Kollagenfolien: Hier geht es um die Wurst – und vieles mehr!

Von Isabell Sommer[a], Peter M. Kunz[a], Jan Benra[a], Stéphanie Lédji Ngouffo[a], Christian Link[b] und Franz Maser[b]

1 Das Potential von Kollagenfolien

Die wohl bekannteste Anwendung von Kollagenfolien ist deren Einsatz in tubulärer Form als *Wursthülle*, wie man sie zum Beispiel vom *Wiener Würstchen* oder von der Fleischwurst (*Abb. 1*) her kennt. Doch auch ihre Verwendung als Flachfolie, beispielsweise bei der Herstellung von gekochtem Schinken im Netz, ist in der Fleischwarenindustrie bestens bekannt.

Damit ist jedoch nur ein Bruchteil des Potentials solcher Folien ausgeschöpft. Schon in den 90-er Jahren wurde gezeigt, dass Kollagenfolien wegen ihrer semipermeablen Eigenschaften eine grundsätzliche Eignung als Pervaporationsmembran aufweisen [1].

Mit Unterstützung durch die *Naturin Viscofan GmbH* wurden nun im Rahmen eines durch die *Deutsche Bundesstiftung Umwelt* geförderten Projekts die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Kollagenfolien genauer unter die Lupe genommen, um zu sondieren, inwieweit sich aus ihnen auch Schutzhäute und -folien für die Automobilindustrie entwickeln lassen. Viele Bauteile und fertige Produkte benötigen einen Materialschutz. So ist man aktuell auf der Suche nach Alternativen für die derzeit eingesetzten, teuren Polyolefinfolien oder Haubenplanen zum Schutz der fertigen Fahrzeuge beim Transport zum Händler (*Abb. 2*).

[a] Institut für Biologische Verfahrenstechnik, Hochschule Mannheim, Fakultät für Verfahrens- und Chemietechnik, D-68163 Mannheim

[b] Naturin Viscofan GmbH, Badeniastraße 13, D-69469 Weinheim

Aber auch unlackierte Bleche benötigen Schutz vor Korrosion. Am Institut wurden Kollagenfolien hergestellt und getestet, inwieweit diese die strengen Anforderungen der Automobilindustrie erfüllen. Dabei zeigte sich, dass die Folien außergewöhnlich beständig gegen unpolare Substanzen sind und darüber hinaus noch einige weitere Vorzüge bieten. Auch auf anderen Gebieten scheint ein Einsatz von kollagenen Folien nicht undenkbar. Eine kurze Auflistung potentieller Anwendungsfelder gibt *Tabelle 1* wieder.

Tab. 1: Potentielle Anwendungsfelder (Auswahl)

Schutzüberzüge für landwirtschaftliche Maschinen
Düngerstreifen zur kontrollierten Abgabe von Nährstoffen
Mulchfolien
Saatgutverpackungen
Essbare Verpackungen für Hunde- und Katzenfutter
Verpackungen für fettige Lebensmittel (Hähnchentüten, Hamburger-Papier)
Reis oder Klöße in wasserlöslichen, mit Gewürzen versehenen Beuteln
Portionsbeutel für Gewürze oder Soßen, die sich beim Kochen auflösen oder mitgegessen werden können
Träger von medizinischen oder kosmetischen Wirkstoffen
Gewürzfolien, die beim Garen auf die Fleischstücke gelegt werden
Portionsweise Verpackungen für Waschmittel, die sich beim Gebrauch von selbst auflösen

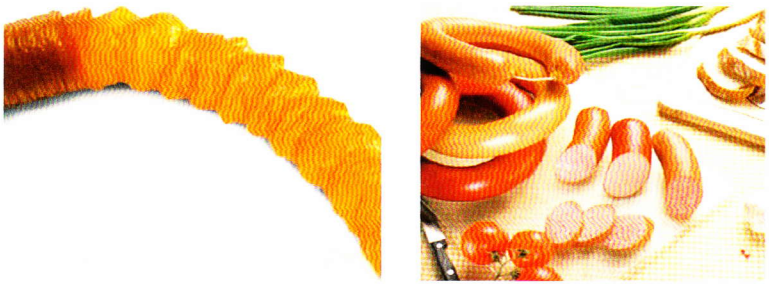

Abb. 1: Kollagen-Wurstdärme (Quelle: www.naturin.de)

