogen. Im Versuch wurden zunächst die reinen PS AO, Berberin und Curcumin einer definierten Bakteriensuspension von *E. coli* zugesetzt und mit einer spezifischen Wellenlänge von 460 nm über Nacht exponiert. Nach Erstellen einer seriellen Verdünnungsreihe und Aufbringen auf einer CASO-Agarplatte ließen sich nach einer weiteren Inkubation bei 37 °C im Brutschrank nach 18 h die Anzahl vitaler Bakterien auszählen. In den CFU-Analysen zeigte sich, dass AO, Berberin und Curcumin bereits in der Dunkelkontrolle eine konzentrationsabhängige antibakterielle Aktivität aufweisen. Durch die spezifische Anregung über 18 h bei 460 nm wurde beim AO und Berberin ein starker bakterizider Effekt erzielt. Dabei korrespondierte das Ausmaß der antibakteriellen Aktivität nicht immer mit einer höheren Konzentration des PS. Dies könnte in Zusammenhang mit der räumlichen Anordnung von freien Farbstoffmolekülen diskutiert werden (Pi-Pi-stacking). Hier vermutete man, dass höhere Konzentrationen manchmal eine geringe Aktivität haben, da sich die Moleküle übereinander lagern und somit die Energieübertragung intramolekular und nicht zielgerichtet auf sie umgebende Moleküle erfolgt. Die stärkste lichtunabhängige bzw. lichtabhängige antibakterielle Aktivität wurde beim AO beobachtet (siehe Abbildung 7). Eine Konzentration von 0,5 mg/ml führte zu einer kompletten Eradizierung der Bakterien bereits ohne Lichteinwirkung. Die Ergebnisse korrespondieren mit den Resultaten des Hemmhoftests.

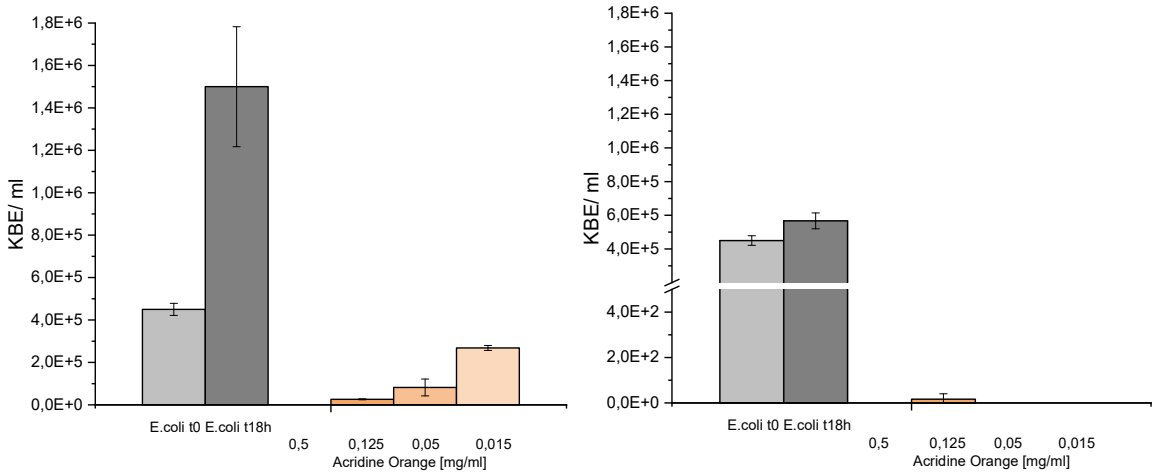


Abb. 7: Ergebnisse der CFU Analyse nach Exposition unterschiedlicher AO-Konzentrationen mit *E. coli* links: AO Dunkelkontrolle, rechts AO nach 460 nm Exposition.

Ähnliche Ergebnisse erbrachte die Prüfung der mittels Electrospinning hergestellten PS-Polymervliese gegenüber dem Bakterium *E. coli*. Beim AO-PEO-Vlies mit einem 5 % Masseanteil in 4 % PEO zeigte sich ein das gleiche Phänomen wie oben. Sowohl bei Licht (460 nm) als auch im Dunklen ergab sich eine Keimzahlreduktion >6 Logstufen. 5 %-Berberin in 4 % PEO-Vlies reduzierte die Keime um mindestens 5 Logstufen lediglich unter Lichtexposition. Curcumin mit einem 5 % Masseanteil im PEO-Vlies erreichte nur eine Abnahme um 1 Logstufe im Hellen. Eine geringere Curcumin-Konzentration, wie sie im PLA-Vlies vorhanden war (1 %), zeigte keine Aktivität.

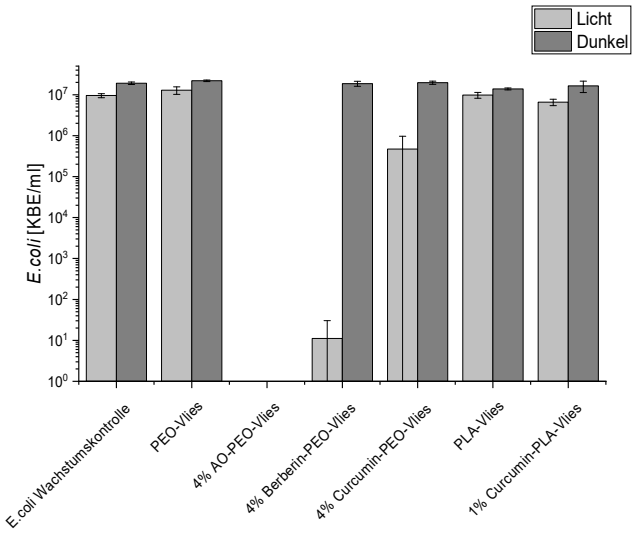


Abb. 8: Ergebnisse nach Exposition von *E. coli* mit verschiedenen Polymervliesen und integrierten PS. 5 % AO-4 % PEO-Vliese bewirken eine deutliche Keimzahlabnahme > 6 Logstufen sowohl im Licht (hellgrau) als auch im Dunkeln (dunkelgrau). Ebenso erreichen Berberin-Vliese nach Lichtexposition eine Logstufenreduktion >3. Curcumin-Vliese waren weniger photoaktiv.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass AO eine am stärksten ausgeprägte antibakterielle Aktivität besaß, die sowohl im Dunkeln, intensiver noch nach Anregung mit blauem Licht nachzuweisen war. Berberin und Curcumin waren im Dunklen sehr gering bis gar nicht antibakteriell wirksam, unter Lichtexposition stieg die Aktivität sichtbar an.

Antivirale Untersuchungen

Die Untersuchung zur antiviralen Aktivität wurden in Anlehnung an die ISO 21702 durchgeführt. Dabei kam anstelle der empfohlenen eukaryotischen Viren ein Bacteriophagensystem unter Verwendung des behüllten RNA-Bacteriophagens phi-6 und seines Wirtsorganismus *Pseudomonas syringiae* zum Einsatz. Durch die Vorversuche wurde eine Phagensuspension von ca. 1 x 10exp7 PFU/ml in physiologischer Kochsalzlösung mit 1 % CASO angesetzt.

Es zeigt sich, dass bei Bestrahlung eine deutliche Aktivität der reinen Photosensitizer vorliegt, die zur Reduktion der replikationsfähigen Phagenpopulation führt (siehe Abbildung 9). Dies ist für AO und Berberin deutlich stärker als für Curcumin. Für alle getesteten Konzentration sind keine Plaques nach Auftragung eines Aliquots von den Expositionssuspensionen gebildet worden. Bei Curcumin wird ein konzentrationsabhängiger Effekt deutlich, der jedoch ähnlich wie bei den Untersuchungen zu antibakteriellen Aktivität, mit abfallenden Konzentration stärker wird. Auch hier kann das Ergebnis mit der Löslichkeit des Farbstoffes in Zusammenhang gebracht werden. Es ist anzunehmen, dass der nicht wasserlösliche Farbstoff in den höheren Konzentrationen ausfällt, so dass dieser Farbstoffanteil nicht aktiv wird. AO ist unter Lichtexposition deutlich aktiv und reduziert die Phagenpopulation um mehr als 6 Log-Stufen.

In den Dunkelkontrollen zeichnet sich bei Berberin eine konzentrationsabhängige Reduktion der Phagen ab. Je höher die Berberin-Konzentration vorliegt, umso weniger Plaques werden gebildet. Ein ähnlicher Effekt wird bei AO gefunden. Bei Curcumin ist in der Dunkelkontrolle kaum eine antivirale Aktivität erkennbar. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass Berberin wie auch AO zusätzlich einen nicht photoinduzierten Einfluss auf die Replikationsfähigkeit der Phagen nimmt. Neben einer möglichen Singulettsauerstoff-Aktivität liegt offensichtlich noch ein weiterer antimikrobieller Mechanismus vor. Curcumin hingegen besitzt ausschließlich eine photoinduzierte Aktivität. Inwieweit diese durch die Bildung von Singulettsauerstoff erfolgt oder ob andere radikalen Sauerstoffmoleküle eine Rolle spielen, muss in weiterführenden Versuchen z. B. durch direkten bzw. indirekten Nachweis von Singulettsauerstoff bestätigt werden. Konkrete Nachweise wurden im UA des *IPHT* (AP 8) durchgeführt bzw. soll der zu entwickelnde Detektor durch den Projektpartner *Anfatec* liefern.

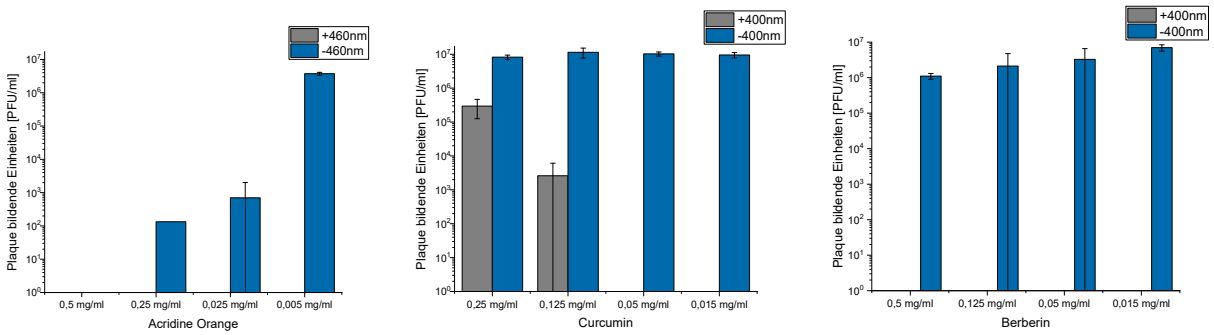


Abb. 9: Veranschaulichung der Phagenreduktion phi-6 nach Exposition mit unterschiedlich konzentrierten Photosensitizern mit Bestrahlung (grau) und ohne (blau). Links: Acridine Orange, Mitte: Curcumin, rechts: Berberin.

Im Weiteren wurden PS-haltige elektrogesponnene Vliesmaterialien untersucht. Die Vliesproben wurden einer definierten Phagensuspension (10exp6 PFU/ml) zugesetzt und entweder im Dunkeln oder bei 460 nm über 18 h mit den Vliesen inkubiert. Am Folgetag wurde die Abnahme der vermehrungsfähiger Bakteriophagenpartikel über eine serielle Verdünnungsreihe bestimmt. Sowohl in der Dunkelkontrolle als auch unter Lichtanregung gelang es mit den AO-PEO-Vliesen die Phagenvermehrung komplett zu verhindern. Dies konnte mit den Berberin-PEO-Vliesen nur durch Bestrahlung erreicht werden. In der Dunkelkontrolle blieb die Aktivität des Phagens unverändert

vergleichsweise zur Phagenkontrolle. Die Curcumin-PEO-Vliese mit 5 % Ma Farbstoff erreichten unter Bestrahlung eine PFU-Reduktion um 3 Logstufen. Keine antivirale Aktivität, weder im Dunkeln noch unter 460 nm, wurde für die Curcumin-PLA-Vlies erhalten (siehe Abbildung 10). Das AO erwies sich in der Testung erneut am potentesten. Neben der photoaktiven Reaktivität reduzierte auch ein lichtunabhängiger Mechanismus die Reproduzierbarkeit des behüllten Phagens.

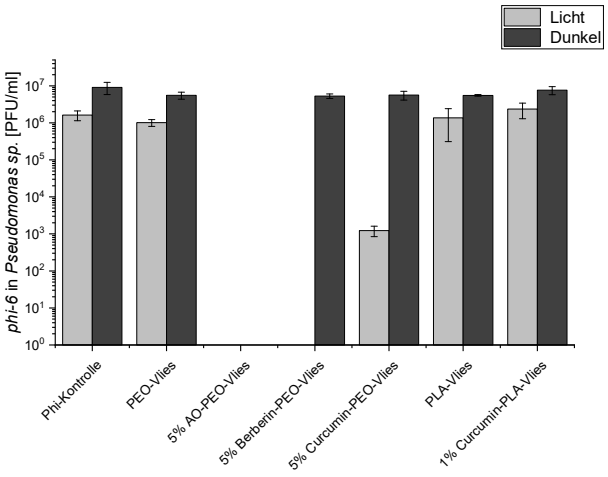


Abb. 10: Ergebnisse nach Exposition von *Bacteriophage phi-6* mit verschiedenen Polymervliesen und integrierten PS. 5 % AO-4 %-PEO-Vliese bewirkten eine deutliche Keimzahlabnahme > 4 Log-Stufen. Ebenso erreichten die Berberin-Vliese nach Lichtexposition eine Log-Stufenreduktion > 3. Curcumin war weniger photoaktiv.

Antifungale Untersuchungen

Für die Untersuchung der antifungalen Aktivität sollte eine *Candida sp* verwendet werden, die entweder als Kontaminant oder als Kolonisationsflora auf der Hautoberfläche vorkommt. Initial wurde geprüft, ob die verwendeten reinen PS Berberin und AO grundsätzlich eine Wirkung gegenüber *Candida albicans* besitzen. Aus Vorversuchen war bereits bekannt, dass sowohl Berberin als auch AO eine antibakterielle wie auch antivirale Wirkung ausüben, die sich in Anwesenheit von spezifischen Wellenlängen potenziert. Um eine Aussage zur geringsten Wirkstoffkonzentration zu erhalten, die den Sprosspilz im Wachstum hemmt, wurde eine Bestimmung zur minimalen Hemmkonzentration der reinen in Lösung befindlichen PS gegenüber *Candida albicans* unter Lichtexposition sowie in der Dunkelkontrolle durchgeführt. Beim AO wurde in der Dunkelkontrolle eine minimale Hemmkonzentration von 0,25 mg/ml erhalten. Durch die photoreaktive Aktivität des AO erweiterte sich die minimale Hemmkonzentration auf < 0,05 mg/ml. Die Ergebnisse lassen eine lichtgetragene antifungale Aktivität des AO gegenüber *Candida albicans* erkennen. Die Testung mit Berberin ergab eine schlechtere Wirksamkeit im Vergleich zum AO. In der Dunkelkontrolle konnte keine Reduktion von *Candida albicans* mit den getesteten Konzentrationen erzielt werden. Die minimale Hemmkonzentration lag demnach > 0,5 mg/ml. Unter Lichtanregung wurde mit der 0,25 mg/ml noch eine Abnahme der *Candida*-Population um 3 Logstufen erreicht, so dass die minimale Hemmkonzentration bei 0,25 mg/ml lag. Die Bestimmung der minimalen Hemmkonzentration gegenüber Curcumin erschwerte sich, da das Curcumin bei höheren Konzentrationen im wässrigen Testsystem ausfiel. Mit 0,1 mg/ml wurde eine Logstufenreduktion von ca. 2 erhalten.

Um die Effekte der Singulettsauerstoff-Aktivität auch bei elektrogesponnen Vliesen besser zu erkennen und um eine quantitative Aussage zu erhalten, wurden die Membranen im Weiteren an-

stelle der Hemmhoftestung einer CFU-Testung unterzogen. Die CFU-Testung liefert eine quantitative Aussage über die photoaktive Wirksamkeit der Photosensitizer-Materialien. Dabei wurde eine definierte *Candida albicans* Suspension zu den Prüfkörpern pipettiert und nach Inkubation bei 37 °C ± 460 nm die Abnahme der Koloniebildenden Einheiten (KBE; engl: colony forming units CFU) nach Auszählen ermittelt.

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse von PEO-Vliesen [4 %-Ma] und PLA-Vliesen [5 %-Ma] dargestellt. Sie enthalten die PS AO, Berberin oder Curcumin in unterschiedlichen Masseanteilen (1 % bzw. 5 %). Im Vergleich zur Kontrolle im Dunkeln kann in Abhängigkeit vom PS eine deutliche Reduktion des *Candida albicans* erreicht werden. Die stärkste Keimzahlreduktion über >3 Logstufen wurde mit AO-PEO-Vliesen beobachtet. Ebenso 3-Logstufen vermag die Implementierung von Berberin mit 5 % Anteil im PEO-Vlies zu minimieren. 5 % Curcumin in PEO-Vliesen erreichte nur eine Abnahme der Pilzpopulation um eine Logstufe. 1 % Curcumin in PLA-Vliesen zeigte gar keine Aktivität. AO besitzt unter der Anregung von 460 nm somit erneut die deutlichste Photoaktivität.

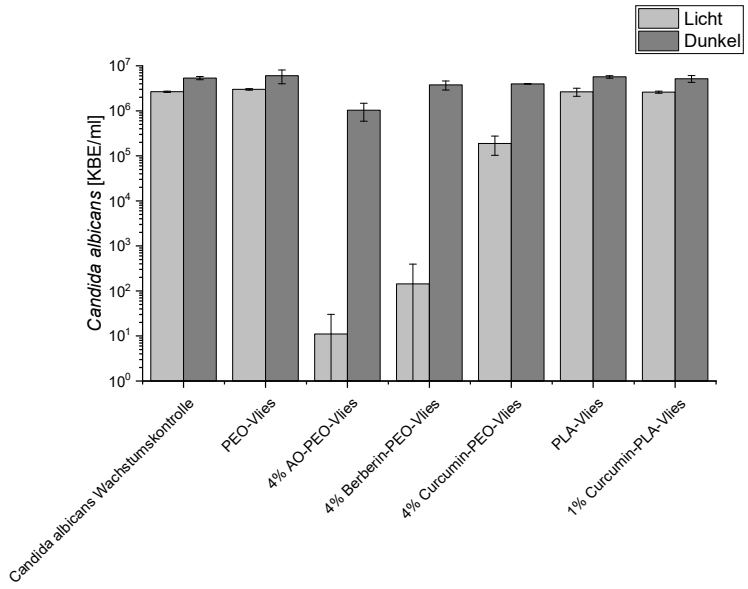


Abb. 11: Ergebnisse nach Exposition von *C. albicans* mit verschiedenen Polymervliesen und integrierten PS unter Bestrahlung (hellgrau) und im Dunkeln (dunkelgrau). 5 % AO-4 % PEO-Vliese bewirkten eine deutliche Keimzahlabnahme > 4 Logstufen. Ebenso erreichte das Berberin-PEO-Vlies nach Lichtexposition eine Logstufenreduktion > 3. Curcumin war weniger photoaktiv. Die Bestrahlung bei 460 nm resultierte in einer Reduktion von nur einer Logstufe, wenn Curcumin 5 % Masseanteil im PEO-Vlies einnimmt. Bei 1 % Curcumin im PLA- Vlies war keine Wirksamkeit zu erkennen. In der Dunkelkontrolle blieben alle PS-Vliese ohne Aktivität.

Zusammenfassung der antimikrobiellen Wirksamkeit an elektrogesponnenen Vliesmaterialien

In der Testung von PS-funktionalisierten PEO-Vliesen wirkten AO und Berberin deutlich biologisch aktiver als Curcumin. Bei diesem kam während der Verarbeitung erschwerend hinzu, dass sich das Curcumin schlecht im Wässrigen lösen ließ. Vor diesem Hintergrund wurde nicht PEO als Trägerpolymer verwendet, sondern ein Polylactid. Trotz gleicher Massenprozente bezogen auf die Masse der zu verspinnenden Lösung wurde beim Curcumin keine hohe antimikrobielle Wirksamkeit festgestellt (siehe Tabelle 3).

				antibakteriell		antifungal		antiviral	
Polymer	Ma%	PS	Ma%	Dunkel	Licht	Dunkel	Licht	Dunkel	Licht
PEO	4	-		0	0	0	0	0	0
PEO	4	AO	5	7	7	1	5	7	6
PEO	4	Berberin	5	0	6	0	4	0	6
PEO	4	Curcumin	5	0	1	0	1	0	3
PLA	5	-		0	0	0	0	0	0
PLA	5	Curcumin	1	0	0	0	0	0	0

Tabelle 3: Zusammenstellung antimikrobielle Ergebnisse (Logstufenreduktionen (R)) der PS-haltigen Vliese. Die Berberin- und AO dotierten PEO-Vliese zeigten die stärksten Aktivitäten. Als klinisch wirksam wird eine Bakterien- bzw. Pilzreduktion von > 3 und eine antivirale Aktivität > 3 gesehen.

AP 6: Beschichtung textiler Flächen (*INNOVENT, Thorey*)

Das Arbeitspaket wurde in enger Zusammenarbeit zwischen *INNOVENT* und *Thorey* bearbeitet. Innerhalb des Projektes soll ein Verfahren zur Beschichtung textiler Flächen entwickelt werden, um Kulturgüter im Vogtland mittels photoinduzierter Erzeugung von Singulett-Sauerstoff zu schützen.

Konzeptentwicklung und Materialauswahl

Die Anforderungen an den Färbeprozess wurden vorab definiert, wobei der Fokus auf der Wasserlöslichkeit und Temperaturstabilität von mindestens 100 °C lag. Eine detaillierte Matrix wurde erstellt, in der unterschiedliche Faserarten mit ihren jeweiligen Materialzusammensetzungen und Eigenschaften einander gegenübergestellt werden. Besonders wichtig galt vor allem, dass Textilien mit langer Haltbarkeit und Lichtechtheit zum Einsatz kommen, um den Anforderungen einer dauerhaften Einwirkung von Tageslicht standzuhalten.

Folgende Kriterien wurden berücksichtigt:

- Vorteile und Nachteile der Faserarten:
  - Naturfasern (z. B. Baumwolle, Leinen): gute Atmungsaktivität und ökologische Verträglichkeit, jedoch oftmals geringere Haltbarkeit und Empfindlichkeit gegenüber Umwelteinflüssen
  - Synthetische Fasern (z. B. Polyester, Polyamid): hohe Festigkeit und Beständigkeit gegen Tageslicht, allerdings können sie in puncto Nachhaltigkeit und Haptik Nachteile aufweisen
- Anwendungsspezifische Anforderungen:
  - Langlebigkeit der Textilien zur dauerhaften Einwirkung von Tageslicht
  - Chemische Stabilität der Fasern im Zusammenspiel mit der photoaktivierten Beschichtung

Neben der Materialauswahl wurde die Art der Textilkonstruktion (z. B. Gewebe, Gewirke, Gestricke und Vliese) hinsichtlich ihrer Eignung analysiert. Gewebe sind hervorragend geeignet, wenn hohe Zugkräfte benötigt werden. Die dichte Verkreuzung von Kett- und Schussfäden bietet mechanische Stabilität, führt jedoch in der Regel zu geringerer Dehnbarkeit. Gewirke und Gestricke punkten durch eine hohe Elastizität und Dehnung, was sie ideal macht, um Textilien über unregelmäßige Oberflächen oder Gegenstände zu spannen. Ihr Nachteil kann in einer geringeren Festigkeit liegen, wenn statische Belastungen dominieren. Vliese bieten zwar aufgrund ihrer lockeren Struktur Vorteile in puncto Weichheit und Flexibilität, sind jedoch weniger belastbar.

Aus den Vorversuchen im Labor von *INNOVENT* eigneten sich folglich die wasserlöslichen Mischungen aus PVA bzw. PEO mit AO und Berberin, wobei die geringe Temperaturbeständigkeit der PS bei den Färbeprozessen berücksichtigt werden musste. Um die Vorteile von Naturfasern

und synthetischen Fasern zu analysieren und zu charakterisieren, wurden die Versuche mit ausgewählten Mischungen in verschiedenen Konzentrationen sowohl an Baumwoll- sowie Polyesterfasern unter definierten Bedingungen durchgeführt.

Durchführung der Färbeprozesse

Als Naturfaser wurde 100 % Baumwollgewebe (CO) ausgewählt. Baumwollgewebe sind leicht herzustellen und nehmen entsprechend ihrer natürlichen Saugfähigkeit sehr gut Farbstoffe auf. Für die ersten Versuche wurde ein Baumwollgewebe mit einer Flächenmasse von 150 g/m² gewählt (siehe Tabelle 4).

Eingesetzte Produkte	1-CO	2-CO	3-CO	4-CO	5-CO	6-CO	7-CO	8-CO
AO-PVA in g/l	**50**	**100**	**150**	**200**				
Berberin-PVA in g/l					**50**	**100**	**150**	**200**
Fixiertemperatur in °C	110	110	110	110	110	110	110	110
Verweilzeit in Sek.	90	90	90	90	90	90	90	110
Foularddruck in bar	6	6	6	6	6	6	6	6
Flottenaufnahme in %	66,43	63,51	60,55	61,51	64,19	59,63	57,29	57,57

Tabelle 4: Zusammenstellung der Färbeprozesse an Baumwollfasern (CO) mit verschiedenen Konzentrationen an AO-PVA und Berberin-PVA.

