

„Biologisch abbaubare Schutzfolien zum Schutz von unlackierten und lackierten Oberflächen“

Aktenzeichen 26438-31

Isabell Sommer¹

Peter M. Kunz¹

Unter Mitwirkung von

Jan Benra¹

Florian Gokel¹

Stephanie Ledji-Ngouffo¹

Christian Link²

Franz Maser²

Thomas Stintzing¹

¹ Hochschule Mannheim, Institut für Biologische Verfahrenstechnik

² Naturin Viscofan GmbH, Weinheim

Mannheim, 07.02.2011

Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az	26438-31	Referat	Fördersumme	88.800 €
----	-----------------	---------	-------------	-----------------

Antragstitel	„Biologisch abbaubare Schutzfolien zum Schutz von unlackierten und lackierten Oberflächen“
---------------------	---

Stichworte	Schutzfolie – Biofolie aus nachwachsenden Rohstoffen – Endkonservierung in der Automobilindustrie – temporär. Korrosionsschutz in der Metallverarbeitung
-------------------	--

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
20 Monate	01.04.2009 (neu)	31.12.2010 (neu)	

Zwischenberichte	01.02.2010
-------------------------	------------

Bewilligungsempfänger	HS Mannheim Institut für Biologische Verfahrenstechnik Prof. Dr. Peter M. Kunz Paul-Wittsack-Str. 10 68163 Mannheim	Tel 0621-292-6471 Fax 0621-292-6470
		Projektleitung Dipl.-Ing. Isabell Sommer
		J. Benra, S. Ledji-Ngouffo F. Gokel, T. Stintzing

Kooperationspartner	Naturin Viscofan GmbH Badeniastraße 13 Dr. Franz Maser 69469 Weinheim
----------------------------	--

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Rahmen der Endkonservierung von Fahrzeugen (aber auch „Weißer Ware“, oder Werkzeugen u.v.a.m.) werden vom Hersteller unterschiedliche Maßnahmen getroffen, um Oberflächen (vorwiegend lackierte) vor Beschädigungen (Transportschäden, z.B. schleißende Metallpartikel von Oberleitungen), umherspritzende Steinchen, Vogelkot, saurer Regen, salzhaltige Brisen aus dem Meer, usw.) auf dem Weg zum Kunden zu schützen.

Ziel des Projektes war es, Schutzfilme – Schutzfolien und Schutzhäute – als Alternative zu konventionellen Folien auf Mineralölbasis bzw. temporären Korrosionsschutzmaßnahmen auf Basis Öl/Fett zu entwickeln, die die Anforderungen der Automobilindustrie erfüllen. Minimalziel war es, temporäre Korrosionsschutzmaßnahmen bzw. Folien für andere Bereiche (wie Sägeblätter) mit minderer Anforderung als Automobile zu entwickeln. Es sollten ein oder mehrere Produktformulierungen entwickelt werden, deren Kernbestandteil aus nachwachsenden Rohstoffen stammen oder fermentativ hergestellt werden, die biologisch abbaubar und ggf. recyclingfähig sind und bis auf Konservierungsstoffe keine oder nur geringe Toxizität aufweisen (flüssige Produkte dieser Art müssen vor biologischem Abbau durch Konservierungsmittel geschützt werden).

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

1. Erstellen eines Pflichtenheftes anhand der Anforderungsprofile der Industrie
2. Evaluierung der Eigenschaften kommerziell erhältlicher Kollagenfolien
3. Generierung einer Grundrezeptur
4. Evaluierung geeigneter Vernetzer
5. Evaluierung notwendiger Additive zum Einstellen der geforderten Eigenschaften
6. Herstellung einer mind. 25-50 µm starken Folie auf senkrechten Flächen
7. Evaluierung geeigneter Applikationstechniken für hochviskose, faserhaltige Massen
8. Vergleich der Eigenschaften von Folien aus der Endrezeptur mit einer konventionellen Plastikfolie
9. Testen der Lagerstabilität

Ergebnisse und Diskussion

Das maximale Projektziel, die Entwicklung einer Transportschutzfolie für den Automobilbereich auf Basis nachwachsender, biologisch abbaubarer Rohstoffe, konnte nicht erreicht werden, weil die Anforderungen hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit (Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227) nicht erfüllt wurden. Es wurden jedoch umfangreiche Erfahrungen und Erkenntnisse im Umgang mit Kollagenmassen, bezüglich der Kollagenfolienherstellung und auch hinsichtlich der Optimierung der Wasserbeständigkeit und anderer Eigenschaften gewonnen, wie im Folgenden dargestellt werden soll.

Zu Beginn des Projektes waren die chemischen Eigenschaften wie Permeabilität und Beständigkeit gegenüber Prüfsubstanzen aus der Automobilindustrie von kommerziellen Kollagenfolien geprüft worden. Hier zeigten sich eine ausgezeichnete Beständigkeit der Folien gegenüber unpolaren Substanzen und nur eine bedingte Beständigkeit gegen polare Substanzen wie Wasser. Anhand der Ergebnisse wurde deutlich, dass Optimierungen der Wasserbeständigkeit nötig sein würden.

Zunächst wurde zur Festlegung der Kollagengrundmasse das Korrosionsverhalten von einer mit Salzsäure angesäuerten Masse mit der einer mit Milchsäure angesäuerten Masse verglichen. Die mit Salzsäure angesäuerten Massen zeigten erwartungsgemäß ein deutlich größeres Korrosionspotential als die mit Milchsäure angesäuerten Massen, weswegen für alle weiteren Untersuchungen auf die „Milchsäuremasse“ zurück gegriffen wurde.

In den sich anschließenden Untersuchungen wurde zunächst ein geeignetes Verfahren für die Herstellung von Folien erarbeitet. Es zeigte sich, dass aus den Kollagenmassen mit einem Trockenkollagenanteil von 2-2,5% sowohl durch eine Spritzapplikation mittels einer Becherpistole als auch durch Gießen stabile Folie erzeugt werden können. Für letzteres Verfahren erwies sich eine vorangegangene Evakuierung der Massen in einem Vakuumtrockenschrank als unabdingbar, um die beim Homogenisieren mit einem Homogenisator eingebrachten Luftblasen wieder zu entfernen.

Die Optimierung der Rezeptur erfolgte im Anschluss schrittweise. Nach und nach wurden verschiedene Additive wie Vernetzer, Weichmacher, Haftmittel und Biozide zugesetzt und deren Einfluss auf die Eigenschaften der Folien beurteilt. Hierbei stand vor allem der Erhalt bzw. die Verbesserung der Wasserbeständigkeit der Folien im Vordergrund.

Zunächst wurde der geeignetste Vernetzer ermittelt. Hierzu wurden die Aldehyde Formaldehyd, Glutaraldehyd und Glyoxal bzw. Kombinationen dieser Vernetzer eingesetzt. Bei einer Vernetzerkonzentration von 10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil zeigte sich jedoch kein Unterschied zwischen den einzelnen Vernetzern hinsichtlich der erreichten Wasserbeständigkeit, so dass für die nachfolgenden Untersuchungen G2 (Glyoxal) ausgewählt wurde, da dieses die geringste Toxizität besitzt.

Im Anschluss daran wurde der Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Wasserbeständigkeit der Folien geprüft. Es zeigte sich, dass Vernetzerkonzentrationen unter 10 % w/w zu einer deutlichen Verringerung der Wasserbeständigkeit führten, weswegen die Vernetzerkonzentration für alle nachfolgenden Untersuchungen auf 10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil festgelegt wurde.

Durch Verwendung eines Weichmachers sollten die von sich aus sehr spröden (wenig verformbaren) Folien flexibler gemacht werden. Untersuchungen hatten überdies zuvor gezeigt, dass das oftmals in Kollagenfolien verwendete Glycerin aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit bei den Beständigkeitsuntersuchungen zu Problemen führte. Es sollte daher ein Weichmacher gefunden werden, der sich weniger leicht aus den Folien heraus lösen lässt. Hierzu wurden die Substanzen: Glycerin, Lecithin, Sorbit, Alginat, PEG 1, PEG 2 und Jojobaöl getestet. Lediglich Lecithin und Sorbit führten zu verbesserten Ergebnissen. Alle weiteren Folien wurden daher mit dem Weichmacher Lecithin (40% w/w bezogen auf Trockenkollagen-Gehalt) hergestellt. Die Verminderung der Wasserbeständigkeit der Folien aufgrund der Zugabe des Lecithins machen weitere Recherchen und Untersuchungen notwendig.

Die Untersuchung der Haftfestigkeit der Kollagenmassen auf unterschiedlichen Materialien zeigte, dass Kollagenüberzüge auf Untergründen aus Stahl und Kunststoffen (PE, PP, PTFE und PET) ohne Zusatz von Haftmitteln nicht hafteten, während eine Haftung auf lackierten Oberflächen gegeben war, allerdings auch nicht sehr stark. Auf Glas hafteten die Überzüge jedoch sehr gut. Beiläufig wurde bei den Untersuchungen eine Rezeptur entdeckt, die hervorragend auf Teflon haftete. Diese enthielt Sorbit als Additiv. Diese Erkenntnis könnte dazu ausgebaut werden, weitere hydrophobe Materialien auf ihre Beschichtbarkeit zu prüfen und so weitere Anwendungsfelder zu generieren.

Für die Optimierung der Haftfestigkeit auf lackierten Blechen wurden folgende Substanzen getestet: Gelatine, Methyl-PHB, Phthaldialdehyd und Caprolactam. Lediglich Gelatine konnte eine Verbesserung der Haftung rein visuell bewirken, die Schichten hielten jedoch der Gitterschnittprüfung zur Beurteilung der Haftfestigkeit nicht ausreichend stand. Die zusätzliche Verwendung von Glycerin brachte eine deutliche Verbesserung.

Um die Haltbarkeit der Kollagenmasse bei der Verarbeitung zu erhöhen, wurden verschiedene für Lebensmittel zugelassene Konservierungsmittel getestet. Erwartungsgemäß zeigte sich, dass dadurch der mikrobielle Befall verlangsamt werden konnte. Während Massen ohne Konservierungsstoff unabhängig von einer Vernetzung innerhalb von einer Woche bei einer Lagerung bei 25°C verschimmelt waren, konnte die Haltbarkeit durch Zugabe von K-Sorbit fast vervierfacht werden und Massen mit Methyl- bzw. Ethyl-PHB waren sogar mehr als 85 Tage frei von Schimmelfall. Die Verwendbarkeit von abgelagerten Massen zur Folienherstellung muss noch geprüft werden.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurde eine sogenannte Endrezeptur festgelegt, mit der Folien „in Serie“ produziert wurden, um ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften mit denen einer mineralölbasierten Polyolefinfolie aus dem Transportschutzbereich der Automobilindustrie zu vergleichen.

Zunächst wurde die Foliendicke der Prüfkörper bestimmt, die aufgrund der Verwendung ungesiebter Massen und dem Trocknungsverfahren per Luft allerdings relativ große Schwankungen zeigten.

Diese Folien wurden dann Bewitterungstests in einer Salzsprühkammer und Wechselklimakammer unterworfen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Kollagenfolien ohne eine weitere Optimierung nicht für einen Außeneinsatz mit Salzwasserkontakt geeignet sind. Bezüglich des Wechselklimas hielten die Folien zumindest kurzzeitig (7 Tage) der Bewitterung stand, die mechanischen Eigenschaften der bewitterten Folien sind jedoch je nach Anwendungsfall in weiteren Testreihen zu prüfen. Die Polyolefinfolie erfüllte die Anforderungen komplett.

Die Permeabilitäts- und Beständigkeitsuntersuchungen mit Prüflösungen aus der Automobilindustrie zeigten, dass sowohl die Kollagenfolien als auch die Vergleichsfolie nicht vollständig impermeabel bzw. beständig für die Prüfsubstanzen waren. Inwieweit dies problematisch ist, müsste in weiteren Versuchen evaluiert werden. Hinsichtlich der Kollagenfolien sind vor allem polare Substanzen bei höheren Temperaturen problematisch, aber auch die Polyolefinfolie zeigte für den Ölmix, Kraftstoffmix, das Scheibenklar und die Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von bis zu 10%, was vermutlich dadurch zustande kam, dass sich die Klebstoffschicht der Folie löste, da an der Folie selbst keine Veränderungen beobachtet werden konnten. Die Lackoberfläche von beschichteten Blechen war nach den Prüfungen jedoch unverändert.

Die Ergebnisse der Weiterreißprüfung machten deutlich, dass zum Zerreißen einer Folie aus Kollagen eine wesentlich geringere Kraft erforderlich ist als für Polyethylen- bzw. Polyolefinfolien. Die Kollagenfolien waren insgesamt deutlich spröder, d.h. geringer verformbar. Bezüglich der Reißkraft und der Zugfestigkeit der Kollagenfolien konnten ähnliche Größenordnungen wie für die Polyolefinfolie erreicht werden, die lag jedoch mit 19 % nur bei 4 % der Bruchdehnungswerte der Polyolefinfolie. Doch nicht für alle Anwendungen sind hohe Dehnbarkeitswerte erforderlich.

Weder die Kollagenfolien noch die Polyethylenfolien zeigten eine ausreichende Haftfestigkeit bei den Gitterschnittprüfungen. Die Kollagenfolien lösten sich bereits beim Einbringen der Schnitte vom Untergrund ab, die Polyolefinfolie erst nach dem Abziehen des Prüf-Klebebandes, allerdings wurde hier auch der Lack in großem Maße mit abgerissen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass hinsichtlich der Optimierung der Haftfestigkeit weitere Maßnahmen erforderlich sind.

Bei einer Temperaturbehandlung mit Extremtemperaturen zeigten beide Folien keine Dimensionsänderungen.

Abschließend wurde die enzymatische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit der Folien getestet, da dies ein entscheidendes Argument gegen die Verwendung von Polyolefinfolien ist. Die Abbaubarkeit konnte durch die Verwendung von Vernetzern in einem gewissen Rahmen variabel eingestellt werden. Für stark vernetzte Folien muss das Verfahren jedoch noch weiter optimiert werden. Die Kollagenfolien waren jedoch unabhängig vom Vernetzungsgrad und etwaigen Konservierungsstoffen äußerst schnell (innerhalb von 2 Tagen!) kompostierbar. Die Untersuchungen haben somit bestätigt, dass es zulässig ist, bei den im Projekt generierten Kollagenfolien von biologisch abbaubaren Folien zu sprechen.

Ausblick

Auch wenn das Maximalziel, die Konservierung von Automobilen für den Transport, nicht vollständig erreicht werden konnte, so wurden doch viele grundlegende Erfahrungen mit dem Werkstoff Kollagen bei der Folienherstellung gemacht, auf deren Basis sich weitere Untersuchungen anschließen könnten. So gibt es z.B. Überlegungen, in Analogie zur Gelatine Vernetzungsreagenzien aus der Fototechnik zur Erzeugung hoch wasserfester Schichten zu erzeugen. Auch könnte z.B. die Haftfestigkeit der Schichten z.B. durch die Verwendung von Muschelklebern eventuell verbessert werden. Auch bezüglich derzeit noch sehr hohen Trocknungszeiten für die Kollagenmassen mit dem nur sehr geringen Trockenkollagenanteil gibt es bereits Überlegungen. Diese beinhalten, dass mit abnehmendem Feuchtegehalt der Kollagenschichten die Trocknungstemperatur erhöht werden könnte, da die Denaturierungstemperatur ebenfalls mit dem Trockenstoffgehalt ansteigt.

