

Untersuchungen von Bisphenol A-non-intent Doseninnenbeschichtungen für Lebensmittelkonserven mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS)

Dr. Katharina Weber, Dr. Volker Wegmann

Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA, Analytik und Stoffprüfungen

Konservendosen im Wandel

Lebensmittelkonserven aus Weißblech finden als Verpackungsmaterialien breite Anwendung für viele Gemüsesorten, Fisch, Fleisch und Fertiggerichte. Das Weißblech hat gegenüber anderen Verpackungsmaterialien wie z. B. Glas viele Vorteile, es ist vor allem leicht und nicht zerbrechlich. Damit meist saure Lebensmittel auch nach langer Kontaktzeit in der Konservendose genießbar bleiben, müssen die Dosen innen beschichtet werden. Der Doseninnenlack verhindert, dass das Füllgut das Metall angreift und Metallionen ins Essen gelangen. [1] Seit über 40 Jahren haben sich dafür Systeme auf Basis von Epoxidharzen bewährt. Eines der Ausgangsmaterialien dieser Innenbeschichtungen ist Bisphenol A (BPA), welches wegen seiner hormonähnlichen Wirkung in eine kontroverse öffentliche Diskussion geraten ist. Darüber hinaus fordert die europäische REACH-Verordnung in naher Zukunft eine Umstellung der Produktion auf chromfreie Nachbehandlungsverfahren in der Weißblechproduktion. Die neuen Beschichtungen ohne BPA als Ausgangsstoff (BPA-non-intent) müssen somit zusätzlich mit chromfrei vorbehandelten Substraten kompatibel sein. Für den Verbraucher, der ein hohes Maß an Qualität und Haltbarkeit von Konservendosen gewöhnt ist, darf dieser Wandel jedoch nicht spürbar sein. Wichtige Anforderungen an die neuen BPA-non-intent Beschichtungen sind u. a. ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Reaktivität und Flexibilität, sehr gute Haftung auf (chromfrei vorbehandeltem) Weißblech, Korrosionsschutz bei Lagerung mit aggressiven Füllgütern sowie sehr gute Sterilisationsbeständigkeit bei über 120 °C.

Alternative Beschichtungssysteme auf Polyesterbasis haben sich als vielversprechend

erwiesen [2]. Im Vergleich zu den sehr gut erforschten Epoxidharzlacken sind die Informationen über die Wirkung der auf Polyester basierenden Beschichtungsformulierungen auf die funktionellen Eigenschaften der Beschichtung sehr begrenzt. Die Langzeitbeständigkeit der neuen Lacksysteme muss sich allerdings in Langzeittests bewähren, was die Entwicklung von BPA-non-intent Doseninnenlacken erschwert. Sichere Frühindikatoren für die Beständigkeit der Beschichtungen sind daher notwendig.



Das Fraunhofer IPA in Stuttgart untersucht derzeit gemeinsam mit dem Fraunhofer IVV in Freising auf der Basis von variablen Richtrezepturen die Einflüsse der Polymer- und Netzwerkstruktur von Polyesterlacken, gehärtet mit Phenolharz, auf die Endeneigenschaften der Beschichtung. Im Mittelpunkt stehen dreiteilige Konservendosen aus Weißblech. Die Haftungseigenschaften der BPA-non-intent Doseninnenbeschichtungen auf chromhaltig und chromfrei passivierten Weißblechsubstraten stehen dabei ebenfalls im Fokus. Durch systematische Untersuchung von Polyesterlacken sollen die Struktur-/Eigenschaftsbeziehungen ermittelt und damit eine schnellere Optimierung dieser

neuen Systeme möglich werden. Zusätzlich werden Methoden zur Vorhersage der Stabilität von Polyesterbeschichtungen nach der Sterilisation und anschließender Langzeitlagerung erarbeitet und validiert.

