

Easy-to-clean und Antihaftbeschichtungen für die Lebensmitteltechnologie

Prof. Dr. H. Schmidt, Dr. C. Becker-Willinger, P. Krämer, Dr. S. Pilotek

*Institut für Neue Materialien gem. GmbH
Saarbrücken*

1 Einleitung:

In der lebensmittelverarbeitenden Industrie müssen zur Einhaltung von Produktqualität/Produktsicherheit und Hygiene intensive Reinigungsarbeiten an Anlagenteilen, die mit den Lebensmitteln in direkten Kontakt kommen, durchgeführt werden. Anhaftende Güter, pflanzlichen oder tierischen Ursprungs bergen das Risiko gefährlicher mikrobiologischer Kontaminationen, die von den mikrobiologischen Systemen (zum Beispiel Bakterien oder Schimmelpilzen) bis zu den von diesen Systemen produzierten toxischen Stoffwechselprodukten (zum Beispiel Mykotoxinen) herrühren können.

Die Anhaftungen reichen von van der Waals'schen Wechselwirkungen über Kapillarkräfte, hydrophoben Wechselwirkungen bis zum Aufbau chemischer Bindungen und hängen einmal von der Substratoberfläche (Zusammensetzung, Rauigkeit), aber sehr stark auch von dem Lebensmittel selbst oder dessen Vorstufe (Fett, ölige Systeme, feuchte Systeme etc.) ab.

Insgesamt kann gesagt werden, dass mit der Reduktion der Wechselwirkung des Lebensmittelgutes mit der Oberfläche und der damit einhergehenden niedrigeren Haftung eine Verbesserung der Situation herbeigeführt werden kann.

Eine „Abstimmung“ von Gut-Oberflächen-Wechselwirkung kann mit einer entsprechenden Beschichtung auf der Oberfläche erzielt werden. So lässt sich zum Beispiel über eine Silikonisierung der Oberfläche eine wasserabweisende Wirkung erzeugen. Solche Produkte sind auf dem Markt, allerdings haben sie keinen Eingang in die Lebensmitteltechnologie gefunden, da zum Beispiel ölige Substanzen auf solchen Oberflächen verstärkt anhaften. Beschichtungen auf der Basis perfluorierter Polymere weisen dem gegenüber eine sehr gute Antihafwirkung auf, da die perfluorierten Polymere sowohl über hydrophobe als auch über oleophobe Eigenschaften verfügen. Dies rührt daher, dass sowohl der polare als auch der dispersive Anteil der Oberflächenenergie sehr niedrig liegt. Damit können Oberflächenenergien von 20–22 mN/m gemessen werden. Die Reinigbarkeit solcher Oberflächen ist demzufolge deutlich einfacher als bei anderen Oberflächen. Problem hierbei ist nur, dass das Auftragen von Schichten mit perfluorierten Polymeren auf Anlagenteilen und Gerätschaften ein sehr aufwendiger Prozess

ist, da Temperaturen $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum Einbrennen erforderlich sind [1,2,3,4].

Ein anderer Weg wurde von Kasemann, Brück und Schmidt beschrieben [5,6]. Die Autoren entwickelten eine Beschichtung über den Sol-Gel-Prozess im Zusammenhang mit einer Hybridmatrix (über den Sol-Gel-Prozess hergestellte anorganisch-organische Nanokomposite) unter der Verwendung von Organo-Alkoxy-Silanen, die eine perfluorierte Seitenkette enthalten. Diese Komponenten sind in der Lage, sich an das anorganisch-organische Netzwerk reaktiv anzubinden, wie es in Bild 1 dargestellt ist. Die Reaktion ist schematisch in Bild 1 dargestellt.