Um einen Vergleich zu den synthetischen Fasern zu erhalten, wurde ein Polyestergewirke (PES) gewählt. Gewirke können aufgrund ihrer offeneren Struktur in der Vorbehandlung häufig eine bessere Durchdringung der Waschflotte ermöglichen, was die Entfernung von Spinnölen erleichtert. (siehe Tabelle 5)

Eingesetzte Produkte	1-PES	2-PES	3-PES	4-PES	5-PES	6-PES	7-PES	8-PES
AO-PVA in g/l	**50**	**100**	**150**	**200**				
Berberin-PVA in g/l					**50**	**100**	**150**	**200**
Fixiertemperatur in °C	110	110	110	110	110	110	110	110
Verweilzeit in Sek	90	90	90	90	90	90	90	90
Foularddruck in bar	6	6	6	6	6	6	6	6
Flottenaufnahme in %	66,43	63,51	60,55	61,51	64,19	59,63	57,29	57,57

Tabelle 5: Zusammenstellung der Färbeprozesse an synthetischen Fasern (PES) mit verschiedenen Konzentrationen an AO-PVA und Berberin-PVA.

Sowohl Acridine Orange als auch Berberin sind sehr thermisch wenig stabil und zersetzen sich bei höheren Temperaturen. Deshalb wurde eine Behandlungstemperatur von 110 °C gewählt. Baumwolle besteht aus Cellulosefasern, die bereits in ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung relativ stabil gegenüber einer Behandlung bei 110 °C sind. Solche Temperaturen liegen im Rahmen von Sterilisations- oder Vorbehandlungsprozessen, ohne dass signifikante strukturelle Veränderungen oder Degradationsprozesse in der Cellulose ausgelöst werden. Die poröse und hydrophile Natur von Baumwolle ermöglicht zudem eine gute Eindringfähigkeit von Wasser und Chemikalien, was die Reaktionskinetik unterstützt.
Polyester hingegen ist ein thermoplastischer Kunststoff, dessen molekulare Ketten bei 110°C zwar teilweise mobilisiert werden, jedoch nicht ausreichend für Prozesse, die eine intensive Oberflächenaktivierung oder -modifikation erfordern. Die hydrophobe, dichte und glatte Oberfläche von Polyester verhindert, dass bei dieser Temperatur genügend Energie zur Verfügung steht, um etwa den Aktivierungsprozess der Polymeroberfläche – wie das Entfernen von oberflächlichen Unreinheiten oder das Einleiten chemischer Reaktionen – effektiv zu unterstützen. Daraus resul-

tiert, dass bei Polyester höhere Temperaturen notwendig sind, um die gewünschte Oberflächenmodifikation zu erzielen, während Baumwolle bereits bei 110 °C die erforderlichen Voraussetzungen erfüllt.
Diese Unterschiede in der thermischen und chemischen Reaktionsbereitschaft der beiden Fasertypen führen dazu, dass eine Behandlungstemperatur von 110°C für Baumwolle ausreichend ist, während Polyester von einer höheren Temperaturbehandlung profitiert, um die gewünschten Modifikationen und Haftungsverhältnisse zu erreichen.
Das Appretieren der PS hat gezeigt, dass die Bindung zwischen PS und Faser nicht ausgereicht hat, diese dauerhaft zu binden. Zur Verbesserung wurde folglich ein anderes Verfahren angewendet, indem versucht wurde, über eine Textilfärbung der PS besser an die Faser anzulagern. Dafür wurde eine andere Färberezeptur verwendet, die normalerweise in einem HT Apparat benutzt wird (siehe Tabelle 6)

Eingesetzte Produkte	1-PES Färben PVA + AO	2-PES Färben PVA + AO	1-PES Färben PVA + Berberin	2-PES Färben PVA + Berberin
Peristal PES in g/l	2	2	2	2
Sera Gal P-BMO in g/l	0,8	0,8	0,8	0,8
CHT Dispergator XHT-S in g/l	1	1	1	1
Periquest CA in g/l	1	1	1	1
Essigsäure 60% in g/l	0,5	0,5/l	0,5	0,5
Anteil des PS-Polymers in %	**5**	**10**	**5**	**10**
Waschzeit in min	30	30	30	30
Fixiertemperatur in °C	110	110	110	110
Verweilzeit in Sek.	90	9	90	90
Foularddruck in bar	6	6	6	6

Tabelle 6: Geänderte Färberezeptur an synthetischen Fasern (PES) mit verschiedenen Konzentrationen an AO-PVA und Berberin-PVA.

Beim Färben von PES-Textilien gibt es zwei gängige Verfahren: das Hochtemperatur-Färben bei normalerweise etwa 130 °C und das Thermosol-Verfahren, das Temperaturen zwischen 160 und 220 °C verwendet. Das Hochtemperatur-Färben ist aus folgenden Gründen für den Farbstoff schonender:

- **Geringere Sublimation des Farbstoffs:** Bei höheren Temperaturen, wie sie im Thermosol-Verfahren verwendet werden, steigt das Risiko, dass Dispersionsfarbstoffe sublimieren, also direkt vom festen in den gasförmigen Zustand übergehen. Dies kann zu einem Verlust an Farbstoff führen und die Farbintensität sowie Gleichmäßigkeit der Färbung beeinträchtigen.
- **Reduzierte thermische Belastung der Fasern:** Polyesterfasern können bei sehr hohen Temperaturen, wie sie im Thermosol-Verfahren auftreten, strukturelle Veränderungen erfahren, die ihre mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Das Färben bei 130 °C minimiert diese Risiken und erhält die Integrität Fasern.
- **Vermeidung von Oberflächenoligomeren:** Bei höheren der Temperaturen können sich auf der Faseroberfläche unerwünschte Nebenprodukte, sogenannte Oligomere, bilden. Diese können die Haptik des Materials beeinträchtigen und zusätzliche Reinigungsprozesse erforderlich machen. Niedrigere Färbetemperaturen reduzieren die Bildung dieser Oligomere.

Die Vorteile ergeben sich auch bei einer Baumwollfärbung. Bei Baumwolle führt eine Färbung bei 110 °C zu einer moderaten thermischen Belastung, die sowohl die Integrität des Farbstoffs als

auch der Fasern schont (siehe Tabelle 7). Im Vergleich zum Thermosolverfahren, bei dem deutlich höhere Temperaturen (häufig über 160 °C) angewendet werden, ergeben sich folgende Vorteile:

- **Geringere thermische Belastung:** Bei 130 °C wird das Risiko minimiert, dass der Farbstoff durch zu hohe Temperaturen chemisch abgebaut oder verändert wird. Höhere Temperaturen im Thermosolverfahren können zur thermischen Zersetzung oder zu unerwünschten chemischen Reaktionen führen, die die Farbstoffmoleküle schädigen.
- **Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen:** Baumwolle besteht aus Cellulose, die zwar relativ stabil ist, jedoch bei extrem hohen Temperaturen zusätzlich mit dem Farbstoff reagieren kann. Eine Färbung bei 130 °C sorgt dafür, dass die Reaktionskinetik kontrollierter abläuft und die Bildung von Nebenprodukten oder unerwünschten Reaktionen, die das Farbstoffbild beeinträchtigen könnten, vermieden wird.
- **Schonendere Einbindung des Farbstoffs:** Eine moderate Temperatur begünstigt, dass der Farbstoff gleichmäßig in die Faserstruktur eindringen und an die vorhandenen Hydroxylgruppen der Cellulose binden kann. Dies führt zu einer dauerhaften und gleichmäßigen Färbung, ohne dass der Farbstoff durch zu hohe thermische Energie an Integrität verliert.

Eingesetzte Produkte	**1-CO Färben PVA + AO**	**2-CO Färben PVA +AO**	**1-CO Färben PVA + Berberin**	**2-CO Färben PVA + Berberin**
Sarabid DLO in g/l	2,0	2,0	2,0	2,0
Anteil des PS-Polymers in %	**5**	**10**	**5**	**10**
Waschtemperatur in °C	30	30	30	30
Waschzeit in min	20	20	2	20
Waschtemperatur in °C	95	95	95	95
Waschzeit in min	60	60	60	60
Spülen	X	x	x	x
Natronlauge in g/l	1,5	1,5	1,5	1,5
Tecoredukt 1000 in g/l	2,0	2,0	2,0	2,0
Waschtemperatur in °C	80	80	80	80
Waschzeit in min	20	20	20	20
Flotte weg lassen	x	x	x	x
Essigsäure in g/l	0,5	0,5	0,5	0,5
Felosan Misch in g/l	0,4	0,4	0,4	0,4
Periquest CA in g/l	1,0	1,0	1,	1,0
Waschtemperatur in °C	40	40	40	40
Waschzeit in min	15	15	15	15
Fixiertemperatur in °C	110	110	110	110
Verweilzeit in Sek	90	90	90	90
Foularddruck in bar	6	6	6	6

Tabelle 7: Geänderte Färberezeptur an Baumwolle (CO) mit verschiedenen Konzentrationen an AO-PVA und Berberin-PVA.

Aufgrund ihres hohen Ressourcen- und Zeitaufwands sind diskontinuierliche Färbungen jedoch kostspielig, während das Foulard-Verfahren mit seiner kontinuierlichen Prozessführung wirtschaftlicher ist. Daher wurden die folgenden Färbungen mittels Foulard-Verfahren durchgeführt. Um dabei die Färbeergebnisse zusätzlich zu optimieren, wurde ein freies Isocyanat (*Tubicoat FIX ICM*) als reaktive Gruppe zwischen dem PS und der Faser eingesetzt. Isocyanate (ICM) können

mit funktionellen Gruppen (zum Beispiel den Hydroxylgruppen in Baumwolle oder anderen reaktiven Gruppen in synthetischen Fasern) reagieren und so eine kovalente Bindung zwischen Farbstoff und Faser erzeugen. Diese chemische Kopplung verbessert die Fixierung des Farbstoffs, erhöht dessen Beständigkeit gegenüber Auswaschung und mechanischer Beanspruchung und führt somit zu einem haltbareren Färbeergebnis. Dafür wurden folgende Rezepturen erstellt (siehe Tabelle 8), sowohl auf Polyester (PES) und auch auf Baumwolle (CO).

Eingesetzte Produkte	1-PES-ICM	2-PES-ICM	1-CO-ICM	2-CO-ICM
AO-PVA in g/l	**50**		**50**	
Berberin-PVA in g/l		**50**		**50**
Tubicoat FIX ICM in g/l	10	10	10	10
Fixiertemperatur °C	110	110	110	110
Verweilzeit in Sek	90	90	90	90
Foularddruck in bar	6	6	6	6
Flottenaufnahme in %	73,9	72,7	61,1	61,5

Tabelle 8: Neue Färberezeptur unter Zugabe von freiem Isocyanat (*Tubicoat FIX ICM*) auf Polyester (PES) und Baumwolle (CO) mit verschiedenen Konzentrationen an AO-PVA und Berberin-PVA.

Für die Verkapselung der Baumwolloberfläche und das Binden des PS wurden im Folgenden drei unterschiedliche Rezepturen entwickelt, die jeweils spezifische Vorteile unter Berücksichtigung der geringen Behandlungstemperatur bieten: (siehe Tabelle 9)

Eingesetzte Produkte	3-CO-ICM PVA + AO	4-CO-ICM PVA + AO	5-CO-ICM PVA + AO
PVA + AO in g/l	**50**	**50**	**50**
Tubicoat FIX ICM in g/l	10	10	10
Folcolit D 1993/01 in g/l	5		
Arristan EPD in g/l		20	20
Evo Soft HWA in g/l			5
Fixiertemperatur in °C	110	110	110
Verweilzeit in Sek	90	90	90
Foularddruck in bar	6	6	6
Flottenaufnahme in %			
Stabilität	fällt aus		

Tabelle 9: Neue Färberezeptur unter Zugabe von *Folcolit D 1993/01*, *Arristan EPD* als Polyurethan und *Evo Soft HWA* als Silikonweichmacher auf Baumwolle (CO) mit AO-PVA.

Jede dieser Chemikalien wurde deshalb ausgewählt, um auf Basis der bei 110 °C stattfindenden Behandlung die bestmögliche Oberfläche zu schaffen, die den PS stabil einbettet und gleichzeitig die notwendige physikalische und chemische Schutzbarriere gegen äußere Einflüsse bildet.

Gründe für die Verwendung von *Folcolit D 1993/01* als PVA – Dispersion, *Arristan EPD* als Polyurethan und *Evo Soft HWA* als Silikonweichmacher sind:

- **PVA** bietet eine hervorragende chemische Kompatibilität mit Baumwolle, indem es über Wasserstoffbrücken eine enge Verbindung sowohl zur Faser als auch zum Farbstoff herstellt.
- **Polyurethan** punktet mit seiner Robustheit und Flexibilität, was gerade im Textilanwendungsbereich entscheidend ist, um mechanische Beanspruchungen standzuhalten und den Farbstoff dauerhaft zu verankern.
- **Silikonweichmacher** hingegen ermöglichen durch ihre hydrophoben und weichmachenden Eigenschaften eine weiche, schützende Oberfläche, die den Farbstoff vor Auswaschung und mechanischen Einflüssen bewahrt, ohne die empfindliche Farbstoffstruktur bei niedrigen Temperaturen zu gefährden.

Schlussfolgerung:
Die Färbeversuche ohne Vorbehandlung ergaben vor allem auf Polyestergeweben, weniger auf Baumwolle, eher ungleichmäßige Ergebnisse. Zur Voraktivierung der Oberflächen und der damit einhergehenden verbesserten Haftbeständigkeit eigneten sich beispielsweise Isocyanate. Die Vorbehandlung mit *Tubicoat FIX ICM* und die darauffolgende Färbung mit AO-haltigen Mischungen resultierte in besonders intensiv gelborangen Beschichtungsergebnissen speziell auf Baumwollgeweben. Färbungen mit Berberin waren eher zartgelb und blass. Weitere Zusatzkomponenten wie *Arristan EPD* (Polyurethan) und *Evo Soft HWA* (Silikonweichmacher) erhöhten nicht nur die Flexibilität, Abriebfestigkeit und Langzeitstabilität der Beschichtungen, sondern resultierten auch in verbesserten antimikrobiellen Eigenschaften. Details dazu liefert das AP 16 („Weiterführende Untersuchung zur biologischen Aktivität an Textilien“).

AP 7: Charakterisierung der Beschichtung textiler Flächen (*Thorey*)

Zur Charakterisierung der in AP 6 erzeugten Beschichtungen wurden sowohl Prüfungen der Waschbeständigkeit als auch der Reibechtheit durchgeführt.

Die Muster wurden zunächst bei 30 °C für 30 min in den Trockenschrank gelegt. Anschließend wurden die Reibechtheiten geprüft. Dieser Vorgang wurde bei 40 °C wiederholt. Untersuchungen zu den Reibechtheiten wurden nach ISO 105-AO 3 in Anlehnung an DIN 54002 und SNV 195806 durchgeführt und anhand des Bewertungsmaßstabs 1 bis 5 bewertet, wobei die Note 5 das beste Ergebnis und die Note 1 das schlechteste ist.

	Muster	Trocken/Nass	Trocken/Nass – 30 °C/30 min	Trocken/Nass – 40 °C/30 min
AO-PVA	1	5/2	5/2	5-4/2
	2	5/1-2	5/1	5-4/1-2
	3	5/1	5/1	5-4/1
	4	5/1	5/1	5-4/1

Tabelle 10: Bewertung der Reibechtheiten nach Färbung der PES-Muster mit AO-PVA.

In Nasssituationen führt also die fehlende Integration des PS in die Fasermatrix dazu, dass selbst bei geringem mechanischem Einfluss (wie Reibung) das AO wieder in Lösung geht und sich absetzt. (Abbildung 12)

Trocken/Nass **Trocken/Nass – 30 °C/30 min** **Trocken/Nass – 40 °C/30 min**

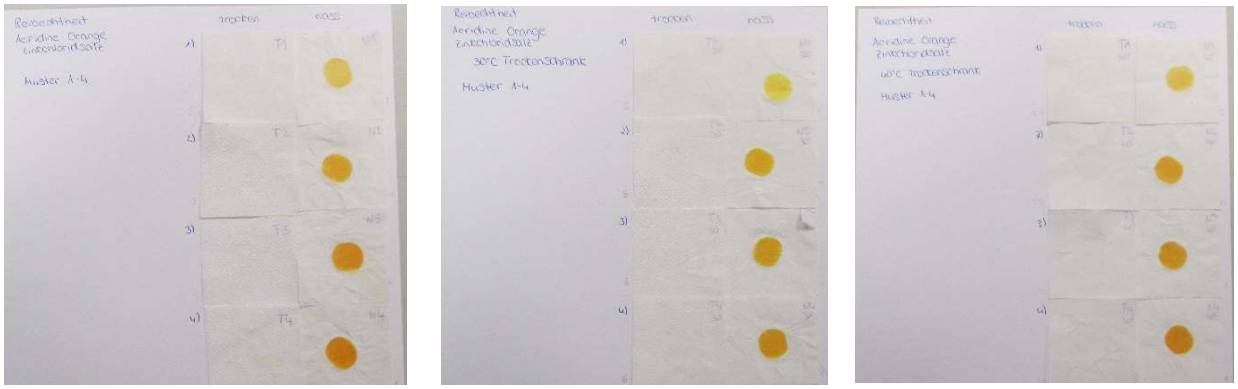


Abb. 12: Reibechtheiten nach Färbung der PES-Muster mit AO-PVA.

	Muster	Trocken/Nass	Trocken/Nass – 30 °C/30 min	Trocken/Nass – 40 °C/30 min
Berberin-PVA	5	5/4	5/4	5/4
	6	5/4	5/4-3	5/4
	7	5/3	5/3	5/3
	8	5/3	5/3-2	5/3

Tabelle 11: Bewertung der Reibechtheiten nach Färbung der PES-Muster mit Berberin-PVA.

Trocken/nass **Trocken/Nass – 30 °C/30 min** **Trocken/Nass – 40 °C/30 min**

Abb. 13: Reibechtheiten nach Färbung der PES-Muster mit Berberin-PVA.

Wenn der PS nach der Ausrüstung überwiegend nur oberflächlich aufgetragen wird und nicht in die Fasermatrix eindringen oder chemisch fixiert werden kann, bleibt seine Bindung zur Faser schwach. Unter trockenen Bedingungen können auch lose Adhäsionskräfte kurzfristig ausreichen, um den PS zu halten. Sobald jedoch Feuchtigkeit ins Spiel kommt, wirkt Wasser als Lösungsmittel und verringert diese schwachen Bindungen, sodass der PS leicht herausgelöst wird.

Mögliche Ursachen können sein:

- **Unzureichende Penetration:** Der PS hat sich nicht in die Fasern eingelagert, sondern blieb primär an der Oberfläche, was auf eine mangelnde Diffusion oder zu kurze Einwirkzeiten während der Ausrüstung hinweist.
- **Fehlende chemische Fixierung:** Ohne die Bildung stabiler chemischer Bindungen (z. B. durch Reaktionen mit funktionellen Gruppen der Faser) verbleibt der PS lediglich als oberflächliche Schicht.
- **Mangel an geeigneten Fixiermitteln:** Werden keine oder unzureichende Fixiermittel verwendet, um den PS zu verankern, kann Wasser die lose gebundenen Moleküle einfach ablösen.

Im Folgenden sind die Reibechtheiten nach geänderter Färberezeptur dargestellt. Anhand der Werte aus Tabelle 12 lässt sich feststellen, dass eine Nachwäsche der Polyestermuster (PES) keinen Einfluss auf deren Reibechtheiten hat. Nach der Nachwäsche war jedoch eine leichte Aufhellung der Textilmuster erkennbar (siehe Abbildung 14 am Beispiel AO), was auf ein Ausbleichen des eingebundenen PS schließen lässt.

	Muster	Trocken	Nass	Trocken Nachwäsche	Nass Nachwäsche
PVA + AO	1-PES Färben PVA + AO	5	5	5	5
	2-PES Färben PVA + AO	5	4	5	5-4
PVA + Berberin	1-PES Färben PVA + Berberin	5	5	5	5
	2-PES Färben PVA + Berberin	5	5	5	5

Tabelle 12: Bewertung der Reibechtheiten nach Färbung der PES-Muster mit AO-PVA und Berberin-PVA mit und ohne Nachwäsche.

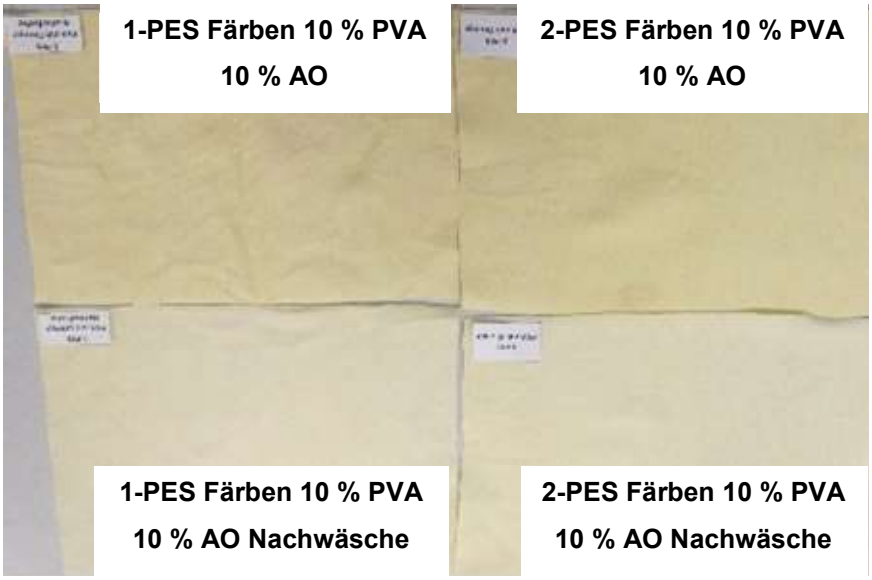


Abb. 14: Färbung der PES-Muster mit AO-PVA vor und nach der Wäsche.

Auch beim Färbeverfahren mit Baumwolle (CO) erkannte man kaum eine Änderung der Reibechtheiten zwischen den ausgerüsteten Mustern vor und nach der Nachwäsche (siehe Tabelle 13). Trotz nahezu identischer Reibechtheiten schienen die gewaschenen Textilien erneut optisch etwas heller (siehe Abbildung 15).

	Muster	Trocken	Nass	Trocken Nachwäsche	Nass Nachwäsche
PVA + AO	1-CO Färben PVA + AO	5	5-4	5	4
	2-CO Färben PVA + AO	5	5-4	5	4
PVA + Berberin	1-CO Färben PVA + Berberin	5	5-4	5	4
	2-CO Färben PVA + Berberin	5	5-4	5	4

Tabelle 13: Bewertung der Reibechtheiten nach Färbung der CO-Muster mit AO-PVA und Berberin-PVA mit und ohne Nachwäsche.

Abb. 15: Färbung der CO-Muster mit AO-PVA vor und nach der Wäsche.

Im Folgenden sind die Reibechtheiten der mit *Tubicoat FIX ICM* behandelten PES- und CO-Fasern mit AO-PVA-Beschichtung dargestellt. Auch hier erkennt man eine deutliche Abnahme der Farbintensität nach der Wäsche.

Abb. 16: Färbung der mit Isocyanat-behandelten CO- und PES Muster mit AO-PVA und Berberin-PVA vor und nach der Wäsche

Muster	Trocken	Nass
1-PES-ICM	5-4	2
2-PES-ICM	5	3
1-CO-ICM	5	5-4
2-CO-ICM	5	5-4

Tabelle 14: Bewertung der Reibechtheiten nach Färbung unter Zugabe *Tubicoat FIX ICM* auf Polyester (PES) und Baumwolle (CO) mit AO-PVA mit und ohne Nachwäsche.

Schlussfolgerung:

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Baumwollfasern deutlich stabiler und farbechter wirken. Auch nach der Wäsche bluten sie deutlich weniger aus als die Polyesterfasern. Die intensivere Färbung der Baumwolle gegenüber Polyester ist darauf zurückzuführen, dass Baumwolle als hydrophile Cellulosefaser reaktive funktionelle Gruppen (–OH) besitzt, die mit dem Farbstoff

kovalente Bindungen eingehen können, während Polyester als hydrophobe, chemisch weitgehend inerte Faser den Farbstoff überwiegend nur physikalisch einlagert, wodurch insbesondere im nassen Zustand eine geringere Fixierung und damit schlechtere Reibechtheit resultiert.
Alle Muster wurden an *INNOVENT* gesendet, um weitere Tests durchzuführen. Im ursprünglichen Projektantrag waren keine antimikrobiellen Untersuchungen vorgesehen. Da diese jedoch eine sinnvolle Ergänzung zu den Tests an elektrogesponnenen Vliesen darstellen, wurde das Arbeitspaket 16 entsprechend angepasst. Die ursprünglich für einen Unterauftrag vorgesehenen Mittel wurden vollständig in Personalmittel umgewidmet, um die Durchführung dieser weiterführenden biologischen Untersuchungen zu ermöglichen.