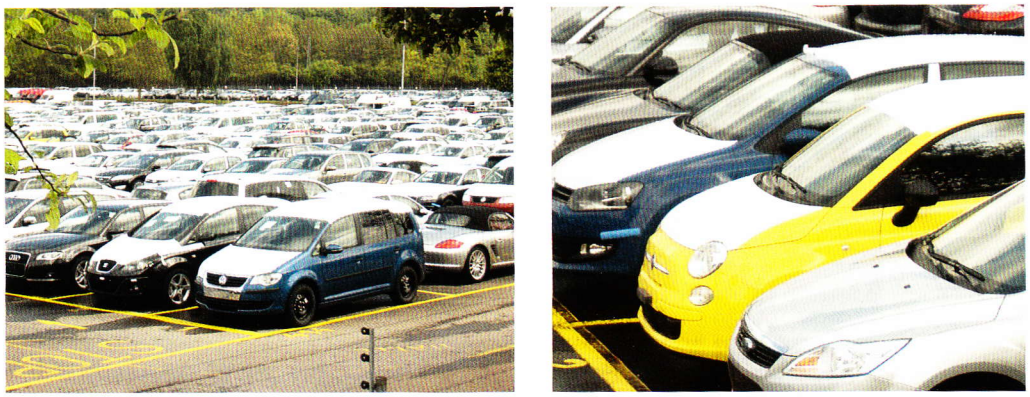

Abb. 2: Für den Transport mit Folien geschützte Autos

Abb. 3: Chemisch vernetzte Kollagenfolie, hergestellt durch Gießen eines mit Vernetzer beaufschlagten Kollagengels und Trocknen des resultierenden Films

2 Hintergrund

Kollagen gehört zu den Gerüsteiweißen. Es ist unter anderem Bestandteil der Bindegewebe, sein Anteil beträgt bis zu 30 % des gesamten Körpereiweißes der Säugetiere. Heute werden mehr als 25 unterschiedliche Kollagentypen unterschieden, von denen der Typ I der mengenmäßig Bedeutsamste ist. Im Typ I Kollagen sind drei linksgängige Alpha-Helices im Wesentlichen über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer rechtsgängigen Tripel-Helix zusammen gelagert. Diese strukturelle Grundeinheit wird auch als *Tropokollagen* bezeichnet [2]. Durch longitudinale und laterale Assoziation von Tropokollageneinheiten bilden sich gewebespezifische, fibrilläre Strukturen.

Kollagen wird von der *Naturin Viscofan GmbH* über ein spezielles Verfahren aus Rinderspalt aufbereitet. Dabei ergibt sich ein weißlich-opakes, viskoelastisches Gel, das je nach Trockenstoffgehalt die Zähigkeit eines Teigs oder eines dünnflüssigen Sirups hat. Ab einem gewissen Verdünnungsgrad sind solche Massen spritzfähig. Durch Zugabe von Vernetzern und weiteren Zusätzen kann Einfluss auf die Eigenschaften der später erzeugten Filme und somit auf die möglichen Anwendungsfelder genommen werden. Nach dem Trocknen liegt eine widerstandsfähige Folie (*Abb. 3*) vor, die je nach Schichtdicke der aufgetragenen Massen und abhängig von verwendeten Zusätzen zur Vernetzung mehr oder weniger transparent und erstaunlich reißfest sein kann (*Abb. 4*).