Außerdem wird die Möglichkeit gesehen, die Kollagenfolien, da eine Anwendung für den Außenbereich derzeit noch fraglich ist, für Innenanwendungen beim Korrosionsschutz zu verwenden. Verschiedene Unternehmen haben Interesse an einer biologischen Schutzfolie bekundet. So werden bei der Firma Witzenmann LKW-Komponenten aus handelsüblichem grauen Kugelgraphit für den Transport mit Ölen korrosionsschutz. Aufgrund der offenporigen Struktur der Gußteile ist es schwierig, die Bauteile

vollständig zu entfetten, was bei dem anschließenden Schweißvorgang zu Fehlstellen führen kann. Hier könnte ein Kollagenüberzug aus einer mit Phosphorsäure angesäuerten Masse, die zusätzlich eine Phosphatschicht auf der Metalloberfläche erzeugt, Abhilfe schaffen.

Auch Rolls Royce sucht nach einer Möglichkeit, Ersatzteile im Rahmen der 50 Jahre umfassenden Ersatzteilgarantie vor Korrosion zu schützen. Trotz Lagerung im klimatisierten Innenraumbereich verrosteten hier immer wieder Teile, was beim Entrosteten. aufgrund enger einzuhaltender Tolleranzen ein Problem darstellt.

Neben diesen Anwendungsfeldern in der Automobilindustrie ist es auch denkbar, die natürlichen Eigenschaften des Kollagens, wie seine Unbeständigkeit gegenüber Wasser bzw. seine sehr gute Kompostierbarkeit, zu nutzen. Denkbare Einsatzfelder sind hier die Etikettierung von Mehrwegflaschen bzw. die Herstellung von Saatbändern mit diversen Zusatznutzen gegenüber den herkömmlichen Lösungen. Bei der erstgenannten Anwendung würde sich der Ablöseprozess der Etiketten erheblich vereinfachen und umweltfreundlicher gestalten lassen. Saatbänder aus Kollagen hätten den Vorteil, dass sie im nassen Zustand deutlich reißfester wären als die herkömmlichen Papierbänder und überdies wäre es möglich, Dünger und andere Zusätze wie Keimhilfsstoffe einzuarbeiten.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Im Rahmen des Projektes sind zahlreiche Publikationen entstanden.

1. Sommer, I., Kunz, P.M., Benra, J., Ledji Ngouffo, S. Schützende Haut. CHEMIE TECHNIK 39.Jhrg. (2010) 11, 64+65.
2. Sommer, I., Kunz, P.M., Benra, J., Ledji Ngouffo, S, Link, C., Maser, F. Kollagenfolien. Galvanotechnik. 101. Jhrg. (2010)10, 2408-2414.
3. Sommer, I., Kunz, P.M., Benra, J., Ledji Ngouffo, S, Link, C., Maser, F. Hier geht es um die Wurst! Über den möglichen Einsatz von neuartigen Kollagenfolien. Horizonte (2010) September, Heft 36, 16-19.
4. Sommer, I., Kunz, P.M., Benra, J., Ledji Ngouffo, S, Link, C., Maser, F. Kollagenfolien zwischen Lebensmittel- und Fahrzeuganwendungen. Kunststoffmagazin (2010)5-6, 42-44.



1 Inhalt

1	Inhalt	7
2	Einleitung / Hintergrund.....	9
2.1	Problemstellung	9
2.2	Zielsetzung und Methodik.....	10
3	Grundlagen – Stand der Technik.....	11
3.1	Kollagen	11
3.1.1	Aufbau und Vorkommen.....	11
3.1.2	Kommerziell erhältliche Kollagenfolien	12
4	Ergebnisse	13
4.1	Anforderungsprofil AUDI	13
4.2	Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Kollagenfolien.....	14
4.2.1	Permeabilität	14
4.2.2	Chemische Beständigkeit.....	14
4.3	Verarbeitung der Kollagenmassen	15
4.3.1	Einfluss der Viskosität	15
4.3.2	Entfernen von Luftblasen durch Evakuieren	16
4.3.3	Vorgehensweise Optimierung der Rezeptur	17
4.4	Auswahl der Kollagengrundmasse	18
4.5	Auswahl des Grundvernetzers	19
4.6	Optimierung der Vernetzerkonzentration	19
4.7	Auswahl eines Weichmachers.....	20
4.8	Haftung von Kollagen auf unterschiedlichen Materialien	21
4.9	Auswahl eines Haftmittels für die Beschichtung von lackierten Blechen.....	22
4.10	Unspezifische Abbaubarkeit (Haltbarkeit) mit und ohne Konservierungsmittel.....	23
4.11	Folien und Beschichtungen aus der Endrezeptur	18
4.11.1	Vorgehensweise „Folienherstellung“	24



4.12	Foliendicke	25
4.13	Flächengewicht	25
4.14	Chemische Eigenschaften der Kollagenfolien aus der Endrezeptur.....	26
4.14.1	Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227	26
4.14.2	Kondenswasser-Wechselklima-Prüfung nach DIN EN ISO 6270-2 KFW	27
4.14.3	Permeabilität	28
4.14.4	Beständigkeit.....	29
4.15	Physikalische Eigenschaften der Kollagenfolien aus der Endrezeptur	31
4.15.1	Weiterreißwiderstandes.....	31
4.15.2	Haftfestigkeit	31
4.15.3	Temperaturbeständigkeit anhand der Dimensionsbeständigkeit.....	32
4.15.4	Temperatur- und UV-Beständigkeit anhand der Zugfestigkeit und Reißdehnung 32	
4.16	Abbaubarkeit der Kollagenfolien.....	33
4.16.1	Enzymatische Abbaubarkeit von Kollagenfolien	33
4.16.2	Kompostierbarkeit von Kollagenfolien	34
5	Weitere Anwendungsfelder	35
6	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	37
7	Ausblick.....	40
8	Quellen.....	41



2 Einleitung / Hintergrund

2.1 Problemstellung

Im Rahmen der Endkonservierung von Fahrzeugen (aber auch „Weißer Ware“, Werkzeugen und einer Vielzahl anderer Produkte) werden vom Hersteller unterschiedliche Maßnahmen getroffen, um die Oberflächen (vorwiegend lackierte) vor Beschädigungen (Transportschäden, schleißende Metallpartikel aus Oberleitungen, umherspritzenden Steinchen, Vogelkot, saurem Regen, salzhaltigen Brisen aus dem Meer, usw.) auf dem Weg zum Kunden zu schützen.

Insbesondere bei Auto- und Bahntransporten sieht auch der Nicht-Fachmann, dass insbesondere (teure) Autos vollständig von einer Haubenplane eingehaust (siehe Abbildung 2-1 und 2-2), teilweise aber auch durch Folien (z.B. Polyolefin-Folie von der Firma DUPONT) abgeklebt sein können. Selten werden die Karossen noch eingewachst, Werkzeuge sind heute meist eingefettet, wie auch blanke Oberflächen beim temporären Korrosionsschutz.



Abbildung 2-1 Auszug aus dem SPIEGEL 5/2008 [SPIEGEL 2008] und Abbildung 2-2 Für den Transport mit Folien geschützte Autos

Haubenplanen sind die beste, aber auch teuerste Lösung (und müssen vom Autohaus zum Hersteller zurück transportiert werden). Folien überziehen meist nicht das ganze Auto, sondern nur einen Teil (Dach, Motorhaube und den oberen Teil der Seitenkarosserie), sie werden von Hand aufgeklebt und verursachen hohe Personalkosten (man spricht von 30 € pro Fahrzeug zur Beklebung, Auskunft Herr Bartel, Leiter Endkonservierung der Firma AUDI Ingolstadt - siehe Anlage). Vom Bewachsen ist man abgekommen wegen der problematischen Wachs-Entfernung (Probleme mit den anfallenden Waschlösungen, schwierig biologisch abbaubar) und über die Folien ist man unzufrieden, weil neben den Kosten für die Anbringung auch noch hohe Kosten bei der Entfernung entstehen: Die Folien altern durch die Bewitterung (Sonneneinstrahlung, Regen, Hitze-Kälte, Schwitzwasserbildung) und reißen ein – dann müssen in kleinster Handarbeit die einzelnen Fetzen vom Lack heruntergearbeitet werden, was nicht selten zu Kratzern führt. Abgesehen davon schützen Folien nicht das komplette Auto. Die Entfernung der Hauben und Folien wird derzeit noch von den Spediteuren durchgeführt, soll aber zukünftig an die Autohäuser weitergegeben werden, um Beschädigungen bis zur Übergabe an den Kunden zu minimieren. Beim VW-Konzern werden derzeit noch über 20 verschiedene Endkonservierungsverfahren angewendet (Auskunft Herr Bartel, AUDI Ingolstadt) – sie sollen künftig vereinheitlicht werden.



2.2 Zielsetzung und Methodik

Ziel des Projektes war es, mit Hilfe eines bionischen Ansatzes (Wursthülle, Gelatine auf Kuchen) Schutzfilme – Schutzfolien und Schutzhäute – als Alternative zu konventionellen Folien auf Mineralölbasis bzw. temporären Korrosionsschutzmaßnahmen auf Basis Öl/Fett zu entwickeln, die die Anforderungen der Automobilindustrie erfüllen. Minimalziel war es, temporäre Korrosionsschutzaufgaben in der oberflächenbearbeitenden Industrie auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen außerhalb von Ölen und Fetten zu lösen bzw. Folien für andere Bereiche mit minderer Anforderung als Automobile, zu erfüllen.

Es sollten ein oder mehrere Produktformulierungen entwickelt werden, deren Kernbestandteile aus nachwachsenden Rohstoffen stammen oder fermentativ hergestellt werden. Gleichzeitig sollten sie biologisch abbaubar und ggf. recyclingfähig sein und bis auf Konservierungsstoffe keine oder nur geringe Toxizität aufweisen (flüssige Produkte dieser Art müssen durch Konservierungsmittel vor biologischem Abbau geschützt werden).

An der Umsetzung des Ziels arbeitete ein Team aus insgesamt 9 Personen bestehend aus Hilfswissenschaftlern, Studienarbeitern, Diplomanden und Diplomingenieuren unter Leitung von Sommer und Kunz in Kooperation mit der Firma Naturin Viscofan GmbH, dem Projektpartner zusammen.

Zunächst wurde ein Anforderungsprofil anhand der Anforderungen der Firma AUDI an eine Transportschutzfolie generiert. Nach eingehender Prüfung der Eigenschaften einer kommerziell erhältlichen Kollagenfolie zeigte sich, dass es zur Erreichung des Ziels unabdingbar sein würde, die Beständigkeit der Folien gegenüber Wasser zu optimieren. In dem Projekt wurden die Wasserbeständigkeit als Fähigkeit der Folien, sich bei Berührung mit Wasser nicht oder nur zu einem bestimmten Prozentsatz aufzulösen, definiert. Daher wurden Kollagenmassen mit über 40 verschiedenen Vernetzern / Substanzen und Vernetzerkonzentrationen behandelt und die beste Kombination für die Weiterarbeit ausgewählt. Ferner wurden verschiedene Additive (Weichmacher, Haftmittel, Konservierungsmittel, etc.) erprobt, immer im Hinblick auf eine gute Beständigkeit gegenüber Wasser. Mit dieser sogenannten Endrezeptur wurden Folien hergestellt, die umfangreich chemisch und mechanisch charakterisiert wurden. Die Ergebnisse wurden mit den mechanischen und chemischen Eigenschaften einer Transportschutzfolie aus dem Automobilbereich verglichen (TESA Polyolefinfolie Bodyguard® 50530 PV7 (mit EVA Polyethylenvinylacetat-Klebeschicht) von FN Klebe- und Schleifprodukte).

Weiterhin wurden Anwendungsfelder für Folien außerhalb des Automobilsektors recherchiert.

3 Grundlagen – Stand der Technik

3.1 Kollagen

3.1.1 Aufbau und Vorkommen

Kollagen ist der wichtigste Faserbestandteil von Haut, Knochen, Sehnen, Knorpel, Blutgefäßen und Zähnen [Abke, 2003]. Es gibt mehr als 25 verschiedene Arten von Kollagenen [Maser, 2010]. Die Grundstruktureinheit des Kollagens, das Tropokollagen, besteht aus drei Polypeptidketten etwa gleicher Größe. Die Zusammensetzung hängt vom Typ des Kollagens ab. Das Kollagen des Typs 1 besteht aus zwei unterschiedlichen Ketten, von denen eine doppelt vorhanden ist. Charakteristisch für das Kollagenmolekül ist der hohe Anteil an Glycin und Prolin sowie das Vorkommen von Hydroxyprolin und Hydroxylysin in der Aminosäuresequenz. Der Anteil der einfachsten Aminosäure Glycin beträgt dabei fast ein Drittel. Tropokollagen ist ein Stäbchenmolekül von etwa 300 nm Länge und einer Dicke von etwa 1,5 nm. Es besteht aus einer dreisträngigen Helix (s. Abb. 3-1), die sich aus drei alpha-helikalen Peptidketten zusammensetzt. In dieser kompakten Struktur ist auch der hohe Anteil an Glycin begründet. Nur diese kleine Aminosäure (AS) hat im Inneren der Helix ausreichend Platz [Abke, 2003].

Der Zusammenhalt der Helix erfolgt hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den peptidischen CO- und NH-Gruppen. Ab einer bestimmten Temperatur beginnen diese Bindungen aufzubrechen und aus den stäbchenförmigen Molekülen entstehen ungeordnete Knäuel. Man bezeichnet die Temperatur, bei der 50 % der Struktur zerstört ist, als Schmelztemperatur T_m oder Denaturierungstemperatur [Abke, 2003], [Maser, 2010].

Die übergeordnete Struktureinheit des Kollagens, die Kollagenfaser oder Kollagenfibrille entsteht aus vielen Tropokollagenmolekülen durch eine gestaffelte Anordnung. In einer Reihe sind die einzelnen Moleküle durch 40 nm breite Lücken voneinander getrennt und zur benachbarten Reihe um 68 nm versetzt, was zu den charakteristischen Querstreifen im elektronenmikroskopischen Bild führt (s. Abb. 3-2) [Abke, 2003].

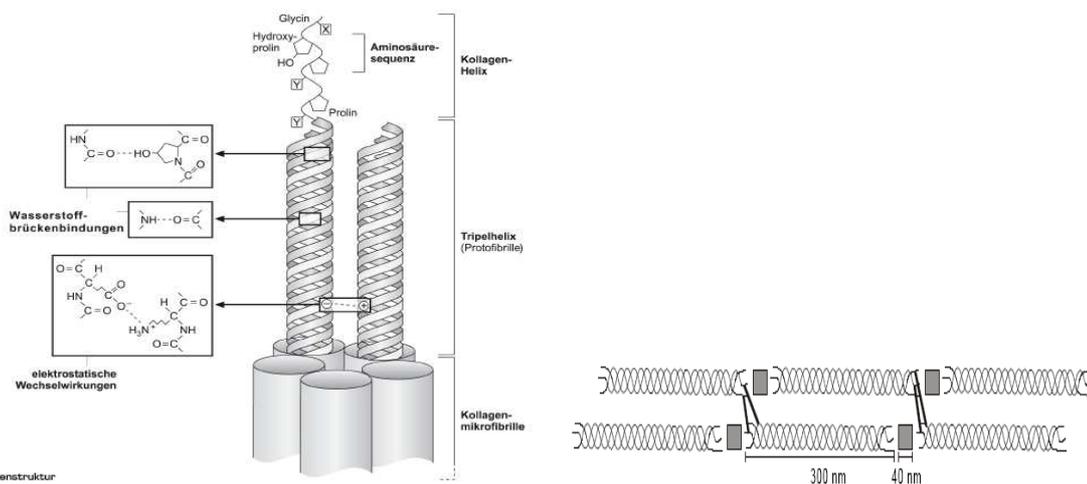


Abb. 41: Kollagenstruktur

Abbildung 3-1 Kollagenstruktur [Fehlberg, 2010] und Abbildung 3-2 Struktureller Aufbau einer Kollagenfaser und Lage der intermolekularen Quervernetzungen [Abke, 2003]

Aus jeweils zwei Hydroxylysinen und einem Lysin bildet sich eine Hydroxypyridiniumbrücke zwischen drei Polypeptidketten [Abke, 2003].



