

# **Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung**

von Diplom-Ingenieur

Martin Orzinski

aus Berlin

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zu Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. e. h. Friedrich Meuser

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. F.-J. Methner

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. J. Schneider

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.01.2007

Berlin 2007

D 83

## **Danksagung**

Prof. Dr.-Ing. Frank-Jürgen Methner und Prof. Dr.-Ing. Jan Schneider danke ich für die engagierte Förderung dieser Arbeit, für die Ratschläge sowie konstruktive Kritik. Zahlreiche Anregungen verdanke ich ihrem Erfahrungsreichtum und Diskussionsbereitschaft.

Den Mitarbeitern und Kollegen des Forschungsinstitutes für Maschinen- und Verpackungstechnik der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V. möchte ich für die wertvolle Unterstützung von Analysen und zahlreichen Diskussionen danken. Hierbei gebührt besonderer Dank Dipl.-Ing. Ingrid Weber und Dipl.-Ing. Roland Pahl für die kritische Durchsicht und den Korrekturvorschlägen dieser Arbeit. Dr. Leif-Alexander Garbe und Dipl.-Biochem. Alexander Würtz danke ich für die Unterstützung im Bereich Spezialanalytik und die wertvollen Diskussionen.

Für die Förderung Teile dieser Arbeit aus den Mitteln der Wissenschaftsförderung danke ich dem Deutschen Brauer-Bund e.V.

Meinen Eltern danke ich für das Vertrauen und für die hilfreichen Ratschläge während meiner Ausbildung.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Amanda und meiner Tochter Thea für die stetige Unterstützung und Geduld ohne die diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>6</b>
1.1	Hintergrund der Arbeit .....	6
1.2	Terminologie .....	7
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung .....</b>	<b>8</b>
2.1	Werkstoffseitige Grundlagen .....	8
2.1.1	<i>Rohstoffe und deren Herstellung.....</i>	<i>9</i>
2.1.2	<i>Herstellprozess des PET .....</i>	<i>11</i>
2.1.3	<i>Nebenprodukte beim Herstellprozess.....</i>	<i>12</i>
2.1.4	<i>Herstellung von Getränkebehältern aus PET .....</i>	<i>14</i>
2.2	Barriereverbesserung von Kunststoffbehältern .....	16
2.2.1	<i>Polyethylennaphthalat (PEN) .....</i>	<i>16</i>
2.2.2	<i>Barrierematerial .....</i>	<i>16</i>
2.2.3	<i>Multilayertechnik .....</i>	<i>18</i>
2.2.4	<i>Beschichtungen von Flaschen .....</i>	<i>19</i>
2.2.5	<i>Copolymere und Blends .....</i>	<i>19</i>
2.3	Permeation .....	20
2.3.1	<i>Physikalische Grundlagen der Permeation .....</i>	<i>21</i>
2.3.2	<i>Einflussfaktoren und Effekte auf die Permeation, Diffusion und Löslichkeit ..</i>	<i>24</i>
2.4	Messsysteme und Ergebnisse zur Bestimmung der Permeation von Kohlendioxid und Sauerstoff durch Kunststoffflaschen .....	28
2.4.1	<i>Realzeit-Methode.....</i>	<i>29</i>
2.4.2	<i>Kurzzeit-Methode .....</i>	<i>30</i>
2.4.3	<i>Schnell-Methoden.....</i>	<i>32</i>
2.4.4	<i>Bestimmung und Ergebnisse der Permeation von organischen Verbindungen</i>	<i>32</i>
2.5	Geschmacksstabilität von Getränken .....	34
<b>3</b>	<b>Problemstellung .....</b>	<b>35</b>
<b>4</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>37</b>
4.1	Bestimmung der Sauerstoffaufnahme und Kohlendioxidabnahme .....	37
4.2	Sensorische Analytik .....	37
4.3	Kunststoffverpackungen.....	38
4.4	Induktionsversiegelung.....	39
4.5	Bestimmung der Wasserstoffpermeation durch Kunststoffflaschen .....	39