3 Permeabilität und Beständigkeit

Im Hinblick auf eine potenzielle Anwendung von Kollagenfolien als Schutzfolien für Automobile wurden unterschiedliche Folien entsprechend der Vorgaben der Automobilindustrie hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber diversen Prüfsubstanzen untersucht. Für das Prüfverfahren wurden folgende Folien und Prüfsubstanzen verwendet:

- zum Verzehr bestimmte Flachfolien aus Kollagen der *Naturin Viscofan GmbH* (*Type 0001 Cobiosh*, 400034323);
- VE-Wasser;
- NaOH und H_2SO_4, 1 mol/L (*Roth*);
- Kühlerfrostschutz (81229407454);
- Getriebeöl (MTF-LT.2);
- Bremsflüssigkeit (DOT 4);

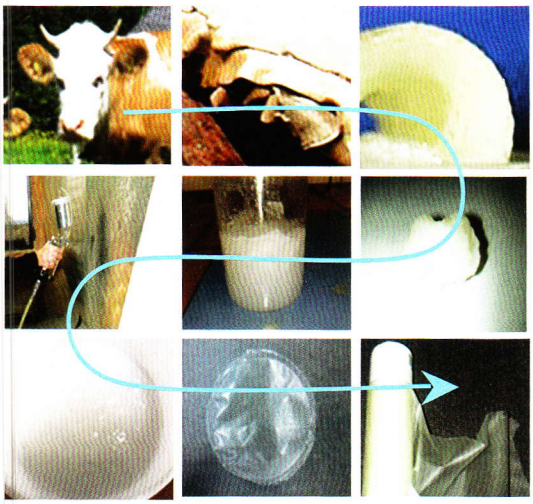

Abb. 4: Der Weg von der Rinderhaut zur Kollagenfolie: 1: Rinder [3], 2: Rinderhäute [4], 3: Kollagenspalt [5], 4. Kollagenmasse, 5: verdünnte Kollagenmasse, 6: Spritzapplikation, 7: Gussverfahren, 8: getrocknete Folie, 9: extrudierte Kollagenfolie [6]

- Scheibenklar mit Frostschutz (3120404495);
- Motorenöl (SAE 0W 40, Quality Longlife-04, ACEA A3/B4/C3, 83210398504);
- Hydrauliköl (CHF 11S, 83290429576);
- Automatic Transmission Fluid, (ATF D2, 81229400272) (*BMW Group*);
- Diesel- und Ottokraftstoff Super bleifrei (*Shell Deutschland Oil GmbH*, nach DIN EN 228 bew. 590).

3.1 Permeabilitätsprüfung

In ersten Testserien wurden bereits am Markt verfügbare Folien der *Naturin Viscofan GmbH* getestet. Zur Bewertung der Permeabilität dieser Kollagenfolien gegenüber verschiedenen Prüfsubstanzen wurde ein eigenes Testverfahren entwickelt, bei dem jeweils ein 7 cm x 7 cm großes Stück Kollagenfolie am Rand mit einem Klebestift auf ein saugfähiges Laborpapier geklebt wurde. Von oben wurde ein Glasstutzen mit dauerelastischem Abdichtband fest angedrückt. Dieser wurde mit 10 mL Prüflösung gefüllt. Nach einer Stunde wurden das Löschpapier und die Folie hinsichtlich Veränderungen visuell mit dem Auge beurteilt. Das Ergebnis ist in *Abbildung 5* gezeigt.

Die geprüften Folien zeigten eine ausgezeichnete Rückhaltung gegenüber den getesteten unpolaren Substanzen. Polare Substanzen konnten diese Folien permeieren (*Abb. 5*).

3.2 Beständigkeitsprüfung

Zur Beurteilung der Beständigkeit der getesteten Kollagenfolien gegenüber den Prüfsubstanzen wurde jeweils 1 g der Folie für eine Stunde bei 20 °C/40 °C/60 °C/80 °C in 50 mL der Prüfflüssigkeit getränkt. Für leichtentzündliche Prüfsubstanzen wurde die Prüfung nur bei 20 °C durchgeführt. Nach Ablauf der