Mechanische Beanspruchung: erst lackieren, dann Dosen formen

Eine besondere Herausforderung bei der Formulierung der Doseninnenschutzlacke liegt darin, dass, anders als bei der allgemein üblichen Lackierpraxis, zunächst flache Weißblechsubstrate beschichtet (ca. 10 µm Schichtdicke) und erst anschließend aus dem beschichteten Blechmaterial Dosenkörper und Deckel gestanzt und geformt werden. Der Lack muss entsprechend sehr flexibel sein, gut haften und zusätzlich genügend Härte und Schutz bieten. Die Flexibilität der Lacke wird u. a. mit der Tiefungsprüfung nach DIN EN ISO 1520 und dem Dornbiegeversuch nach DIN EN ISO 6860 untersucht. Die Haftung auf dem Weißblechsubstrat vor und nach der Sterilisation wird mit der Gitterschnittprüfung nach DIN EN ISO 2409 und die Härte mit der Pendeldämpfung nach DIN EN ISO 1522 geprüft.

Die vorläufigen Ergebnisse zeigen, dass die Polyesterkomponente der BPA-non-intent Lacke für die Flexibilität und für eine gute Haftung der Beschichtung auf dem Weißblechsubstrat verantwortlich ist, während die Phenolharzkomponente für die Härte und für eine gute Aushärtung der Dosenbeschichtung benötigt wird.

Extrembelastung durch Sterilisation

Bei der Heißsterilisation wird die Beschichtung extrem belastet, da sie dabei über einen Zeitraum von 15 - 30 Minuten und Temperaturen von bis zu 130 °C aggressiven Füll-

gütern ausgesetzt wird. Die Glasübergangstemperatur der Beschichtung wird dabei deutlich überschritten. Aufgrund der somit erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten-segmente kann sich die ursprüngliche Korrosionsschutzwirkung der Beschichtung deutlich verschlechtern. Im Allgemeinen werden deshalb höhere Glasübergangstemperaturen angestrebt.

Die thermischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtungen werden mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) an freien Filmen sowie mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Die Unterschiede in der Glasübergangstemperatur je nach Mischungsverhältnis von Polyester- und Phenolharzkomponenten helfen auf der Suche nach dem Mischungsverhältnis mit der maximalen Glasübergangstemperatur in Kombination mit guten mechanischen Eigenschaften.

Kurzzeitprüfungen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS)

Wurde eine Lackformulierung bezüglich ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften optimiert, muss sie bezüglich ihrer Korrosionsschutzwirkung untersucht werden. Innenkorrosion von Konservendosen kann neben der Beeinträchtigung der Lebensmittelqualität auch zu Leckagen oder sogar Bombagen führen.

Die Korrosionsschutzeigenschaften von BPA-non-intent Beschichtungen auf Weißblechsubstraten werden mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) als Kurzzeitprüfung untersucht. Das EIS-Messprinzip basiert auf der Messung des frequenzabhängigen Widerstands (Impedanz) der Beschichtung [3]. Die Ausarbeitung einer geeigneten Messroutine und die Interpretation der Messergebnisse basiert im Wesentlichen auf empirischer Erfahrung, die EIS-Daten mit auftretenden Beeinträchtigungen der Beschichtung in Zusammenhang setzt. Während für Systeme auf Basis von Epoxidharzen bereits viele EIS-Untersuchungen veröffentlicht wurden, muss die empirische Grundlage für die neuen BPA-non-intent Systeme erst noch geschaffen werden.

Im Labormaßstab können beschichtete Blechabschnitte oder mittelgroße Dosen (bis zu 10 cm Ø) elektrochemisch getestet werden. Die Sterilisationsbelastung wird simuliert, indem Blechabschnitte in eine Dose so eingelegt werden, dass die zu prüfende Lackfläche freiliegt und mit dem Sterilisationsmedium (z. B. 3%ige Essigsäure) in Kontakt steht. Sterilisationseinflüsse an Verformungen können beispielsweise an gezogenen Näpfchen überprüft werden.

Im Zwei-Elektroden-Aufbau (siehe Abbildung 1) wird eine Kupfer-Aufsatz-Elektrode (5 cm Ø) verwendet. Das Weißblechsubstrat wird mit einem Kupferband als Gegenelektrode kontaktiert. Als Elektrolyt wird ein schwach saurer Phosphatpuffer (pH 6) verwendet.