Neben den Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt bei den Kollagenfasern eine zusätzliche Stabilisierung durch kovalente Quervernetzungen, die nach der Zusammenlagerung der Tropokollagenmoleküle gebildet werden [Abke, 2003].

Kollagen wird von der Firma Naturin Viscofan GmbH über ein spezielles Verfahren aus Rinderspalt gewonnen (s. Abb. 3-3 bis 3-6). Hierbei wird die Masse üblicherweise mit Salzsäure angesäuert. Es ist jedoch auch möglich, stattdessen Milchsäure oder Phosphorsäure zu verwenden, um eventuell negative Korrosionseigenschaften zu umgehen.

Mit Milchsäure und Salzsäure aus Rinderspalt aufbereitete Kollagengrundmasse (8,6% und 12% Trockenkollagenanteil vom Typ 1 mit minimalem Anteil Typ 3) wurde bei der Partnerfirma Naturin Viscofan GmbH in Weinheim hergestellt.

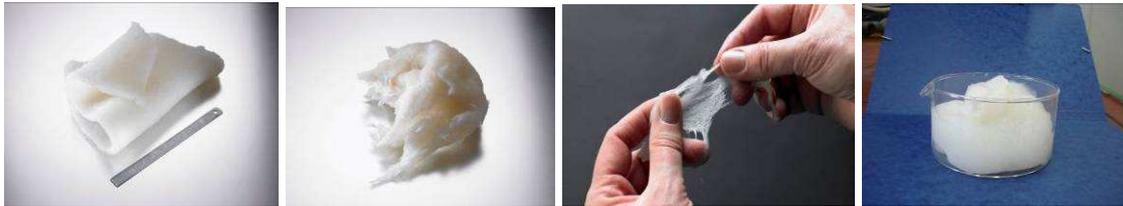


Abbildung 3-3 Rinderspalt und Abbildung 3-4 aufgeschlossene Masse und Abbildung 3-5 Demonstration der Fasern sowie Abbildung 3-6 Kollagenmasse mit TK 12% [Naturin, 2010]

3.1.2 Kommerziell erhältliche Kollagenfolien

Kollagenfolien werden derzeit kommerziell in tubulärer Form als „Wursthülle“ (s. Abb. 3-8), wie man sie z.B. vom Wiener Würstchen oder von der Fleischwurst (s. Abb. 3-9) her kennt, eingesetzt. Doch auch ihre Verwendung als Flachfolie (s. Abb. 3-7), beispielsweise bei der Herstellung von gekochtem Schinken im Netz, ist in der Fleischwarenindustrie bestens bekannt.



**Abbildung 3-7 Kollagen-Folie (Naturin Viscofan GmbH) – Meterware
Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9 Kollagen-Wurstdärme [Naturin, 2010]**



4 Ergebnisse

4.1 Anforderungsprofil AUDI

Die nachfolgende Abbildung (4-1) stellt nur einen kleinen Ausschnitt des umfangreichen Anforderungsprofils der Firma dar, die teilweise in unterschiedlichen Prüfnormen und – vorschritten verankert sind.

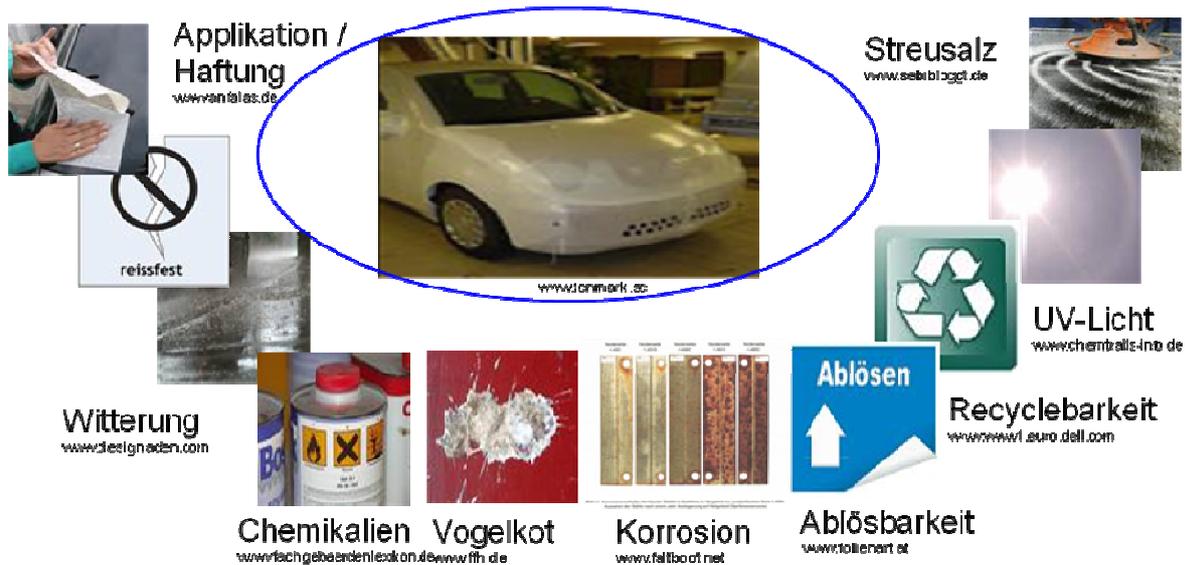


Abbildung 4-1: Anforderungen an eine Transportschutzfolie im KFZ-Bereich

Wichtige Faktoren sind dabei eine vereinfachte Applikation, eine gute Haftfestigkeit und Witterungsbeständigkeit sowie eine einfache und umweltschonende Entkonservierung.

4.2 Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Kollagenfolien

Zunächst sollten die chemischen Eigenschaften kommerziell Kollagenfolien kennengelernt werden und Erfahrungen mit der Verarbeitung von Kollagenmassen gemacht werden.

4.2.1 Permeabilität

Die Kollagenfolie (1) Cobiosh zeigte eine ausgezeichnete Rückhaltung gegenüber unpolaren Substanzen, das saugfähige Papier war auch nach 1 Stunde noch vollständig trocken. Polare Substanzen konnten diese Folie permeieren. Am stärksten und schnellsten permeierten die Prübsubstanzen deionisiertes Wasser, 1 M Natronlauge und 1 M Schwefelsäure (Abb. 4-2) [Benra, 2010].

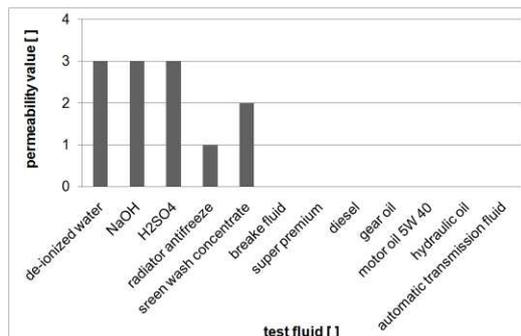


Abbildung 4-2 Permeabilität einer Kollagenfolie gegenüber verschiedenen Test-Substanzen nach 1 Stunde (Kennwerte: Papier und Folie komplett trocken (0), Papier trocken aber Folie verändert (1), Papier teilweise nass (2), Papier komplett nass (3))

4.2.2 Chemische Beständigkeit

Die Beständigkeitsprüfungen der Kollagenfolie (1) Cobiosh bestätigten die Ergebnisse der Permeabilitätsprüfung (s. Abb. 4-3 und 4-4). Wie zu erwarten, waren die Kollagenfolien in unpolaren Flüssigkeiten auch bei höheren Temperaturen beständig. Säuren, Basen und wasserhaltigen Gemenge schädigten die Folien hingegen vor allem bei höheren Temperaturen und längeren Expositionszeiten. In kaltem Wasser sind die Folien jedoch sehr gut beständig [Benra, 2010].

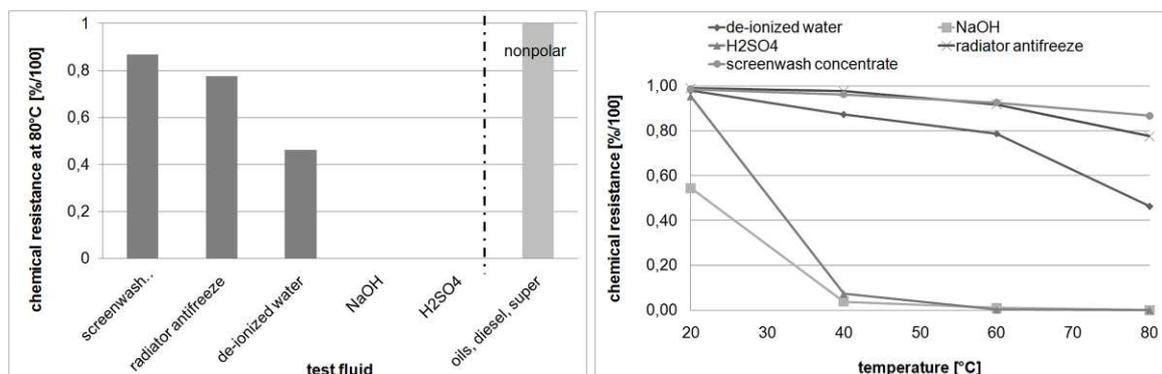


Abbildung 4-3 Chemische Beständigkeit einer Kollagenfolie gegenüber verschiedenen Test-Substanzen und Abbildung 4-4 Chemische Beständigkeit einer Cobiosh-Kollagenfolie gegenüber verschiedenen Test-Substanzen nach 2 h bei unterschiedlichen Temperaturen

4.3 Verarbeitung der Kollagenmassen

4.3.1 Einfluss der Viskosität

Die Wahl des Folienherstellungsverfahrens ist entscheidend vom Trockenkollagenanteil und der damit verbundenen Viskosität abhängig. Für jedes Verfahren und jedes Material gibt es eine Minimal- und Maximalkonzentration, die eingestellt werden muss, um intakte und mechanisch stabile Folien zu erhalten. Die Viskositätsmessungen von mit Salzsäure gesäuerten Kollagenmassen mit unterschiedlichen Trockenkollagenanteilen zeigten, dass eine Verdoppelung des Trockenkollagen-Anteils zu einer Verdreifachung der Viskosität und eine Verdreifachung des Trockenkollagen-Anteils zu einer Verfünffachung der Viskosität führte (s. Abb. 4-5). Die Erhöhung des Glycerin-Anteils hatte keinen wesentlichen Einfluss auf die Viskosität [Stintzing, 2009].

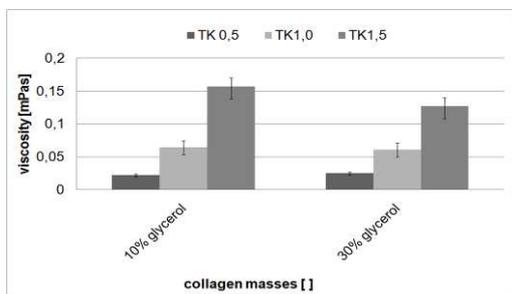


Abbildung 4-5 Viskosität einer Kollagenmasse in Abhängigkeit vom TK-Gehalt

Beim Gießen der Massen sind, was den Trockenkollagenanteil anbetrifft, vor allem nach oben Grenzen gesetzt, da sich mit Massen mit einem Trockenkollagenanteil > 3 % keine glatten Oberflächen mehr erzeugen lassen. Bei einer vorgegeben Mindestdicke der fertigen, getrockneten Folien ist darüber hinaus zu beachten, dass mit steigendem Wasseranteil und sinkendem TK-Anteil bei gleicher Folienenddicke größere Volumina in die Formen eingefüllt und getrocknet werden müssen, was zu langen Trocknungszeiten führt. Die Trocknungszeit bei 37°C für eine 3 mm dicke Schicht (2,5 % Trocken kollagenanteil) liegt bei rund 24 h. Die Ergebnisse einer Spritzapplikation sind neben der Viskosität von dem Verfahrensdruck abhängig. Bei einem Druck von 2,5 bar konnte eine Salzsäure-Kollagenmasse mit einem Trockenkollagen-Anteil von 2 % mit Hilfe einer Bechersprühpistole SATA Spraymaster RP auf einem senkrechten Blech appliziert werden (s. Abb. 4-6). Höhere Konzentrationen verstopfen die Düsen bzw. führen zu einer Orangenhaut-ähnlichen Oberfläche, während mit niedrigeren Konzentrationen applizierte Filme von dem Blech ablaufen [Gokel, 2010].



Abbildung 4-6 Sprüh-Applikation von Kollagen mit einer Becherpistole spraymaster RP (SATA) [Gokel, 2010]



4.3.2 Entfernen von Luftblasen durch Evakuieren

Durch das Homogenisieren der Massen während des Herstellungsprozesses mit dem Homogenisator werden Luftbläschen eingetragen (s. Abb. 4-7 oben links), die, wenn sie in der Lösung verbleiben, bei der Trocknung zur Bildung von Poren, Löchern oder Blasen führen (s. Abb. 4-7 unten links) und die mechanischen Eigenschaften bzw. die Durchlässigkeitswerte herabsetzen. Durch Anlegen eines Unterdrucks von 5 mbar über 20 min an die filmbildende Lösung konnten die Blasen in der Kollagensuspension (s. Abb. 4-7 oben rechts) und somit auch in den gegossenen Folien entfernt werden (s. Abb. 4-7 unten rechts). Die negativen Auswirkungen von Blasen kommen somit nicht zum Tragen [Ledji Ngouffo, 2011].