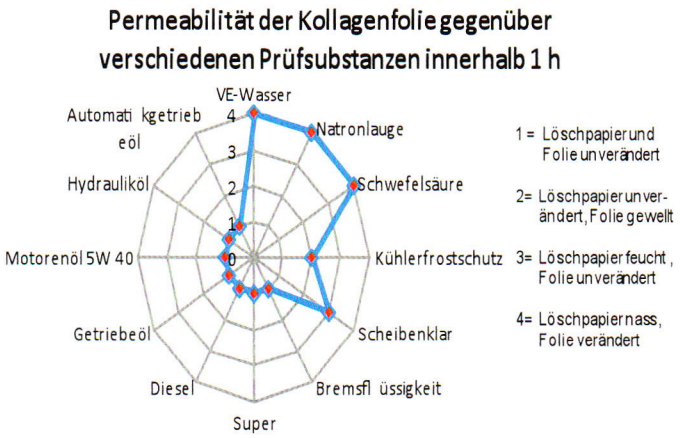

Abb. 5: Permeabilität von Kollagenfolien aus der Lebensmittelindustrie gegenüber Prüfsubstanzen

Prüfzeit wurde die nicht in Lösung gegangene Folie von der Prüfflüssigkeit abgetrennt und im Anschluss daran wurde die Lösung bei 227 nm im Fotometer gegen die unbehandelte Prüflösung vermessen. Über eine zuvor erstellte Kalibriergerade konnte aus der Extinktion die in Lösung gegangene Kollagenmasse bestimmt werden.

Die Beständigkeitsprüfungen bestätigten die Ergebnisse der Permeabilitätsprüfung (*Abb. 6*). Wie zu erwarten war, werden Kollagenfolien als proteinbasierte Produkte insbesondere bei höheren Temperaturen und bei längeren Expositionszeiten in Säuren, Basen und wasserhaltigen Gemengen abgebaut.

4 Einfluss auf die Beständigkeit gegenüber polaren Substanzen

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Quellverhalten einer Kollagenprobe und deren Beständigkeit. In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Vernetzung von Kollagen beschrieben, wodurch die Quellung herabgesetzt und somit die Beständigkeit beeinflusst werden kann.

Im Organismus erfolgt die natürliche Vernetzung des Kollagens posttranslational mit Hilfe von Enzymen [7]. Für die künstliche Quervernetzung des Kollagens existieren verschiedene physikalische und chemische Verfahren. Ausgangspunkt für die meisten Vernetzungen sind die ε-Aminogruppen der Lysin- und Hydroxylysinreste sowie die Carboxylgruppen der Asparagin- und Glutaminsäure. Als physikalische Verfahren sind die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (254 nm, UV) und die dehydrothermale Vernetzung (DHT) hervorzuheben [8].

Bei den hier beschriebenen Untersuchungen ist es gelungen, Substanzen und Substanzgemische für die Vernetzung zu finden, welche die Kollagenfolien im Rahmen der Prüfbedingungen für die Beständigkeit nahezu unlöslich auch für polare Substanzen machen. *Abbildung 7* gibt einen Überblick über den Einfluss verschiedener Vernetzer und Vernetzergemische auf die Löslichkeit der fertigen Kollagenfolien.

Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass durch die geeignete Wahl von Vernetzern und Zusätzen die Beständigkeit und Permeabilität von Kollagenfolien gegenüber polaren Substanzen, wie beispielsweise Wasser, beeinflusst werden kann. So konnten Folien hergestellt werden, die zu über 90 % bei einer einstündigen Behandlung in Wasser bei 80 °C beständig waren beziehungsweise erst nach etwa zwei Stunden für Wasser permeabel wurden (*Abb. 7* und *8*).