Eine alternierende Messabfolge von einer Wechselstrom-, einer Gleichstrom- und einer zweiten Wechselstromphase (AC/DC/AC) gibt dabei Aufschluss über die Wasseraufnahme, den Lackauftrag und den Schichtwiderstand der Beschichtung. Üblicherweise werden Spektren im Frequenzbereich zwischen 1 und 105 Hz aufgenommen. Während der Wechselstromphase (AC) agiert die Beschichtung im Idealfall als Kapazität und die Impedanz, charakterisiert durch die Amplitude Z und den Phasenwinkel φ , wird frequenzabhängig detektiert. Bei Phasenwinkeln $\varphi \approx -90^\circ$ kann die Abweichung vom idealen Kondensatorverhalten vernachlässigt werden. Während der Gleichstromphase (DC) erfolgt eine kurze konstante kathodische Polarisation (2 Minuten bei -2 V). Während dieser Phase werden die möglichen Wege des Wasser- und des Elektrolyttransports durch die Beschichtung zum Substrat genutzt und eine Delamination der Beschichtung vom Substrat durch entstehenden Wasserstoff in der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat findet, je nach Qualität der Beschichtung mehr oder weniger ausgeprägt, statt. Die Wasserstoffentstehung resultiert aus der Reduktion von Protonen aus dem schwach sauren Phosphatpuffer auf der kathodisch polarisierten Substratoberfläche. Grundsätzlich sollten die während der DC-Phase detektierten Stromwerte möglichst klein sein, da dann von einer

hohen Barrierewirkung unter Beanspruchung ausgegangen werden kann. Während der zweiten AC-Phase wird erneut ein Spektrum aufgenommen und Veränderungen/Defekte der Beschichtung durch Delamination und/oder Wasseraufnahme in der DC-Phase untersucht. Wichtige Parameter, die aus EIS-Messungen in der AC/DC/AC Messroutine generiert werden, sind beispielsweise:

- 1) die Anfangskapazität der Beschichtung (1. AC-Durchlauf), die mit dem Lackauftrag in Korrelation steht;
- 2) die Änderung der Kapazität zwischen dem 1. und dem 2. AC-Durchlauf, die mit der Wasseraufnahme während der DC-Phase zusammenhängt;
- 3) der Schichtwiderstand der Beschichtung (1. und 2. AC-Durchlauf im Vergleich, berechnet aus der Impedanzamplitude im Niederfrequenzbereich);
- 4) der maximale Strom während der DC-Phase, der u. a. mit der Porosität der Beschichtung zusammenhängt.

Forschungsergebnisse zeigen eindeutig, dass anhand dieser Methode manuell beschichtete Weißbleche bezüglich der Qualität der Lackauftragung, der Schichtdicke und auch der Qualität der Lackformulierung differenziert werden können. In Abbildung 2 sind Beispiele von EIS-Spektren dargestellt, die deutliche Unterschiede in der Beschichtungsqualität offenlegen. Vergleiche von EIS-Messungen vor und nach Sterilisation erlauben Aussagen darüber, wie stark eine Beschichtung von einem Lebensmittelsimulanz bei der Sterilisation angegriffen und in ihren Korrosionsschutzeigenschaften beeinträchtigt wird. Die Ergebnisse der elektrochemischen Kurzzeitprüfungen werden im Verlauf des Forschungsprojektes zusätzlich