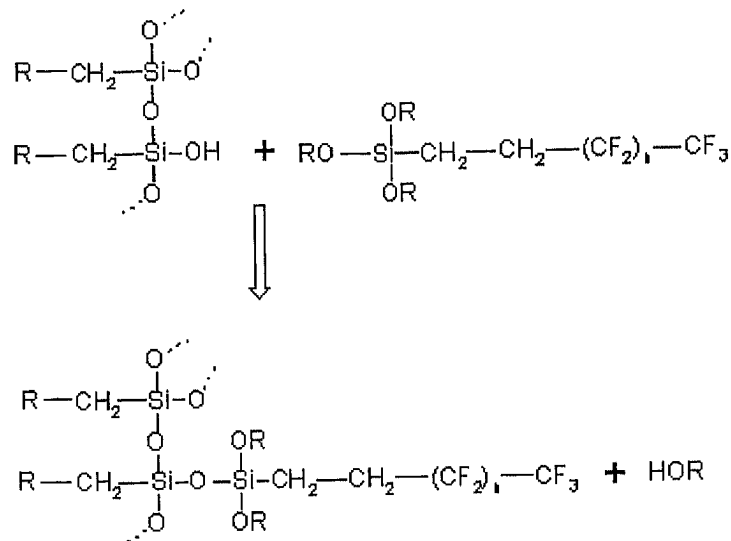


Bild 1: Schema der Verknüpfung von Fluor-Silanen mit perfluorierten Seitenketten in einer organisch-anorganischen Hybrid-Matrix, $n \leq 18$

Es ist anzumerken, dass solche Fluoro-Silane nur stabil sind, wenn die α - und β -Gruppen keine CF_2 -Gruppen sind.

Es hat sich herausgestellt, dass sich bei diesen Kompositmaterialien beim Beschichten und Trocknen ein Gradient ausbildet, der zu einer Aufkonzentration der perfluorierten Seitenketten an der Oberfläche führt. Dies wurde sowohl durch ESCA- als auch durch SANS-Messungen nachgewiesen [6].

Durch die Variation der Konzentration an Fluorsilanen ist es möglich, das Profil, d. h. die Abnahme der Konzentration der perfluorierten Gruppen, mit der Tiefe einzustellen. Dies bedeutet, dass für den Anwendungsfall zugeschnittene Werkstoffe hergestellt werden können.

2 Werkstoffentwicklungen:

Aufbauend auf diesen Prinzipien sind in der Zwischenzeit verschiedene Antiadhäsivschichten auf unterschiedlichen Substraten hergestellt worden. In Bild 2 ist das Prinzip einer fluorierten Schicht dargestellt.

Die Eigenschaften solcher Schichten auf Glas sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

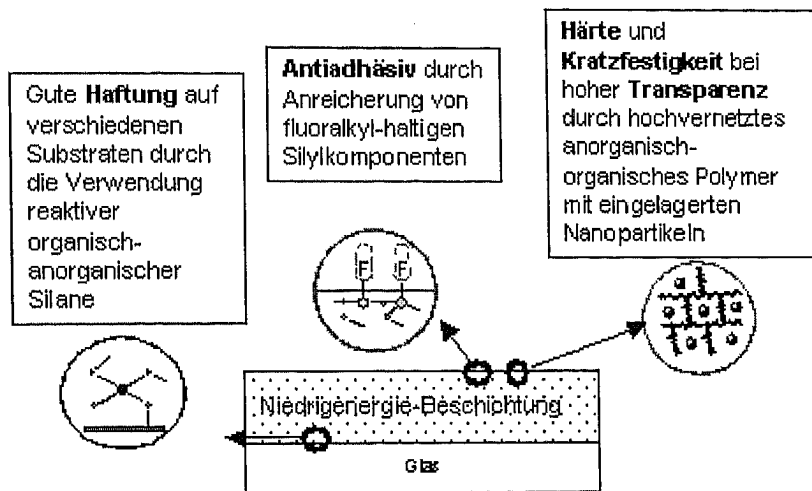


Bild 2: Prinzip der Herstellung einer Antiadhäsionsschicht auf Glas

Tabelle 1: Eigenschaften der antiadhäsiven Beschichtungen auf Glas

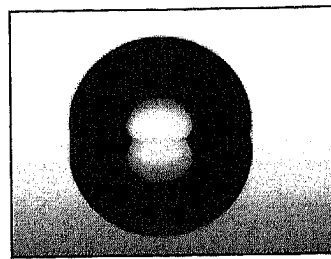
hydrophob und oleophob	
hervorragende Haftung	GT / TT 0 / 0
Verschmutzungstest (Rußwasser)	> 10 Reinigungszyklen beständig
Abrasionsfestigkeit	> 50 000 Zyklen Wischerblätter-Test
Kratzbeständigkeit	3-4 g Ritzhärte
Witterungsbeständigkeit 14 d Kondenswassertest	Unveränderte Kontaktwinkel
Witterungsbeständigkeit 60 d SUN-Test	Keine Vergilbung

Die auf diesen sehr glatten Oberflächen erzielbaren Grenzwinkel gegen Wasser liegen bei etwa 110° und bei Hexadekan bei etwa 60°. In Tabelle 2 ist dies zusammengefasst.