AP 8: Untersuchung der photoaktiven Eigenschaften der Beschichtungen aus AP 4, 6 (*INNOVENT, UA IPHT Jena*)

In Absprache mit den Projektpartnern wurden geeignete Beschichtungen mit Polymer-PS-Systemen ausgewählt und im Unterauftrag am *IPHT* hinsichtlich der Generierung von Singulett-Sauerstoff untersucht. Um die Anregung möglichst nahe am Absorptionsmaximum des jeweiligen PS durchzuführen, wurden Berberin- und Curcumin-haltige Proben mit einem gepulsten Laser der Wellenlänge 405/10 nm, AO-haltige mit 465 nm angeregt. Die Quantifizierung beruht auf der Detektion einzelner Phosphoreszenz-Photonen, die im nahen Infrarot (NIR) bei 1270 nm ihren Höhepunkt erreicht. Die detektierten Photonen werden zeitabhängig gezählt, das Signal kalibriert und akkumuliert, gesteuert durch PC basierte Software.

Zunächst wurden die reinen PS in Wasser bzw. Ethanol in verschiedenen Konzentrationen gelöst, auf eine Absorptionsintensität von 0,2 verdünnt und gemessen. Curcumin in ethanolischer Lösung zeigte nach Anregung mit einem 405 nm Laser ein Maximum an Phosphoreszenz-Photonen von ca. 2450 cps bei 3 µs. Bei der Anregung von AO in Ethanol bei 465 nm ließ sich ein Maximum der gezählten NIR Photonen von rund 10.000 cps bei einer Zeit von 1,7 µs zählen. In Wasser gelöstes AO ergab im Vergleich dazu nur rund 250 cps bei 2 µs. Berberin zeigte ein Maximum bei ca. 620 cps bei 2 µs (siehe Abbildung 17). Diese Abweichung zwischen den Lösungsmitteln ist möglicherweise auf ein Clustern der Moleküle im Wasser zurückzuführen, was zu einer Reduktion der elektronischen Anregung führt.

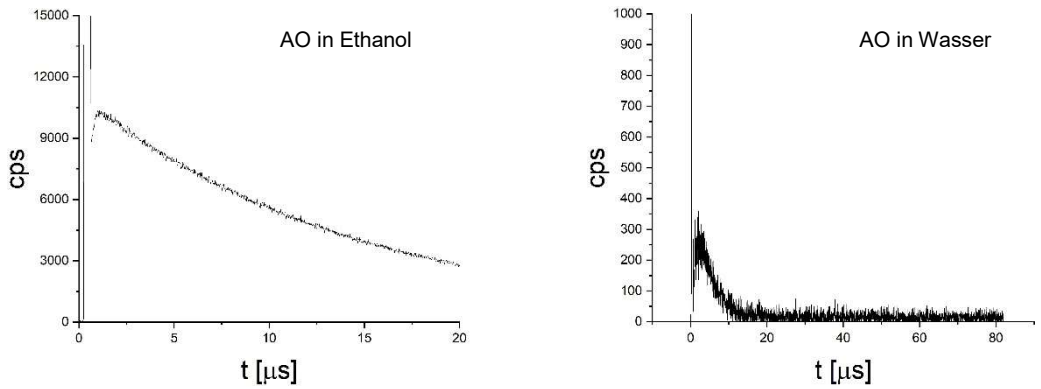


Abb. 17: Phosphoreszenzsignale von reinem AO in Ethanol (links) und in Wasser (rechts).

Des Weiteren wurden elektrogesponnene wasserlösliche PEO- und PVA-Vliese mit verschiedenen Konzentrationen AO und Berberin (1, 5, 10 % w/w) gemessen. Bei den Berberin-haltigen Vliesen konnten keine Singulett-Sauerstoff-typischen NIR-Phosphoreszenz-Photonen bei 1270 nm detektiert werden. Nach Anregung der AO-haltigen PEO- und PVA-Vliese zeigte sich eine stark fallende Kurve mit sehr langer Abklingzeit. Anhand vergleichender Messungen bei 1233 nm lässt sich vermuten, dass die Phosphoreszenz vom PS selbst stammt. Ob zusätzlich

eine Singulett-Sauerstoff-Phosphoreszenz unter dem intensiven Signal liegt, lässt sich nur schwer abschätzen. Nach Benetzung der Vliese mit Wasser löste sich das AO aus dem Vlies, was zu einem verringerten Phosphoreszenzsignal führte. Ob eine Phosphoreszenz vom AO im Wasser vorlag, oder ob die Phosphoreszenz vom Singulett Sauerstoff im Wasser kam, konnte nicht genau gesagt werden.

Die höchsten Phosphoreszenzsignale erreichten die organolöslichen Polylactid-Vliese mit anteilig je 1 % w/w AO (ca. 1300 cps bei 15 µs) und Curcumin (ca. 7000 cps bei 25 µs) (siehe Abbildung 18).

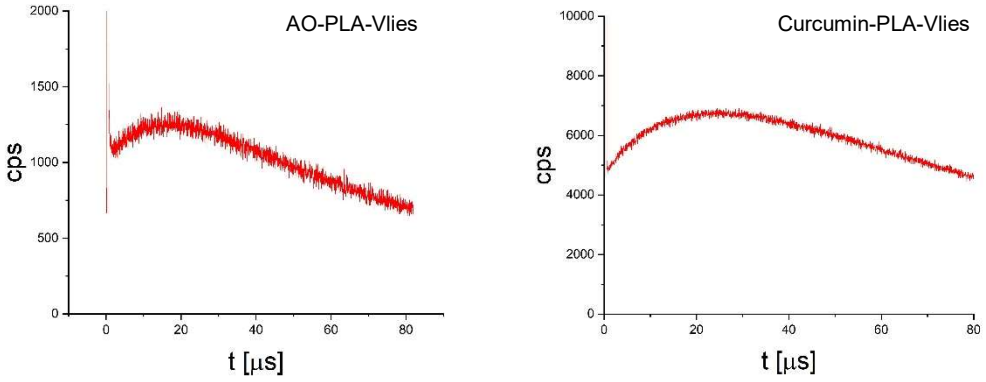


Abb. 18: Phosphoreszenzsignale von elektrogesponnenen Vliesen aus PEO mit AO (links) und Curcumin (rechts).

Die vorliegenden Messungen ergaben, dass die Entstehung von Singulett-Sauerstoff maßgeblich von der umgebenden Matrix abhängig ist. Alle untersuchten PS scheinen photoaktiv zu sein. Ob die Phosphoreszenzsignale jedoch auf Singulett-Sauerstoff oder auf den PS selbst zurückzuführen sind, konnte nicht endgültig geklärt werden.

AP 9: Anwendung der Beschichtungsvarianten unter Realbedingungen (*INNOVENT, Jens Wirth*)

Das Arbeitspaket wurde in enger Zusammenarbeit zwischen dem *Restaurierungsatelier J. Wirt*h und *INNOVENT* bearbeitet.

Beschichtung und Bewertung sensibler Modelloberflächen

Die unter AP 4 im Labormaßstab entwickelten erfolgversprechendsten Beschichtungsvarianten wurden im Rahmen dieses AP in die Praxis überführt und zunächst auf sensible Modelloberflächen aufgetragen. Im *Schloss Treuen*, welches durch den *Restaurator Jens Wirth* betreut wird, gibt es an der Stuckdecke des Barocksaals große Bereiche mit dunklen Verfärbungen, die vermutlich auf Mikroorganismen zurückzuführen sind. Die Stuck-Oberfläche besteht aus einer Kaseintempera-Fassung, die zukünftig erneuert werden muss und somit eine geeignete Demonstratorfläche für das vorliegende Projekt bietet.

Für entsprechenden Voruntersuchungen wurden PS-Polymer-Gemische (AO-PVA und Berberin-PVA) an *Jens Wirth* bereitgestellt. Aufgrund der Eigenfärbung wurden Acridine Orange und Berberin als zu untersuchende Mittel ausgewählt, da sich das zu erwartende Farbspektrum am ehesten in historischen Farbgebungen wiederfindet bzw. darin „integrieren“ lässt. Die PS-Polymergemische wurden verdünnt und auf Kalk-Gips-Testkörper aufgetragen (siehe Abbildung 19).

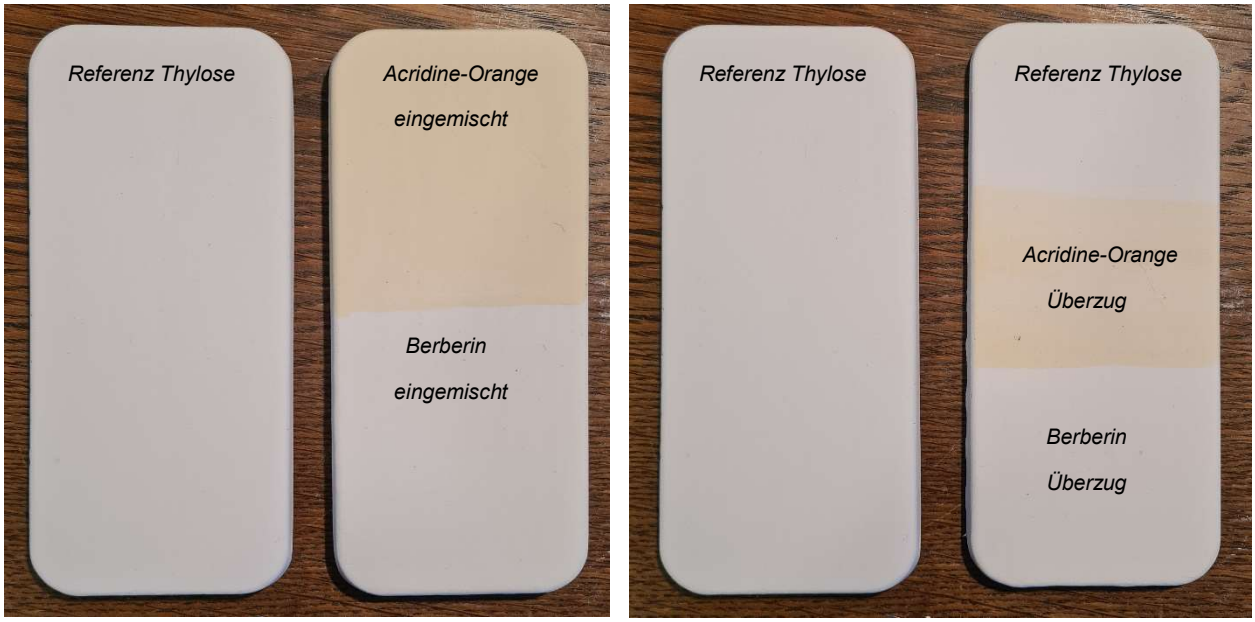


Abb. 19: Tests zu Eigenfarbigkeit und Farbwirkung von AO-PVA und Berberin-PVA Zusätzen. Links direkt eingemischt in Farbe, rechts als Überzug aufgetragen.

Dabei wurde eine zu erwartende Eigenfärbung und auch die Verträglichkeit mit wasserbasierten Farbsystemen und natürlich auch die relativ kostengünstige Herstellung der Substanzen in die Entscheidungen einbezogen. Vor allem Farben mit wasserlöslichen Bindemitteln neigen zum Befall mit Bakterien oder Pilzen und sind deshalb vor allen anderen Farbsystemen Teil des zu bekämpfenden Problems. Um diesem Umstand gerecht zu werden, wurden die Tests mit wasserbasierten Farben mit Kasein- und Thylosebindemitteln durchgeführt. Auch wurden für die Tests zwei verschiedene Untergründe verwendet, die historischen Oberflächen nachempfunden wurden. Die hierzu verwendeten Untergründe waren zum Teil gängige fiktive Untergründe wie Stuckgips oder Kalkglätte und zusätzlich auch nachgestellte konkrete historische Untergründe, die in ihrer Zusammensetzung den avisierten Testobjekten entsprachen. (*Schloss Treuen; Barockstuckdecke mit Fassung*). Es wurde zu Testzwecken eine Kalk-Gipsglätte und andererseits ein reiner Stuckgips als Testoberflächen in Form gleich großer Musterflächen hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung den historisch vorhandenen Oberflächen im Schloss Treuen entsprechen.

Ziel dieser durchgeführten Testreihen war es zunächst auszutesten, inwieweit sich die hergestellten Singulettsauerstoff-erzeugenden Lösungen als Farbzusätze oder als Farbaufträge mit oder ohne separat zugesetztes Bindemittel verwenden lassen. Also ob und unter welchen ggf. vorhandenen Einschränkungen ein „Einmischen“ oder ein „Auftragen“ in bzw. auf eine Oberflächenbeschichtung möglich ist. Im Ergebnis dieser Testreihen zeigte sich, dass bei beiden verwendeten Lösungen sowohl ein Einmischen als auch ein Auftragen grundsätzlich ohne erkennbare ungünstige, einen Ausschluss erzeugende Oberflächenerscheinungen, möglich ist. Einzige Einschränkung liefert die Eigenfarbigkeit einer der PS-Polymermischungen, hier AO-PVA, die sich bemerkbar auf die Oberflächenfarbigkeit auswirkt. Die dadurch erzeugte leichte Färbung stellt aber nur bei sehr hellen, ggf. weißen Oberflächen möglicherweise eine Einschränkung dar, auf farbigen oder getönten Oberflächen ist diese Wirkung weniger relevant.

Wie in den obigen Bildern am Beispiel der Thyloseleimfarbe erkennbar, ist vor allem bei AO-Mischungen zumindest in der verwendeten Testkonzentration eine deutliche orange Eigenfärbung vorhanden, die die Verwendbarkeit bei hell gefärbten Oberflächen etwas einschränkt. Die Eigenfärbung des gelblichen Berberins ist dagegen kaum wahrzunehmen.

Demonstrationsflächen und Modellobjekte

Wie bereits erwähnt, war die *Burg Mylau* ursprünglich als Demonstratorobjekt vorgesehen. Leider konnte dies aus o. g. Gründen nicht realisiert werden und der *Barocksaal des Schlosses Treuen* wurde als Alternative herangezogen. Bevor die ausgewählten Modellobjekte jedoch in die praktische Realisierung gehen, sollten zusätzliche, insbesondere antimikrobielle Untersuchungen, angeknüpft werden. Diese Variante brachte erhöhten Personalaufwand für *INNOVENT* mit sich, da die Stuckdecke des Barocksaals eine andere Zusammensetzung als die bisher untersuchten Trägermatrices hat. Somit war es notwendig, die von *Jens Wirth* hergestellten Modellstuckplättchen zunächst auf ihre biologische Wirksamkeit zu untersuchen. Kritisch könnte dabei sein, dass das Grundmaterial der Stuckdecke bereits eine Wirkung auf das Wachstum der Mikroorganismen hat, wodurch die eigentliche Wirkungsweise der aufgebrachten Beschichtung davon nicht klar differenziert werden kann.

Zu diesem Zweck wurden mehrere Testreihen angelegt. Die erste Testreihe erfolgte unter realitätsnahen Bedingungen. Die Testplättchen wurden dabei aus nachgebildetem historischem Material gefertigt und anschließend beschichtet. In dieser Reihe kamen erneut zwei verschiedene Lösungen sowie unterschiedliche Farbbeschichtungen und Untergründe zum Einsatz. Dabei wurde eine mittlere Konzentration der zugesetzten Photosensibilisatoren gewählt, um – im Sinne des Arbeitspakets 14 – die Ermittlung und Anpassung geeigneter Konzentrationen sowie die Bewertung ihrer Wirksamkeit weiter voranzutreiben. Leider zeigte sich dabei, dass sich von Grund auf zu viele verschiedene „herkömmliche“ Keime auf den Proben befunden hatten, so dass die Auswertung bzw. eine Beschreibung der Auswirkung der verwendeten Zusätze und Überzüge nur sehr bedingt möglich war.

Basierend darauf wurde die Testreihe wiederholt. Aufgrund des zeitlichen Aufwandes sollte hierfür nur noch mit einer PS-Polymermischung nämlich AO-PVA gearbeitet werden (siehe Tabelle 15). Zudem sollten die erneut herzustellenden Musterplättchen für die biologischen Tests unter besonders sterilen Umgebungsbedingungen in der Werkstatt erfolgen, um ggf. weniger Alltagskeime von vorneherein auf den Proben vorliegen zu haben. Die verwendeten Rohstoffe wie Kreide, Kalk und Gips waren hierbei allerdings allgemeine Kaufware auf deren Sterilität nur bedingt Einfluss genommen werden konnte.

Probe	Grundmaterial	Farbsystem	Lasur oder Einmischen	Photosensitizer
1	Gips	Kaseintempera	-	-
2	Gips	Kaseintempera	oben aufliegende Lasur	Acr. Orange
3	Gips	Kaseintempera	oben aufliegende Lasur	Berberin
4	Gips	Kaseintempera	eingemischt	Berberin
5	Gips	Kaseintempera	eingemischt	Acr.- Orange
6	Kalk-Gips	Kaseintempera	-	-
7	Kalk-Gips	Kaseintempera	oben aufliegende Lasur	Acr. Orange
8	Kalk-Gips	Kaseintempera	oben aufliegende Lasur	Berberin
9	Kalk-Gips	Kaseintempera	eingemischt	Berberin
10	Kalk-Gips	Kaseintempera	eingemischt	Acr.- Orange
11	Gips	Thyloseleimfarbe	-	-
12	Gips	Thyloseleimfarbe	eingemischt	Acr. Orange
13	Gips	Thyloseleimfarbe	eingemischt	Berberin
14	Gips	Thyloseleimfarbe	oben aufliegende Lasur	Acr. Orange
15	Gips	Thyloseleimfarbe	oben aufliegende Lasur	Berberin
16	Kalk-Gips	Thyloseleimfarbe	-	-
17	Kalk-Gips	Thyloseleimfarbe	eingemischt	Acr. Orange
18	Kalk-Gips	Thyloseleimfarbe	eingemischt	Berberin
19	Kalk-Gips	Thyloseleimfarbe	oben aufliegende Lasur	Acr. Orange
20	Kalk-Gips	Thyloseleimfarbe	oben aufliegende Lasur	Berberin

Tabelle 15: Auflistung der verwendeten bzw. hergestellten Probeplättchen für Testreihen.

Die zugesetzten Photosensibilisatoren wurden in zwei auf den unteren Konzentrationsbereich abgestimmten Stufen verwendet. Die entsprechende Versuchsreihe wurde über den eigentlichen Projektzeitraum hinaus fortgeführt und abgeschlossen. Die hergestellten Probeplättchen gingen anschließend an den Projektpartner *INNOVENT* zur Durchführung der antimikrobiellen Untersuchungen.

Mikrobiologische Wirksamkeitsprüfungen an Stuckplättchen

Vorversuche

Um die Eigenschaften der Stuckproben besser einschätzen zu können, wurden Vorversuche zur Wasserresorbierbarkeit der Stuckproben durchgeführt. In Abbildung 20 wurden 5 µl Reinstwasser auf die ausgewählten Stuckproben aufgetropft. Die Probekörper #F und #Q wurden mit Thyloseleimfarbe behandelt, Probe #A und #L mit Kaseintempera. Im Vergleich zu den Kaseintempera-behandelten Probekörpern zog der Wassertropfen bei den Thyloseleimfarbe-behandelten in das Material ein. Nach Lagerung in 800 µl Reinstwasser zeigte sich deutlich, dass sich die Thyloseleimfarbe-Probekörper über die Zeit auflösten (siehe Abbildung 20).

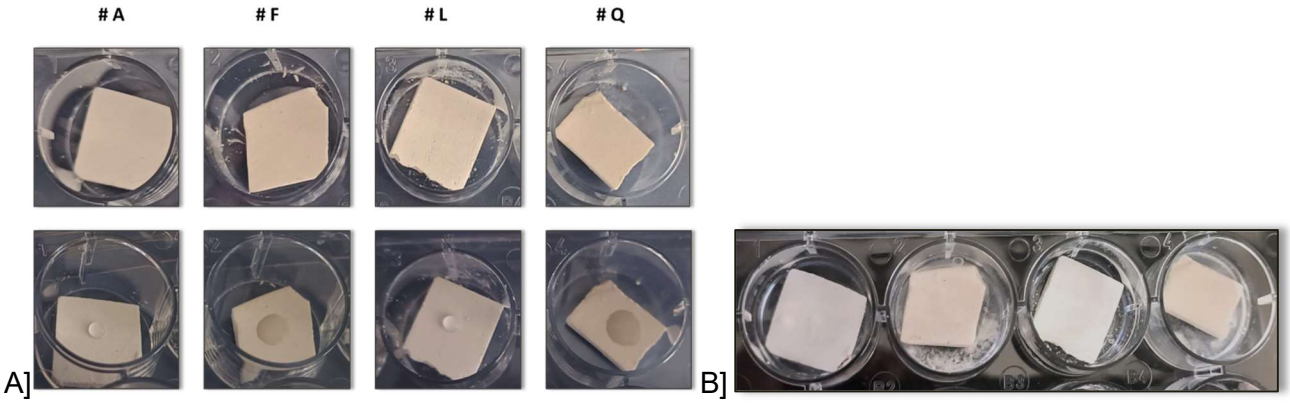


Abb. 20: Testung Stuck auf Resorbierbarkeit von Wasser. A] Tropfentest. B] Probekörper nach 800 µl Reinstwasserzugabe.

Die Probekörper wurden mit *E. coli* (10^6 KBE/ml) versetzt und nach 18 h mit und ohne 460 nm-Bestrahlung die Keimzahl ausgezählt. Die Bestimmung der Keimzahl erschwerte sich, da neben dem im Rahmen des Versuchs zugeführten *E. coli*-Keim andere Bakterien kultiviert worden. Diese Kontaminanten entstammen der normalen Hautflora und entsprachen unter anderen Koagulase negative Staphylokokken, *Micrococcus* spp. als auch Bacillen (siehe Abbildung 21). Durch die Instabilität bestimmter Probekörper in Anwesenheit von Flüssigkeiten (Vorversuche Abbildung 20) konnten bestimmte Desinfektionsmethoden nicht angewendet werden. Hierzu gehört die Desinfektion mittels Ethanol oder quaternären Ammonium-Verbindungen. Zudem würde das Ethanol die wasserlöslichen Photosensitizer aus dem Material lösen. Die Sterilisierung mithilfe von UV-Bestrahlung gefährdet möglicherweise die lichtsensiblen Farbstoffe, genauso wie die thermische Behandlung mittels Autoklavieren oder Trockensterilisation.

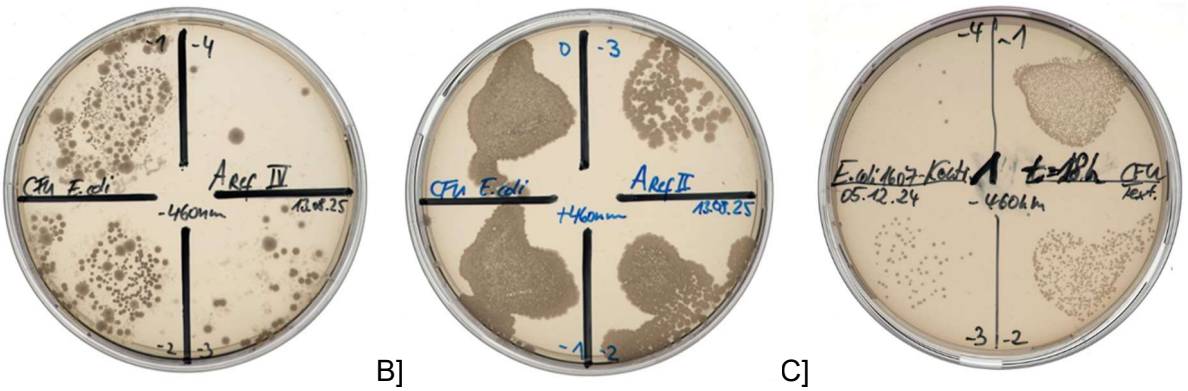
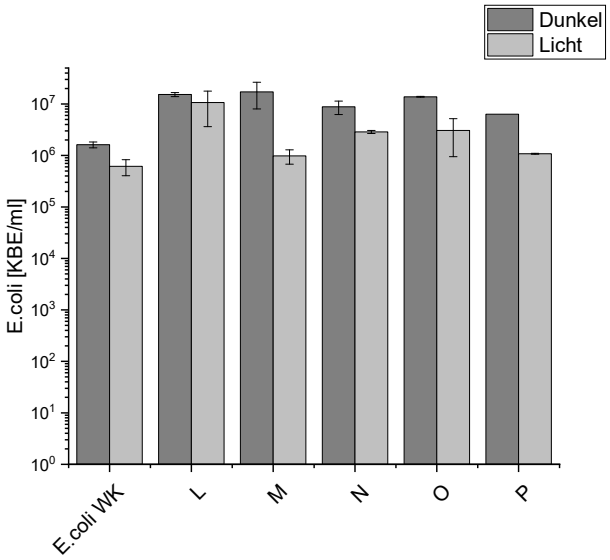


Abb. 21: Auftragung von seriellen Verdünnungen des Überstandes nach Bakterien-Exposition des Stucks am Beispiel der Referenz #A: Kalk-Gips_Kaseintempera. A] Dunkelkontrolle. B] nach Bestrahlung mit 460 nm. C] *E. coli* Wachstumskontrolle. Bei den Referenzproben ist eine Mischkultur vorhanden, die die Aussage zur antimikrobiellen Wirkung erschwert. Vergleiche Koloniemerkmale: Größe, Farbe, Form sowie Transparenz.