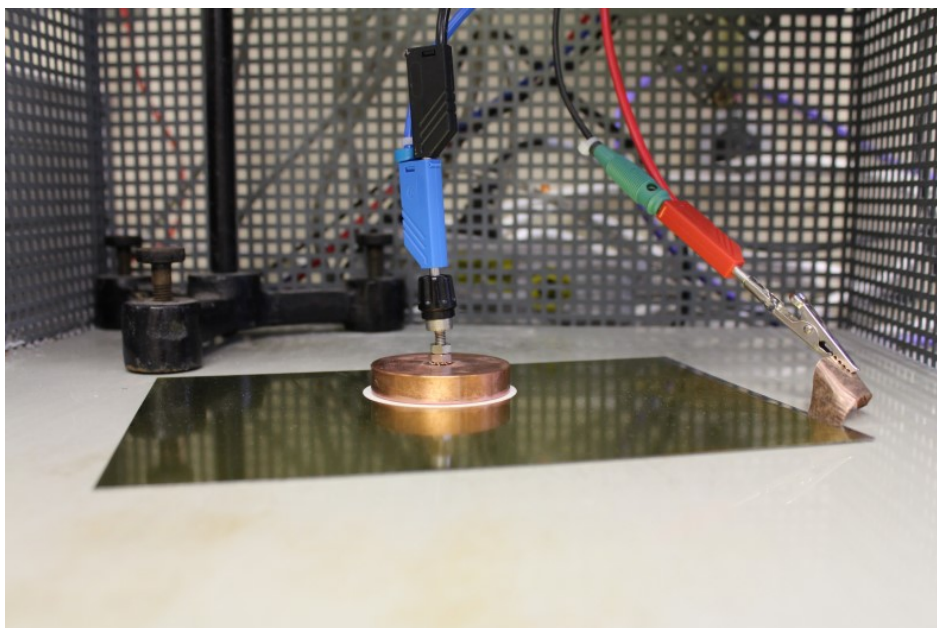


Abb. 1: Experimenteller Zwei-Elektroden-Aufbau für EIS-Messungen.

mit Ergebnissen aus Langzeitlagerungstests von industriell lackierten und abgefüllten Konservendosen mit chromhaltig und chromfrei passivierten Weißblechsubstraten korreliert.

Fazit

Neben sehr hohen Ansprüchen bezüglich der mechanischen Eigenschaften müssen neue BPA-non-intent Doseninnenbeschichtungen guten Korrosionsschutz bei mehrjähriger Lagerung mit aggressiven Füllgütern gewährleisten. Die Entwicklungszeiten neuer Lacke können nur durch geeignete Kurzzeitprüfungen deutlich verkürzt werden. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bietet hierfür großes Potenzial. Die Differenzierung von Beschichtungen erfolgt dabei anhand von ausgewählten Parametern aus der AC/DC/AC Messroutine, die mit dem Lackauftrag sowie der Wasseraufnahme und der Barrierewirkung von Beschichtungen korrelieren.

Danksagung

Wir danken Dr. Jochen Hollaender, Dr. Matthias Wanner und Dipl.-Ing. (FH) Lukas Aktas für ihre Unterstützung bei EIS-Messungen, sowie Frau Dipl.-Ing. (FH) Annette Krug für die Anfertigung und Vermessung

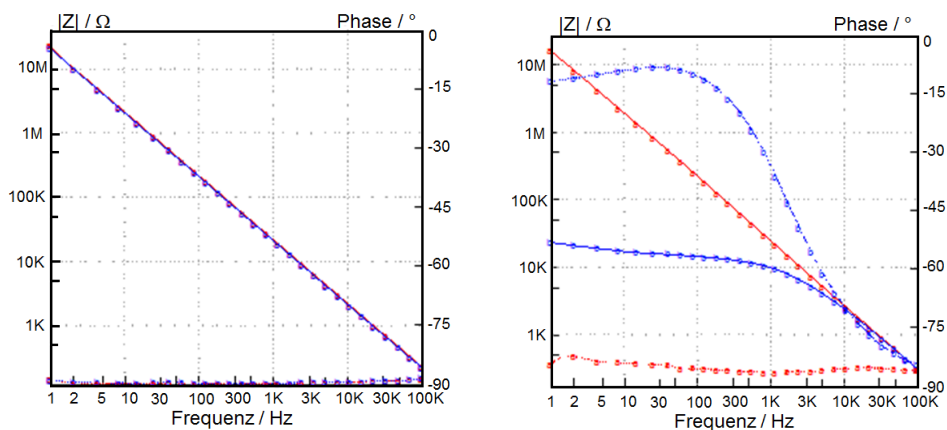


Abb. 2: Beispiele für EIS-Messergebnisse an einer Doseninnenbeschichtung mit idealem Verlauf (links) und mit schlechter Performance (rechts). Rot: 1. AC-Durchlauf, blau: 2. AC-Durchlauf.

unzähliger Proben. Das IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e.V. - FPL und der Forschungsvereinigung Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackungen e.V. - IVLV wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür bedanken wir uns recht herzlich.

Referenzen

- [1] J. S. LaKind, *Can coatings for foods and beverages: issues and options*, *Int. J. of Technology, Policy and Management*, 2013, 1, 80.
- [2] O. Etz, P. Petrick, E. Urbano, *Epoxidharzfrei beschichten*, *Farbe & Lack*, 2007, 5, 140.
- [3] J. Hollaender, *Rapid assessment of food/package interactions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*, *Food Additives & Contaminants*, 1997, 14, 617.