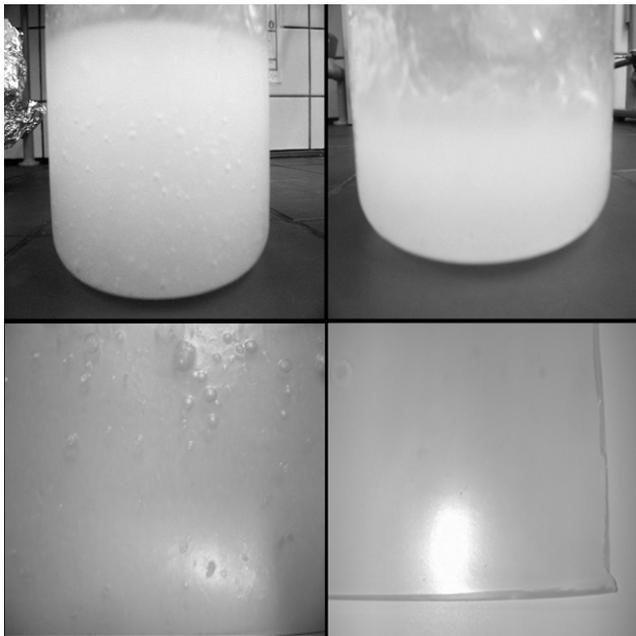


Abbildung 4-7 Kollagenmasse mit Blasen, evakuierte Kollagenmasse ohne Blasen, Folie mit Blasen, mit Evakuieren hergestellt blasenfreie Kollagenfolie from top left to bottom right) [Ledji Ngouffo, 2011]



4.3.3 Vorgehensweise Optimierung der Rezeptur

Die Optimierung der Kollagenmassenrezeptur erfolgte schrittweise. Für jeden Optimierungsschritt wurde eine Masse hergestellt, der die benötigten Komponenten in den entsprechenden Konzentrationen zugegeben wurden (s. Tabelle 4-1). Die Herstellung der Massen erfolgt wie nachfolgend beschrieben [Ledji Ngouffo, 2011]:

- Herstellung einer Stammlösung aus VE-Wasser und hydratisiertem Aluminiumsulfat (0,015% % w/w-Gesamt)
- Zugabe des Weichmachers (falls gefordert)
- Zugabe des in kleine Stücke zerzupften Kollagens
- Einstellung des pH-Wertes auf 2,8 mit 90%ige Milchsäure oder 0,1 M Salzsäure
- Quellung über Nacht
- Homogenisieren mit dem Homogenisierer (T 50, IKA), Stufe 2, 15 -25 min bis zur vollständigen Homogenisierung
- Zugabe eines Haftmittels und/oder Biozid (falls gefordert)
- 15 min Homogenisierung mit dem Homogenisierer auf Stufe 2
- Entgasung im Vakuumtrockenschrank 2 X 30 min

Für die Herstellung von Kollagenfolien wurde wie folgt vorgegangen:

- Einfüllen von 40 g der entgasten Kollagenmasse in eine Teflonschale mit 13 cm Durchmesser (entsprach einer Füllhöhe von 3 mm)
- Zugabe von 10g einer 1%-Vernetzlerlösung für 10% (% w/w bezogen auf Trockenkollagen)
- Trocknung der Kollagenmasse im Trockenschrank bei 35°C über Nacht

Tabelle 4-1: Untersuchungsplan zur Herstellung der Grundmasse (Konzentrationsangaben in % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil)

Versuchsreihen	Grundvernetzer	Vernetzeranteil	Elastizität	Haltbarkeit	Haftfestigkeit	End-Rezeptur
Komponenten	Stammlösung Glycerin (20%) Vernetzer	Stammlösung Vernetzer	Stammlösung Weichmacher Vernetzer (10%)	Stammlösung Weichmacher Biozid Vernetzer (10%)	Stammlösung Weichmacher Haftmittel Vernetzer (10%)	Stammlösung, Weichmacher, Biozid, Haftmittel Vernetzer
Untersuchte Parameter	Alle Kombinationsmöglichkeiten aus G2, G5 und FA	Bester Vernetzer der Testreihe Grundvernetzer	Glycerin, Lecithin Sorbit, Natrium-Alginat, PEG 400 PEG 100000, Jojobaöl	Kaliumsorbat Methyl-PHB Ethyl-PHB	Gelatine, Methyl-PHB, Phthaldialdehyd, ε-Caprolactam	beste Ergebnisse aus Teilversuchen
Konzentration	10%	0,1– 12,5%	5, 20,40,50%	10%	10 – 20 – 30%	beste Ergebnisse aus Teilversuchen

4.4 Auswahl der Kollagengrundmasse

Ziel war es, die Auswirkung einer Kollagenschicht auf das Korrosionsverhalten eines unlackierten Bleches zu beobachten. Hierzu wurden zwei Stahlbleche mit unterschiedlich angesäuerten Kollagenmassen A (HCl) und B (Milchsäure) beschichtet und die Korrosionswirkung beobachtet [Ledji Ngouffo].

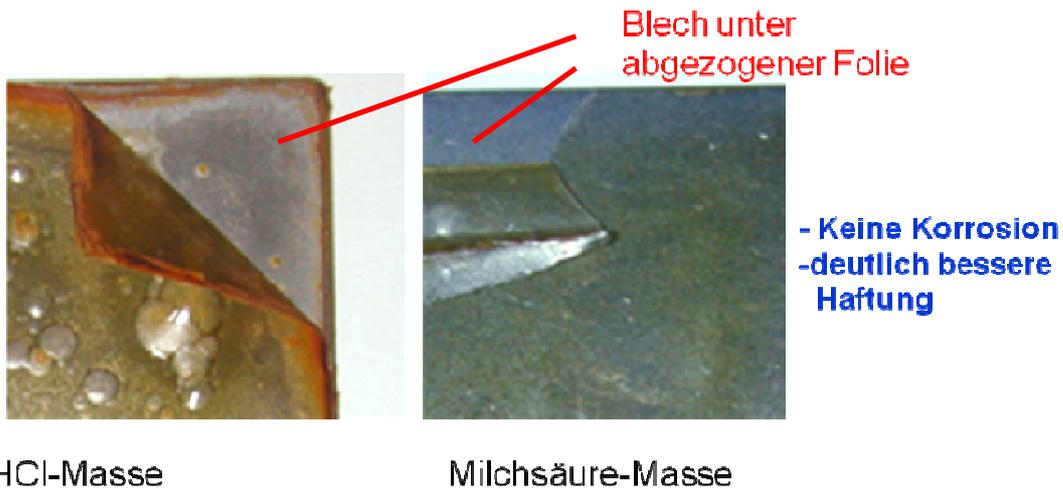


Abbildung 4-8 Korrosionsverhalten einer mit Salzsäure bzw. Milchsäure angesäuerten Masse auf blanken Stahl-Blechen

Die Kollagenmasse A zeigte erwartungsgemäß ein deutlich größeres Korrosionspotential als die Kollagenmasse B (s. Abb. 4-8).

Aufgrund dieser Beobachtung und der in der nachfolgenden Tabelle 4-2 aufgeführten Eigenschaften wurde als Grundmasse für die Folienherstellung die Kollagenmasse B ausgewählt.

Tabelle 4-1 Vergleich HCL- und Milchsäure Kollagenmassen

	Masse A	Masse B
Herstellung	etabliert	z. Zt nur kleine Mengen möglich
Notwendiger TK-Gehalt	2 %	3%
Fertige Folie	ohne Weichmacher spröde	flexibel, leicht klebrig
Korrosionsverhalten	wirkt korrosiv	bewirkt keine Korrosion
Homogenisierung	mit Ultraturrax Gefahr der Denaturierung	mit Ultraturrax möglich

4.5 Auswahl des Grundvernetzers

Um die schlechte Wasserbeständigkeit unvernetzter Kollagenfolien zu verbessern wurden verschiedene chemische Vernetzer getestet [Ledji Ngouffo]. Durch die Verwendung der Aldehyde Formaldehyd, Glutaraldehyd und Glyoxal bzw. Kombinationen dieser Vernetzer konnten inter- bzw. intramolekulare Bindungen in dem Protein erzeugt werden, welche zu einer erhöhten Beständigkeit in Wasser führten. Während die chemisch und physikalisch unvernetzte Kollagenfolie nach 1 h in 80°C warmem Wasser noch zu 55 % beständig war, zeigten die unterschiedlich vernetzten Folien (10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil) eine Beständigkeit von über 90% (s Abb 4-9).

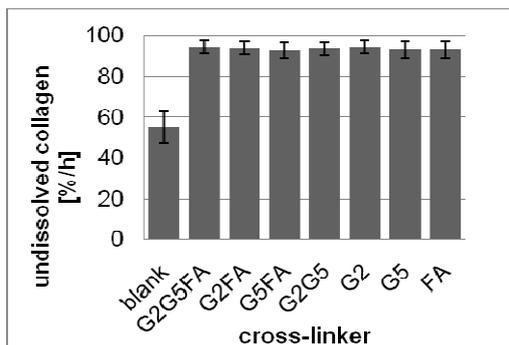


Abbildung 4-9 Chemische Beständigkeit von unterschiedlich vernetztem Kollagen in Abhängigkeit von der Art des Vernetzers nach 2 h bei 80°C (FA = Formaldehyd, G2 = Glyoxal, G5 = Glutaraldehyd, je 10 % w/w bezogen auf den TK-Anteil), gemessen mittels Sircol Protokoll

Die Folien wurden überdies anhand weiterer Kriterien beurteilt: Farbe, Elastizität und Toxizität. Gerade letzteres Kriterium hat zu der Auswahl von Glyoxal für die weiteren Tests geführt.

4.6 Optimierung der Vernetzerkonzentration

Im Folgenden wurde die optimale Vernetzerkonzentration bestimmt [Ledji Ngouffo].

Die nach dem Sircol-Protokoll bestimmte chemische Beständigkeit von unterschiedlich stark vernetzten Kollagenfolien zeigte eine zunehmende Beständigkeit der Folien mit steigender Vernetzerkonzentration. Ab einem Vernetzergrad von 10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil konnte eine vollständige Beständigkeit bei 80°C für eine Stunde erreicht werden (s Abb 4-10). Daher wurde für die weiteren Tests die Vernetzerkonzentration auf 10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil festgelegt.

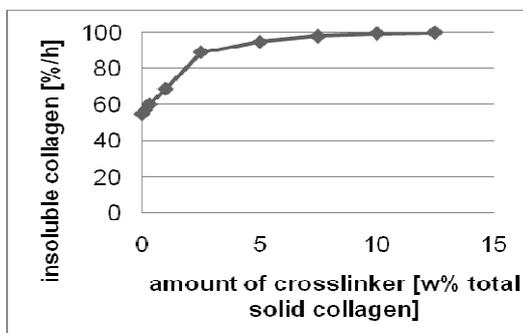


Abbildung 4-10 Chemische Beständigkeit von Kollagen, vernetzt mit unterschiedlichen Mengen an Glyoxal, nach 1 h bei 80°C mittels Sircol Protokoll gemessen



4.7 Auswahl eines Weichmachers

Durch Verwendung eines Weichmachers sollten die Folien flexibler gemacht werden, da Kollagenfolien ohne Weichmacher sehr spröde sind, also eine geringe Verformbarkeit haben. Untersuchungen hatten überdies zuvor gezeigt, dass das oftmals in Kollagenfolien verwendete Glycerin aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit bei den Beständigkeitsuntersuchungen zu Problemen führte. Es sollte daher ein Weichmacher gefunden werden, der sich weniger leicht aus den Folien herauslösen lässt [Ledji Ngouffo]. Getestet wurden die Substanzen: Glycerin, Lecithin, Sorbit, Alginat, PEG 1, PEG 2 und Jojobaöl. Lediglich Lecithin und Sorbit führten zu vielversprechenden Ergebnissen. Daher wurden mit diesen beiden Substanzen bzw. einem Gemisch aus beiden Folien mit unterschiedlichen Gehalten an diesen Weichmachern hergestellt und hinsichtlich Elastizität, Farbe, Durchlässigkeit, Beständigkeit und Toxizität getestet (s. Tabelle 4-3).

Tabelle 4-2: Bewertungskriterien

Beurteilung	Farbe	Elastizität	Permabilität	Beständigkeit	Toxizität
1 sehr gut	klar	weich, dehnbar	> 60 min	0%	nicht
2 gut	etwa gelb	weich, n. dehnbar	40 - 60 min	bis 10%	
3 befriedigend	gelb	leicht spröde, fest	25 - 40 min	10 - 40%	1xG
4 ausreichend	orange	spröde, n. brüchig	10 - 25 min	40 - 70%	
5 schlecht	dunkel orange	spröde, brüchig	< 10 min	70 - 100%	2xG

Tabelle 4-3: Bewertung der besten Folien nach verschiedenen Kriterien

Additiv	Gehalt [% w/w]	Farbe	Elastizität	Permeabilität	Beständigkeit	Toxizität	Σ
ohne	0	2	3	3	1	1	10
Lecithin	5	3	4	4	1	1	13
Lecithin	40	2	2	1	1	1	7
Sorbit	40	1	1	2	2	1	7
Lecithin + Sorbit	5	3	2	4	2	1	12
Lecithin + Sorbit	40	2	1	1	3	1	8
Lecithin + Sorbit	60	3	1	1	2	1	8

Unter Berücksichtigung aller Kriterien erwiesen sich folgende Weichmacher mit den angegebenen Konzentrationen als am geeignetsten (s. Tabelle 4-4):

- Mit Lecithin (40%-Anteil bezogen auf TK-Gehalt) wegen der geringen Toxizität, Elastizität, Durchlässigkeit, Beständigkeit und der guten Farbe
- Mit Sorbit (40%-Anteil bezogen auf TK-Gehalt) wegen der geringen Toxizität, Elastizität und Farbe, der guten Beständigkeit und Durchlässigkeit

Alle weiteren Folien wurden daher mit dem Weichmacher Lecithin (40%-Anteil bezogen auf TK-Gehalt) hergestellt.

4.8 Haftung von Kollagen auf unterschiedlichen Materialien

Es wurde zunächst die Haftfestigkeit von Kollagen-Überzügen auf unterschiedlichen Untergründen untersucht. Während die Kollagenüberzüge auf Untergründen aus Stahl und Kunststoffen (PE, PP, PTFE und PET) ohne Zusatz von Haftmitteln nicht hafteten, war eine Haftung auf lackierten Oberflächen gegeben, allerdings auch nicht sehr stark. Auf Glas hafteten die Überzüge jedoch sehr gut (s. Abb. 4-11). Zwischen den chemisch und physikalisch unvernetzten und vernetzten Kollagenmassen waren keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

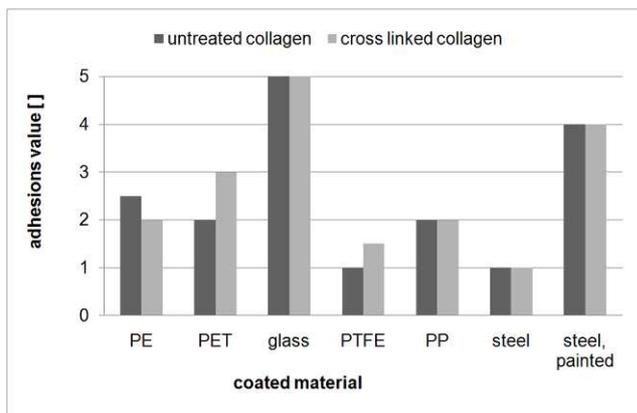


Abbildung 4-11 Adhäsion von Kollagen-Überzügen auf verschiedenen Materialien: komplett ohne Adhäsion (1), partiell ohne Adhäsion (2), mit Fingern abziehbar (3), abziehbar mit Werkzeugen (4), nicht abziehbar (5)

Während eine mit einer 1 %igen Glyoxal-Formaldehyd-Lösung (je 10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil) keinerlei Haftung auf einer Teflon-Oberfläche zeigte (s. Abb. 4-12 links), konnten durch die Zugabe von Sorbit (20 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil) Folien erzeugt werden, die so gut in einer Teflon-Schale hafteten, dass sie nur noch durch die Zugabe von Wasser wieder heraus gelöst werden konnten (s. Abb 4-12 rechts) [Ledji Ngouffo].