<b>4.6</b>	<b>Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit</b> .....	<b>40</b>
<b>4.7</b>	<b>Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen</b> .....	<b>41</b>
4.7.1	<i>Konstruktion der Versuchsapparatur</i> .....	41
4.7.2	<i>Analytik zum Nachweis von aromatischen Kohlenwasserstoffen</i> .....	44
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>47</b>
<b>5.1</b>	<b>Permeation von Sauerstoff und Kohlendioxid als Referenzmethode</b> .....	<b>47</b>
5.1.1	<i>Sauerstoffaufnahme</i> .....	47
5.1.2	<i>Kohlendioxidabnahme</i> .....	49
5.1.3	<i>Korrelation zwischen der Sauerstoff- bzw. Kohlendioxidmessung und sensorischen Veränderungen</i> .....	50
<b>5.2</b>	<b>Permeationsmessung von Wasserstoff als Kurzzeitmethode</b> .....	<b>53</b>
5.2.1	<i>Entwicklung einer geeigneten Messgröße zur Quantifizierung der Wasserstoffpermeation</i> .....	53
5.2.2	<i>Untersuchung der Wasserstoff-Permeationsmessung für den praktischen Einsatz</i> 55	
5.2.3	<i>Anwendung der Wasserstoff-Permeationsmessung zur Bewertung ausgewählter Kunststoffflaschen</i> .....	57
5.2.4	<i>Korrelation der Wasserstoff-Permeationsmessung mit der Sauerstoff- oder Kohlendioxidmessung</i> .....	58
<b>5.3</b>	<b>Permeationsmessung von Wasserdampf als Kurzzeitmethode</b> .....	<b>59</b>
5.3.1	<i>Entwicklung einer geeigneten Messgröße zur Quantifizierung der Wasserdampfpermeation</i> .....	59
5.3.2	<i>Untersuchung der Wasserdampf-Permeationsmessung für den praktischen Einsatz</i> 61	
5.3.3	<i>Messergebnisse und Korrelationsanalyse zwischen der Wasserdampf- und der Sauerstoff- bzw. Kohlendioxidmessung ausgewählter Kunststoffflaschen</i> .....	66
<b>5.4</b>	<b>Permeation von organischen Verbindungen</b> .....	<b>67</b>
5.4.1	<i>Toluol als Vertreter der BTX-Gruppe</i> .....	67
5.4.2	<i>Citronellol als Vertreter der Terpene</i> .....	69
5.4.3	<i>Hexanol als Vertreter der Alkohole</i> .....	71
<b>6</b>	<b>Diskussion</b> .....	<b>73</b>
<b>6.1</b>	<b>Messtechnische Erfassung der Permeation</b> .....	<b>73</b>
6.1.1	<i>Echtzeittest</i> .....	73
6.1.2	<i>Schnelltest</i> .....	74

6.1.3	<i>Test zur Permeation von organischen Verbindungen</i> .....	76
<b>6.2</b>	<b>Permeation von Gasen und organischen Verbindungen</b> .....	<b>78</b>
6.2.1	<i>Monolayerflaschen</i> .....	78
6.2.2	<i>Multilayerflaschen</i> .....	80
6.2.3	<i>Innenbeschichtete Kunststoffflaschen</i> .....	82
6.2.4	<i>Kunststoffschraubverschlüsse</i> .....	83
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>89</b>
8.1	<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b> .....	89
8.2	<b>Verzeichnis der Abbildungen</b> .....	90
8.3	<b>Verzeichnis der Tabellen</b> .....	93
8.4	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	93
8.5	<b>Abbildungen und Darstellungen</b> .....	102

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund der Arbeit

Verpackungen von Lebensmitteln haben vor allem zwei Ziele. Zum einen dienen sie dazu, Produkte vor Eingriffen von außen zu schützen. Zum anderen sollen sie aber auch qualitätsbestimmende Veränderungen im Zeitraum zwischen der Herstellung des Produktes und seinem Verbrauch verhindern – so weit dies möglich ist. Diese Ziele sind zweifellos mit Abstand als vorrangig einzustufen – unabhängig davon, welche weiteren Forderungen an die Produkte herangetragen werden, etwa aus Sicht der Ökonomie und Ökologie, Logistik, Marketing oder auch der Werkstoffverfügbarkeit.