5 Reißkraft und Dehnbarkeit

5.1 Bestimmung

Zur Bestimmung der Reißkraft und der Dehnbarkeit der Kollagenfolien wurden diese im Einklang mit Parametern für die Beständigkeitsprüfung von Schutzfolien für Automobile für 48 Stunden im Trockenschrank bei 90 °C beziehungsweise 48 Stunden bei -40 °C gelagert. Nach anschließender 24-stün-

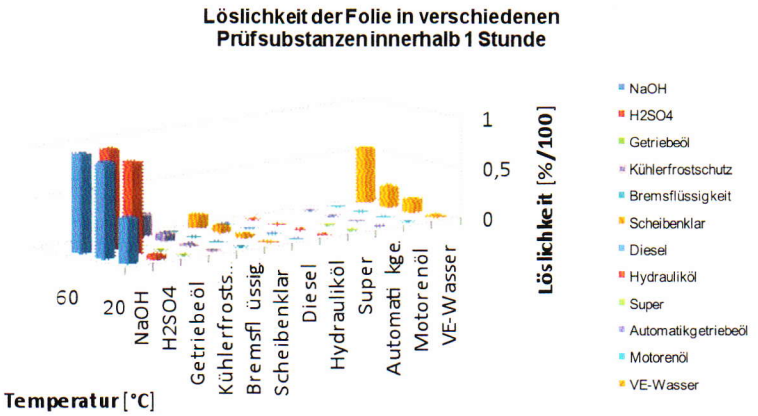

Abb. 6: Beständigkeit von Kollagenfolien der Naturin Viscofan GmbH gegenüber Prüfsubstanzen

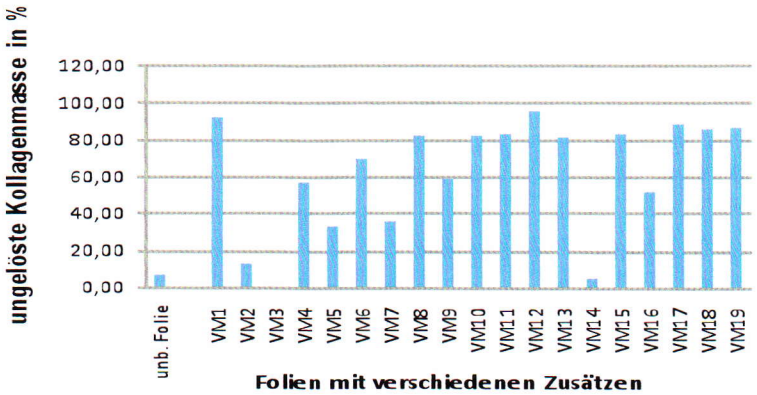

Abb. 7: Beständigkeiten von optimierten Kollagenfolien nach einer einstündigen Behandlung im Wasserbad bei 80 °C mit VM = Vernetzermischung, unb. Folie = unbehandelte Folie

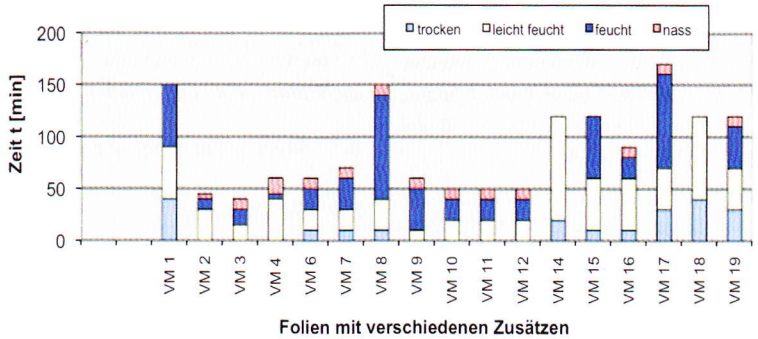

Abb. 8: Durchlässigkeit von optimierten Folien in Abhängigkeit vom Zusatz

diger Aufbewahrung im Raumluftklima wurden die Proben über Nacht in einer Klimakammer bei 20 °C und 60 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Anschließend wurde die Bruchspannung (Reißkraft) und Bruchdehnung in Anlehnung an DIN EN SO 527 mit einer Zugprüfmaschine UTS 3 aufgenommen.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die unbehandelten Probenkörper ließen sich im Durchschnitt zwischen 20 % und 25 % dehnen und rissen bei einer Kraft von etwa 10 N (33 N/mm²) (*Abb. 9*). Nach der Behandlung bei 90 °C ist die Dehnung auf 17 % bis 20 % gesunken und die Reißkraft auf 10 N bis 12 N (33 N/mm² bis 40 N/mm²) gestiegen (*Abb. 10*). Für Folien zum Schutz von Automobilen werden 20 N/mm² gefordert.