Abbildung 4-12 Haftfestigkeit von Kollagen ohne Haftmittel (links) und mit Haftmittel (rechts) auf PTFE

4.9 Auswahl eines Haftmittels für die Beschichtung von lackierten Blechen

Vorversuche zeigten, dass die Kollagenfolien nach der Trocknung der Kollagenmasse auf lackierten Stahlblechen ohne Zusatz von Haftmittel nur wenig haften (s. Abb. 4-13). Ziel dieser Testreihe war es daher, mit Hilfe von verschiedenen Haftmitteln die Haftfestigkeit auf lackierten Stahlblechen zu gewährleisten [Ledji Ngouffo]. Weitere Kriterien, die die Haftmittel erfüllen sollten waren: Keine Verfärbung der Kollagenschicht nach der Trocknung, keine Beeinträchtigung des Lackes, keine Schrumpfung der Kollagenfolien sowie keine toxischen Eigenschaften. Folgende Substanzen wurden getestet: Gelatine, Methyl-PHB, Phthaldialdehyd und Caprolactam.

Methyl-PHB führte zu schwammartigen Schichten, die überdies die Lackschicht sehr stark angriffen. Der Lack löste sich beim Ablösen der Kollagenfolie zusammen mit dem Kollagen ab. Ähnliches wurde für Phthaldialdehyd beobachtet. Die Schichten mit Phthaldialdehyd schrumpften überdies sehr stark beim Trocknen. Caprolactam lieferte relativ gute Ergebnisse, verfärbte jedoch die Kollagenfolien sehr stark (schwarz).

Kollagenfolien mit einem Zusatz von Gelatine hafteten rein visuell sehr gut auf den Blechen, hielten jedoch einer Gitterschnittprüfung zur Beurteilung der Haftfestigkeit nicht stand. Schon beim Einbringen der senkrechten Schnitte löste sich die Kollagenschicht vom Blech ab (s. Abb. 4-14). Daher wurde der Kollagenmasse überdies noch Glycerin (20% w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil) zugesetzt. Das Ergebnis der Gitterschnittprüfung zeigte eine deutliche Verbesserung (s. Abb. 4-15).



Abbildung 4-13, Abbildung 4-14 und Abbildung 4-15: Kollagenfolie ohne Haftmittel auf lackiertem Blech (l), mit Gelatine als Haftmittel nach der Gitterschnittprüfung (m), mit Gelatine und Glycerin (r)

Aufgrund des Zeitmangels in dem Projekt wurde die Zugabe von Gelatine und Glycerin für die Endrezeptur beschlossen (Gelatine 15% w/w Trockenkollagen, Glycerin 20% w/w Trockenkollagen). Eine weitere Optimierung wäre jedoch empfehlenswert, zumal Gelatine den Nachteil mit sich bringt, dass sie warm verarbeitet werden muss, damit sie nicht frühzeitig ausgetrocknet.

**4.10 Unspezifische Abbaubarkeit (Haltbarkeit) mit und ohne Konservierungsmittel**

Kollagenfolien bieten mit ihrem hohen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt einen guten Nährboden für Mikroorganismen. Es wurde daher geprüft, in wie weit die Haltbarkeit der Massen durch Biozide verlängert werden kann [Ledji Ngouffo].

Für die Untersuchungen wurden Kollagenmassen mit den in der EU für Lebensmittel zugelassenen Konservierungsstoffen trans,trans-2,4-Hexadienoic acid potassium salt (99%), Methyl 3-hydroxybenzoat (99%) und Ethyl 4-hydroxybenzoate (99%) versetzt (s. Tabelle 4-5). Diese Konservierungsstoffe haben eine mittelstarke bis starke Wirkung auf Bakterien, Hefen und Schimmelpilze.

Es zeigte sich, dass durch Zugabe von Konservierungsstoffen/ Bioziden der mikrobielle Befall Verderb verlangsamt werden konnte. Während Massen ohne Konservierungsstoff unabhängig von einer Vernetzung innerhalb von einer Woche bei einer Lagerung bei 25°C verschimmelt waren, konnte die Haltbarkeit durch Zugabe von K-Sorbat fast vervierfacht werden und Massen mit Methyl- bzw. Ethyl-PHB waren sogar mehr als 85 Tage frei von sichtbarem Schimmelbefall (Table I).

Tabelle 4-4 Haltbarkeit der Kollagenmassen bis zur sichtbaren Schimmelbildung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Massen

Masse	Konservierungsmittel	Haltbarkeit (d)
+ Vernetzer	ohne	7
+ Vernetzer	K-Sorbat	27
+ Vernetzer	Methyl-PHB	> 85
+ Vernetzer	Ethyl-PHB	> 85
- Vernetzer	ohne	7
- Vernetzer	K-Sorbat	27
- Vernetzer	Methyl-PHB	> 85
- Vernetzer	Ethyl-PHB	> 85



4.11 Folien und Beschichtungen aus der Endrezeptur

4.11.1 Vorgehensweise „Folienherstellung“

Für die Herstellung von 600 g Kollagensuspension mit einem Trockenkollagen-Anteil (TK-Anteil) von 2,5 % wurde 0,095 g hydratisiertes Aluminiumsulfat (0,015 % w/w (TK)) und 3,4 g Glycerin (Weichmacher) in 50 g VE-Wasser und 3 g Lecithin (Weichmacher, 40 % w/w (TK)) in 100 g VE-Wasser gelöst. 0,758 g Methyl-PHB (Konservierungsmittel, 10 % w/w (TK)) wurde in 50 g VE-Wasser gelöst und alle drei Lösungen zusammengeführt und mit 195,75 g Wasser mit einem Homogenisator Ultraturrax T50 basic (IKA-Werke) homogenisiert. Zu dieser Lösung wurden 174,4 g gewolfenes, über ein spezielles Verfahren aus Rinderspalt aufbereitetes und mit Milchsäure angesäuertes Kollagen (Figure 3) mit einem Trockenkollagenanteil von 8,6% zugegeben und der pH-Wert mit 90%iger Milchsäurelösung auf pH 2,8 eingestellt und über Nacht quellen gelassen. Die gequollene Masse wurde mit einem Homogenisator Ultraturrax T50 basic (IKA-Werke) homogenisiert (Stufe 2 für 30-45 min) und schrittweise 600 g VE-Wasser zugegeben und die Masse auf 35°C erwärmt. Es wurde eine 10%ige-Gelatinelösung (Haftmittel) hergestellt, 40 min quellen gelassen und dann bei 80°C gelöst. Nach dem Abkühlen auf 28-35 °C wurde die Gelatinelösung mit dem Kollagen 20-30 min auf Stufe 2 homogenisiert. Die Kollagen-Gelatine-Masse wurde bei 36 °C und 5 mbar in einem Vakuumschrank für 20 min lang entgast [Ledji Ngouffo].

Für die Herstellung von Folien wurde das Volumen, das zur Erzeugung einer Füllhöhe von 3 mm nötig ist, in Gussformen (Teflon-Schalen bzw. PP-Wannen) eingefüllt und der Vernetzer (Glyoxal „G2“) mit 10 % w/w Trockenkollagen in Form einer 1%igen Lösung untergerührt. Die Masse wurde für 24 h bei 37 °C in einem Warmluftofen (Eigenbau) getrocknet. Aus den fertigen Folien wurden die Prüfkörper mit einem Cuttermesser geschnitten [Ledji Ngouffo].

Für die Beschichtung der lackierten Probebleche wurde zunächst eine Fläche von 6x6 cm² mit einem Dichtungsband (9x5 mm JES Collection) abgeklebt, um eine seitliche Begrenzung der Massen und eine Art Wanne zu generieren. Die zur Erzeugung einer Füllhöhe von 3 mm nötige Kollagenmasse wurde mit dem Vernetzer (Glyoxal „G2“) mit 10 w(%Trockenkollagen) in Form einer 1%igen Lösung vermengt und auf die Probebleche gegossen und 24 h im Warmluftofen (Eigenbau) bei 35 °C getrocknet [Ledji Ngouffo].

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen exemplarisch die für die Prüfungen hergestellten Kollagenfolien (s. Abb. 4-16) bzw. beschichteten, lackierten Prüfbleche (s. Abb. 4-17). Die Folien bzw. Beschichtungen waren Blasen- und fehlerfrei [Ledji Ngouffo].

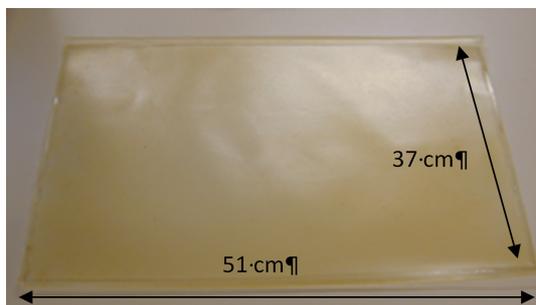


Abbildung 4-16: Kollagenfolie und

Abbildung 4-17: Mit Kollagenfolie beschichtetes, lackiertes Prüfblech



4.12 Foliendicke

Die Bestimmung der Foliendicke erfolgte mit einer Mikrometerschraube (s. Tabelle 4-6). Die Dicken der einzelnen Kollagenprüfkörper waren relativ großen Schwankungen unterworfen. Dies lag zum einen daran, dass bei der Trocknung mit einem Warmluftstrom gearbeitet wurde, der von einer Seite über die zunächst noch feuchte Kollagenmassen „blies“ und so die Masse zu einer Seite drückte und zum anderen an einzelnen Inhomogenitäten durch Kollagenfaserverbunde. Im großtechnischen Maße werden die Kollagenmassen zunächst „gesiebt“, um Letztere zu verhindern.

Tabelle 4-5: Dicke der einzelnen Prüfkörper

Folie	Dicke [μm]	σ [μm]
Polyolefin	80	-
Gefrierbeutel LD-PE	40	-
<i>Zugversuch</i>		
UV-Licht	149	29
-40°C	188	24
23°C	157	28
70°C	151	32
Weiterreißwiderstand	200	13
Durchlässigkeit	151	13
<i>Bewitterung</i>		
Klimakammer Prüfblech	100	13
Klimakammer Glas	116	5
Klimakammer freie Folie	149	12
Salzsprühkammer Prüfblech	86	7
Salzsprühkammer Glas	110	12
Salzsprühkammer freie Folie	140	4

4.13 Flächengewicht

Abb. 4-18 gibt das Flächengewicht der Kollagenfolien nach DIN 53370 (23°C) in Abhängigkeit von der Foliendicke im Vergleich zum Flächengewicht der Polyolefinfolie an.

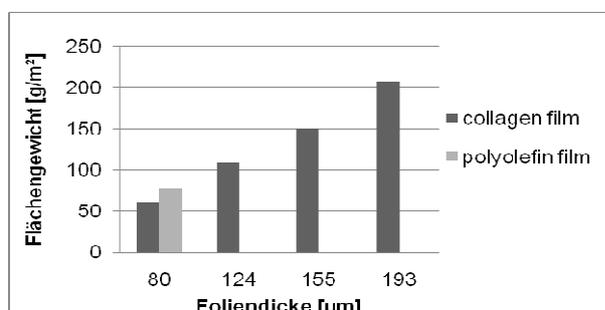


Abbildung 4-18: Flächengewicht der Kollagenfolien und Polyolefinfolie

Für die Kollagenfolien ergab sich folgender Zusammenhang: Flächengewicht [g/m^2] = $48,3 \cdot \text{Foliendicke} [\mu\text{m}] + 11,2$

4.14 Chemische Eigenschaften der Kollagenfolien aus der Endrezeptur

4.14.1 Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227

Nach den Anforderungsprofilen der Automobilindustrie wird gefordert, dass die Transportschutzfolien einem Salzsprühtest bzw. Wechsleklimatest standhalten.

Während die Vergleichsfolie (Standard Transportschutzfolie aus Polyolefin) keinerlei Veränderungen während der 2-wöchigen Lagerung in der Salzsprühkammer aufwies, zeigten die Kollagenschichten bereits nach einem Tag eine deutliche Veränderung: Sie quollen auf und verfärbten sich weißlich. Ab dem siebten Tag löste sich das Kollagen vom Rand her nach und nach vollständig auf. Nach 11 Tagen wurde das Experiment abgebrochen. Die frei aufgehängte Kollagenfolie war ebenfalls nach einem Tag bereits sehr stark aufgequollen und hatte sich zusammengerollt. Nach 11 Tagen war sie komplett aufgelöst.

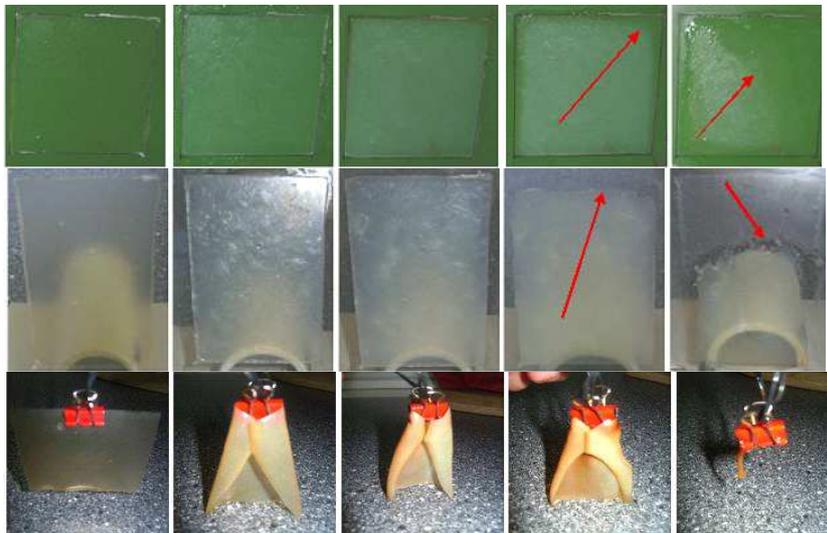


Abbildung 4-19: Mit Kollagen beschichtetes, lackiertes Prüfblech (oben), Glasplatte (Mitte) bzw. frei aufgehängte Folie (unten) nach 0,1,4,7 bzw. 11 Tagen (von links nach rechts) Lagerung in einer Salzsprühkammer

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kollagenfolien ohne eine weitere Optimierung nicht für einen Außeneinsatz im Außenbereich mit Salzwasserkontakt geeignet sind.



4.14.2 Kondenswasser-Wechselklima-Prüfung nach DIN EN ISO 6270-2 KFW

Wie zu erwarten, konnte auch der Wechselklima-Test der Polyolefinfolie nichts anhaben. Die mit Kollagen beschichteten lackierten Bleche hielten der Behandlung etwa eine Woche stand, allerdings veränderten sich die mechanischen Eigenschaften während dieser Zeit: Die Folien wurden weicher und weniger widerstandsfähig. Während innerhalb der ersten 7 Tage beinahe keine Schrumpfung der Beschichtung beobachtet werden konnte, schrumpften die Folien ab dem 7. Tag sehr stark. Nach 14 Tagen waren die Kollagenschichten um 15% geschrumpft, hafteten aber noch immer gut auf dem Blech. Nach 21 Tagen war die Schrumpfung noch weiter fortgeschritten und an einer Ecke haftete die Beschichtung nicht mehr auf dem Blech. Anders war das Verhalten auf der Glasplatte: Hier war vom ersten Tag an eine Schrumpfung zu beobachten. Bereits nach 7 Tagen war die Haftung an einigen Stellen komplett verloren gegangen. Die Folie wellte sich stark und legte sich faltenartig immer wieder am Untergrund an. Die frei aufgehängte Folie hatte sich bereits nach einem Tag zusammen gerollt. Dieser Prozess schritt bis zum Ende der Behandlung immer weiter fort und die Folie verfärbte sich mit der Zeit dunkelgelb-orange.