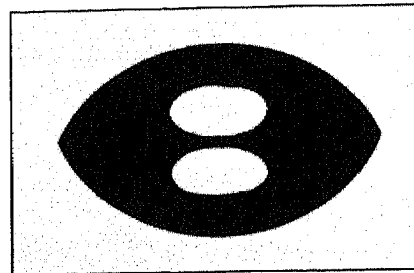
Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von antiadhäsiven Schichten auf Glas

Eigenschaften antiadhäsiver Schichten
Kontaktwinkel bis 110° gegen Wasser
Kontaktwinkel bis 60° gegen Hexadekan
Oberflächenenergie ca. 15-20 mJ/m ² → vergleichbar zu PTFE
transparent und farblos
hohe Kratzbeständigkeit

In Bild 3 ist dies anschaulich gezeigt.



Wasser: $\theta = 110^\circ$



Hexadekan: $\theta = 60^\circ$

Bild 3: Grenzwinkel gegen Wasser und Hexadekan auf Glasoberflächen

Aus den Grenzwinkeln lässt sich, wie in Bild 4 gezeigt wird, über die Young-Gleichung die Grenzflächenspannung γ errechnen und zum Beispiel über den Ansatz von Wu [7] (das harmonische Mittel aus dispersiver und polarer Komponente) die mittlere Grenzflächenspannung errechnen. Die daraus errechneten Grenzflächenenthalpien liegen bei diesen Systemen niedriger als die von Fluorpolymeren, nämlich bei etwa 18 mN/m.

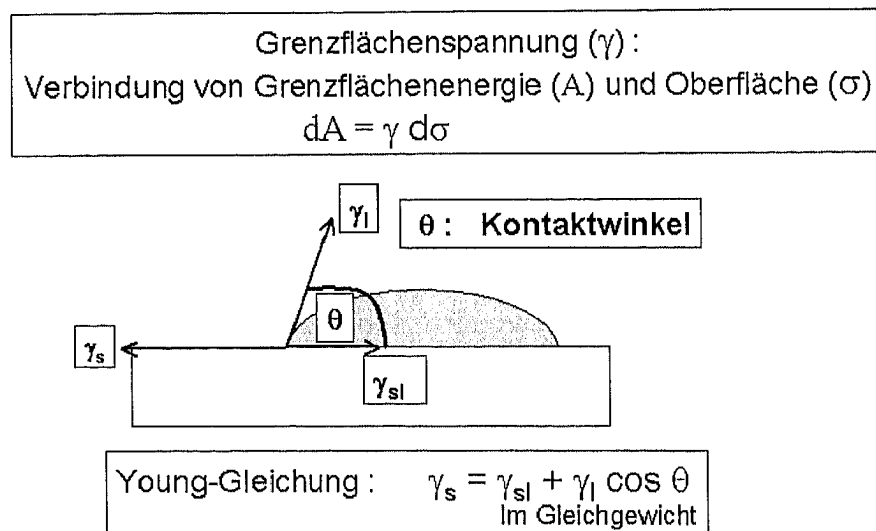


Bild 4: Bestimmung der Grenzflächenspannung

Während die oben genannten Systeme außer dem Fluor-Silan praktisch keine organischen Komponenten mehr enthalten, und damit ebenfalls bei Temperaturen um 300°C eingebrannt werden müssen, können auch weitere organische Gruppen tragende Silane als zusätzliche Komponenten für die Synthese herangezogen werden. In Bild 5 ist die Synthese eines bei niedrigen Temperaturen härtenden 2K-Systems gezeigt, bei dem die Fluorsilan-Komponente mit einem Epoxysilan und einem Aminosilan als zweite Komponente für eine Selbsthärtung herangezogen werden.