Antibakterielle Aktivität gegenüber *Escherichia coli*

Aufgrund der hohen Anzahl an Probekörpern wurde sich im Nachfolgenden auf die mit Acridine Orange behandelten Proben beschränkt. Diese zeigten auch in den Versuchen an elektrogesponnenen Vliesen die höchste antimikrobielle Aktivität (Vgl. AP 5). Aus den Vorversuchen mit den Stuckproben ließ sich erkennen, dass Thylose-Leimfarbe-behandelter Gips sich über die Zeit der Inkubation mit der Bakteriensuspension auflöste. Vor diesem Hintergrund wurden die Untersuchungen alleinig an den Kaseintempera-Proben durchgeführt. Um die Kontamination des Stuckmaterials abzutöten, wurden die Probekörper zuvor 1 h bei 170 °C inkubiert. Die Stuckproben verblieben visuell stabil, so dass sie den folgenden Prozedere zu geführt wurden. Zu den 10 x 10 mm² großen Stuckmaterial-Proben wurde eine definierte Bakteriensuspension von ca. 1 x 10^6/ml *E. coli* pipettiert und unter Bestrahlung bei 460 nm über Nacht inkubiert. Am Folgetag wurde die Menge der vitalen Bakterien über eine serielle Verdünnungsreihe und Auftragung auf CASO-Agarplatten ermittelt.

Bei den Stuckproben konnten unabhängig von der oberflächlichen Auftragung oder der Mischung in Kaseintemperafarben weder für Acridine Orange noch für Berberin die Keimzahl reduziert werden (Abbildung 22). Es ist fraglich, ob die Vorbehandlung bei 170 °C zur Keimabtötung möglicherweise eine Zersetzung der eingebetteten Photosensitizer verursachte. Acridine Orange besitzt einen Schmelzpunkt von 165 °C, Berberin von 145 °C. Um mögliche thermische Aktivierungen auszuschließen, wurde im Weiteren eine Tyndallisierung der Stuckproben durchgeführt. Bei dieser sanfteren Variante werden die Proben für 30 min bei 99 °C und trockener Hitze erwärmt und anschließend über Nacht bei 37 °C inkubiert. Bakterien und auch ihre Sporen keimen bei 37 °C aus. Die so maturierten Bakterien werden bei erneuter Behandlung von 99 °C abgetötet. Das Temperaturregime von 30 min bei 99 °C sowie 37 °C über Nacht wurde viermal durchgeführt. Die so behandelten Stuckproben wurden erneut zur antimikrobiellen Aktivitätsbestimmungen eingesetzt.



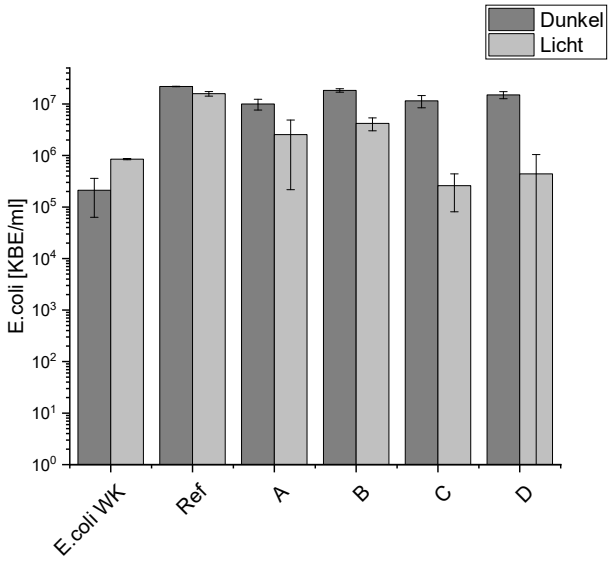
A]

B]

# L	Gips	Kaseintempera	Referenz
# M	Gips	Kaseintempera	Acridine Orange (Lasur)
# N	Gips	Kaseintempera	Berberin (Lasur)
# O	Gips	Kaseintempera	Acridine Orange (eingemischt)
# P	Gips	Kaseintempera	Berberin (eingemischt)

Abb. 22: Ergebnisse der antibakteriellen Wirksamkeit gegenüber *E. coli* von verschiedenen Stuckproben nach Autoklavieren. A] Grafische Darstellung der ermittelten KBE/ml, B] verwendete Stuckproben. *E. coli* WK= *E. coli* Wachstumskontrolle

In Abbildung 23 wird deutlich, dass bei den Stuckproben mit Acridine Orange nur eine geringe antimikrobielle Aktivität bei der Bestrahlung mit 460 nm erreicht wurde. Im Dunkeln blieb die zugegebene Bakteriensuspension in ihrer KBE/ml beständig. Wird der Photosensitizer über das Licht angeregt, sinkt die KBE/ml. Die Auftragung des Acridine Oranges über eine Lasur resultierte in einer geringfügig höheren Aktivität im Vergleich zu den Varianten mit eingemischtem Photosensitizer.



A]

B]

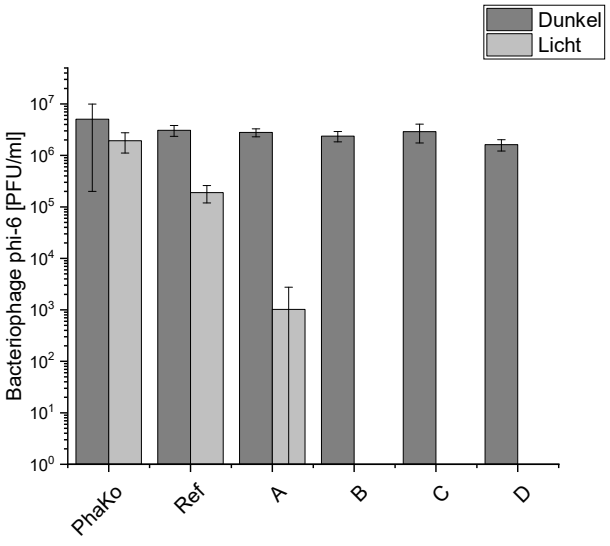
# Ref	Kalkgips	Kaseintempera	Referenz
# A	Kalkgips	Kaseintempera	Acridine Orange (1:9 eingemischt)
# B	Kalkgips	Kaseintempera	Berberin (1:4 eingemischt)
# C	Kalkgips	Kaseintempera	Acridine Orange (1:9 Lasur)
# D	Kalkgips	Kaseintempera	Berberin (1:4 Lasur)

Abb. 23: Ergebnisse der antibakteriellen Wirksamkeit gegenüber *E. coli* von verschiedenen Stuckproben nach Tyndallisieren. A] Grafische Darstellung der ermittelten KBE/ml, B] verwendete Stuckproben. *E. coli* WK= *E. coli* Wachstumskontrolle

Bei der Auswertung, insbesondere bei dem Auszählen der Kolonien, wurde im Vergleich zum Vorversuch die Kontamination deutlich reduziert. Es waren neben dem Versuchskeim jedoch noch *Bacillus* spp. auf der Platte nachzuweisen. Diese Bakterien können Sporen bilden, die erst bei 131 °C abgetötet werden. Andere Keime außer *E. coli* und *Bacillus* spp. wurden nicht mehr gefunden. Das Tyndallisieren bietet somit eine geeignete Sterilisation für alle vegetativen Bakterienzellen.

Antivirale Aktivität gegenüber *Bacteriophagen phi-6*

Die Stuckproben wurden wie oben beschrieben vor der Bearbeitung über das Tyndallisieren mit 4 x 99 °C für 30 min gefolgt von 37 °C über Nacht sterilisiert. Dann erfolgte die Zugabe einer definierten Phagensuspension in physiologischer Kochsalzlösung.



A]

# Ref	Kalkgips	Kaseintempera	Referenz
# A	Kalkgips	Kaseintempera	Acridine Orange (1:9 eingemischt)
# B	Kalkgips	Kaseintempera	Berberin (1:4 eingemischt)
# C	Kalkgips	Kaseintempera	Acridine Orange (1:9 Lasur)
# D	Kalkgips	Kaseintempera	Berberin (1:4 Lasur)

B]

Abb. 24: Ergebnisse der antiviralen Wirksamkeit gegenüber *Bacteriophagen phi-6* von verschiedenen Stuckproben nach Tyndallisieren. A] Grafische Darstellung der ermittelten KBE/ml, B] verwendete Stuckproben. PhaKo= Phagenkontrolle

In Abbildung 24 zeigt sich ein stark photoinduziertes Ergebnis. Demnach führte die Anregung bei 460 nm zu einer starken antiviralen Wirksamkeit bei allen getesteten Probenmaterialien. Beide Lasuren, die sich auch visuell farblich sehr stark gegenüber den beigemischten Materialienvarianten abhoben, erreichten eine Phagenreduktion von >6 Logstufen. Lediglich bei der eingemischten 1:9 Materialvariante lag die Log-Stufenreduzierung bei ca. 4.

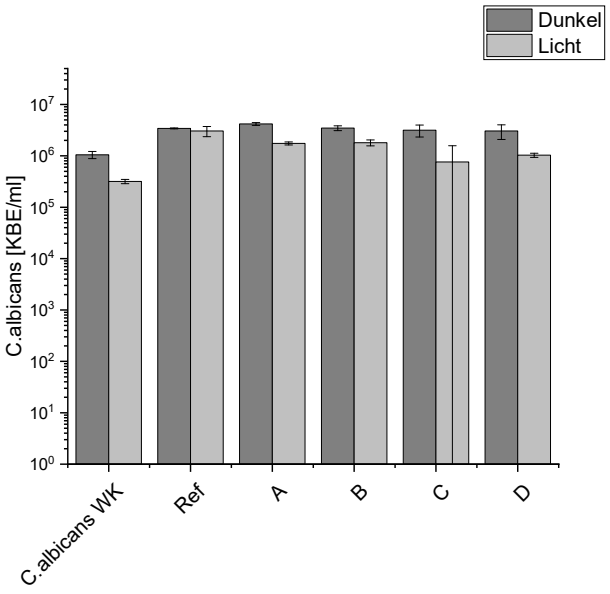
Gegenüber den Bacteriophagen *phi-6* wurde folglich eine deutlich photoinduzierte Reaktion beobachtet. Die korrespondierenden Dunkelreaktionen verblieben ohne Aktivität.

Antifungale Aktivität gegenüber *Candida albicans*

Die Stuckproben wurden wir oben bereits unter der antibakteriellen Testung von Stuckproben beschrieben vor der Bearbeitung über das Tyndallisieren mit 4x 99°C 30 min gefolgt von 37 °C über Nacht sterilisiert. Dann erfolgte die Zugabe einer definierten Pilzsuspension in SAB-Mangelmedium (1/500).

In Abbildung 25 wird ersichtlich, dass die antifungale Aktivität ähnlich gering ausfällt wie bei der antibakteriellen Testung. Während in der Dunkelkontrolle keine Reduktion erfolgt, werden insbesondere mit den über die Lasur aufgetragenen Stuckproben eine leicht bakterizide Aktivität wahrgenommen. Diese bewegt sich jedoch innerhalb einer Log-Stufe und wird daher als lediglich sehr leicht antimikrobiell wirkend eingestuft.

A]



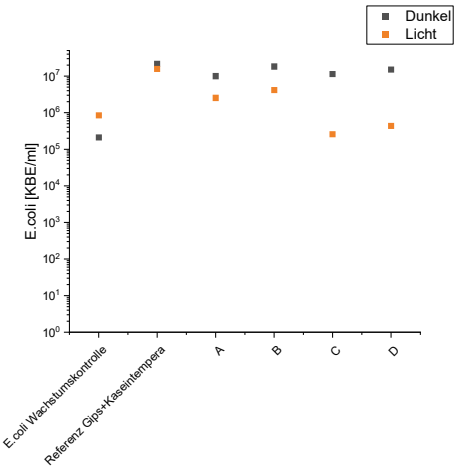
B]

# Ref	Kalkgips	Kaseintempera	Referenz
# A	Kalkgips	Kaseintempera	Acridine Orange (1:9 eingemischt)
# B	Kalkgips	Kaseintempera	Berberin (1:4 eingemischt)
# C	Kalkgips	Kaseintempera	Acridine Orange (1:9 Lasur)
# D	Kalkgips	Kaseintempera	Berberin (1:4 Lasur)

Abb. 25: Ergebnisse der antifungalen Wirksamkeit gegenüber *Candida albicans* von verschiedenen Stuckproben nach Tyndallisieren. A] Grafische Darstellung der ermittelten KBE/ml, B] verwendete Stuckproben. *C. albicans* WK= *C. albicans* Wachstumskontrolle

Bei der Auswertung zeigte sich, dass die antimikrobiellen Aktivitäten visuell mit der Farbintensität des Probekörpers zusammenhängen. So war sowohl bei den antibakteriellen Testungen als auch bei den antifungalen Testungen die Stuckvariante C und D (Kalkgips, Kaseintempera, Acridine Orange 1:4 bzw. 1:9) am aktivsten. Allerdings zeigte sich über die Replikate hinweg eine große Variabilität. Einige Probekörper wirkten nach Ablauf des Tests ausgewaschener, obwohl sie gleich hergestellt worden sind. Die hohe Schwankung resultiert in einem hohen Mittelwert. Vor diesem Hintergrund sollten die Punktdiagramme der Mittelwerte (Abbildung 26) bzw. der Einzelwerte (Abbildung 27) eine bessere Einsicht in die erhaltenen Ergebnisse bieten.

A]



B]

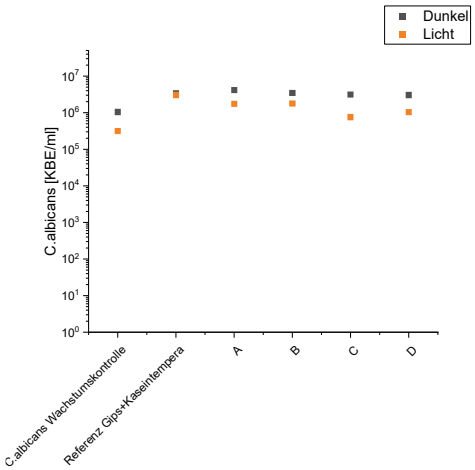


Abb. 26: Ergebnisse der antimikrobiellen Wirksamkeit als Darstellung der Mittelwerte im Punktdiagramm gegenüber A] *Escherichia coli* und B] *Candida albicans* von verschiedenen Stuckproben nach Tyndallisieren.

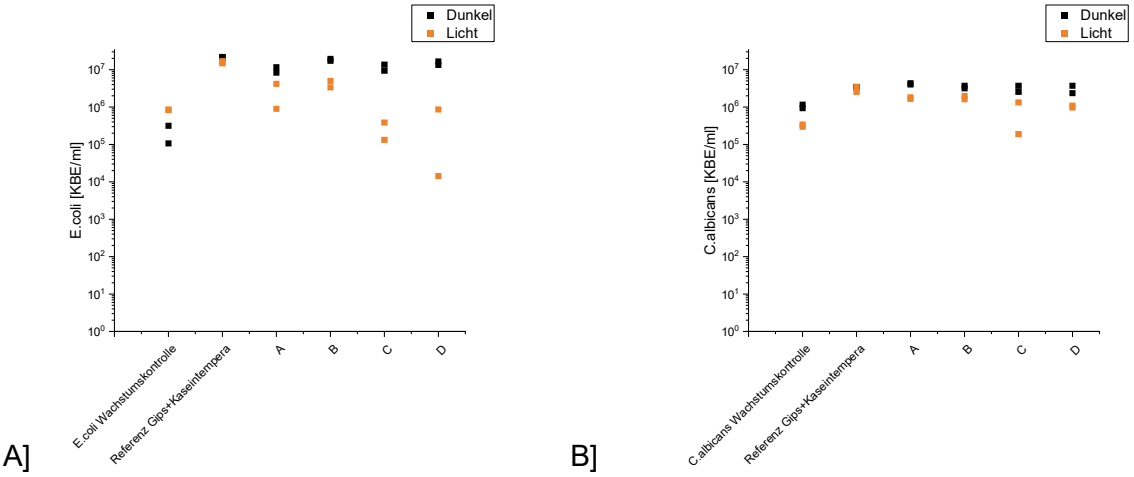


Abb. 27: Ergebnisse der antimikrobiellen Wirksamkeit als Darstellung der Einzelwerte im Punktdiagramm gegenüber A] *Escherichia coli* und B] *Candida albicans* von verschiedenen Stuckproben nach Tyndallisieren.

Schlussfolgerung:

Aus den Testergebnissen geht hervor, dass sowohl Berberin als auch AO-haltige Polymerlösungen grundsätzlich ohne erkennbare, ausschlussrelevante Oberflächenveränderungen eingemischt oder als Lasur auf sensible, restauratorische Modelloberflächen aufgetragen werden können. Anschließende antimikrobielle Untersuchungen an AO-haltigen Stuckprobekörpern zeigten, dass diese eine starke antivirale Aktivität nach Bestrahlung mit 460 nm aufwiesen, während die antibakterielle und antifungale Aktivität nur sehr leicht erkennbar war.

AP10: Demonstratorkonzept (*INNOVENT, Anfatec*)

Das Arbeitspaket wurde in enger Zusammenarbeit zwischen *Anfatec* und *INNOVENT* bearbeitet mit dem Ziel der Konstruktion eines mobilen Nachweisgerätes zur qualitativen und evtl. auch quantitativen Effizienzbewertung der photokatalytischen $^1O_2$-Generierung.

Die Anforderungen an das Gerät wurden vorab definiert. Das Gerät soll klein, kompakt und leicht zu transportieren sein. Zunächst wurde entsprechend der Auswahl gelb-orange-farbener Photosensibilisatoren aus AP 2 die Anregung mit blauem Licht vereinbart. Das heißt, es sollen zunächst Leuchtdioden mit einer Wellenlänge zwischen 420-480 nm zum Einsatz kommen. Aufgrund der Kurzlebigkeit der aktiven Sauerstoffspezies muss die Lichtquelle schnell und leistungsstark sein. Für eine spätere Vermarktung des Handdetektors durch *Anfatec* ist es sinnvoll, dass das LED-System möglichst austauschbar bzw. erweiterbar ist, um auch andersfarbige Photosensibilisatoren anregen zu können.

Das physikalische Messprinzip beinhaltet zunächst kein Spektrometer, sondern eine reine Filterung mit optischen Tief- und Bandpassfiltern, um kostengünstig zu bleiben. Auf Justage-Vorrichtungen am Strahlengang wurde weitestgehend verzichtet. Bei den notwendigen Linsen, Filtern und Spiegeln wurden zunächst kostengünstige Lösungen gesucht.

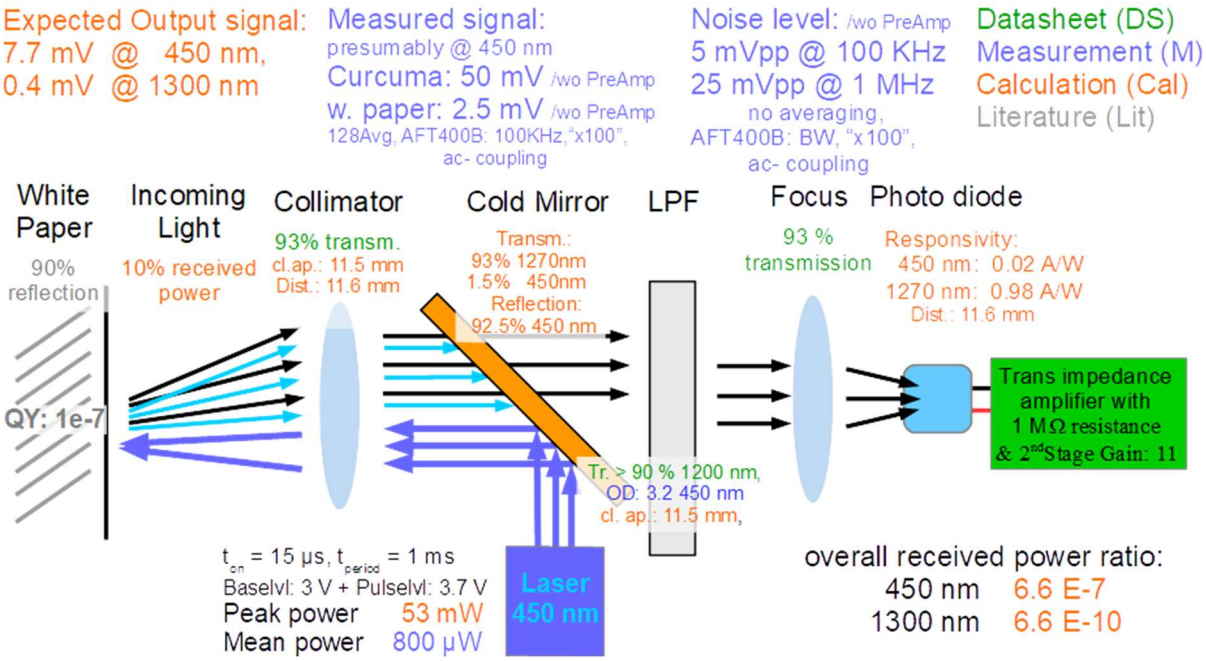


Abb. 28: Konzept der Anordnung der optischen Komponenten im Handdetektor mit notwendigen Randparametern.

Wie im Schema in Abbildung 28 gezeigt, soll mit sehr intensivem, gepulsten UV-Licht angeregt und eine außerordentlich geringe Intensität von IR-Licht bei ca. 1270 nm gemessen werden. Dazu sind eine Vielzahl optische selektiver Komponenten (di-chroitischer Spiegel, Filter) im Strahlengang vorgesehen. Um der kurzen Nachhallzeit des Signales gerecht zu werden, sollte ein hochintensiver UV-Laser (53 mV Maximalleistung) mit sehr kurzer Pulsdauer (2-20 µs) betrieben werden. Der Detektor muss klein sein, damit er mit hoher Bandbreite betrieben werden kann.

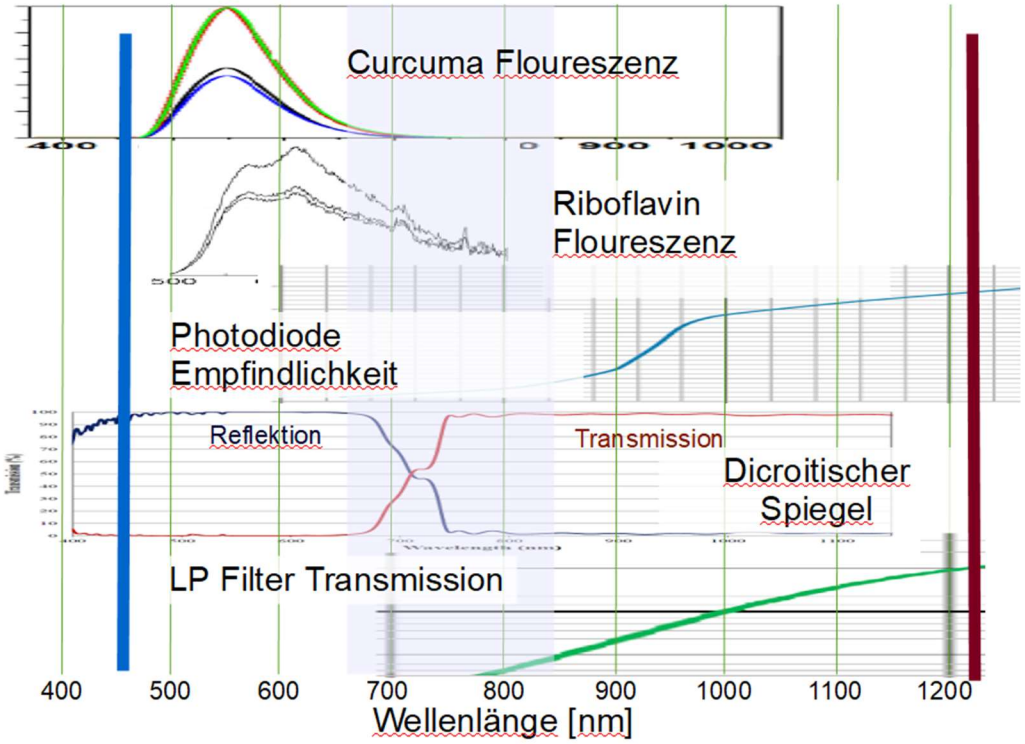


Abb. 29: Fluoreszenz-Spektren der verwendeten Farbstoffe und deren spektraler Bezug zu den eingesetzten optischen Filterkomponenten. Die vertikalen grünen Linien sind in 100 nm Abstand zueinander eingezeichnet. Der Anregungslaser ist durch einen blauen und die Detektionswellenlänge für Singulett-Sauerstoff bei 1230 nm durch einen roten vertikalen Strich gekennzeichnet.

Bei der Auswahl der Komponenten wurde versucht, die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Eigenschaften zu berücksichtigen, was sich aufgrund fehlender Angaben der Hersteller teilweise als schwierig erwies. Besonders problematisch in diesem Konzept ist, dass durch den immensen Intensitätsunterschied zwischen Anregung und Detektion Resttransmissionen im Bereich von << 1 % bereits zu einem sehr großen Messuntergrund führen können.