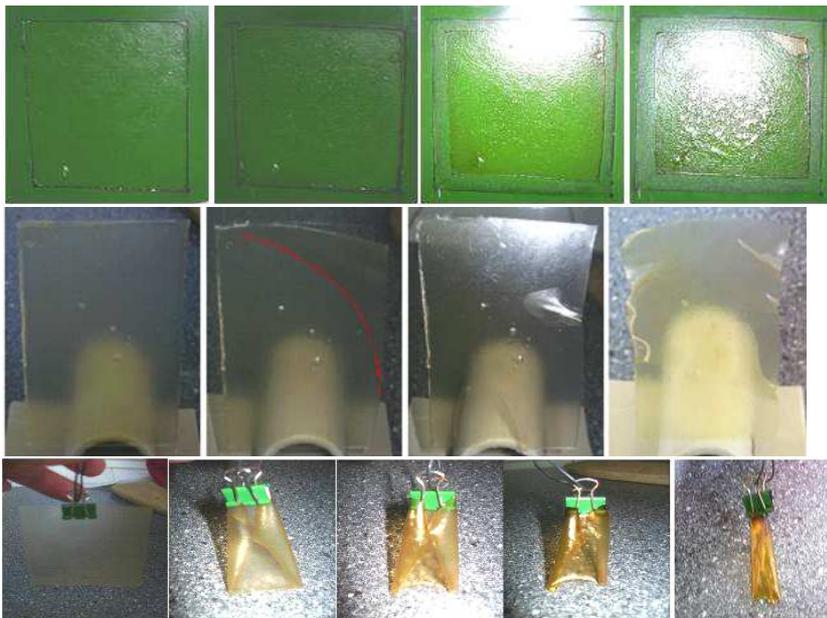


Abbildung 4-20: Mit Kollagen beschichtetes, lackiertes Prüfblech (oben), Glasplatte (Mitte) bzw. frei aufgehängte Folie (unten) nach 0, 1 (nur unterste Reihe) 7, 14 bzw. 20 Tagen (von links nach rechts) Lagerung in einer Wechselklimakammer.

Die Ergebnisse zeigten, dass mit Kollagen beschichtete Bleche zumindest kurzzeitig (7 Tage) einer Bewitterung standhalten können, wobei die mechanischen Eigenschaften der bewitterten Folien je nach Anwendungsfall in weiteren Testreihen geprüft werden müssten. Für längere Lagerzeiten im Außenklima sind jedoch weitere Optimierungen erforderlich.

4.14.3 Permeabilität

Für den Schutz des Lackes und eine anhaltende Haftung ist es wichtig, dass die Kollagenfolien impermeabel für verschiedene Prüfsubstanzen sind. Unter Undurchlässigkeit bzw. Rückhaltevermögen wird die Fähigkeit verstanden, dass bestimmte Prüfsubstanzen nicht durch die Folien permeieren können. Die Bestimmung der Undurchlässigkeit bzw. des Rückhaltevermögens gegenüber Prüfsubstanzen erfolgte gravimetrisch in Anlehnung an ISO 6179 für Elastomerfolien [Ledji Ngouffo].

Während das Löschpapier bei den Durchlässigkeitsuntersuchungen der Kollagenfolien gegenüber dem Ölgemisch und auch dem Kraftstoffgemisch auch nach einer Stunde noch vollständig trocken war, ließ die Kollagenfolie polare Substanze wie Natronlauge, Schwefelsäure und deionisiertes Wasser bereits nach rund 20 min durch. Für die Säure bzw. Lauge war das Löschpapier nach rund 35 bzw. 50 min komplett nass (s. Abb. 4-21). Die Polyolefinfolie war vollständig impermeabel für alle Prüfsubstanzen.

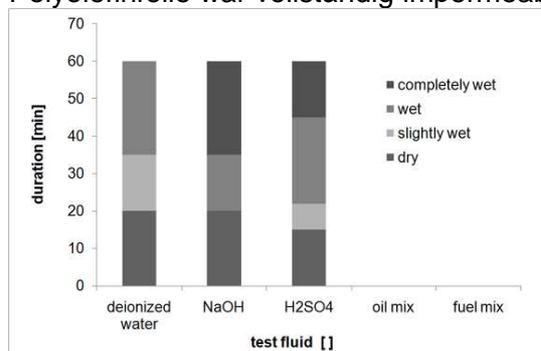


Abbildung 4-21 Visuelle Inspektion von Kollagenfolien während des Permeabilitätstests mit verschiedenen Test-Substanzen

Die gravimetrische Bestimmung der Durchlässigkeitswerte für die Kollagenfolie ergab für das Scheibenwaschmittel und VE-Wasser die höchsten Durchlässigkeitswerte mit 19-24 mg/h. Die Durchlässigkeit für eine 1%ige Natronlauge lag bei 10 mg/h und für die 1%ige Schwefelsäure bei 2 mg/h. Die Polyolefinfolie zeigte auch hier eine vollständige Undurchlässigkeit (s. Abb. 4-22).

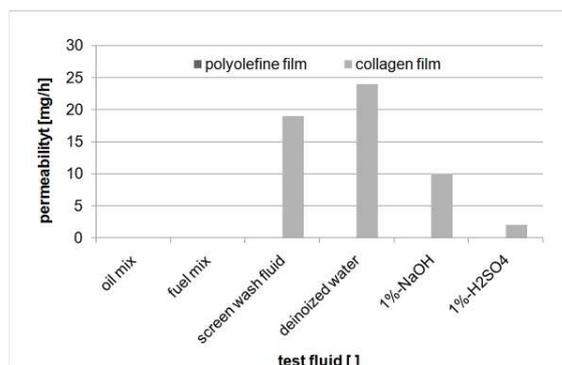


Abbildung 4-22 Permeabilität [mg/h] einer KOLLagen- und Polyolefinfolie für verschiedene Test-Substanzen

Die Ergebnisse zeigten, dass die Kollagenfolien nicht vollständig impermeabel für die Prüfsubstanzen waren. In wie weit dies problematisch ist, müsste in weiteren Versuchen evaluiert werden.

4.14.4 Beständigkeit

Die Bestimmung der chemischen Beständigkeit der Prüffolien gegenüber Prüfsubstanzen erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 175, Kunststoffe – Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien [Ledji Ngouffo]. Unter chemischer Beständigkeit wird die Fähigkeit verstanden, dass sich die Folien in einer bestimmten Prüflüssigkeit nicht auflösen. Die Bestimmung erfolgte bei verschiedenen Temperaturen (20°C, 40°C, 60°C und 80 °C). Der Nachweis erfolgte gravimetrisch über die Bestimmung des Massenverlustes der Folien bzw. nach dem Sircol-Protokoll (Bestimmung des Kollagenanteils im Überstand).

Während die Beständigkeit der Kollagenfolien bei 20°C für den Ölmix und den Kraftstoff-Mix bei mehr als 95 bzw. 90 % lag, betrug die Beständigkeit für alle anderen Prüfsubstanzen nur rund 80%. Auch die Polyolefinfolie zeigte für den Ölmix, Kraftstoffmix, das Scheibenklar und die Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von bis zu 10%, was vermutlich dadurch zustande kam, dass sich die Klebstoffschicht der Folie löste, da an der Folie selbst keine Veränderungen beobachtet werden konnten (s. Abb. 4-23).

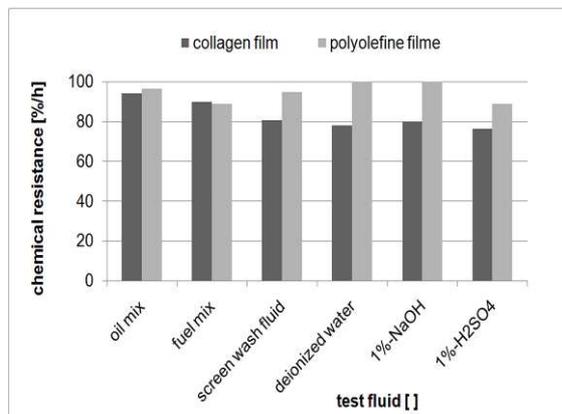


Abbildung 4-23 Chemische Beständigkeit [%/h] einer Kollagen- und Polyolefin-Folie gegenüber verschiedenen Test-Substanzen

Rein visuell veränderte sich die Kollagenfolie nur bei den Prüfsubstanzen VE-Wasser, Scheibenklar und Natronlauge. Hier hatte sich die Folie nach der einstündigen Einwirkzeit weißlich verfärbt (s. Abb. 4-24).



Abbildung 4-24 Kollagen-Folie nach Beaufschlagung mit verschiedenen Test-Substanzen nach 1 Stunde (von links nach rechts: Öl-Mix, Kraftstoff-Mix, Scheibenwaschwasser, VE-Wasser, NaOH, H₂SO₄)

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Beständigkeiten gegenüber den unterschiedlichen Prüfsubstanzen zeigte sich, dass die Beständigkeit der Kollagenfolien mit zunehmender Temperatur für alle polaren Prüfsubstanzen abnahm (nur noch rund 60% nach 1 h). Die Beständigkeit gegenüber dem Ölgemisch blieb jedoch mit mehr als 95% unverändert hoch (s. Abbb. 4-25). Ab einer Temperatur von 55 °C verfärbten sich die Kollagenfolien dunkel und rollten sich nach der Behandlung ein.

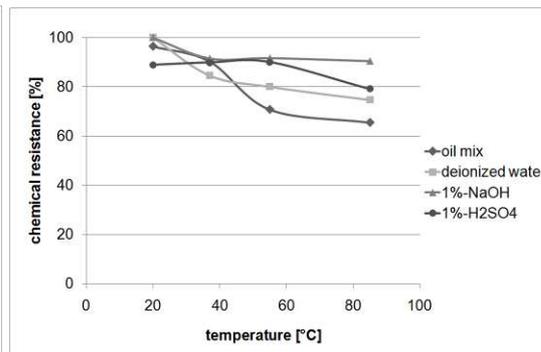
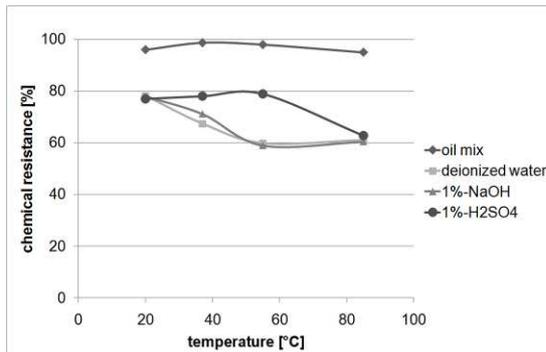


Abbildung 4-25 Chemische Beständigkeit einer Kollagenfolie gegenüber verschiedenen Test-Substanzen bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 4-26 Chemische Beständigkeit einer Polyolefinfolie gegenüber verschiedenen Test-Substanzen bei verschiedenen Temperaturen

Auch für die Polyolefinfolie konnte eine abnehmende Beständigkeit mit steigender Temperatur beobachtet werden (s. Abb. 4-26).

Die Ergebnisse der Beständigkeitsprüfung auf mit Kollagen beschichteten lackierten Blechen zeigte keinerlei Änderung der Lackbeschaffenheit. Bei der Prüfsubstanz Schwefelsäure blieb jedoch das Löschpapier auf der Kollagenschicht kleben. Darunter war die Lackbeschaffenheit jedoch unverändert (s. Abb. 4-27).

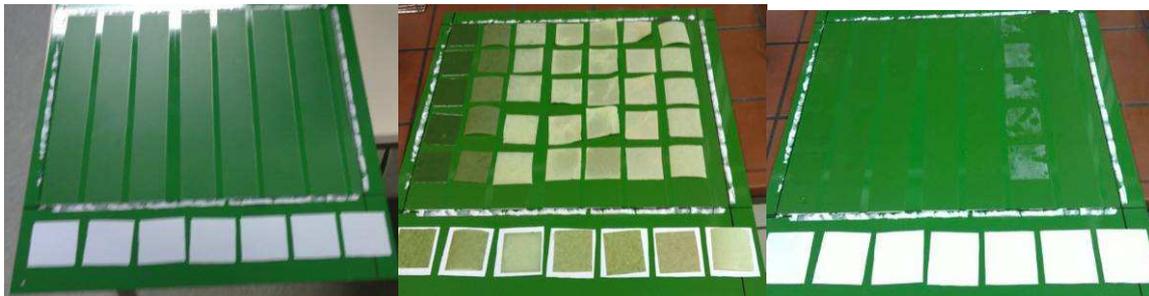


Abbildung 4-27: Beständigkeitsprüfung auf beschichteten Prüfblechen (v.l.n.r: Vor der Prüfung, getränktes Papier auf Folie, nach Entfernen der mit Prüflösung getränkten Löschpapiere)



4.15 Physikalische Eigenschaften der Kollagenfolien aus der Endrezeptur

4.15.1 Weiterreißwiderstandes

Der Weiterreißwiderstand wurde in Anlehnung an DIN 53363 bestimmt [Ledji Ngouffo]. Die Ergebnisse zeigten, dass zum Zerreißen einer Folie aus Kollagen eine wesentlich geringere Kraft erforderlich ist als für Polyethylen- bzw. Polyolefinfolien. Außerdem zeigten das Kraft-Dehnungsdiagramm wesentlich größere Schwankungen, bedingt durch die Unregelmäßigkeiten innerhalb der Folie. Der Weiterreißwiderstand der Kollagenfolien lag mit 8,8 N/mm nur bei 3 % der Polyolefinfolie bzw. nur knapp 6 % der Polyethylenfolie. Die Kollagenfolien waren insgesamt deutlich spröder, d.h. geringer verformbar.

Tabelle 4-6: Weiterreißwiderstand einer Kollagen-, PE-, und Polyolefinfolie

Folie	Weiterreißwiderstand [N/mm]
Kollagenfolie	8,8
Gefrierbeutel (LD-PE)	157,0
Polyolefinfolie	271,7

4.15.2 Haftfestigkeit

Die Bestimmung der Haftfestigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN ISO 2409: Beschichtungsstoffe – Gitterschnittprüfung [Ledji Ngouffo].

Weder die Kollagenfolien noch die Polyethylenfolien zeigten eine ausreichende Haftfestigkeit bei den Gitterschnittprüfungen. Während die Kollagenfolien sich jedoch schon beim Einbringen der Schnitte vom Untergrund ablösten und den Gitterschnittkennwert 5 nach DIN Iso 2409 erreichten (s. Abb. 4-28 oben), löste sich die Polyethylenfolie erst nach dem Aufbringen und Wiederabziehen des Klebbandes vom Untergrund ab (s. Abb. 4-28 unten). Dabei wurde ebenfalls der Lack in großem Maße mit abgerissen, (Gitterschnittkennwert 4). Dieser Effekt war bei der hohen Prüftemperatur stärker zu beobachten, als bei der in dem Gefrierschrank gelagerten Probe.