Synthese eines niedrigtemperatur-härtenden 2K - Systems

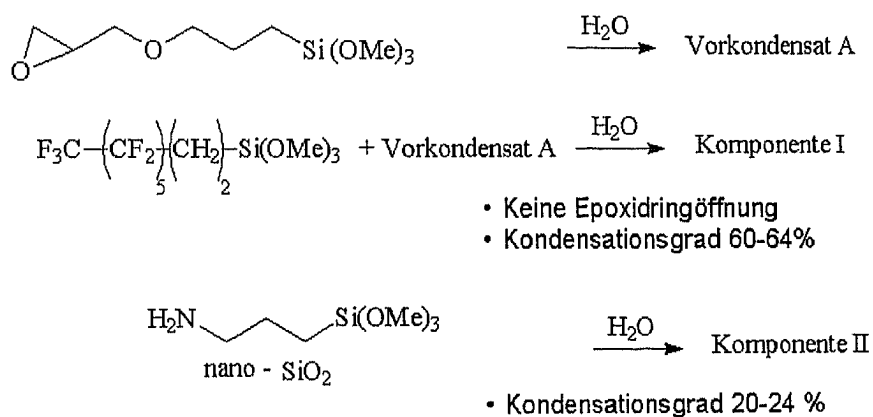


Bild 5: Prinzip eines Zwei-Komponenten Systems zur Herstellung von selbsthärtenden Niedrigenergiesystemen

Neben diesem Prinzip der 2 K-Reaktion lassen sich Epoxysilane auch katalytisch vernetzen. Diese Vernetzungskatalysatoren können temperaturabhängig eingestellt werden, aber auch als Photokatalysatoren fungieren. Damit lassen sich photohärtende Schichten erzeugen. Werden statt Epoxyden methacrylatgruppentragende Silane verwendet, dann lassen sich auch Radikalstarter verwenden, und eine radikalische Polymerisation als Härtingsprinzip nutzen.

Aus dem genannten geht hervor, dass das Grundprinzip eine Fülle von Variationsmöglichkeiten bietet, und dass eine breite Anpassungsfähigkeit an unterschiedliche Probleme realisierbar ist.

Die Vielfältigkeit der Werkstoffgestaltung kann noch dadurch gesteigert werden, dass zusätzliche Komponenten mit speziellen Funktionen eingebaut werden. So lässt sich zum Beispiel die Leitfähigkeit solcher Systeme durch die Pigmentierung mit Ruß deutlich erhöhen, und es lassen sich damit antistatische Effekte erzielen. In Bild 6 ist die Abklingzeit einer solchen Schicht mit und ohne Rußzusatz gezeigt.

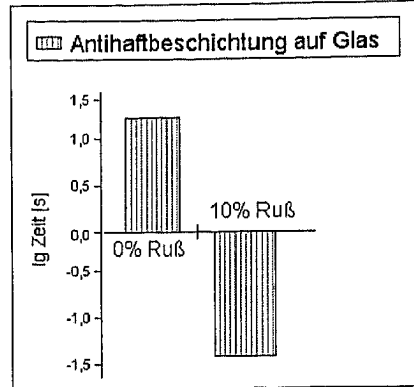
Besonders für den Lebensmittelbereich ist eine antistatische Ausrüstung in den meisten Fällen von hoher Wichtigkeit, besonders bei der Beförderung von Stäuben, die zu elektrostatischen Aufladungen führen können, verbunden mit einer hohen Explosionsgefahr.

Mit partikulären Füllkörpern im Mikrometerbereich lassen sich deutlich erhöhte Abriebfestigkeiten im Vergleich zu den nicht gefüllten Schichten erzielen. Damit sind auch Beschichtungssysteme entwickelbar, die im Bereich erhöhter Abrasion eingesetzt werden können.