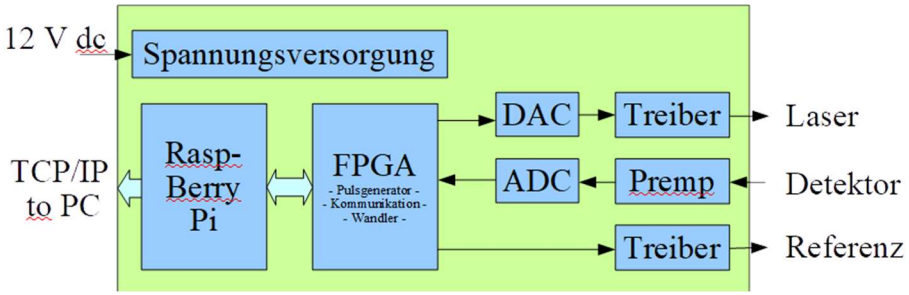


Abb. 30: Konzept der Steuer-Elektronik für den Handetektor.

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.~~Abbildung 29~~ zeigt das Konzept der Steuerelektronik. Ein programmierbarer Schaltkreis (FPGA) soll die Generierung der Pulse übernehmen und sie digital an einen DA-Wandler übertragen. Um dem Laser die ausreichende Flankensteilheit zur Verfügung zu stellen, wird ein weiterer Treiber eingeplant. Das Detektorsignal soll auf der Platine nachverstärkt und im Signallevel angepasst werden, bevor es in einem AD-Wandler digitalisiert und dem FPGA zugeführt wird. Zur Kommunikation mit dem PC über ein Netzwerkinterface ist ein Raspberry Pi zuständig, der im Datenaustausch mit dem FPGA steht. Er soll dem Nutzer eine Webseite zur Verfügung stellen, auf der wesentliche Parameter (Pulshöhe, Pulsdauer, Pulsintervall, Anzahl der internen Integrationen nach einem Boxcar-Prinzip, Anzahl der aufgezeichneten Datenpunkte, Mittelungsparameter u.v.m.) eingestellt und die Messergebnisse abgeholt werden können.

AP11: Testaufbau (*Anfatec*)

Es wurde ein modularer Messaufbau konzipiert, in dem einzelne Komponenten (Filter, Linsen, Justiervorrichtungen) austauschbar sind, sodass eine Anpassung an neue Erkenntnisse über den gesamten Projektzeitraum möglich war. Nach mehrfacher Überarbeitung liegt zum Ende des Berichtszeitraums eine Konstruktion vor, bei der

- die Strahlrichtung des kollimierten UV-Anregungs-Lasers justierbar und der Laser austauschbar ist,
- ein dichroitischer Strahlteiler den Strahl Richtung Probe lenkt,
- das Licht über eine hochqualitative Linse auf die Analysefläche fokussiert wird (beleuchtete Fläche minimiert),
- das breitbandige Streulicht der Probe über dieselbe (achromatische) Linse und den (dichroitischen) Strahlteiler mit hoher numerischer Apertur (Ausbeute) eingesammelt wird,
- Tiefpassfilter zur Reduktion der Primärstrahlung passiert,
- ein verstellbarer Bandpassfilter die Auswahl der zu detektierenden Wellenlänge ermöglicht und
- ein Detektor mit Elektronik die empfange Lichtintensität misst.

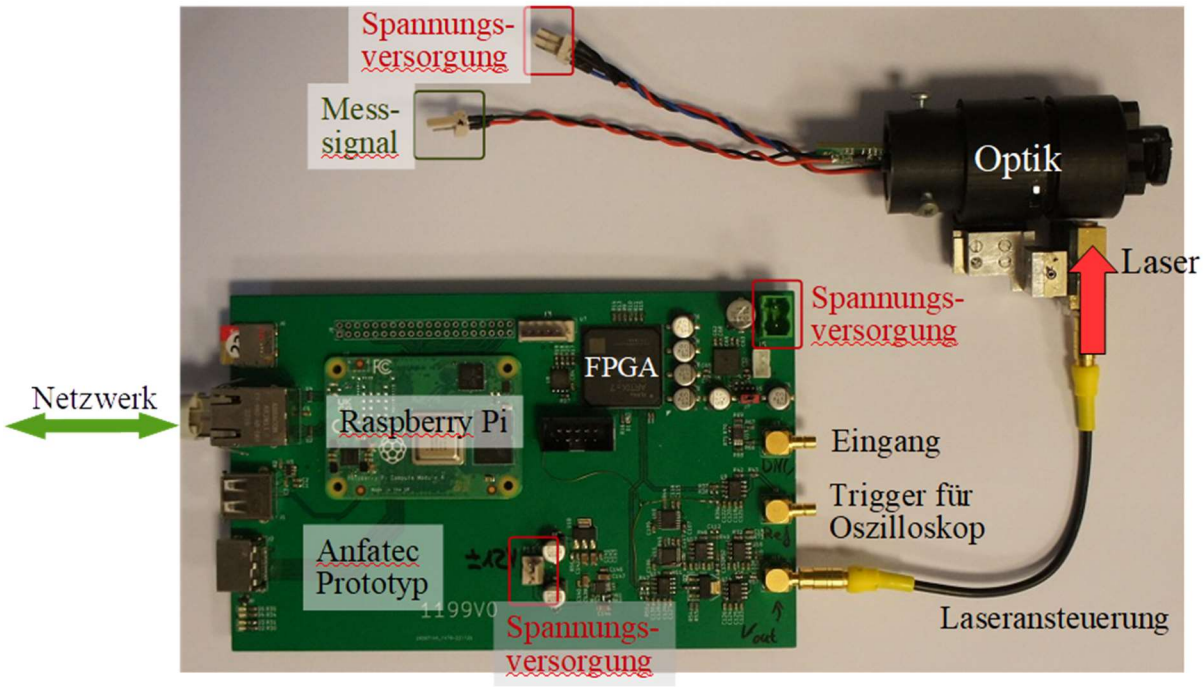


Abb. 31: Erste Version des Handdetektors mit Ansteuerelektronik. Spannungsversorgung und Verbindungsleitungen sind noch frei fliegend verkabelt. Alle wesentlichen Baugruppen sind bereits enthalten.

Die erste Version der Ansteuerelektronik ist bereits auf einem einzigen Board integriert, auf dem der Raspberry Pi im Huckepack aufgesteckt ist. Abbildung 31 zeigt sie mit dem ersten Prototypen des Handdetektors, bei dem der Laser auf einem XY-Tisch sitzt und senkrecht von der Seite auf den dichroitischen Spiegel leuchtet. Die Probe (rechts) wird frontal angelegt, damit sie sich per Definition im Fokus der Linse befindet. Die Position der Detektorplatine ist händisch mit drei Schrauben einstellbar.

Die Kommunikationsschnittstelle und das Protokoll zwischen Raspberry Pi und FPGA wurde hier bereits festgelegt. Ein initialer Parametersatz wird auf einer rudimentären Webseite zur Bedienung zur Verfügung gestellt.

Mit diesem Aufbau wurden u. a. Experimente zur Optimierung der Pulsgenerierung für den Laser durchgeführt, in deren Fokus die Fragstellung behandelt wurde, wie man vor allem das sichere Abschalten des Lasers ohne Nachleuchten garantieren kann. Dabei kamen externe, schnelle UV-Detektoren zum Einsatz. In der programmierbaren Logik wurden Algorithmen in Anlehnung an Boxcar-Integratoren implementiert und mit diversen Parametern aus der Webschnittstelle erprobt. Zur optimierten Datenerfassung ist ein Web-Interface zur externen Parametereinstellung und Datenerfassung über TCP/IP entstanden, das im Laufe des Projektes zu einer Automatisierung mit Python verwendet wurde.

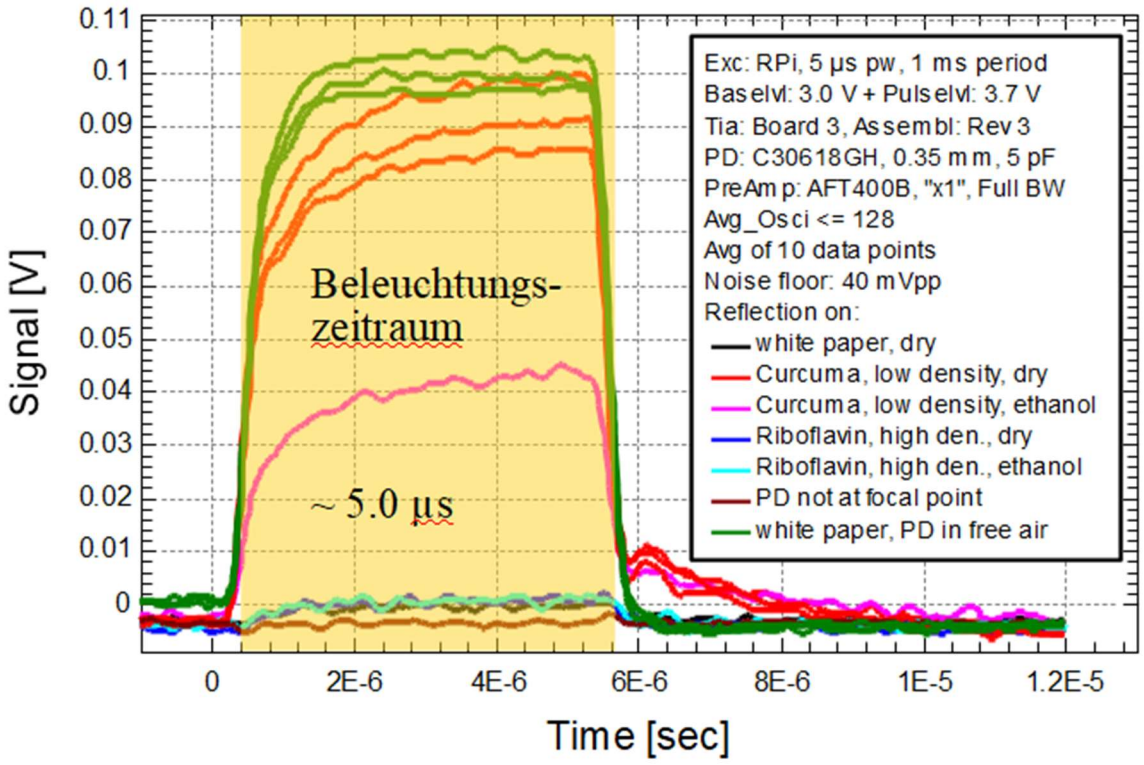


Abb. 32: Erste Messungen an mit Farbstoff getränkten Papieren. Anregung: 450 nm, 5 µm Pulslänge, 53 mW Peak-Leistung, C60618 Miniatur-Detektor, externer Vorverstärker, 128 Mittelungen/Messkurve.

Versuche an mit Photosensibilisatoren (PS) getränkten Papieren (Abbildung 32), bei denen in Absprache mit den anderen Projektpartnern Singulett-Sauerstoff erwartet wird, zeigen, dass bei breitbandiger Detektion im Beleuchtungszeitraum (Messung mit Tiefpass- und ohne Bandpassfilter) ein auf die Fluoreszenz des PS zurück zu führendes Signal messbar wird. Nur bei Curcuma wurde ferner ein Abklingen nach dem Ausschalten im µs Bereich festgestellt, das auf Singulett-Sauerstoff hindeutet. Diese Messergebnisse waren kaum reproduzierbar.

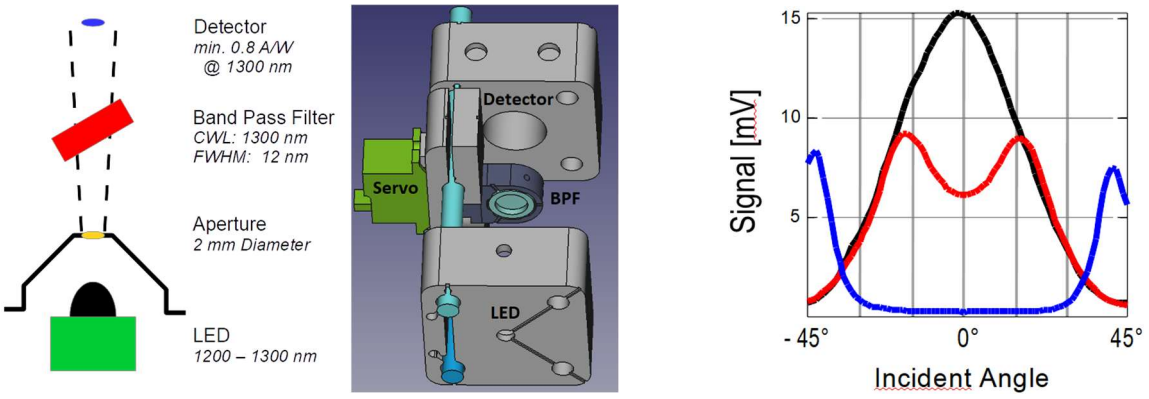


Abb. 33: Links: Messaufbau zur Prüfung der Transmission eines Bandpassfilters in Abhängigkeit vom Kippwinkel gegen die optische Achse. Rechts: Transmission durch einen 1300 nm Bandpass für das Licht einer 1200 nm LED (blau), einer 1300 nm LEC (schwarz) und einer mit 1300 nm spezifizierten LED (rot) die offensichtlich nicht 1300 nm emittiert.

Zum Ausschluss des Fluorenzenzsignales wurde in einem zweiten Entwicklungsschritt ein Bandpassfilter hinzugefügt, dessen Wirksamkeit in einem separaten Messaufbau (Abb. 33~~Abbildung 33~~) erprobt worden ist. Die Integration des Servos in den Strahlengang (Abb. 34~~Abbildung 34~~) erforderte einen nahezu kompletten Neuaufbau des Gerätes sowie die zusätzliche Integration einer Ansteuerung für den Servo in Elektronik.

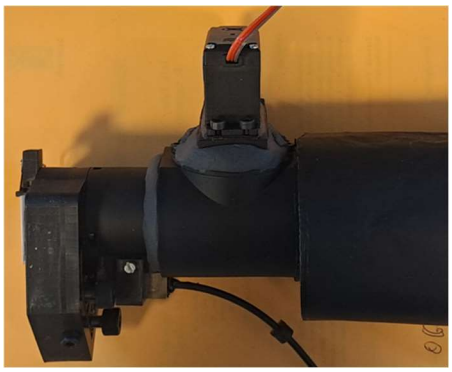


Abb. 34: Links: Servo zur Rotation des Bandpassfilters am Demonstrator-Aufbau. Rechts: Anschluss für den Servo an der Steuerung.

Die korrekte Zuordnung zwischen Kippwinkel und Wellenlänge wurde über eine komplexe Formel hergestellt, in der ein experimentell ermittelter Brechungsindex einfließt. Die Überprüfung erfolgte über Laserdioden mit gut bekannter Emissionswellenlänge. Die Formel wird zur Darstellung in Abbildung 39 rechts verwendet.

AP12: Demonstratorbau (*Anfatec*)

Zwischen dem ersten Testaufbau und der Demonstrator-Version am Ende des Projektes liegt ein langer Prozess der Erkenntnis und Konstruktion, bei dem neben der technologischen Weiterentwicklung von Software, Algorithmen und Hardware u. a. folgende Fragstellungen geklärt wurden:

- Absicherung der Justage des Strahlenganges entlang der Symmetrieachse des Handdetektors durch vier Freiheitsgrade bei der Einkopplung des Anregungslasers
- Entwicklung einer Einrichtungsprozedur einschließlich entsprechender Hilfsmittel (Blenden, Beleuchtungsmittel etc.) für den Handdetektor,
- Unterdrückung von Fremdlicht durch Außenbeschichtung des Gehäuses,
- Verbesserung der Effizient und Reduktion von Farbfehlern durch Anpassung der Linsen,
- optimale Ausleuchtung der Detektorfläche zur Erhöhung der Lichtausbeute,
- Vergrößerung der Detektorfläche unter Beibehaltung der Messbandbreite durch eine Kombination aus Elektronik-Entwicklung und Bauteilanpassung,
- Einführung einer wellenlängenselektiven Messung durch rotierenden Bandfilter einschließlich Kalibrierung der Wellenlänge und System spezifischer Korrekturmechanismen (z. B. Winkeloffsetkorrektur zwischen Nulllage des Filters und Strahlrichtung, Berechnungsvorschrift für die Zuordnung zwischen Verkippungswinkel und Transmissionswellenlänge),
- Untersuchung und Beseitigung von Abschattungseffekten für den rotierenden Bandpassfilter,
- fertige Messprozeduren zur Fluoreszenzmessung und Transientenmessung in Python sowie
- halbautomatische Datenauswertung über Pythonskripte innerhalb der Python-Skripte

Zum Ende des Berichtszeitraums steht ein Handdetektor zur Verfügung, bei dem

- die Strahlrichtung und -position des kollimierten UV-Anregungs-Lasers mit vier Freiheitsgraden justierbar sind,
- der Laser parallel zur optischen Achse montiert und austauschbar ist und über einen Umlenkspiegel auf den dichroitischen Spiegel fällt,
- ein dichroitischer Strahlteiler den Strahl Richtung Probe lenkt,

- das Licht über eine hochqualitative Linse auf die Analysefläche fokussiert wird (beleuchtete Fläche minimiert),
- die Probenaufnahme flexibel ist,
- das breitbandige Streulicht der Probe über dieselbe (achromatische) Linse und den (dichroitischen) Strahlteiler mit hoher numerischer Apertur (Ausbeute) eingesammelt wird,
- Tiefpassfilter zur Reduktion der Primärstrahlung passiert,
- ein verstellbarer Bandpassfilter eine Einschränkung der detektierten Wellenlänge ermöglicht (quasi-Spektrometer-Funktion) und
- ein toleranter Detektor mit Elektronik die empfange Lichtintensität misst.

Abb. 35: Elektronikeinheit zur Ansteuerung des Handdetektors. Spannungsversorgung: 12 V DC.

Neben der kompakten Elektronikeinheit im praktischen Miniaturgehäuse (Abbildung 35, 11 cm x 17 cm x 5 cm) gehören zur Ansteuerung des Handdetektors ein Impedanzwandler mit > 1 MHz Bandbreite (am Detektorschaltkreis) sowie eine Softwareoberfläche zur Bedienung. Der Betrieb über ein Steckernetzteil mit C14 ~230 V Anschluss sorgt für CE-Konformität der Elektronik.

Der „$^1O_2$-Detector“ kann derzeit über eine TCP/IP (LAN) Verbindung mit einem PC verbunden werden und stellt dem Nutzer eine Webseite zur Verfügung:

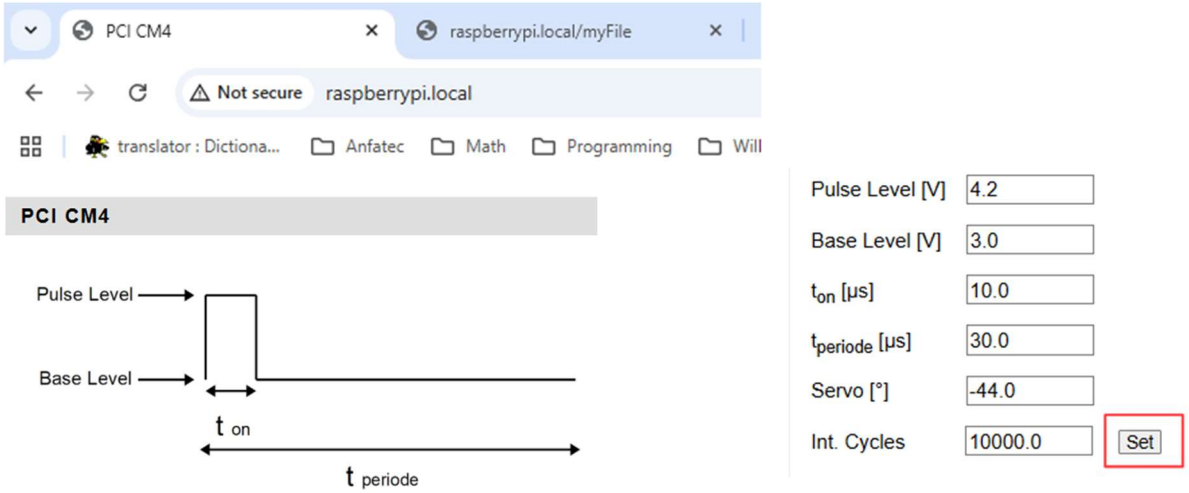


Abb. 36: Softwareinterface des $^1O_2$-Detectors. Links oben: Aufruf aus dem Browser. Links unten: angezeigte Hilfe zur Zuordnung der Übergabeparameter. Rechts unten: Eingabefeld für Mess- und Aufnahmeparameter mit Startknopf "Set".

Auf dieser Webseite werden die Randparameter für die Messung festgelegt. Als Ergebnis erhält man im einfachsten Fall einen bereits über ‚Int Cycles' integrierten Zeitablauf wie in Abb. 37~~Abbildung 37~~. Die Spitzen im Zeitverlauf zeigen die Momente des Ein- und Ausschaltens des Laserpulses an:

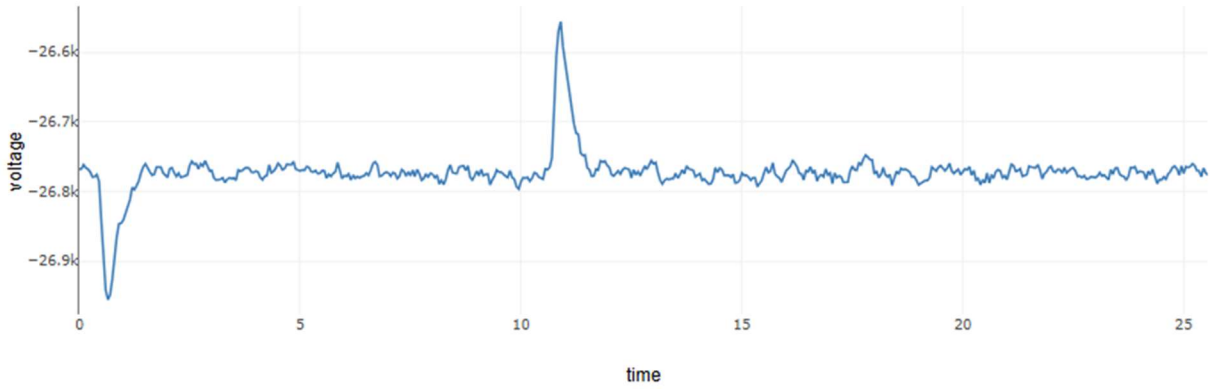


Abb. 37: Antwort des Systems auf einen Lichtpuls (ohne Probe).

Während das Webinterface zur initialen Einrichtung dient, werden für die Aufnahme von Messreihen Pythonskripte eingesetzt, die die Parameter gezielt variieren und die Messergebnisse bereits nachprozessieren.

Zur Bewertung der generellen Photoaktivität des PS in einer Probe werden Lumineszenzmessungen durchgeführt, die integral über einen Wellenlängenbereich von 780 nm bis 1750 nm die Leuchtintensität im Moment der UV-Bestrahlung bewerten (Abb~~Abbildung 38~~). Aus automatisiert mit Python aufgenommenen Lumineszenzmessungen über längere Zeiträume werden dann Kurven extrahiert, die zeigen, wie stabil die Probe bleibt, wenn sie über längere Zeit beleuchtet wird. Diese Aussage ist für die Bewertung der Langzeitstabilität des Farbstoffes verwertbar und wichtig, weil sie abschätzen lässt, wie lange eine behandelte Oberfläche aktiv bleiben könnte und wie aktiv bzw. konzentriert ein Farbstoff im Probenmaterial ist. Aus diesen Daten können die Intensität (wahlweise das initiale Maximum der Abklingkurve) und das Abklingverhalten (Differenz zwischen den Intensitäten zwischen Anfangswert und Endwert im 10 min langen Beleuchtungsintervall) bestimmt werden

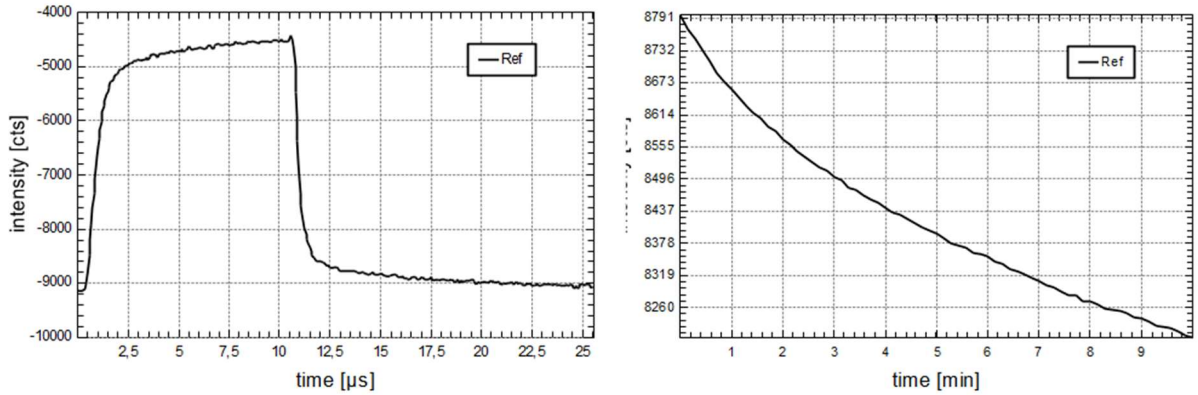


Abb. 38: Links: Ergebnis einer Einzelmessung ohne Bandpassfilter auf Kalk-Gips ohne Photo-Sensibilisator (Farbstoff). Rechts: Ausbleichen des Probenmaterials berechnet aus 70 Einzelmessungen.