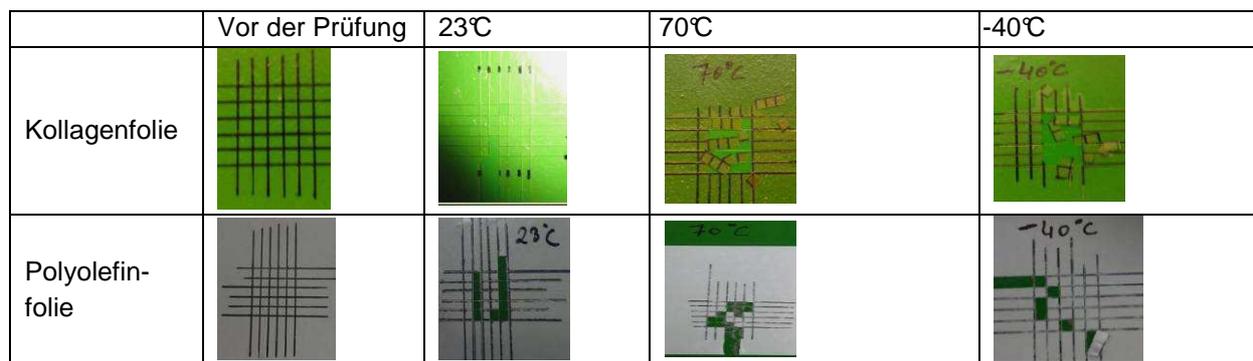


Abbildung 4-28 Gitterschnittprüfung an Kollagen- und Polyolefinfolien



4.15.3 Temperaturbeständigkeit anhand der Dimensionsbeständigkeit

Die Untersuchung der Temperaturbeständigkeit erfolgte anhand der Beurteilung der Dimensionsbeständigkeit der Folien nach einer 24-stündigen Temperaturbehandlung bei -40°C bzw. 70 °C in Anlehnung an die FTM 14 FINAT-Testmethode Nr. 14 Dimensionsstabilität von Haftfolien. Die Ergebnisse zeigten weder für die Polyolefinfolien noch für die Kollagenfolien eine Veränderung der Abmessungen im Rahmen der Messgenauigkeit nach einer 24 stündigen Lagerung bei unterschiedlichen Extremtemperaturen (-40 und +70°C) [Ledji Ngouffo].

4.15.4 Temperatur- und UV-Beständigkeit anhand der Zugfestigkeit und Reißdehnung

Die Bestimmung der Zugfestigkeit und Reißdehnung nach einer Temperaturbehandlung erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 527-2 [Ledji Ngouffo].

Die Temperaturbehandlung bei 70°C führte zu einer Verfärbung der Kollagenfolien von blass gelb zu dunkel orange. Bei den Zugversuchen an Kollagenfolien mit unterschiedlicher Vorbehandlung (Lagerungstemperatur) zeigte das Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die Kollagenfolien einen annähernd geradlinigen Kurvenverlauf. Auch bei hohen Kräften traten nur geringe Dehnungen auf. Von ihrem Verhalten her waren die Kollagenfolien wenig elastisch und spröde (geringe Verformbarkeit).

Die aus den Spannungs-Dehnungsdiagrammen ermittelte Reißkraft der unbehandelten bzw. bei 70°C gelagerten Kollagen-Probekörper lag mit 41 N/cm um ca. 25 % höher als die der Polyolefin-Probekörper mit 30 N/cm. Durch die UV-Beanspruchung verminderte sich die Reißkraft auf 29 N/cm, während die Lagerung bei -40°C zu einer Erhöhung der Reißkraft um knapp 20% auf 50 N/cm bei den Kollagenfolien führte.

Sowohl eine Lagerung bei +70°C als auch bei -40°C hatte keinen Einfluss auf die Zugfestigkeiten der Kollagenfolien-Probekörper. Die Zugfestigkeit war jedoch mit 27 N/mm² um 29% geringer als die der Polyolefinfolie mit 38 N/mm². Die UV-Licht-Behandlung verminderte die Zugfestigkeit um rund 25% auf 20 N/mm² (Tabelle 4-9).

Bezüglich der Reißkraft und der Zugfestigkeit der Kollagenfolien konnten ähnliche Größenordnungen wie für die Polyolefinfolie erreicht werden.

Einen größeren Unterschied zeigten die Werte für die Bruchdehnung. Die Kollagenfolien erreichten mit einer Bruchdehnung von 19% nur 4 % der Bruchdehnungswerte der Polyolefinfolie. Nach einer UV-Licht-Behandlung bzw. einer Lagerung bei 70°C waren es sogar nur noch rund 2% (Tabelle 4-9).

Tabelle 4-7: Bruchdehnung, Reißkraft und Zugfestigkeit von unterschiedlichen behandelten Kollagenfolien im Vergleich zur Polyolefinfolie

Behandlung	Bruchdehnung [%]	Reißkraft [N/cm]	Zugfestigkeit [N/mm ²]
UV	19	29	20
-40°C	33	50	27
23°C	34	41	27
70°C	16	40	26
Polyolefine	800	30	38

4.16 Abbaubarkeit der Kollagenfolien

4.16.1 Enzymatische Abbaubarkeit von Kollagenfolien

Eine Idee, die Kollagenfolien mit einem möglichst geringen Aufwand wieder von einem konservierten Automobil abzulösen, war es, dies in einer Waschstraße mit einer Enzymlösung zu realisieren. Daher wurde die enzymatische Abbaubarkeit der Kollagenfolien in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration bestimmt. Die Bestimmung des unabgebauten Kollagenfolienanteils erfolgte gravimetrisch nach Tint. Aus der Gewichtsabnahme wurde die Abbaubarkeit berechnet.

Die Ergebnisse der enzymatischen Abbauuntersuchungen der Kollagenfolien zeigten, dass sowohl natives, chemisch und physikalisch unvernetztes Kollagen als auch die thermisch vernetzte Folie durch die Enzyme Protease A-01 und A-08 abgebaut werden konnten, während Trypsin einen wesentlich schwächeren Abbau zeigte. Trypsin baute nur 40-60% der chemisch und physikalisch unvernetzten bzw. thermisch vernetzten Folie ab. Die vernetzte Folie (10% w/w G2 bezogen auf den Trockenkollagenanteil) hingegen war deutlich schlechter abbaubar (18% für die Protease A-01 und weniger als 10% für die beiden anderen Enzyme) (s. Abb. 4-29).

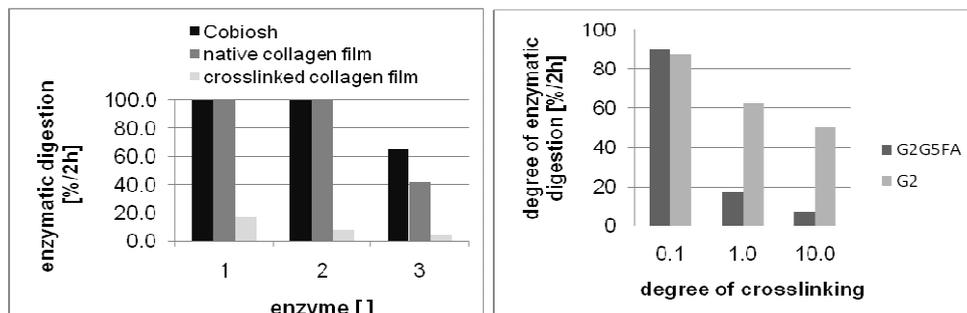


Abbildung 4-29 Enzymatische Abbaubarkeit von unbehandeltem, thermisch und chemisch vernetztem Kollagen durch Protease A-01, Protease A-02 und Trypsin, gravimetrisch bestimmt

Abbildung 4-30 Enzymatische Abbaubarkeit von vernetztem Kollagen, vernetzt mit unterschiedlichen Mengen an Glyoxal (0,1; 1,0 und 10 % w/w bezogen auf den TK-Anteil) durch Pronase in 2 Stunden

Mit einem zunehmenden Vernetzungsgrad, gesteuert über die Menge an zugegebenem Vernetzer, ließ sich eine steigende Beständigkeit gegen einen enzymatische Angriff einstellen. Dieser Effekt ließ sich sowohl für eine Vernetzerkombination als auch für einen einzelnen Vernetzer beobachten, war jedoch für die kombinierte Vernetzerlösung ausgeprägter (s. Abb. 4-30).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, Kollagenfolien enzymatische ab- bzw. aufzulösen. Für höher vernetzte Folien muss das Verfahren jedoch noch weiter optimiert werden.

4.16.2 Kompostierbarkeit von Kollagenfolien

Da in dem Projekt von der Entwicklung von biologisch abbaubaren Schutzfolien die Rede war, sollte die biologische Abbaubarkeit in Abhängigkeit von der Vernetzung nachgewiesen werden. Die Kompostierbarkeit der Kollagenfolien wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 14855-1, 2007 (Bestimmung der vollständigen aeroben Bioabbaubarkeit von Kunststoff-Materialien) unter den Bedingungen kontrollierter Kompostierung durchgeführt. Die Beurteilung der Abbaubarkeit erfolgte über die Veränderung des Aussehens der Folien (Größe, Farbe, Quellung, Zersetzung). Als Referenzsubstanzen wurden eine kompostierbare Stärke-LDPE-Folie der Firma Stoll Papierfolien sowie eine Polyolefinfolie verwendet.

Die Kollagenfolien zeigten unabhängig vom Vernetzungsgrad und etwaigen Konservierungsmitteln eine äußerst schnelle Kompostierbarkeit. So waren chemisch und physikalisch unvernetzte Kollagenfolien bzw. Folien mit einem Vernetzungsgrad von 0,1 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil bereits nach einem Tag vollständig abgebaut, die vernetzten Kollagenfolien waren nach einem Tag im Kompost stark geschrumpft und aufgequollen (s. Abb. 4-31) und nach einem weiteren Tag komplett abgebaut. Dem hingegen waren die beiden Vergleichsfolien auch nach 2 Wochen noch nicht abgebaut. Alle entsprechenden Folien, die nicht im Kompost sondern nur bei 58°C gelagert wurden, zeigten außer einer leichten Verfärbung keinerlei Veränderungen.

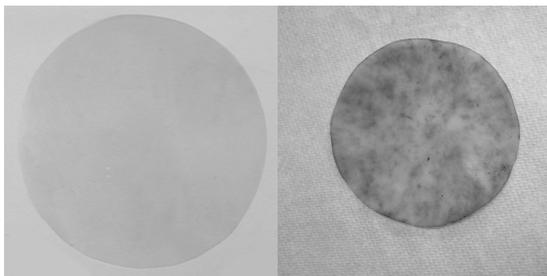


Abbildung 4-31 Crosslinked collagen film at the beginning (left) and after composting in compost at 58°C for 1 day (right)

Die Untersuchungen haben somit bestätigt, dass es zulässig ist, bei den im Projekt generierten Kollagenfolien von biologisch abbaubaren Folien zu sprechen.



5 Weitere Anwendungsfelder

Verschiedene Unternehmen haben Interesse an einer biologischen Schutzfolie bekundet. Die Firma John Deere in Mannheim sucht nach einem Ersatz für die Ölkonservierung von Mähdreschern beim Überseetransport. Probleme bei der Verwendung von Öl als Konservierungsmittel ergeben sich durch die Wassergefährdungsklasse, das Verharzen bzw. Abtropfen des Öles [Bauer, 2010].



Abbildung 5-1 auf Tieflader verladener Mähdrescher

Bei der Firma Witzenmann müssen LKW-Komponenten aus handelsüblichem grauen Kugelgraphit für den Transport korrosionsgeschützt werden. Heute werden sie dazu mit ölbasierenden Korrosionsschutzflüssigkeiten behandelt. Aufgrund der offenporigen Struktur der Gußteile kommt es schwierig, die Bauteile vollständig zu entfetten, was bei dem anschließenden Schweißvorgang zu Fehlstellen führen kann [Burckhard, 2010].

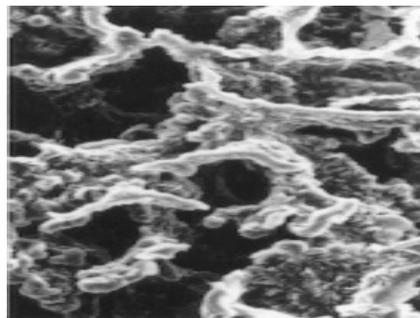


Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3 Bauteile aus Kugelgraphit

Auch Rolls Royce sucht nach einer Möglichkeit, Ersatzteile im Rahmen der 50 Jahre umfassenden Ersatzteilgarantie vor Korrosion zu schützen. Trotz Lagerung im klimatisierten Innenraumbereich verrosteten hier immer wieder Teile, was u.a. aufgrund enger einzuhaltender Toleranzen ein Problem darstellen kann [Herzinger, 2010].



Abbildung 5-4 Lagerung von Ersatzteilen bei Rolls Royce

Neben diesen Anwendungsfeldern in der Automobilindustrie ist es auch denkbar, die natürlichen Eigenschaften des Kollagens, wie seine Unbeständigkeit gegenüber Wasser bzw. seine sehr gute Kompostierbarkeit zu nutzen. Denkbare Einsatzfelder wären hier die Etikettierung von Mehrwegflaschen bzw. die Herstellung von Saatbändern.

Bei der erstgenannten Anwendung würde sich der Ablöseprozess der Etiketten erheblich vereinfachen und umweltfreundlicher gestalten lassen. Saatbänder aus Kollagen hätten den Vorteil, dass sie im nassen Zustand deutlich reißfester wären als die herkömmlichen Papierbänder und überdies wäre es möglich, Dünger und andere Zusätze einzuarbeiten.



Abbildung 5-5 Wasserlösliches Etikett auf Kollagenbasis auf einer Standard-Wasserflasche und Abbildung 5-6 Saatbänder



6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Das maximale Projektziel, die Entwicklung einer Transportschutzfolie für den Automobilbereich auf Basis nachwachsender, biologisch abbaubarer Rohstoffe, konnte nicht erreicht werden, weil die Anforderungen hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit (Salzsprühtest nach DIN EN ISO 9227) nicht erfüllt wurden. Es wurden jedoch umfangreiche Erfahrungen und Erkenntnisse im Umgang mit Kollagenmassen, bezüglich der Kollagenfolienherstellung und auch hinsichtlich der Optimierung der Wasserbeständigkeit und anderer Eigenschaften gewonnen, wie im Folgenden dargestellt werden soll.

Zu Beginn des Projektes waren die chemischen Eigenschaften wie Permeabilität und Beständigkeit gegenüber Prüfsubstanzen aus der Automobilindustrie von kommerziellen Kollagenfolien geprüft worden. Hier zeigten sich eine ausgezeichnete Beständigkeit der Folien gegenüber unpolaren Substanzen und nur eine bedingte Beständigkeit gegen polare Substanzen wie Wasser. Anhand der Ergebnisse wurde deutlich, dass Optimierungen der Wasserbeständigkeit nötig sein würden.

Zunächst wurde zur Festlegung der Kollagenrundmasse das Korrosionsverhalten von einer mit Salzsäure angesäuerten Masse mit der einer mit Milchsäure angesäuerten Masse verglichen. Die mit Salzsäure angesäuerten Massen zeigten erwartungsgemäß ein deutlich größeres Korrosionspotential als die mit Milchsäure angesäuerten Massen, weswegen für alle weiteren Untersuchungen auf die Milchsäuremasse zurück gegriffen wurde.

In den sich anschließenden Untersuchungen wurde zunächst ein geeignetes Verfahren für die Herstellung von Folien erarbeitet. Es zeigte sich, dass aus den Kollagenmassen mit einem Trockenkollagenanteil von 2-2,5% sowohl durch eine Spritzapplikation mittels einer Becherpistole als auch durch Gießen stabile Folie erzeugt werden können. Für letzteres Verfahren erwies sich eine vorangegangene Evakuierung der Massen in einem Vakuumtrockenschrank als unabdingbar, um durch die beim Homogenisieren mit einem Homogenisator eingebrachten Luftblasen wieder zu entfernen.