Die oben genannten Grenzwinkel lassen sich noch deutlich vergrößern, wenn zum Beispiel die Gesamtberührungsfläche eines aufliegenden Tropfens verkleinert wird. Damit lassen sich im nicht benetzenden Falle, d. h. bei Kontaktwinkeln $> 70-80^\circ$, durch das Aufrauen der Oberfläche, Kontaktwinkel bis zu 160° erzielen. Bei der Messung

Elektrische Leitfähigkeit durch Pigmentierung mit Ruß

Charakteristische Ladungsabklingzeit



Anwendungsbereich :
Reduzierung von
Staubanhaftung / Antistatik

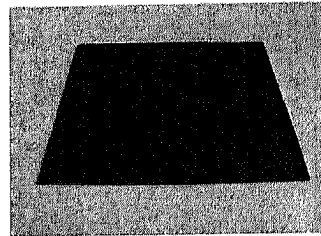


Bild 6: Elektrisch leitfähige Antihafbeschichtungen. Linke Seite: Abklingzeit, rechte Seite: Photographie einer beschichteten Metallplatte.

der Kontaktwinkel muss man darauf achten, ob man beim wachsenden oder beim abnehmenden Tropfen misst. Beim abnehmenden Tropfen werden in der Regel kleinere Grenzwinkel als beim zunehmenden Tropfen gemessen (Hysterese). Dies hängt damit zusammen, dass bei der ersten Benetzung die Substratoberfläche noch keine Wechselwirkung mit der Flüssigkeit hinter sich hat. Wie sich eine solche Oberfläche bei zunehmenden und abnehmenden Tropfen verhält, wie sie beeinflusst werden kann und was für dramatische Unterschiede zwischen zunehmenden und abnehmenden Tropfen im Kontaktwinkel sich ergeben, ist im Bild 7 zu sehen. Hier wurde der Einfluss des Kieselsäuregehalts (kolloidale Kieselsäure mit 6-10 μm Durchmesser) auf das Hystereseverhalten untersucht.

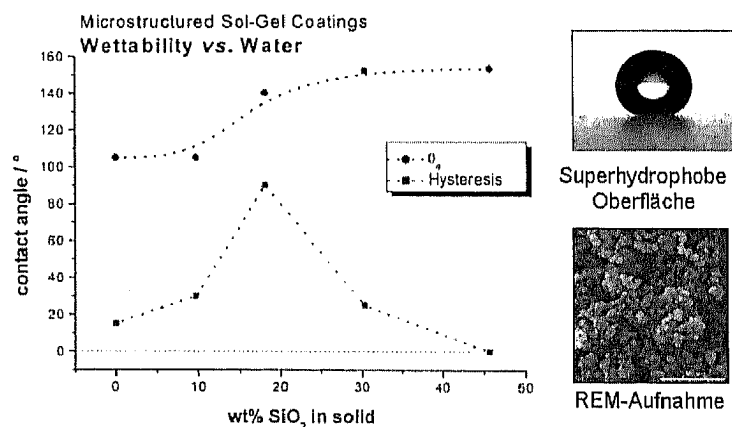


Bild 7: Dynamischer Kontaktwinkel strukturierter Sol-Gel-Beschichtungen.

Über den Kieselsäureanteil ist es möglich die Oberfläche mit einer gewissen Mikrorauigkeit auszustatten, wie die REM-Aufnahme im Bild 7 zeigt. Von der Seite gesehen, sieht diese „superhydrophobe“ Oberfläche relativ glatt aus, da sich die Rauigkeit im Bereich von 80 – 100 nm bewegt. Die Schicht ohne Kieselsäure (sehr glatte Schicht) zeigt einen Kontaktwinkel im ansteigenden Fall von 100° und im abfallenden Teil von 15° . Mit zunehmendem Kieselsäuregehalt, sprich zunehmender Rauigkeit, steigt der Kontaktwinkel auf über 140° an und im abnehmenden Fall wird bei 20 Gewichtsprozent Kieselsäure das Maximum bei über 90° erreicht. Mit zunehmendem Kieselsäuregehalt fällt der absteigende Kontaktwinkel wieder ab, während der ansteigende auf seinem hohen Niveau bleibt. Dies wird damit interpretiert, dass die kolloidale Kieselsäure nach längerer Benetzung mit ihrem hydrophilen Charakter dominiert, und damit eine starke Wechselwirkung mit dem Wassertropfen eingeht.

Eine weitere Möglichkeit der Partikelmodifizierung besteht durch den Einbau von Silberkolloiden in solche Schichten. Dies ist im Bild 8 dargestellt.