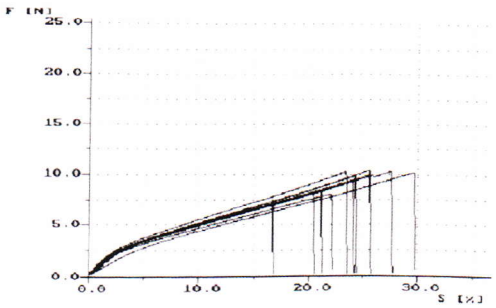

Abb. 9: Verlauf der Bruchdehnungskurve von Vergleichsproben

Bei den Reißwerten der bei -40 °C gelagerten Proben konnten keine merklichen Änderungen festgestellt werden.

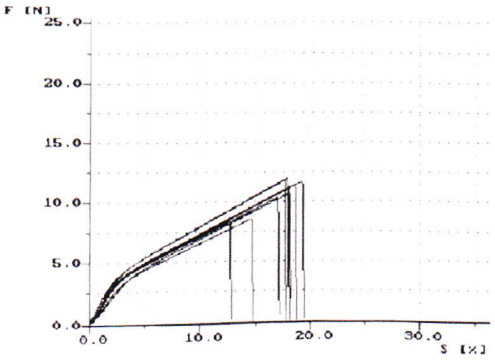

Abb. 10: Verlauf der Bruchdehnungskurve der im Trockenschrank (90 °C) gelagerten Proben

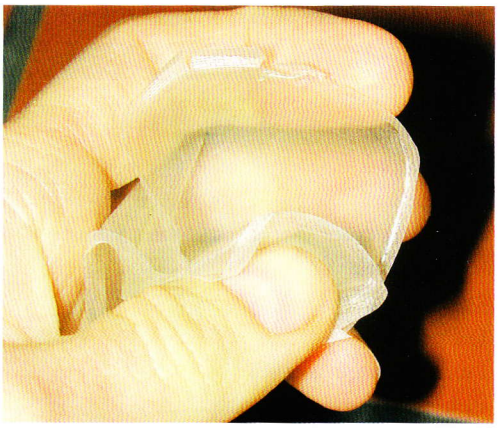

Abb. 11: Demonstration der Flexibilität einer ausgewählten Kollagenfolie

6 Verarbeitbarkeit und Applikation

Neben der Guss-, Extrudier- und Streichapplikation können Kollagenmassen mittels so genannter *Gelcoat-Anlagen* auch gespritzt werden. Damit können sie auch auf verwinkelte Geometrien aufgetragen werden (*Abb. 12*).

7 Zusammenfassung

Gelartige Kollagenmassen sind spritzbar und die resultierenden Filme besitzen nach dem Trocknen eine außergewöhnlich gute Beständigkeit gegenüber unpolaren Substanzen. Über die Art und Intensität der Vernetzung beziehungsweise die Beimengung von Zusätzen können überdies die Dehnbarkeit und die Reißfestigkeit modifiziert und auch die Beständigkeit gegenüber polaren Substanzen verbessert werden.

Die bisher entwickelten Kollagenfolien basieren auf einem zweikomponentigen Beschichtungssystem aus nachwachsenden Rohstoffen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Kollagen unter dem Einsatz von Enzymen biologisch abbauen lässt [9]. Entsprechende Untersuchungen an den Folien werden aktuell am Institut durchgeführt.

Tabelle 2 fasst einige ausgewählte Eigenschaften von Kollagenfolien zusammen.