Die Optimierung der Rezeptur erfolgte im Anschluss schrittweise. Nach und nach wurden verschiedene Additive wie Vernetzer, Weichmacher, Haftmittel und Biozide zugesetzt und deren Einfluss auf die Eigenschaften der Folien beurteilt. Hierbei stand vor allem der Erhalt bzw. die Verbesserung der Wasserbeständigkeit der Folien im Vordergrund.

Zunächst wurde der geeignetste Vernetzer ermittelt. Hierzu wurden die Aldehyde Formaldehyd, Glutaraldehyd und Glyoxal bzw. Kombinationen dieser Vernetzer eingesetzt. Bei einer Vernetzerkonzentration von 10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil zeigte sich jedoch kein Unterschied zwischen den einzelnen Vernetzern hinsichtlich der erreichten Wasserbeständigkeit, so dass für die nachfolgenden Untersuchungen G2 (Glyoxal) ausgewählt wurde, da dieses die geringste Toxizität besitzt.

Im Anschluss daran wurde der Einfluss der Vernetzerkonzentration auf die Wasserbeständigkeit der Folien geprüft. Es zeigte sich, dass Vernetzerkonzentrationen unter 10 % w/w zu einer deutlichen Verringerung der Wasserbeständigkeit führten, weswegen die Vernetzerkonzentration für alle nachfolgenden Untersuchungen auf 10 % w/w bezogen auf den Trockenkollagenanteil festgelegt wurde.



Durch Verwendung eines Weichmachers sollten die von sich aus sehr spröden (wenig verformbaren) Folien flexibler gemacht werden. Untersuchungen hatten überdies zuvor gezeigt, dass das oftmals in Kollagenfolien verwendete Glycerin aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit bei den Beständigkeitsuntersuchungen zu Problemen führte. Es sollte daher ein Weichmacher gefunden werden, der sich weniger leicht aus den Folien heraus lösen lässt. Hierzu wurden die Substanzen: Glycerin, Lecithin, Sorbit, Alginat, PEG 1, PEG 2 und Jojobaöl getestet. Lediglich Lecithin und Sorbit führten zu verbesserten Ergebnissen. Alle weiteren Folien wurden daher mit dem Weichmacher Lecithin (40% w/w bezogen auf Trockenkollagen-Gehalt) hergestellt. Die Verminderung der Wasserbeständigkeit der Folien aufgrund der Zugabe des Lecithins machen weitere Recherchen und Untersuchungen notwendig.

Die Untersuchung der Haftfestigkeit der Kollagenmassen auf unterschiedlichen Materialien zeigte, dass Kollagenüberzüge auf Untergründen aus Stahl und Kunststoffen (PE, PP, PTFE und PET) ohne Zusatz von Haftmitteln nicht hafteten, während eine Haftung auf lackierten Oberflächen gegeben war, allerdings auch nicht sehr stark. Auf Glas hafteten die Überzüge jedoch sehr gut. Beiläufig wurde bei den Untersuchungen eine Rezeptur entdeckt, die hervorragend auf Teflon haftete. Diese enthielt Sorbit als Additiv. Diese Erkenntnis könnte dazu ausgebaut werden, weitere hydrophobe Materialien auf ihre Beschichtbarkeit zu prüfen und so weitere Anwendungsfelder zu generieren.

Für die Optimierung der Haftfestigkeit auf lackierten Blechen wurden folgende Substanzen getestet: Gelatine, Methyl-PHB, Phthaldialdehyd und Caprolactam. Lediglich Gelatine konnte eine Verbesserung der Haftung rein visuell bewirken, die Schichten hielten jedoch der Gitterschnittprüfung zur Beurteilung der Haftfestigkeit nicht ausreichend stand. Die zusätzliche Verwendung von Glycerin brachte eine deutliche Verbesserung.

Um die Haltbarkeit der Kollagenmasse bei der Verarbeitung zu erhöhen, wurden verschiedene für Lebensmittel zugelassene Konservierungsmittel getestet. Es zeigte sich, dass dadurch der mikrobielle Befall verlangsamt werden konnte. Während Massen ohne Konservierungsstoff unabhängig von einer Vernetzung innerhalb von einer Woche bei einer Lagerung bei 25°C verschimmelt waren, konnte die Haltbarkeit durch Zugabe von K-Sorbit fast vervierfacht werden und Massen mit Methyl- bzw. Ethyl-PHB waren sogar mehr als 85 Tage frei von sichtbarem Schimmelfall. Die Verwendbarkeit solcher abgelagerten Massen zur Folienherstellung muss noch geprüft werden.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurde eine sogenannte Endrezeptur festgelegt, mit der Folien „in Serie“ produziert wurden, um ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften mit denen einer mineralölbasierten Polyolefinfolie aus dem Transportschutzbereich der Automobilindustrie zu vergleichen.

Zunächst wurde die Foliendicke der Prüfkörper bestimmt, die aufgrund der Verwendung von ungesiebter Masse und dem Trocknungsverfahren per Luft allerdings relativ große Schwankungen zeigten.

Diese Folien wurden dann Bewitterungstests in einer Salzsprühkammer und Wechselklimakammer unterworfen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Kollagenfolien ohne eine weitere Optimierung nicht für einen Außeneinsatz mit Salzwasserkontakt geeignet sind. Bezüglich des Wechselklimas hielten die Folien zumindest kurzzeitig (7 Tage) der Bewitterung stand, die mechanischen Eigenschaften der bewitterten Folien sind jedoch je



nach Anwendungsfall in weiteren Testreihen zu prüfen. Die Polyolefinfolie erfüllte die Anforderungen komplett.

Die Permeabilitäts- und Beständigkeitsuntersuchungen mit Prüflösungen aus der Automobilindustrie zeigten, dass sowohl die Kollagenfolien als auch die Vergleichsfolie nicht vollständig impermeabel bzw. beständig für die Prüfsubstanzen waren. Inwieweit dies problematisch ist, müsste in weiteren Versuchen evaluiert werden. Hinsichtlich der Kollagenfolien sind vor allem polare Substanzen bei höheren Temperaturen problematisch, aber auch die Polyolefinfolie zeigte für den Ölmix, Kraftstoffmix, das Scheibenklar und die Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von bis zu 10%, was vermutlich dadurch zustande kam, dass sich die Klebstoffschicht der Folie löste, da an der Folie selbst keine Veränderungen beobachtet werden konnten. Die Lackoberfläche von beschichteten Blechen war nach den Prüfungen jedoch unverändert.

Die Ergebnisse der Weiterreißprüfung machten deutlich, dass zum Zerreißen einer Folie aus Kollagen eine wesentlich geringere Kraft erforderlich ist als für Polyethylen- bzw. Polyolefinfolien. Die Kollagenfolien waren insgesamt deutlich spröder, d.h. geringer verformbar. Bezüglich der Reißkraft und der Zugfestigkeit der Kollagenfolien konnten ähnliche Größenordnungen wie für die Polyolefinfolie erreicht werden, die Dehnbarkeit lag jedoch mit 19 % nur bei 4 % der Bruchdehnungswerte der Polyolefinfolie. Doch nicht für alle Anwendungen sind hohe Dehnbarkeitswerte erforderlich.

Weder die Kollagenfolien noch die Polyethylenfolien zeigten eine ausreichende Haftfestigkeit bei den Gitterschnittprüfungen. Die Kollagenfolien lösten sich bereits beim Einbringen der Schnitte vom Untergrund ab, die Polyolefinfolie erst nach dem Abziehen des Prüf-Klebebandes, allerdings wurde hierbei auch der Lack in großem Maße mit abgerissen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass hinsichtlich der Optimierung der Haftfestigkeit weitere Maßnahmen erforderlich sind.

Bei einer Temperaturbehandlung mit Extremtemperaturen zeigten beide Folien keine Dimensionsänderungen.

Abschließend wurde die enzymatische Abbaubarkeit und Kompostierbarkeit der Folien getestet, da dies ein entscheidendes Argument gegen die Verwendung von Polyolefinfolien ist. Die Abbaubarkeit konnte durch die Verwendung von Vernetzern in einem gewissen Rahmen variabel eingestellt werden. Für stark vernetzte Folien muss das Verfahren jedoch noch weiter optimiert werden. Die Kollagenfolien waren jedoch unabhängig vom Vernetzungsgrad und etwaigen Konservierungsstoffen äußerst schnell (innerhalb von 2 Tagen!) kompostierbar. Die Untersuchungen haben somit bestätigt, dass es zulässig ist, bei den im Projekt generierten Kollagenfolien von biologisch abbaubaren Folien zu sprechen.



7 Ausblick

Auch wenn das Maximalziel, die Konservierung von Automobilen für den Transport, nicht erreicht werden konnte, so wurden doch viele grundlegende Erfahrungen mit dem Werkstoff Kollagen bei der Folienherstellung gemacht, auf deren Basis sich weitere Untersuchungen anschließen könnten. So gibt es z.B. Überlegungen, in Analogie zur Gelatine Vernetzungsreagenzien aus der Fototechnik zur Erzeugung hoch wasserfester Schichten einzusetzen. Auch könnte eventuell die Haftfestigkeit der Schichten z.B. durch die Verwendung von Muschelklebern verbessert werden. Auch bezüglich derzeit noch sehr hohen Trocknungszeiten für die Kollagenmassen mit dem nur sehr geringen Trockenkollagenanteil gibt es bereits Überlegungen. Diese beinhalten, dass mit abnehmendem Feuchtegehalt der Kollagenschichten die Trocknungstemperatur erhöht werden könnte, da die Denaturierungstemperatur mit sinkendem Feuchtegehalt ansteigt.

Außerdem wird die Möglichkeit gesehen, die Kollagenfolien, da eine Anwendung für den Außenbereich derzeit noch fraglich ist, für Innenanwendungen beim Korrosionsschutz zu verwenden. Verschiedene Unternehmen haben Interesse an einer biologischen Schutzfolie bekundet. So werden bei der Firma Witzenmann LKW-Komponenten aus handelsüblichem grauen Kugelgraphit für den Transport mit Ölen korrosionsgeschützt. Aufgrund der offenporigen Struktur der Gußteile ist es schwierig, die Bauteile vollständig zu entfetten, was bei dem anschließenden Schweißvorgang zu Fehlstellen führen kann. Hier könnte ein Kollagenüberzug aus einer mit Phosphorsäure angesäuerten Masse, die zusätzlich eine Phosphatschicht auf der Metalloberfläche erzeugt, Abhilfe schaffen.

Auch Rolls Royce sucht nach einer Möglichkeit, Ersatzteile im Rahmen der 50 Jahre umfassenden Ersatzteilgarantie vor Korrosion zu schützen. Trotz Lagerung im klimatisierten Innenraumbereich verrosten hier immer wieder Teile, was beim Entrosten aufgrund enger einzuhaltender Toleranzen ein Problem darstellt.

Neben diesen Anwendungsfeldern in der Automobilindustrie ist es auch denkbar, die natürlichen Eigenschaften des Kollagens, wie seine Unbeständigkeit gegenüber Wasser bzw. seine sehr gute Kompostierbarkeit, zu nutzen. Denkbare Einsatzfelder sind hier die Etikettierung von Mehrwegflaschen bzw. die Herstellung von Saatbändern mit diversen Zusatznutzen gegenüber den herkömmlichen Lösungen. Bei der erstgenannten Anwendung würde sich der Ablöseprozess der Etiketten erheblich vereinfachen und umweltfreundlicher gestalten lassen. Saatbänder aus Kollagen hätten den Vorteil, dass sie im nassen Zustand deutlich reißfester wären als die herkömmlichen Papierbänder und überdies wäre es möglich, Dünger und andere Zusätze wie Keimhilfsstoffe einzuarbeiten.

**8 Quellen**

- [SPIEGEL 2008] Spiegel (2008). Autoverladung im Emdener Hafen, SPIEGEL 5/2008, page 31
- [Bartel, H.-J.] Bartel, H.-J. (2010) Mündliche Information, AUDI AG, Ingolstadt, Germany
- [Abke, 2003] Abke, J. (2003). Dissertation: Verbesserung der Biokompatibilität metallischer Implantate durch kovalente Anbindung einer quervernetzten Kollagenschicht, Naturwissenschaftliche Fakultät - Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg.
- [Maser, 2010] Maser, F. (2010). Mündliche Information, Naturin Viscofan GmbH, Weinheim, Germany.
- [Fehlberg, 2010] Fehlberg, S. (2010). Medi-Learn Skriptenreihe: Biochemie 4, Molekulargenetik, Binde- und Stützgewebe, http://www.medi-learn.de/medizinstudium/shop/catalog/images/probe/probe_BC_4.pdf.
- [Naturin, 2010] Naturin Viscofan GmbH (2010). Weinheim, Germany.
- [Benra, 2010] Benra, J. (2010) Statusbericht: Herstellung von Kollagenfolien mit verschiedenen Vernetzern und Untersuchungen zur chemischen und physikalischen Beständigkeit, Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim.
- [Stintzing, 2009] Stintzing, T. (2009) Statusbericht DBU-Projekt, Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim.
- [Gokel, 2010] Gokel, F. (2010) Studienarbeit: Applikationsmethoden zum Auftragen einer Kollagenmasse auf lackierte Oberflächen, Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim.
- [Ledji Ngouffo] Lédji Ngouffo, S. (2011) Masterarbeit: „Herstellung einer Biofolie auf Kollagenbasis und Nachweis der Funktionstauglichkeit für besondere Zwecke im Automobilbereich“, Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim.
- [Tint, 1961] Tint, H. (1961) Simple quantitative Test for measuring collagenase activity, Arch. Biochem. Biophys. 1961, 92; 154-158.
- [Bauer, 2010] Bauer, H. (2010) Mündliche Information, John Deere Werke Mannheim, Germany
- [Burkhardt, 2010] Burkhardt, C. (2010). Mündliche Informationen, Witzenmann GmbH, Pforzheim, Germany
- [Herzinger, 2010] Herzinger, T. (2010). Mündliche Informationen und Informationsmaterial, BMW Group, München, Germany



[Biocolor, 2010] Biocolor Sircol™ Soluble Collagen Assay, Internet Manual downloaded from www.biocolor.co.uk, 2010.

Verwendete DIN-Normen und Prüfverfahren

- DIN EN ISO 9227:2006 Deutsche Fassung (2006). Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen.
- DIN EN ISO 6270-2:2005 Deutsche Fassung (2005). Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit – Teil 2: Verfahren zur Beanspruchung von Proben in Kondenswasserklimaten.
- DIN EN ISO 6179:2010 Deutsche Fassung (2010). Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Elastomerfolien und elastomer-beschichtete Gewebe - Bestimmung der Durchlässigkeitsrate von flüchtigen Flüssigkeiten (gravimetrisches Verfahren).
- DIN EN ISO 175:1999 Deutsche Fassung (2000). Kunststoffe - Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien.
- DIN 53363 (2003) Prüfung von Kunststoff-Folien – Weiterreißversuch an trapezförmigen Proben mit Einschnitt.
- DIN EN ISO 2409:2007 Deutsche Fassung (2007). Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung.
- FINAT-Testmethode FTM Nr. 14 und 16, Jack, A. (2001). FINAT Technisches Handbuch, 6. Auflage, page 36-37 and 41-42, Hague, Netherlands.
- DIN EN ISO 527-2:1993 Deutsche Fassung (1996). Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen.
- DIN EN ISO 14855-1: Deutsche Fassung (2007). Bestimmung der vollständigen aeroben Bioabbaubarkeit von Kunststoff-Materialien unter den Bedingungen kontrollierter Kompostierung- Teil 1,