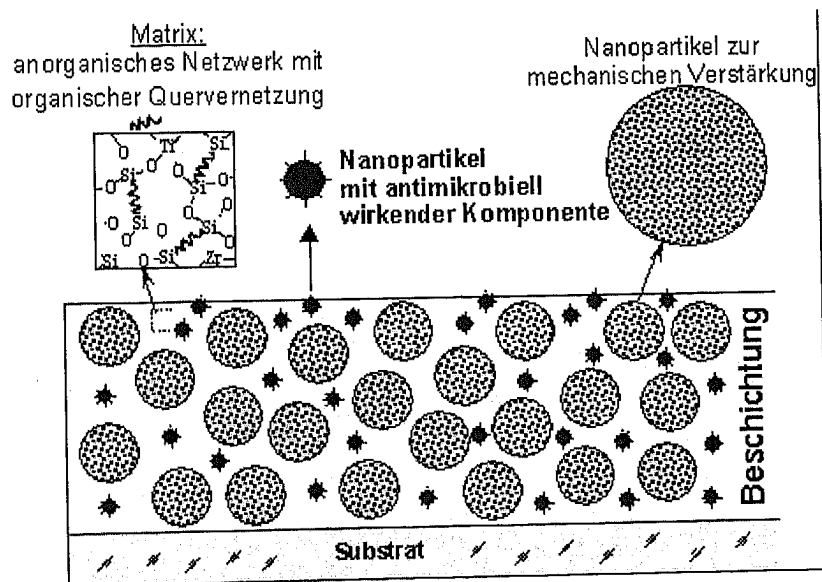


Bild 8: Schematische Darstellung des Einbaus von funktionellen Nanopartikeln

Das Verfahrensprinzip ist in [8,9] beschrieben. Die Entwicklung von kolloidalem Silber erfolgt dabei durch den Einbau von Silber-Ammin-Komplexen, wobei die Ammin-Liganden in diesem Fall die Aminogruppen von γ -Aminopropyltrimethoxysilan darstellen. Die Silanliganden vernetzen sich über ihre funktionellen Gruppen in das Sol-Gel-Netzwerk ein. Durch einen kombinierten UV- und thermischen Schritt werden Silberkeime gebildet, die gezielt zu Kolloiden heranwachsen. Damit besteht die Möglichkeit über ein Einschicht-System, sowohl die Funktion „Easy-to-Clean“, als auch „mikrobiozid“ zu erzielen. Solche Beschichtungen haben eine besondere mikrobiozide Wirkung, die dadurch verstärkt wird, dass die Anhaftung reduziert wird, und haben im Vergleich zu anderen mikrobiozid wirkenden Oberflächen deutliche Vorteile.

3 Anwendungspotenzial

In Bild 9 ist ein Überblick über die Anwendungspalette von Easy-to-Clean-Beschichtungen gegeben.

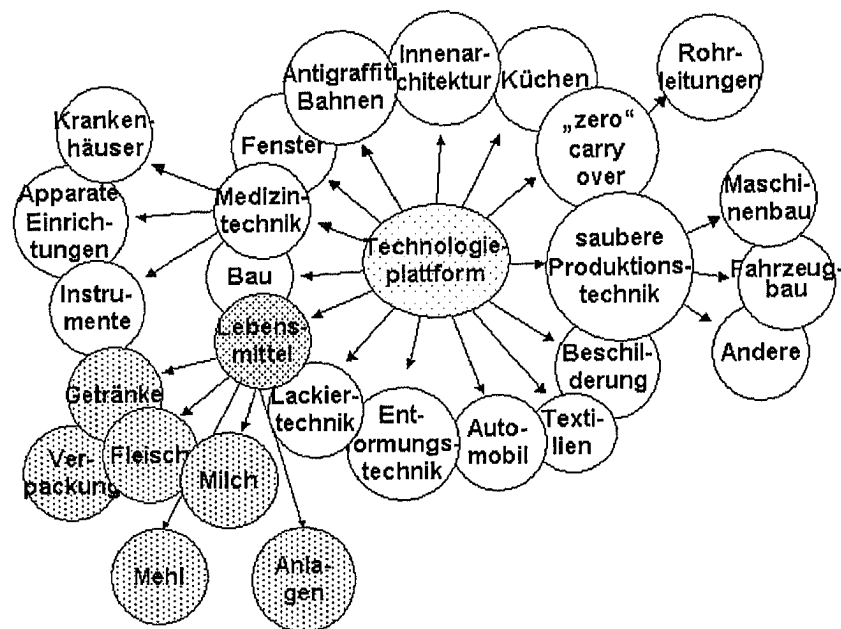


Bild 9: Anwendungsmöglichkeiten für Easy-to-Clean-Beschichtungen

Der Überblick zeigt, dass nicht nur der Lebensmittelbereich, sondern ein großer Anteil von Bereichen der Industrie und des täglichen Lebens davon berührt werden.