Eine spektrale Bewertung des (Nach)-Leuchtens der Probe erfolgt in einem zweiten Schritt durch eine Messung mit verkipptem Bandpass-Filter in dem für die Detektion von Singulett-Sauerstoff interessierendem Wellenlängenbereich zwischen 1200 nm und 1300 nm.

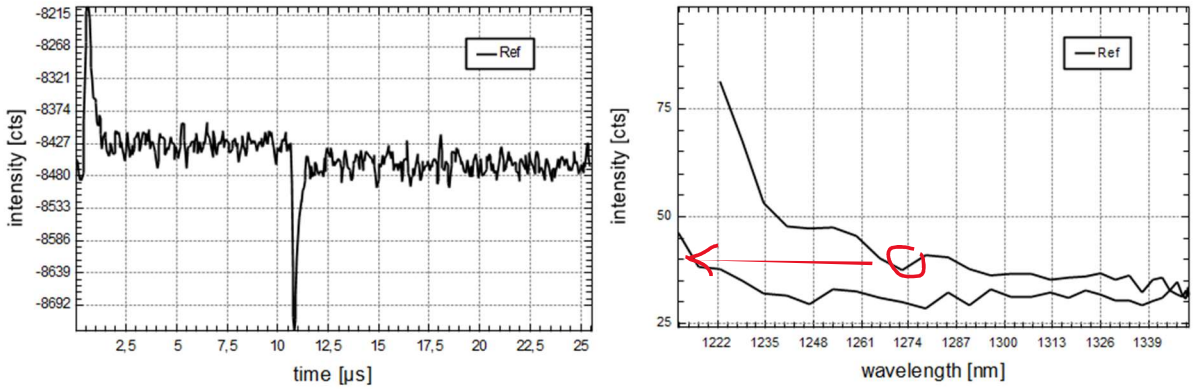


Abb. 39: Links: Zeitverlauf nach 10000 Pulsen auf purem Kalk-Gips bei 1350 nm. Rechts: extrahierte Wellenlängenabhängigkeit mit 60 Messpunkten.

Dazu werden wiederum für jeden Drehwinkel Zeitverläufe aufgenommen, durch geeignete Integration die Leuchtkraft bei der eingestellten Wellenlänge bestimmt und über die sich aus dem Winkel ergebende Wellenlänge aufgetragen (Abb~~Abbildung 39~~). Proben ohne PS, die selbst bereits stark lumineszieren (wie Kalk-Gips) zeigen hier typisch kaum Signal.

Der Anstieg des Signales bei großen Kippwinkeln ist auf noch nicht beseitigte Randeffekte am sehr schräg gestellten Bandpassfilter zurückzuführen und darf ignoriert werden. Die langsame Abnahme des Signales über den Messzeitraum (Ausbleichen des PS) spiegelt sich darin wider, dass die Kurve von -60° bis 0° leuchtintensiver ist als die Kurve von 0° bis +60°, weil die Daten in dieser Reihenfolge aufgenommen worden sind.

AP13: Anwendung des Demonstrators (*INNOVENT, Jens Wirth, Thorey, Anfatec*)

Das Arbeitspaket wurde in enger Zusammenarbeit mit allen Partnern bearbeitet. Mit dem von *Anfatec* gebauten Prototyp eines mobilen Handdetektors wurden verschiedene beschichtete Testflächen hinsichtlich der $^1O_2$-Generierung untersucht. Das übergeordnete Ziel bestand darin, die Übertragbarkeit der im Labormaßstab erzielten Ergebnisse auf eine anwendungsnahe Demonstratorstruktur zu überprüfen und später die Funktionalität der photoaktiven Beschichtung unter realitätsnahen Bedingungen zu bewerten.

Von *INNOVENT* wurden zunächst eine Auswahl an reinen PS in Pulverform für erste Messungen am Prototypen an *Anfatec* bereitgestellt, von denen nur das TiO_2-Pulver keine Photoaktivität und das AO-Pulver eine hohe Aktivität aufwiesen. Das AO-Pulver wurde als Substanz zur Erarbeitung einer Messprozedur verwendet. Das TiO_2-Pulver diente infolge als Referenz für eine Leermessung mit einer nichtaktiven Probe.

Später wurden detaillierte Untersuchungen an verschiedenen von *INNOVENT* elektrogesponnene Vliesen und von *Thorey* beschichteten Textilien durchgeführt. Vor allem die Ausbleichmessungen zeigten, dass Baumwollstoffe im Mittel wirksamer veredelt werden können als PES und dass das zusätzliche Versetzen mit NCO die Aktivität erhöht. Probe Nr. 20 (Cotton + NCO) weist die höchste Photoaktivität über längere Zeiträume (siehe Abbildung 40).

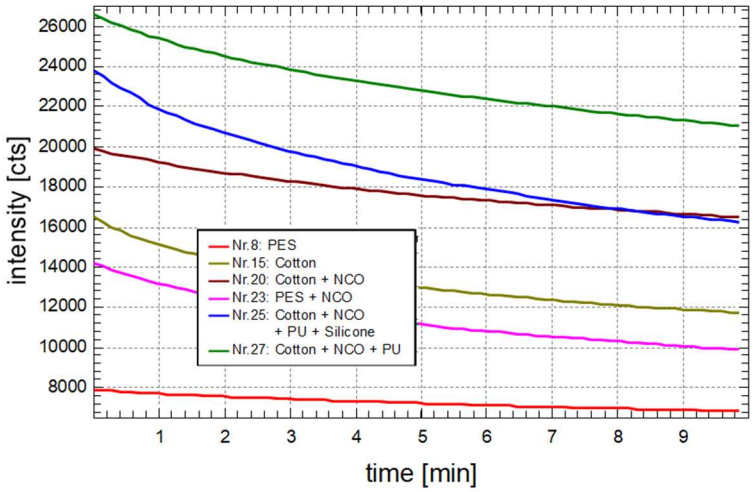


Abb. 40: Zusammenfassung des Ausbleichverhaltens der von Thorey zur Verfügung gestellten Textilien.

Zur Bewertung werden die Signalstärke nach dem Einschalten (in 1000 Counts) sowie das Abklingen bei sehr intensiver Bestrahlung nach 10 min herangezogen. Da ein langsames Abklingen positiv zu bewerten ist, wird der Kehrwert der Messwertedifferenz über 10 min (*1000) in der Tabelle 16 eingetragen. Ein drittes Kriterium ist die spektrale Response nahe der Emission des Singulett-Sauerstoffes, die aus dem höheren Messwert (vor dem Ausbleichen) bei 1270 nm (siehe rot eingekreister Messpunkt in Abbildung 39) abgelesen wird.

	Trägerpolymer/Stoff	Photosensibilisator [Anteil am Polymer in % w/w]	Weitere Zusätze	Bewertung [Signalstärke/1000 / 1/Abklingwert*1000]
	TiO_2 Pulver			0 / 0 / 15
	AO Pulver			16.8 / 2 / 142
Elektrogesponnene Vliese	PEO	Acridine Orange (5)		6.4 / 2.4 / 122
	PEO	Berberin (5)		
	PLA	Acridine Orange (5)		
	PVA	Acridine Orange (5)		12.8 / 0.65 / 155
Textilien	Polyester	Acridine Orange (5)	---	8 / 1 / 108
	Polyester	Acridine Orange (5)	NCO	14 / 0.22 / 120
	Baumwolle	Acridine Orange (5)	---	16.5 / 0.22 / 158
	Baumwolle	Acridine Orange (5)	NCO	20 / 0.29 / 182
	Baumwolle	Acridine Orange (5)	NCO + PU	24 / 0.13 / 208
	Baumwolle	Acridine Orange (5)	NCO + PU + Silicon	26.5 / 0.17 / 210
	Kalk-Gips pur			8.7 / 2 / 40
	Kalk-Gips 1:9	AO untergemischt	1:9	14 / 0.32 / 130
	Kalk-Gips 1:4	AO untergemischt	1:4	19.5 / 0.17 / 170
	Kalk-Gips 1:9	lasiert	1:9	13 / 0.4 / 200
	Kalk-Gips 1:4	lasiert	1:4	17.8 / 0.29 / 270

Tabelle 16: Übersicht der untersuchten elektrogesponnenen Vliese (*INNOVENT*), Textilien (*Thorey*) sowie Stuckproben (*Jens Wirth*) und Bewertung der Messergebnisse des Detektors. Die Vliese PEO und PLA wurden nach Festlegung der finalen Messprozedur nicht erneut vermessen.

Des Weiteren wurden verschiedene Stuckproben von *Jens Wirth* auf ihre Wirksamkeit bei 1270 nm untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 enthalten und in Abb. 41~~Abbildung 41~~ zusammengefasst. Es zeigt sich, dass der in die Farbe untergemischte PS etwas weniger wirksam ist als der als Lasur aufgetragene PS. Die Ursache könnten Konzentrationsunterschiede sein. Bei den lasierten Flächen ist die Wirksamkeit auf der Probe mit höheren Kalkanteil zwar intensiver; allerdings bleichen die Proben B und D schneller aus als die Proben A und C.

PS-Auftr. \ Stoff	Ohne PS-Auftrag	Untergemischt in Kasein-Tempura	Als Lasur direkt aufgetragen
Kalk-Gips pur	**Ref**		
Kalk-Gips 1:9		A	C
Kalk-Gips 1:4		B	D

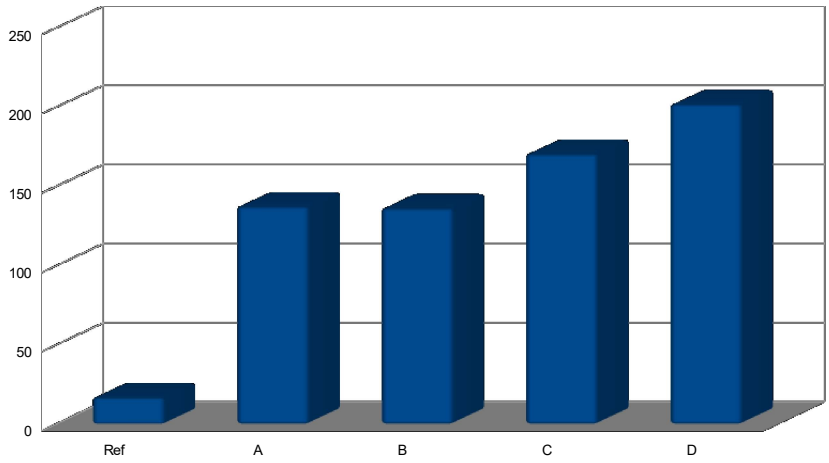


Abb. 41: Wirksamkeit der PS-Behandlung an den Stuckproben von Jens Wirth bei 1270 nm.

Auf Basis der Tests an Vliesen, Textilien und Stuckproben müsste nunmehr eine konzentrationsabhängige Reihentestung erfolgen, um die minimale Konzentration der PS ermitteln zu können, welche das Entstehen von Singulettsauerstoff noch ermöglicht. Leider war das im Rahmen der Projektlaufzeit nicht mehr möglich.

Die im Rahmen von AP 13 bereitgestellten elektrogesponnenen Vliese und Textilen, beschichteten Flächen sowohl Stuckoberflächen dienten als funktionale Oberflächen des Demonstrators und ermöglichten die praxisnahe Untersuchung der photoinduzierten Erzeugung von Singulett-Sauerstoff. Damit stellt AP 13 einen wesentlichen Schritt zur Validierung der entwickelten Technologie unter anwendungsrelevanten Bedingungen dar und bildet die Grundlage für eine mögliche spätere Überführung in praxisnahe Schutzsysteme für Kulturgüter. Wenn sich die Witterungsbedingungen entspannen und somit die bereits angelegten Testflächen im *Schloss Treuen* von *Herrn Wirth* beschichtet werden können, sollte mit dem Demonstrator des mobilen Handgerätes vor Ort gemessen werden können. Damit ließe sich dann abschätzen, ob die unter Laborbedingungen hergestellten Probekörper direkt in die Praxis überführt werden können oder ob noch weitere Rezepturverbesserungen notwendig sein werden.

AP14: Komponentenanpassung (*INNOVENT, Jens Wirth, Thorey, Anfatec*)

Das Arbeitspaket wurde gemeinsam mit allen Partnern umgesetzt und begleitete das Projekt über den gesamten Verlauf, wobei einige Anwendungen sogar darüber hinaus durchgeführt werden. Jede von *INNOVENT* entwickelte Beschichtungsvariante wurde kritisch von den anderen Partnern begutachtet und entsprechend den praktischen Anforderungen angepasst. Die Verwendung von Acridine Orange-basierten Systemen wurde denen auf Basis von Berberin bevorzugt, da diese im Vergleich die höchste photoaktive Wirksamkeit und Stabilität zeigten. Beim Electrospinning wurden kontinuierlich Prozessparameter modifiziert, um die Vliese einheitlicher und die Faserdurchmesser gleichmäßiger zu gestalten (Vgl. AP 4).

Im Gegenzug dazu wurden die von den Partnern *Jens Wirth* und *Thorey* hergestellten Stuck- und Textil-Proben von *INNOVENT* begutachtet und gemeinsam Vorschläge zur Rezepturoptimierung erarbeitet. Bei den Beschichtungsversuchen der textilen Stoffe wurde im experimentellen Verlauf festgestellt, dass der Einsatz eines Baumwollgewebes als textile Trägerstruktur aufgrund der deutlich besseren Farbstoffbindung und Reibechtheiten im Vergleich zu Polyester zu bevorzugen ist (Vgl. AP 6, 7). Weiterhin erwies sich der Zusatz von Haftvermittlern als unumgänglich, um gleichmäßige Oberflächen zu erhalten und somit die Effizienz der Beschichtung zu verbessern. Bei den Stuckproben zeigten sich die mit Kasein als Bindemittel behandelten am geeignetsten für die biologischen Prüfungen. Ob auch die Thylose- behandelten Proben in der Realität in Frage kommen, konnte leider nicht geklärt werden, da sich diese im wässrigen Testsystem zersetzten.

Die entwickelten und optimierten Beschichtungssysteme wurden auf ihre Eignung für den Demonstratoreinsatz überprüft und bewertet. Ziel war nicht die erneute Entwicklung oder grundlegende Optimierung der Beschichtungen, sondern die Übertragung, Bestätigung und anwendungsbezogene Bewertung der bereits identifizierten optimalen Systeme mit dem Handdetektor. Der Handdetektor ist unter Laborbedingungen einsatzbereit. Er liefert konsistente Ergebnisse, die mit den Daten aus biologischen Untersuchungen bei *INNOVENT* gut korrelieren. Die Oberflächen der zu untersuchenden Objekte müssen berührt werden dürfen, weil der Detektor zur Fokusfindung direkt auf der Oberfläche aufgesetzt wird. Damit eignet er sich für Textilien, Wände und Laborproben, jedoch nicht für museale Objekte in Vitrinen oder Gemälde. Es ist zu berücksichtigen, dass jede Anwendung des Handdetektors zu einer Ausbleichung des Farbstoffes in dem sehr kleinen beleuchteten Bereich (< 1 mm Durchmesser) führt, weswegen Messungen nur in gut überlegten Abständen durchgeführt werden sollten und die genaue Position der Messung dokumentiert werden sollte, damit bereits ausgebleichte Stellen nicht mehrfach vermessen werden.

Ob und inwieweit die im Labor experimentell entwickelten Beschichtungsvarianten mit denen am realen Objekt kompatibel sind, wird über das Projektende hinaus weiterverfolgt. So wurden im *Schloss Treuen* von *Jens Wirth* Probeflächen in zwei Räumen vorbereitet. Eine Probefläche wurde im bereits geschädigten Bereich des Barocksaals mit sichtbarer Keimbelastung angelegt (Abbildung 42, 43), eine weitere im 2024 restaurierten Umfeld der zum Barocksaal gehörenden Beikammer, wo bislang keine sichtbare Belastung oder Schädigung vorliegt (Abbildung 44). In diesen Bereichen ist geplant, weitere Probeflächen zu definieren, zu beobachten und ihre Entwicklung über mehrere Jahre zu dokumentieren. Momentan im Februar 2026 ist eine Weiterbearbeitung der Testflächen jedoch nicht möglich, da die niedrigen Temperaturen und die hohe Luftfeuchtigkeit im unbeheizten Gebäude keine Farbaufträge oder sonstigen Arbeiten zulassen.

Abb. 42: Schädigung im Barocksaal Schloss Treuen mit sichtbarem Befall

Abb. 43: Barocksaal im Schloss Treuen: Decke mit Kaseinfassung und sichtbarem Befall bzw. Schädigung, Wände im neutralen Bereich mit Thyloseleimfarbe.

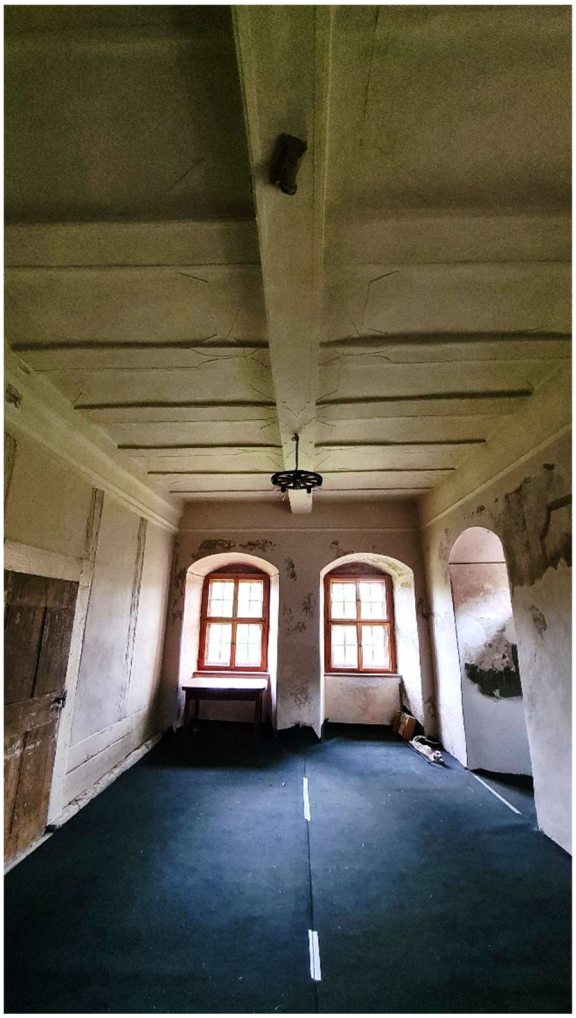


Abb. 44: Beikammer zum Barockssal: Decke mit Kaseinfassung, Neutrale Flächen an den Wänden mit Thyloseleimfarbe, hier ohne sichtbare Schädigung.

Parallel zur Dokumentation der angelegten Testflächen ist die Messung mit dem mobilen Handdetektor vorgesehen. Diese bildet die Grundlage für die Erfolgskontrolle und den Nachweis des entstehenden Singulettsauerstoffs.

AP15: Up-Scaling der Beschichtungsmaterialien (*INNOVENT*)

Gegenstand dieses Arbeitspaketes war die Untersuchung eines möglichen Up-Scalings der Herstellung der PS-Polymersysteme, so dass eine wirtschaftliche Produktion potenziellen Interessenten in Aussicht gestellt werden kann.

Erste Versuche zur Testung verschiedener Photosensibilisatoren und polymerer Trägermatrizes wurden zunächst im Milligramm-Maßstab durchgeführt (Vgl. AP 1, 2, 3), einerseits um Ressourcen zu schonen, in erster Linie natürlich, um deren Eigenschaften bewerten zu können. Entsprechend der mit den Projektpartnern gemeinsam definierten Anforderungen wurden dabei Untersuchungen zu Löslichkeit, Farbechtheit, Absorptionsintensität und Stabilität, später Toxizität und antimikrobiellen Eigenschaften angestellt. Nach Eingrenzung anhand dieser Eigenschaften wurden im Maßstab 1 mg PS pro 1-5 ml Polymerlösungen hergestellt und wiederrum bewertet hinsichtlich o.g. Anforderungen und zusätzlich bezüglich der Eignung als Trägermatrices für Beschichtungen auf Glas, Keramik, Stuck und Textilien und für das Electrospinning.

Klassische Mikroskop-Glasplättchen und -objektträger, 1 x 1 cm² Keramik- und Stuckplättchen dienten zunächst als Grundmaterialien zur Bewertung der einzelnen Beschichtungsvarianten. Dafür wurden ca. 10-100 µl des jeweiligen PS-Polymergemisches aufgetragen und begutachtet.

Die Beschichtung solcher Oberflächen ließ sich nicht direkt auf die Eignung der PS-Polymer-Kombination beim Electrospinning übertragen. Dafür wurden zusätzliche Eigenschaften, wie z. B. die Viskosität der Lösungen, betrachtet. Zur Herstellung und Bewertung eines Vlieses wurden im Allgemeinen ca. 5 -10 g Lösung der entsprechenden PS-Polymermischung hergestellt. Je nach Polymer, dessen Löslichkeitsverhalten und dem Anteil an PS, wurden verschiedene Kombinationen untersucht. Beispielsweise wurden 228 mg Polyethylenoxid in 5,76 g Wasser gelöst, anschließend 12 mg Acridine Orange zugegeben, um optimale Spinnergebnisse zu erhalten. Eine Erhöhung auf ca. 50 g Gesamtmasse ist möglich, um mehr bzw. dickere Vliese zu erhalten. Die Versuche im Kleinmaßstab wurden an einem Einzel-Nadel-System auf der Anlage *Spintronic* (Firma E. Huber) durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Spinnversuchen ließen sich sehr gut auf größere Systeme übertragen. Somit konnten ebenfalls großflächigere Vliese an der Anlage *NS-LAB Nanospider*^{TM} (Firma Elmarco Ltd.) auf einem nadellosen System mittels Rolle-zu-Rolle-Kollektor generiert werden.

Anhand er Ergebnisse der Voruntersuchungen im Kleinmaßstab wurden im weiteren Projektverlauf größere Ansätze gefahren. Beschichtungslösungen im Bereich zwischen 100-500 ml wurden für die Testung bei den Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Diese Mengen waren im Labormaßstab gut handhabbar. Im Unterschied zu den kleinen Ansätzen waren jedoch zusätzliche Aufarbeitungsschritte notwendig. Beispielsweise mussten Mischungen aus Acridine Orange und PVA nach der Synthese in der Großzentrifuge zentrifugiert werden, um nicht-umgesetztes AO entfernen und eine klare Lösung erhalten zu können.

Für noch größere Ansätze stehen bei *INNOVENT* im Syntheselabor zwei Reaktoren mit einem Fassungsvermögen von 6 bzw. 10 L sowie ein Großrotationsverdampfer und weitere Großgeräte zur chemischen Aufarbeitung zur Verfügung. Bei der Umsetzung größerer Stoff- und Energiemengen ergeben sich durch ein geändertes Oberflächen/Volumen-Verhältnis mitunter besondere Anforderungen an die Synthesebedingungen. Beispielsweise wird ein erhöhter Energieaufwand benötigt, um die gewünschte Reaktionstemperatur zu erzielen.

Während der Projektlaufzeit war es jedoch nicht erforderlich, Mengen im 10-Liter-Maßstab für die Partner herzustellen. Sicherlich ist dieses Up-Scaling bei Bedarf möglich und unter den bis dato untersuchten Bedingungen gut machbar. Der finanzielle Mehraufwand würde natürlich mit der steigenden Menge an benötigten Materialien steigen. Dennoch ist eine wirtschaftliche Produktion der Beschichtungsmaterialien durchaus absehbar.

AP16: Ursprüngliches AP: „Erweiterung der Entwicklungen auf Smartphone-Technik“ (*INNOVENT, Anfatec*)

Nach Umwidmung: „Weiterführende Untersuchung zur biologischen Aktivität an Textilien“

Der geplante Unterauftrag zur App-Entwicklung durch die Firma *Axon Innovations* erwies sich als nicht notwendig für die Erreichung der Projektziele. Der vom Projektpartner *Anfatec* entwickelte Prototyp enthält bereits einen RaspberryPi, auf dem ein Webserver installiert ist, der eine Webseite zur Einstellung von Parametern, zum Start der Messung und zum Abholen der Ergebnisse zur Verfügung stellt. Die Webseite kann über eine LAN-Verbindung oder das WLAN aufgerufen werden. Sie reicht für die Bedienung im Rahmen der Projektbearbeitung aus. *Anfatec* hat eingeschätzt, dass die Entwicklung einer nutzerfreundlichen App im Moment verfrüht wäre, weil die notwendigen Ein- und Ausgabeinformationen noch nicht zu Ende erforscht sind. Ein Konzept für eine Nutzeroberfläche für fachfremde Anwender kann erst entworfen werden, wenn ausreichend viele Daten vorhanden sind, sodass das Parameterfeld reduziert werden kann.