Quellen / Literatur

[1] F. Maser, C. Ströher-Glowienka, K. Kimmerle, W. Gudernatsch: Collagen film as a new pervaporation membrane; Journal of Membrane Science, 61 (1991), 269–278

[2] G. Reich: Kollagen, eine Einführung in Methoden, Ergebnisse und Probleme der Kollagenforschung; Verlag Theodor Steinkopf, Dresden, 1966

[3] http://www.pixelio.de

[4] http://www.br-online.de/content/cms/Universalseite/2008/01/04/cumulus/BR-online-Publikation--114859-20080417095252.jpg

[5] http://www.gelita.com/DGF-deutsch/gelatine/gelatine_rohstoffe.html

[6] COFFI, Naturin Viscofan GmbH

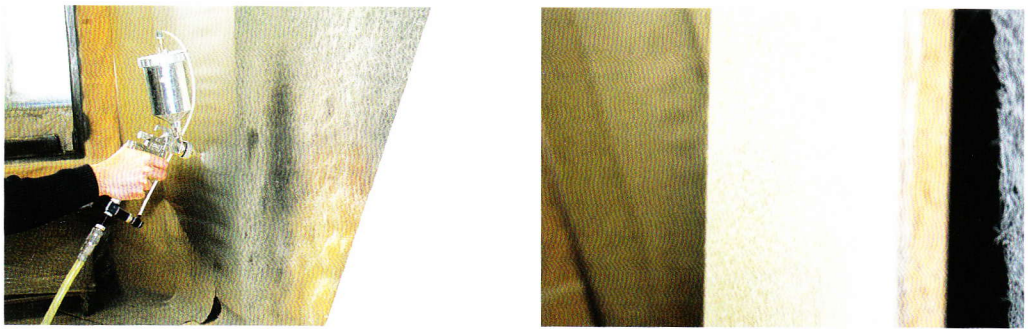

Abb. 12: Spritzapplikation von Kollagenmassen mit einer Becherpistole auf ein lackiertes Brett (Firma Wolfangel)

Tab. 2: Übersicht einiger ausgewählter Eigenschaften von Kollagenfolien

Eigenschaft	*Ausprägung*
Rohstoff	nachwachsend, daher Schonung wertvoller Erdölressourcen
Verfügbarkeit	gut
Herstellbarkeit	spritzbar, extrudierbar
Foliendicke	10 µm bis 100 µm realisierbar
Beständigkeit gegenüber un- und polaren Substanzen	unpolar: sehr gut; polar: über Zusätze modifizierbar
Bedruckbarkeit	gegeben
Reißfestigkeit	einstellbar, um 30 N/mm² realisiert
Dehnbarkeit	einstellbar, um 20 % realisiert
Lebensmittelverträglichkeit	je nach Zusatz sehr gut
Biologische /enzymatische Abbaubarkeit	gegeben
Prinzipiell einstellbare Eigenschaften (Auswahl)	antibakterielle und fungizide Wirkung, Permeabilität, Farbe

[7] S. Kling: Diplomarbeit: Biomechanical response of normal and cross-linked corneas; Fachrichtung Physik, Fachhochschule nta Prof. Dr. Grübler GmbH, Isny im Allgäu, 2009

[8] J. Abke: Dissertation: Verbesserung der Biokompatibilität metallischer Implantate durch kovalente Anbindung einer quervernetzten Kollagenschicht; Naturwissenschaftliche Fakultät, Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, 2003

[9] A. Cordes; ASA Spezialenzyme GmbH, Wolfenbüttel, mündliche Mitteilung, 2009

Kontakt

Institut für Biologische Verfahrenstechnik; Internet: http://www.che.hs-mannheim.de/ibv; E-Mail: i.sommer@hs-mannheim.de; p.kunz@hs-mannheim.de

Galvanotechnik

Älteste Fachzeitschrift für die Praxis der Oberflächenbehandlung

Mit den ständigen redaktionellen Teilen:

Photovoltaik ab Seite 2363

Dünnschicht-/Plasmatechnik ab Seite 2375

Mikrosystemtechnik ab Seite 2393

Umwelttechnik ab Seite 2407

10

Oktober 2010
Seiten 2199-2458
101. Band

ISSN 0016-4232
B 20696

108 Jahre Eugen G. Leuze Verlag KG • 1902 - 2010 • Bad Saulgau

www.leuze-verlag.de