Von lebensmitteltechnischer Relevanz sind zum Beispiel Rohrleitungen, aber auch Textilien, sowie sämtliche Anlagen, die bei der Lebensmittelherstellung und bei der Lebensmittelverarbeitung benutzt werden. Dies gilt für die Getränkeindustrie, für die Milchindustrie, für die Fleischindustrie, bei der Herstellung von Ölen, Schokolade, pulverartigen Lebensmitteln, wie zum Beispiel Mehl, Milchpulver oder andere getrocknete pulverförmige Lebensmittel, d. h. für die gesamte Palette. Es gilt jedoch auch für die Räumlichkeiten, angefangen von Kühlanlagen bis zu Wänden und Fliesen für die ein interessantes Potenzial existiert, aber auch für die Lebensmittelverpackung, bei der die Anhaftung von Schmutz ebenso unerwünscht ist.

Da die Schichten mit einfachen Sprüh- oder Tauchverfahren aufgetragen werden können, stehen auch kostengünstige Beschichtungstechnologie zur Verfügung.

4 Schlussfolgerung:

Mit der vorgestellten Basistechnologie einer breiten Palette von Easy-to-clean-Beschichtungen auf der Basis von Niedrigenergieoberflächen, aber auch in Kombination mit mikrobioziden Additiven steht ein System zur Verfügung, das in verschiedensten Bereichen eingesetzt werden kann oder ein hohes Potenzial für den Einsatz hat. Der nächste Schritt muss sein, aus dieser Basis Technologien, praktische Anwendungen für

den Einzelfall zu entwickeln, wobei die Linie der Werkstoffherstellung, der Beschichtungstechnologie, verbunden mit einer entsprechenden Dienstleistung, zum Beispiel beim Erreichen der Lebensdauer einer Beschichtung einhergehen muss. Mit einem solchen kundenorientierten maßgeschneiderten Systemangebot können viele Bereiche der Lebensmitteltechnologie verbessert werden, es kann die Hygiene verbessert werden und es können zudem auch immense Kosteneinsparungen im Hinblick auf den Reinigungsaufwand, den Wasserverbrauch und der Abwasserproduktion erzielt werden.

5 Literatur

- [1] Dupont, FR 2680583-A1 (1991)
- [2] P.R. Resnick, Polymer Preprints 31, 312 (1990)
- [3] Floch, H.; Belleville, P. B.; J. Sol-Gel-Sci. Techn. 1, 293 (1995)
- [4] Kasemann, R.; Brück, S.; Schmidt, H.; „Schmutzabweisende, transparente Beschichtungen auf Basis fluormodifizierter anorganisch-organischer Nanokomposite“; Deutsche Glastechnische Gesellschaft (DGG): Glastechnische Tagung, Fulda, 1992, Bd. 66. 29-32.
- [5] Schmidt, H.; Kasemann, R.; Brück, S.; Institut für Neue Materialien GmbH; Saarbrücken, DE 4118184.0, 03.06.91, EP 0587667, 03.06.92
- [6] H. Schmidt, Nanoparticles by chemical synthesis, processint to materials and innovative applications, 20.-22.10.99 COST 523, Workshop, Frascati, Italy
- [7] Wu, S., Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion, J. Adhes. 4,43 (1972)
- [8] Becker-Willinger, C.; Schmidt, H.; Institut für Neue Materialien GmbH, Saarbrücken, DE 10219127.1
- [9] Schiestel, T.; Schirra, H.; Schmidt, H.; Buxmann, D.; Institut für Neue Materialien/Ursapharm GmbH; DE 10054248 A1, 02.11.2000