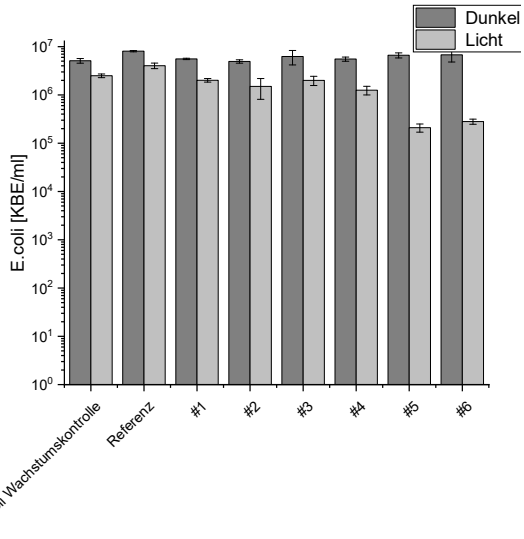
Die für diesen Unterauftrag anfänglich vorgesehenen Mittel wurden für *INNOVENT* in Personalmittel für zusätzlichen Experimente zur Beurteilung der antibakteriellen, antiviralen und antifungiziden Wirkung auf Textilien (von *Thorey*) umgewidmet. Das neue AP 16 lautet daher: „Weiterführende Untersuchung zur biologischen Aktivität an Textilien“ und wird im Folgenden ausführlich beschrieben.

Mikrobiologische Wirksamkeitsprüfungen an Textilien

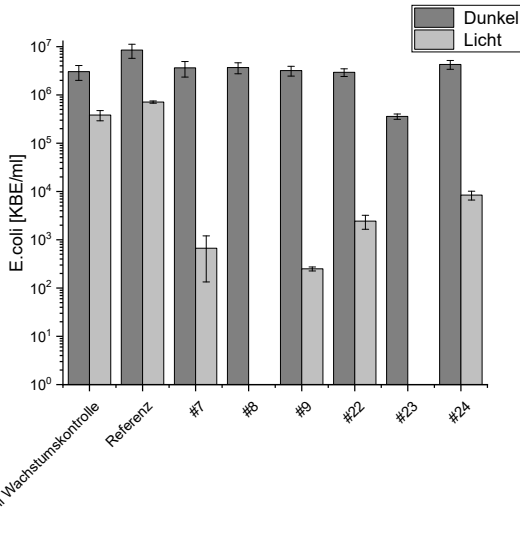
Antibakterielle Aktivität gegenüber *Escherichia coli*

Die Aktivität von in Textilien eingebrachten Photosensitizer wurde ebenso wie für die elektrogesponnenen Vliesmaterialien an *E. coli* getestet. Zu je drei Replikaten eines 10 x 10 mm^2 Textils wurde eine definierte Bakteriensuspension gegeben und nach 18 h Bestrahlung bei 460 nm die Abnahme der Bakterienzahl gegenüber einer Dunkelkontrolle ins Verhältnis gesetzt. Dabei zeigte sich, dass insbesondere die visuell deutlich gefärbten Textilien eine Wirksamkeit aufweisen. Stoffe, die zusätzlichen Verfahrensschritte wie z. B. Nachwäschen unterlagen, besaßen keine bzw. eine geringe Aktivität gegenüber den Bakterien. Neben dem synthetischen Stoff Polyester (PES) wurden Baumwollfasern (CO) als natürliches Textil mit verschiedenen PS-Polymer-Mischungen gefärbt und untersucht.

In Abbildung 45 sind zunächst die Untersuchungen der PES-Stoffe aufgeführt. Im Vergleich zwischen Berberin und Acridine Orange sind die Acridine Orange-Polymer-Stoffe deutlich aktiver als die mit Berberin-Polymer eingefärbten PES-Textilien. Siehe Abbildung 45 A] Berberin-gefärbte Stoffe und 45 B] Acridine Orange-gefärbte Stoffe.



A]



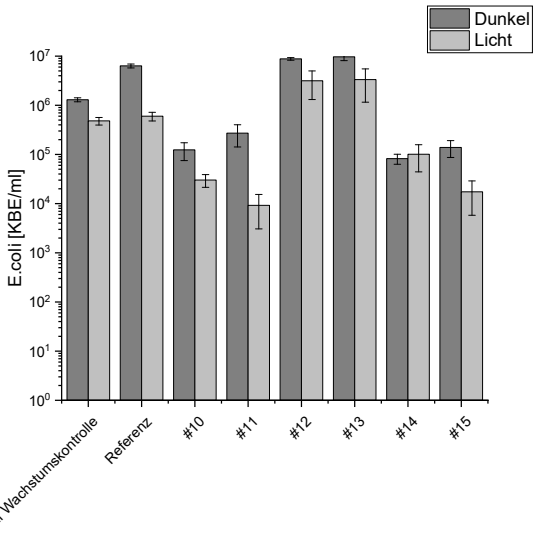
B]

C)

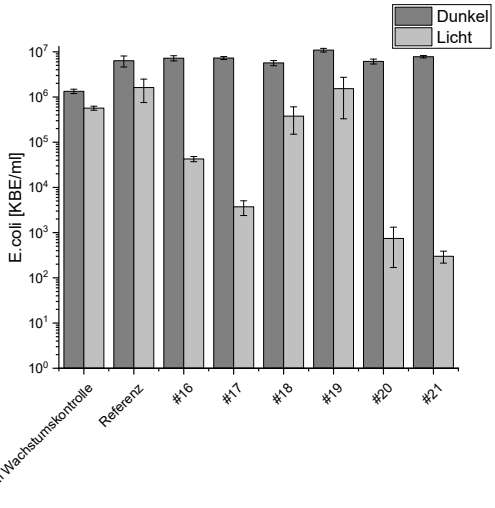
#1	1-PES	PVA/Berberin		**#7**	1-PES	10%PVA/10%A.
#2	2-PES	PVA/Berberin		**#8**	2-PES	10%PVA/10%A.
#3	1-PES	PVA/Berberin NW		**#9**	1-PES	10%PVA/10%A. NW
#4	2-PES	PVA/Berberin NW		**#22**	2-PES	10%PVA/10%A. NW
#5	1-PES-ICM	PVA/Berberin		**#23**	1-PES-ICM	10%PVA/10%A.
#6	1-PES-ICM	PVA/Berberin NW		**#24**	1-PES-ICM	10%PVA/10%A. NW

Abb. 45: Ergebnisse verschiedener PS-PES-Textilien nach Exposition von *E. coli*. A] Probe 1-6 bewirkten in der Dunkelkontrolle als auch nach der Bestrahlung mit 460 nm keinen antibakteriellen Effekt. B] Bei den Proben 7- 9, 22-24 besaß die Dunkelkontrolle keine antibakterielle Aktivität, wohingegen die Bestrahlung bei 460 nm bei allen zu einer Keimreduktion < 3-Logstufen. Führte. C] untersuchte Textilien. NW Nachwäsche. ICM Isocyanat-Behandlung.

In Abbildung 46 werden die Ergebnisse der gefärbten CO-Textilien gegenübergestellt. Auch hier sind die Acridine Orange-Textilien wirksamer als die Berberinstoffe. Probekörper 20 und 21 halten sogar nach der sich anschließenden Wäsche die antibakterielle Wirksamkeit aufrecht. Es wird bei den 10 x 10 mm^2 eine maximale Logstufenreduktion von 3 erhalten (#20 bzw. 21 nach 460 nm Bestrahlung). Die Unterscheidung von Cotton-1 bzw. Cotton-2 liegt in der 5 bzw. 10 % beigemischten PS-PVA-Lösung zum Textil.



A]



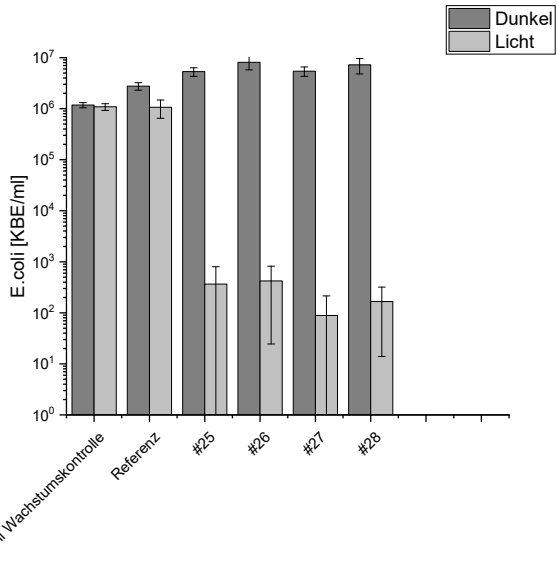
B]

C]

#10	1-CO	PVA/Berberin	**#16**	1-CO	10%PVA/10%A. NW
#11	2-CO	PVA/Berberin	**#17**	2-CO	10%PVA/10%A. NW
#12	1-CO	PVA/Berberin NW	**#18**	2-CO-ICM	PVA/Berberin
#13	2-CO	PVA/Berberin NW	**#19**	2-CO-ICM	PVA/Berberin NW
#14	1-CO	10%PVA/10%A.	**#20**	2-CO-ICM	10%PVA/10%A.
#15	2-CO	10%PVA/10%A.	**#21**	2-CO-ICM	10%PVA/10%A. NW

Abb. 46: Ergebnisse nach Exposition von *E. coli* mit verschiedenen PS-CO-Textilien. A] Probe 10 bis 15 zeigten sowohl in der Dunkelkontrolle als auch nach Lichtexposition eine leichte antibakterielle Aktivität < 2 Logstufen. B] Probe 16-21 zeigten in der Dunkelkontrolle keinen antibakteriellen Effekt. Durch Lichtaktivierung wurden bei Textil 16, 17 (Acridine Orange) als auch 20 und 21 (Acridine Orange) eine deutlich antibakterielle Wirksamkeit beobachtet. C] untersuchte Textilien.

In Abbildung 47 sind die Ergebnisse der CO-Textilien aufgeführt, welche eine deutliche antibakterielle Aktivität besitzen. Dies ist unabhängig von erfolgten Nachwäschen oder zusätzlichen Additiven. Es werden bei allen unter Lichtanregung bei 460 nm mehr als 3 Logstufen die Bakterienzahl reduziert. Hingegen bleibt der antibakterielle Effekt in der Dunkeltestung aus.



A]

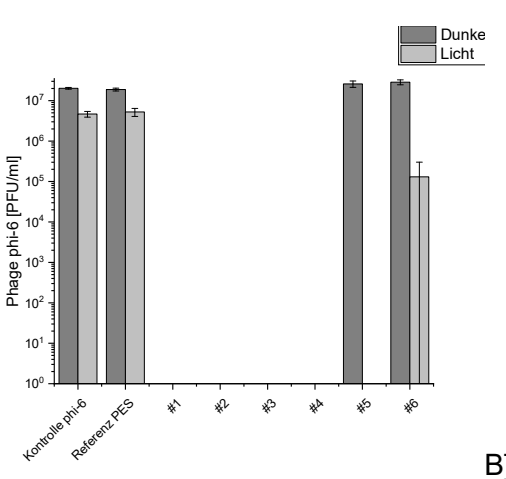
#25	5-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine
#26	5-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine NW
#27	4-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine
#28	4-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine NW

B]

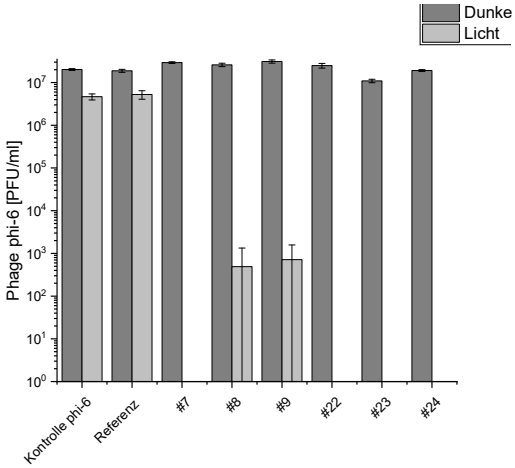
Abb. 47: Ergebnisse nach Exposition von *E. coli* mit verschiedenen AO gefärbten CO-Textilien. A] Grafik der CFU *E. coli* nach Licht bzw. Dunkelexposition von den in B] untersuchte Textilien.

Antivirale Wirksamkeit gegenüber Bacteriophage *phi-6*

In Abbildung 48 sind die PFU nach Exposition mit PES-Textilen und Beimengung von Berberin bzw. Acridine Orange gegenübergestellt. Eine deutliche Aktivität wird bei dem Berberin-Textil mit Isocyanat-Behandlung nach Lichtexposition beobachtet. Die Dunkelreaktion zeigt keine Abnahme in der Phagenpopulation. Bei den Acridine Orange eingefärbten PES-Textilien sind ähnlich wie beim Berberin auch die Stoffe nach Isocyanat-Behandlung deutlich wirksamer. Auch hier wird lediglich nach Lichtexposition eine Reduktion der PFU festgestellt. Beide PS-behandelten Textilien besitzen in der Dunkelkontrolle demnach keine antivirale Aktivität.



A]



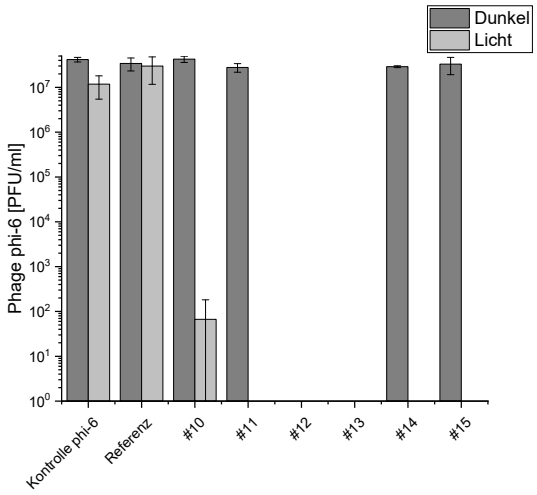
B]

C]

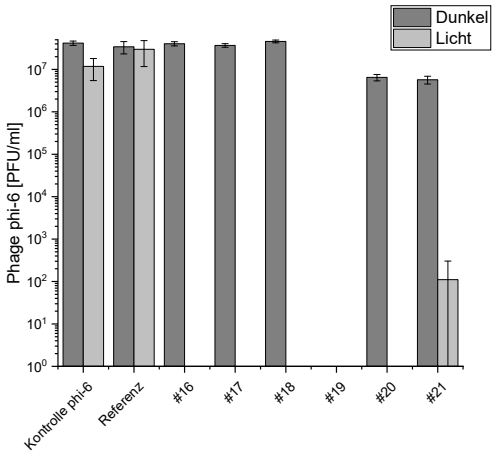
#1	1-PES	PVA/Berberin	**#7**	1-PES	10%PVA/10%A.
#2	2-PES	PVA/Berberin	**#8**	2-PES	10%PVA/10%A.
#3	1-PES	PVA/Berberin NW	**#9**	1-PES	10%PVA/10%A. NW
#4	2-PES	PVA/Berberin NW	**#22**	2-PES	10%PVA/10%A. NW
#5	1-PES-ICM	PVA/Berberin	**#23**	1-PES-ICM	10%PVA/10%A.
#6	1-PES-ICM	PVA/Berberin NW	**#24**	1-PES-ICM	10%PVA/10%A. NW

Abb. 48: Ergebnisse verschiedener PS-PES-Textilien nach Exposition des Phagen *phi-6*. A] Probe 1-4 wurden nicht getestet. Probe 5 und 6 erreichten in der Dunkelkontrolle keine Reduktion. Die Bestrahlung mit 460 nm bewirkte für die Isocyanat-behandelten Proben eine deutliche Reduktion, die durch die Nachwäsche geschmälert wurde. B] In den Dunkelreaktionen war kein antiviraler Effekt ersichtlich, der jedoch nach 460 nm Anregung insbesondere bei den Isocyanat-behandelten Textilien mit Acridine Orange deutlich vorhanden war. C] untersuchte Textilien.

Die Ergebnisse der CO-Textilien korrespondieren mit den Daten der PES-Textilien. Sowohl bei Acridine Orange als auch Berberin-eingefärbter CO wird eine antivirale Aktivität nur nach Lichtexposition festgestellt. In der Dunkelkontrolle bleiben die Textilien ohne antivirale Wirksamkeit (Abbildung 49). Die antivirale Potenz Isocyanat-behandelter Textilien ist auch noch einmal in Abbildung 50 ersichtlich. Selbst die Nachwäsche führt nur zu einer geringfügig gesenkten antiviralen Aktivität.



A]

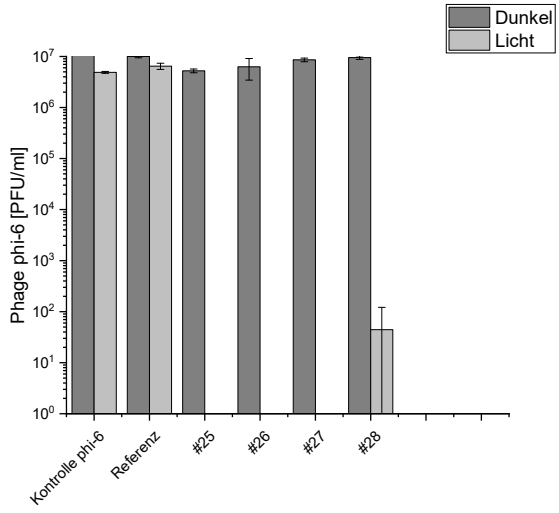


B]

C]

#10	1-CO	PVA/Berberin	**#16**	1-CO	10%PVA/10%A. NW
#11	2-CO	PVA/Berberin	**#17**	2-CO	10%PVA/10%A. NW
#12	1-CO	PVA/Berberin NW	**#18**	2-CO-ICM	PVA/Berberin
#13	2-CO	PVA/Berberin NW	**#19**	2-CO-ICM	PVA/Berberin NW
#14	1-CO	10%PVA/10%A.	**#20**	2-CO-ICM	10%PVA/10%A.
#15	2-CO	10%PVA/10%A.	**#21**	2-CO-ICM	10%PVA/10%A. NW

Abb. 49: Ergebnisse verschiedener PS-CO-Textilien nach Exposition des Phagen *phi-6*. A] Probe 12 und 13 wurden nicht getestet. Probe 10, 11, 14, 15 erreichten in der Dunkelkontrolle keine Reduktion. Die Bestrahlung mit 460 nm bewirkte eine deutliche Reduktion des aktiven Phagens. B] Probe 19 wurde nicht getestet. Probe 16-18 und 20-21 erreichten in der Dunkelkontrolle keine Reduktion, nach 460 nm Anregung einen deutlich antiviralen Effekt. C] untersuchte Textilien.



A]

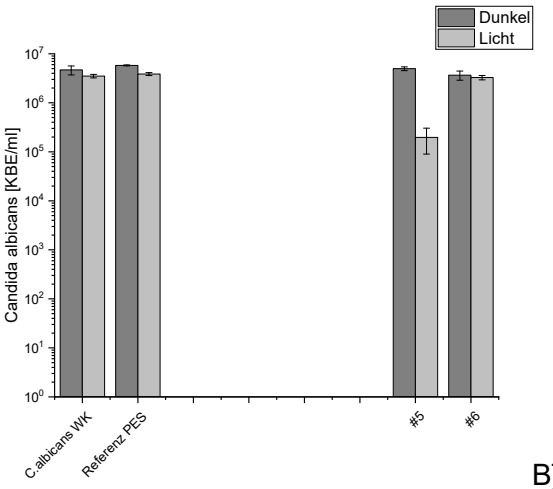
#25	5-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine
#26	5-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine NW
#27	4-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine
#28	4-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine NW

B]

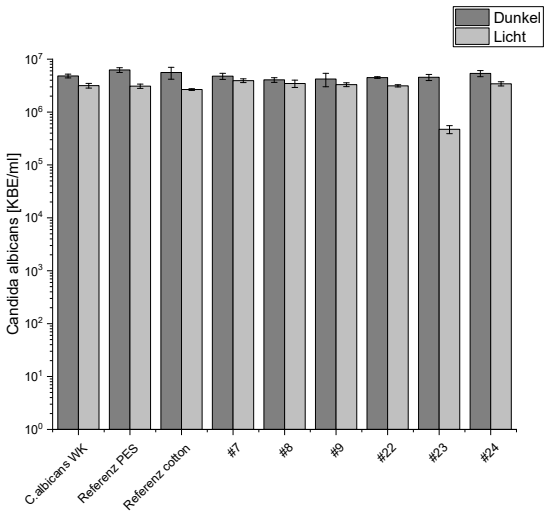
Abb. 50: Ergebnisse verschiedener PS-CO-Textilien nach Exposition des Phagen *phi-6*. A] Bei keiner der getesteten Textilien wurde in der Dunkelkontrolle eine Reduktion des Phagens beobachtet. Die Bestrahlung mit 460 nm bewirkte jedoch eine deutliche Abnahme aktiver Phagen. B] untersuchte Textilien.

Antifungalen Wirksamkeit gegenüber *Candida albicans*

Die antifungale Aktivität von in Textilien eingebrachten PS wurde anhand von *C. albicans* getestet. Auch hier wurden jeweils drei Replikate eines 10 x 10 mm^2 großen Textilstücks mit einer definierten Bakteriensuspension von 10^6 KBE/ml inokuliert. Nach 18 h ± 460 nm wurde die Reduktion der vegetativen Pilzzellen im Vergleich zu einer Dunkelkontrolle bestimmt. Textilien, die bereits im Hemmhoftest bzw. in der antibakteriellen Prüfung keine antimikrobiellen Wirksamkeiten zeigten, wurden hier nicht untersucht. Dies betrifft die Proben #1-#4 (1-PES: PVA/Berberin, 2-PES PVA/Berberin und die korrespondierenden Nachwäschen (#3 und #4)). Auch kamen die Nachwäschen der Proben #12, #13 und #19 nicht in die antifungale Testung.



A]



B]

C]

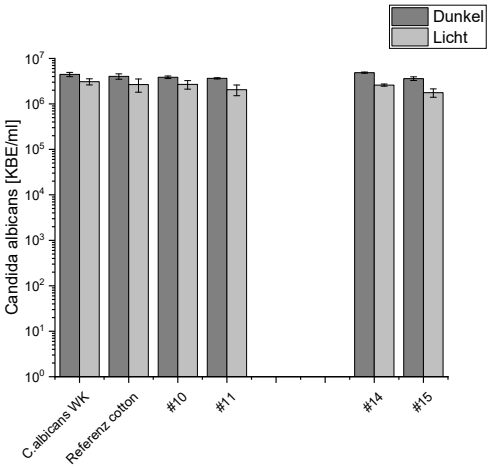
#1	1-PES	PVA/Berberin		**#7**	1-PES	10%PVA/10%A.
#2	2-PES	PVA/Berberin		**#8**	2-PES	10%PVA/10%A.
#3	1-PES	PVA/Berberin NW		**#9**	1-PES	10%PVA/10%A. NW
#4	2-PES	PVA/Berberin NW		**#22**	2-PES	10%PVA/10%A. NW
#5	1-PES-ICM	PVA/Berberin		**#23**	1-PES-ICM	10%PVA/10%A.
#6	1-PES-ICM	PVA/Berberin NW		**#24**	1-PES-ICM	10%PVA/10%A. NW

Abb. 51: Ergebnisse nach Exposition von *C. albicans* mit verschiedenen PS-PES-Textilien. A] Probe 5 und 6. Durch die Lichtaktivierung wurde für die Probe 5 eine Log-Stufenreduktion von 1 erreicht. Für die Dunkelkontrollen der Probe 5 und 6 als auch die Probe 6 nach der Bestrahlung mit 460 nm war kein antifungaler ein Effekt zu beobachten. B] Die Proben 7, 8, 9, 22 und 24 verblieben bei beiden Versuchskonditionen ohne antifungale Aktivität. Probe 23 erreichte durch die Lichtaktivierung eine Reduktion des Pilzes um eine Logstufe. C] untersuchte Textilien.

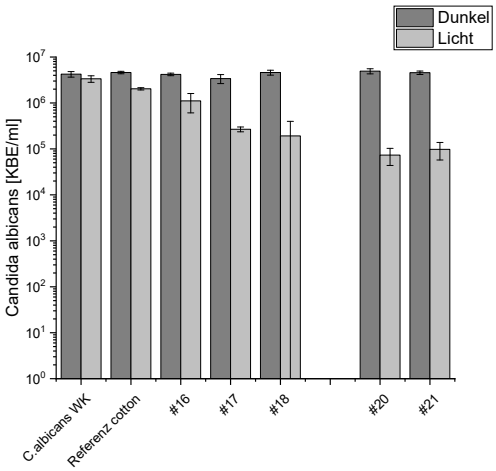
Die Ergebnisse in der Testung der synthetischen Textilfasern zeigten eine geringere Suszeptibilität des Pilzes gegenüber den PS-Polymer-behandelten Textilien (Abbildung 51). Keine der untersuchten Stoffe wies eine antifungale Wirksamkeit in der Dunkelreaktion auf. Lediglich die Probe 1-PES-ICM konnte die Pilzpopulation um eine Logstufe nach 460 nm Bestrahlung verringern. Dies gelang sowohl mit der Berberin als auch mit der Acridine Orange-Färbung (#5 und #23, beide Stoffe wurden ICM-behandelt). Alle anderen Polyestertextilien wiesen keine Aktivität auf.

Bei den gefärbten CO-Stoffen (Abbildung 52) gelang es für die Proben 17, 18 sowie 20 und 21 eine Logstufenreduktion von maximal 1 bis 2 nach Lichtinduktion zu erzielen. Die Probe 17 und 20 beinhalteten Acridine Orange, wobei Probe 21 die korrespondierende Nachwäsche der Probe 21 einschloss. Probe 18 wurde mit dem Berberin-Polymer eingefärbt. Die Acridine Orange gefärbten Textilien (CO-ICM 4 und 5 bzw. Proben 25-28) waren etwas potenter und erreichten eine

Logstufenreduktion um maximal 2. Die korrespondierenden Nachwäschen reduzierten ihre antifungale Aktivität nur leicht, siehe Abbildung 53).



A]

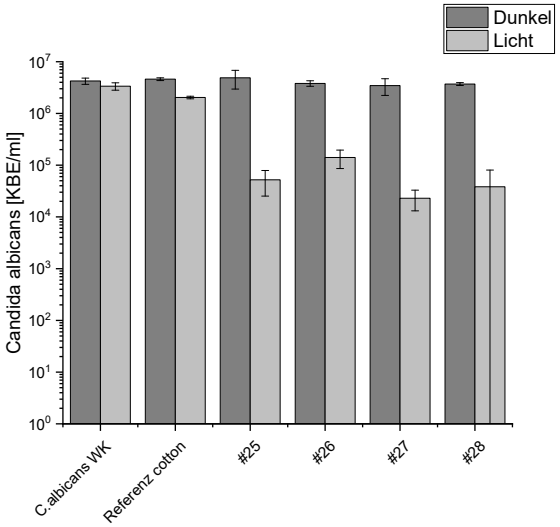


B]

C]

#10	1-CO	PVA/Berberin	**#16**	1-CO	10%PVA/10%A. NW
#11	2-CO	PVA/Berberin	**#17**	2-CO	10%PVA/10%A. NW
#12	1-CO	PVA/Berberin NW	**#18**	2-CO-ICM	PVA/Berberin
#13	2-CO	PVA/Berberin NW	**#19**	2-CO-ICM	PVA/Berberin NW
#14	1-CO	10%PVA/10%A.	**#20**	2-CO-ICM	10%PVA/10%A.
#15	2-CO	10%PVA/10%A.	**#21**	2-CO-ICM	10%PVA/10%A. NW

Abb. 52: Ergebnisse nach Exposition von *C. albicans* mit verschiedenen PS-CO-Textilien. A] Probe 10 und 11, 14-15 erreichten durch Lichtaktivierung als auch in der Dunkelreaktion keine Log-Stufenreduktion. B] Die Probe 16 verblieb ohne antifungale Aktivität. Die Proben 17, 18 und 20-21 erreichten durch die Lichtaktivierung eine Reduktion des Pilzes um eine bzw. max. 2 Logstufen. C] untersuchte Textilien.



[A]

#25	5-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine
#26	5-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine NW
#27	4-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine
#28	4-CO-ICM	10% PVA/10% Acridine NW

B]

Abb. 53: Ergebnisse nach Exposition von *C. albicans* mit verschiedenen PS-CO-Textilien II. A] Beide AO-gefärbten Stoffe reduzierten die Pilzpopulation um 1-2 Logstufen. Die Nachwäschen (#26 bzw. #28) besaßen eine leicht geringere Wirksamkeit. B] untersuchte Textilien.

Zusammenfassung der biologischen Untersuchungen an Textilien

								Logstufenreduktion					
								antibakteriell		antifungal		antiviral	
Textilart	PS-PVA-Polymer	Anteil PS	ICN	PU	WM	Nachwäsche	HT/F	Dunkel	Licht	Dunkel	Licht	Dunkel	Licht
PES	Berberin	5%					HT	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PES	Berberin	10%					HT	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PES	Berberin	5%				x	HT	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PES	Berberin	10%				x	HT	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cotton	Berberin	50g/l	x				F	0	1	0	1	0	7
Cotton	Berberin	50g/l	x			x	F	0	1	0	0	0	2
PES	AO	5%					HT	0	3	0	0	0	7
PES	AO	10%					HT	0	6	0	0	0	4
PES	AO	5%				x	HT	0	3	0	0	0	4
PES	AO	10%				x	HT	0	1	0	0	0	6
Cotton	Berberin	10%					HT	0	2	0	0	0	7
Cotton	Berberin	5%				x	HT	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cotton	Berberin	10%				x	HT	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cotton	AO	5%					HT	0	1	0	0	0	7
Cotton	AO	10%					HT	0	1	0	0	0	7
Cotton	AO	5%				x	HT	0	1	0	0	0	7
Cotton	AO	10%				x	HT	0	2	0	1	0	7
Cotton	Berberin	50g/l	x				F	0	0	0	1	0	6
Cotton	Berberin	50g/l	x			x	F	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cotton	AO	50g/l	x				F	0	3	0	2	0	7
Cotton	AO	50g/l	x			x	F	0	3	0	2	0	5
PES	AO	10%				x	HT	0	2	0	0	0	7
PES	AO	50g/l	x				F	0	6	0	1	0	6
PES	AO	50g/l	x			x	F	0	2	0	0	0	6
Cotton	AO	50g/l	x	x	x		F	0	3	0	2	0	7
Cotton	AO	50g/l	x	x	x	x	F	0	3	0	1	0	7
Cotton	AO	50g/l	x	x			F	0	4	0	2	0	7
Cotton	AO	50g/l	x	x		x	F	0	4	0	2	0	5

Abb. 54: Auflistung der antimikrobiellen Ergebnisse von verschiedenen Textilverarbeitungen und ihre Angaben der antimikrobiellen Aktivität als Logstufenreduktionen (R). Grün unterlegte Felder zeigen eine starke antimikrobielle Wirksamkeit. Als klinisch wirksam wird eine Bakterien- bzw. Pilzreduktion von >3 und eine antivirale Aktivität >3 gesehen. Initial wurde die antibakterielle Wirkung gegenüber *E. coli* untersucht. Textilien, die in vorangegangenen Testung bereits keine ausreichenden Aktivitäten erreichten, wurden in den Folgeuntersuchungen (antifungal (*C. albicans*) und antiviral (Bacteriophage *phi-6*)) nicht analysiert (nicht durchgeführt= n. d.). ICN= Isocyanatbehandlung, PU= Polyurethan-Behandlung mit 20g/L, WM= Anwendung von Silikonweichmachern 5g/L, AO= Acridine Orange, HT= High temperature Anwendung, F= Anwendung über Foulard.

Die vorliegenden Ergebnisse (Abbildung 54) zeigten eindeutig, dass die antimikrobielle Wirksamkeit der untersuchten Textilien überwiegend lichtinduziert war. Unter Dunkelbedingungen wurde für keine Probe eine relevante antibakterielle, antifungale oder antivirale Aktivität beobachtet (0 Logstufenreduktion). Dies weist darauf hin, dass kein klassischer biozider Effekt vorliegt, sondern

ein photodynamisch aktiviertes System. Erst unter Bestrahlung mit 460 nm traten deutliche Reduktionen auf, die stark vom eingesetzten Photosensitizer, aber auch vom Substrat (PES oder CO) sowie von verschiedenen Applikationsverfahren abhingen.

Im antibakteriellen Bereich zeigte sich AO wirksamer als Berberin. Besonders auf PES-Textilien wurden unter Lichtexposition Abnahmen in der bakteriellen Keimzahl von bis zu 6 Logstufen erreicht. Baumwolle wies ebenfalls Aktivität auf, jedoch auf niedrigerem Niveau (meist 1-4 Logstufen). Logstufenreduktionen größer 3 werden als stark antimikrobiell eingestuft. Berberin blieb hingegen auf PES wirkungslos und resultierte auf Baumwolle in lediglich geringfügigen Wirkstufen (max. 2 Logstufen). Dies lässt die Vermutung zu, dass AO effizienter reaktive Sauerstoffspezies bildet oder zumindest an den Faseroberflächen besser verfügbar bleibt. Demzufolge wäre das Berberin entweder stärker in die Faser eingebettet oder weniger photochemisch aktiv. Durch die Nachwäsche nahm die antibakterielle Wirkung, insbesondere bei HT-ausgerüsteten PES-Proben ab. Demnach scheint für die Textilveredlung die Foulardmethoden besser geeignet.

Die antifungale Aktivität war insgesamt schwach ausgeprägt. Die meisten Proben zeigten keine messbare Reduktion, einzelne AO-haltige CO-Proben aus der Foulard-Ausrüstung mit Isocyanat-Vernetzer erreichten jedoch bis zu 2 Logstufen unter Licht. Pilze scheinen somit deutlich weniger sensitiv gegenüber dem photodynamischen Mechanismus zu sein als Bakterien und Viren. Das kann damit begründet werden, dass die Hochtemperaturauftragung vornehmlich genutzt wird, um Substanzen in die Textilfaser einzubringen und diese dauerhaft zu verankern. Foulard wird hingegen bevorzugt eingesetzt, wenn eine Oberflächenfunktion erzeugt werden soll, da die Substanzen dort verbleiben. Obwohl dieser Vergleich über die Technik sich nicht bei den Ergebnissen der antibakteriellen Untersuchungen abbildet, scheint es bei den fungiziden Testungen zu greifen.

Die stärksten Effekte wurden im antiviralen Bereich beobachtet. Unter Lichteinwirkung bei 460 nm erreichten die AO-Varianten auf CO Reduktionen von 7 Logstufen. Auch auf PES wurden hohe Werte (4–7 Logstufen) erzielt. Berberin zeigte auf Baumwolle (alleinig getestet) ebenso eine antivirale Aktivität, blieb jedoch hinter AO in der Höhe der Logstufenreduktion zurück. Bemerkenswert ist, dass die antivirale Wirksamkeit deutlich höher war als die antibakterielle. Bakterien besitzen im Vergleich zu den Bacteriophagen Mechanismen, um auftretenden oxidativen Stress zu begegnen. Ist eine Schwelle jedoch überschritten, sterben sie ab. Bakteriophagen oder Viren haben keine aktiven Schutzmechanismen gegen ROS und können Schäden nicht selbst reparieren. Dies erklärt die unterschiedlichen Empfindlichkeiten der Zielorganismen gegenüber oxidativem Stress.

AP17: Wissenstransfer und Öffentlichkeitsarbeit (*INNOVENT, Jens Wirth, Thorey, Anfatec*)

Der Wissenstransfer erfolgte in erster Linie durch die regelmäßigen Treffen zwischen den Projektpartnern. Besonders hervorzuheben war dabei die interdisziplinäre Zusammenarbeit. Durch die Verbindung von Fachwissen aus Chemie, Physik, Biologie und Restaurierung entstand ein intensiver Austausch, der wertvolle fachübergreifende Erkenntnisse ermöglichte.

Das Projekt wurde im Rahmen des Workshops „Neue Materialien & Fertigungsprozesse – Facetten & Chancen für den Schutz von Kulturgütern“ 2023 im Malzhaus Plauen vorgestellt und stoß auf großes Interesse speziell bei anwesenden Restauratoren.

Neben dem Sachbericht, der bei der *Technischen Informationsbibliothek Hannover* veröffentlicht werden soll, ist eine gemeinsame Publikation zum Thema „Antimikrobielle Eigenschaften Acridine Orange-haltiger Beschichtungssysteme“ vorgesehen. Der endgültige Titel sowie die Auswahl der Zeitschrift sind derzeit noch nicht festgelegt.

Anfatec beabsichtigt nicht, Patente auf die entwickelte Lösung zu veröffentlichen. Es gehört zur Firmenstrategie, technologische Schlüsseldetails komplett geheim zu halten, um eine Kopie vor allem durch marktmächtigere Wettbewerber zu vermeiden. Die Entwicklungsergebnisse sollen im Rahmen eines Posters oder eines Vortrages frühestens auf der DPG-Tagung 2027 vorgestellt werden (Anmeldung für 2026 ist nicht mehr möglich). Bis dahin sollen vorhandene Kundenkontakte verwendet werden, um die Wirksamkeit des Handdetektors an weiteren Probensystemen zu demonstrieren. Der Kontakt zu den Projektpartnern soll zum selben Zweck über die Projektlaufzeit hinaus bestehen bleiben, um vor allem Fragestellungen der Langzeitbeständigkeit der Beschichtungen/Anstriche im musealen Umfeld nachzuweisen.

Durch die engen Kontakte des *Restaurators Jens Wirth* zum *Schloss Treuen*, konnte dieses als „Ersatzobjekt“ für die realen Anwendungen der im Projekt etablierten Beschichtungssysteme genutzt werden. Im Rahmen der Tests mit Farb- bzw. Lasurüberzügen und als Farbzusätze am Original sollen möglichst realitätsnahe Muster auch für eine längere Beobachtungszeit zur Verfügung stehen. Darüber hinaus bietet es sich an, diese Musterflächen zum „*Tag des offenen Denkmals*“ den zuständigen Denkmalbehörden oder interessierten Bauherren zu demonstrieren.

Falls die Stadt Oelsnitz/V. im Herbst 2026 ihre öffentliche Veranstaltung zur Berufsorientierung wieder auflegt, plant *Anfatec* die Projektergebnisse zu präsentieren, um insbesondere junge Menschen für die MINT-Fächer zu gewinnen.

Verschiedene Messeauftritte bieten ebenfalls eine gute Gelegenheit, die Projektergebnisse einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Beispielsweise könnten ausgewählte Ergebnisse im Rahmen der „*denkmal*“ 2026 in Leipzig, eventuell an einem Gemeinschaftsstand mit den „*Vogtlandpionieren*“, ausgestellt werden. Die „*denkmal*“ ist die Europäische Leitmesse für Denkmalpflege, Restaurierung und Altbausanierung. Auch die internationale Fachmesse für technische Textilien „*Techtextil*“ 2026 in Frankfurt am Main könnte eine geeignete Plattform darstellen, um die im Projekt entwickelten textilen Technologien einem fachkundigen Publikum zu präsentieren. Die Teilnahme an solchen Messen trägt zur Verbreitung der Projektergebnisse bei, unterstützen den Wissenstransfer in relevante Anwender- und Industriekreise und ermöglicht eine erste Einschätzung des Verwertungs- und Marktpotenzials der entwickelten Beschichtungssysteme.

WICHTIGSTE POSITIONEN DES ZAHLENMÄßIGEN NACHWEISES

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises stellen die klassischen Positionen, wie Personalkosten und Verbrauchsmaterialien dar. Größere Geräte wurden im Rahmen des Projektes nicht angeschafft. Die höchsten finanziellen Zusatzpositionen lagen bei den Unteraufträgen, wobei schlussendlich aus benannten Gründen nur ein UA tatsächlich vollständig ausgeschöpft wurde. Wie in AP 8 ausführlich berichtet, wurden externe Untersuchungen zum Nachweis reaktiver Sauerstoffspezies am *IPHT Jena* durchgeführt. Der ursprünglich zweite große UA an die *Burg Mylau* wurde nur zum Teil genutzt, der Großteil in Personalmittel umgewidmet. Die in AP 15 ursprünglich vorgesehene externe APP-Entwicklung durch die Firma *Axon Innovations* wurde ebenfalls gecancelt und die Gelder in Personalmittel umgewidmet, die für den Mehraufwand bei den biologischen Untersuchungen bei *INNOVENT* dringend notwendig waren. Der UA von *Thorey* am *UKJ Jena* sowie von *Anfatec* an das *IPHT* wurde ebenfalls nicht vergeben, da die meisten Arbeiten von *INNOVENT* durchgeführt werden konnten, vor allem auch deshalb, um die Ergebnisse der einzelnen Beschichtungsvarianten untereinander besser vergleichen zu können.

NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER PROJEKTARBEITEN

Die zu entwickelnden Beschichtungen auf Basis photokatalytischer Polymersysteme ist sehr innovativ, und es besteht derzeit und auch in Zukunft ein hoher Bedarf an effektiven Lösungen zur Reduzierung der Keim- und Schadstoffbelastung in historischen Gebäuden.

Der im Vorhaben zu entwickelnde Handdetektor zur Messung der Effektivität und Beständigkeit der aktiven Oberflächen umfasst neuartige PS, elektronische Steuerkreise und ein geeignetes Design. Die Entwicklung des Gesamtsystems zur Keimreduzierung ist allerdings mit einem hohen technischen Risiko verbunden. Die vorhabenbezogene Entwicklung der antimikrobiellen Schichten und andererseits eines kompakten Messgerätes stellt eine anspruchsvolle und komplexe Forschungs- und Entwicklungsaufgabe dar, die im Rahmen des Projektes vollständig umgesetzt werden konnte. Die zu entwickelnden Komponenten, insbesondere die neuartigen PS-Einheiten müssen hocheffizient $^1O_2$ generieren können. Weiter ist die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems von den zu entwickelnden elektronischen Steuerungen und dem Design des Detektors abhängig.

Die durchgeführten Forschungsarbeiten und die enge Zusammenarbeit zwischen den Partnern trugen wesentlich zur Erweiterung der wissenschaftlichen Basis bei. Die erforderliche Investition in die notwendige Forschung und Charakterisierung sowie die umfassende biologische Testung der zu erzeugenden Materialien und Beschichtungen, ohne die Sicherheit, dass diese Systeme auch unter Realbedingungen effizient Schadstoffe und Mikroorganismen eliminieren können, stellte ein hohes wissenschaftlich-technisches Risiko dar. Die im Unterauftrag durchgeführten Untersuchung der $^1O_2$-Generierung am *IPHT* mit umfangreichem Know-how und Testmöglichkeiten auf diesem speziellen Forschungsgebiet waren ein notwendiger Parameter für die Entwicklung des PS-Systems und den Erfolg des Projekts. Die daraus resultierenden Ergebnisse stimmten weitestgehend mit denen aus den biologischen Untersuchungen gewonnenen überein.

Die Zusammenarbeit mit der *Thorey GmbH,* der *Anfatec AG* und dem *Restaurator Jens Wirt* diente dem Technologietransfer, der Etablierung neuartiger Wertschöpfungsketten und der zeitnahen Markteinführung nachhaltiger Materialien, entsprechender Beschichtungsverfahren und Dienstleistungen. Die beteiligten KMUs und der freiberufliche Restaurator konnten aufgrund bestehender Risiken des Projekts nicht allein das finanzielle Risiko für Forschung und Entwicklung tragen und nutzten daher die gezielte Förderung durch den Bund.

VERWERTBARKEIT DER ERGEBNISSE, VERÖFFENTLICHUNGEN

Wissenschaftliche Verwertung

Das Projekt wurde im Rahmen eines Vortrags beim Workshop „Neue Materialien & Fertigungsprozesse – Facetten & Chancen für den Schutz von Kulturgütern“ vorgestellt und stieß auf großes Interesse des Fachpublikums am Thema Schutz sensibler historischer Oberflächen. Neben dem Besuch von Fachmessen zur Präsentation wichtiger wissenschaftlicher Resultate, ist auch mindestens eine Publikation zum Thema vorgesehen.

Die weitere wissenschaftliche Verwertung wurde bereits im AP 17 ausführlich dargestellt.

Wirtschaftliche Verwertung

Die wirtschaftliche Verwertung liegt bei den beteiligten KMUs *Thorey* und *Anfatec*.

Wie in AP 17 erwähnt, plant *Thorey*, das Projekt bzw. ausgewählte Ergebnisse auf der „*Techtextil*“ 2026 in Frankfurt zu präsentieren. Ebenso werden bei Besuchen von Bestandskunden sowie

bei der Neukundenakquise die Ergebnisse vorgestellt. *Thorey* beabsichtigt, die Ergebnisse auf zwei Arten zu verwerten:

1. Lohnveredlungsgeschäft

Thorey ist ein klassischer Lohnveredler, der seinen Kunden die Funktionalisierung von deren Textilien anbietet und so sein Know-how vermarktet. Dabei spielen antimikrobielle Ausrüstungen eine Rolle. *Thorey* wird den Kunden, die sich im Bereich Möbelstoffe und Objektausstattung betätigen, diese Ausrüstungen anbieten. Die Notwendigkeit des Vorhandenseins von Licht bzw. UV-Strahlung ist dabei kein Hindernis. Da *Thorey* bereits Kunden im Bereich der Medizintechnik hat, wird *Thorey* diesen Kunden die se Veredlung für Stoffe anbieten, die in der Ausstattung von z. B. Sitzmöbeln für Arztpraxen, Wartezimmer und anderen Räume mit hohem Publikumsverkehr zur Anwendung kommen. Es wird angestrebt, diese Entwicklung ebenfalls für die Veredlung von Textilien, die in Wundauflagen Verwendung finden, einzusetzen. So soll ab dem Jahr 2028 ein zusätzlicher Umsatz von 75.000 €/Jahr in diesem Bereich realisiert werden.

2. Eigengeschäft

Thorey hat bisher nur in ganz begrenztem Umfang und auf genau abgegrenzten Gebieten Produkte für den Eigenverkauf entwickelt. Die hier entwickelte antimikrobielle Ausrüstung passt jedoch sehr gut, um die bereits von *Thorey* entwickelten FFP2-Schutzmasken weiter zu vervollkommnen. Ab dem Jahr 2027 ist ein zusätzlicher Umsatz in Höhe von 50.000 € vorgesehen.

Für den Verkauf des Handdetektors durch *Anfatec* ist es notwendig, die erzielten Messergebnisse vorerst statistisch zu untermauern. Insbesondere für eine Anwendung im medizinischen Bereich wäre das unbedingt erforderlich. Ferner eignet sich der Demonstrator aus ästhetischer Sicht in der aktuellen Form noch nicht zum Verkauf, denn der optische Tubus und die Elektronik sind durch Kabel verbunden. Auch die feste LAN-Verbindung zum PC macht ihn unhandlich. Eine Überführung in ein Produkt erfordert demnach noch umfangreiche Arbeiten, die nur sinnvoll sind, wenn anhand weiterer Anwendungsbeispiele überzeugend gezeigt werden kann, welchen Nutzen er bringt. Deswegen ist geplant, zunächst im Rahmen von Kooperationen mit Hochschulen als Testanwender das Potential des Handdetektors zu untermauern und dabei wertvollen Input für die Gestaltung eines endgültigen Designs zu erhalten. Bereits bekannte Unschönheiten des Gerätes sind die noch fehlende Lasersicherheit (Abschaltmechanismus durch Abstandssensor erforderlich) sowie eine Untersuchung der eventuellen optischen Restdurchlässigkeit des aktuellen Gehäuses einschließlich Lösungsfindung.

Auch ohne die sofortige Vermarktung des Handdetektors sind im Rahmen des Projektes wertvolle, vermarktungsfähige Technologien entstanden. So konnte bereits während der Projektlaufzeit ein Erweiterungsmodul für *Anfatec's* SPM Controller („SPM Boxcar Integrator") entwickelt werden, das exakt dieselbe Technologie einsetzt und zur Erfassung außerordentlich schneller Spektraldaten im Rastersondenmikroskop dient. Mit der Vermarktung dieses Produktes soll 2026 begonnen werden. *Anfatec* erwartet, dass bereits 2026 2-6 Stk. zu einem Wert von ca. 3200 €/Stk. verkauft werden können. Ferner steigert das Feature „Boxcar Integrator" die Flexibilität und Attraktivität der SPM-Steuerungen für weitere Anwender. Somit entsteht ein weiterer schwer in Zahlen fassbarer Umsatzzuwachs durch Synergieeffekte. Es könnte sich um Umsatzzuwächse von 60-120 T€/Jahr handeln.

EXTERNER FORTSCHRITT AUF DEM GEBIET

Kontinuierlich durchgeführte Literatur- und Patentrecherchen ergaben keine Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Entwicklung photoaktiver Beschichtungen zur Anwendung im restauratorisch-konservatorischen Bereich. Der Photosensibilisator Acridine Orange und dessen Derivate sind

zwar bekannt für ihre antimikrobiellen Eigenschaften [1], [2], werden aber in diesem Anwendungskontext nicht beschrieben.

Es sind keine Geräte bekannt geworden, die den Nachweis von Photosensibilisatoren (PS) in ähnlich kompakter Weise ermöglichen, wie der hier entwickelte Handdetektor. Eine Ursache dafür ist, dass der direkte Nachweis von Singulett-Sauerstoff mit optischen Methoden als sehr aufwendig und kostspielig angesehen wird. Daher wird es für eine Vermarktung des Handdetektors auch notwendig sein, Argumente von Wettbewerbern durch markante Applikationsmessungen auszuräumen.

[1] Fornaciari, B.; Juvenal, M.S.; Martins,W.K.; Junqueira, H.C.; Baptista, M.S.: Photodynamic Activity of Acridine Orange in Keratinocytes under Blue Light Irradiation. Photochem 2023, 3, 209–226, doi: 10.3390/photochem3020014.

[2] Yunus, A.; Faleye, O.O.; Lee, J.-H.; Lee, J. Acridine Derivatives as Antifungal and Antivirulence Agents Against *Candida albicans*. *Int. J. Mol. Sci.* **2025**, *26*, 7228. https://doi.org/10.3390/ijms26157228