Mit der Einführung der Kunststoffflasche auf dem Getränkesektor begann eine noch andauernde Diskussion bezüglich der Qualität dieses Packmittels. Allgemein werden die Vorteile von Kunststoffflaschen in ihrer Bruchsicherheit, in ihrem geringen Gewicht im Vergleich zu Glasflaschen sowie in ihrer Wiederverschließbarkeit gesehen. Als Hauptnachteil der Kunststoffflaschen gilt jedoch ihre Gasdurchlässigkeit (Permeation). Diese unterliegt starken Schwankungen, je nachdem aus welchen Materialien die Kunststoffflaschen hergestellt bzw. Verschlüsse verwendet werden.

Zurzeit existiert nicht nur eine große Anzahl an verschiedenen Methoden zur Permeationsmessung. Vielmehr gibt es auch unterschiedliche Ansichten über das optimale Kunststoffmaterial. Autoren, die sich mit der Problematik von Permeationsvorgängen bei Kunststoffflaschen beschäftigt haben, sind sich jedoch einig darüber, dass weitere Untersuchungen zu diesen Fragestellungen notwendig sind [16, 18, 26, 54, 61].

Es gibt noch erhebliche Forschungslücken im Hinblick auf die Barrierewirkung der eingesetzten Kunststoffe bzw. im Hinblick auf die Permeation von Sauerstoff und Kohlendioxid.

Damit die angesprochene Qualität von Kunststoffflaschen und damit einhergehend die Permeation von Sauerstoff und Kohlendioxid bestimmt werden kann, muss eine Auswahl der geeigneten Messtechnik erfolgen. Es existieren zurzeit nur wenige Messsysteme, die zur Ermittlung des Gastransportes durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse geeignet sind. Im Zuge dieser Forschungsarbeit werden bestehende und neuartige Permeationsmesssysteme vorgestellt und diskutiert. Hierbei wird eine Referenzmethode erarbeitet, die zum Vergleich und zur Beurteilung von Schnellmethoden dient.

Neben den Permeationsvorgängen von Sauerstoff und Kohlendioxid durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse ist es aber auch denkbar, dass andere Stoffe die Kunststoffwand von Verpackungen durchdringen können. Sollte sich dies tatsächlich nachweisen lassen, könnte das

Ausmaß einer solchen Permeation durchaus als ein Qualitätskriterium eines Getränkebehälters angesehen werden. Im weiteren Verlauf der Dissertation soll dieser Forschungsansatz, der in der Literatur bisher wenig Beachtung gefunden hat, weiter thematisiert werden. Dazu wird die Permeation von organischen Verbindungen, wie Toluol aus der BTX-(Benzol-Toluol-Xylol)-Gruppe, Hexanol als Vertreter eines Alkohols und Citronellol als Terpen, untersucht. Da zur Bestimmung dieser Vorgänge kein Messsystem existiert, muss zum einen eine Versuchsanordnung konzipiert werden. Zum anderen wird eine neuartige sensitive Analytik erarbeitet, die diese verschiedenen organischen Verbindungen detektieren kann. Ferner werden während dieser Arbeit die Inkubationsparameter der Permeanden unter realen Bedingungen in der Versuchsanordnung eingesetzt und aus den Ergebnissen dieser Permeation eine Durchlässigkeitskennzahl definiert.

Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die in diesem Zusammenhang wichtigsten Begriffe gemäß der offiziellen Terminologie definiert, bevor im Anschluss auf die Problemstellung dieser Arbeit genauer eingegangen wird.

## 1.2 Terminologie

Absorption	Chemische <b>Absorption</b> beschreibt den Prozess der Aufnahme oder des „Lösens“ eines Atoms, Moleküls oder eines Ions in einer anderen Phase. Hierbei handelt es sich nicht um eine Anlagerung an der Oberfläche (Adsorption), sondern um eine Aufnahme in das freie Volumen der absorbierenden Phase.
Desorption	Vorgang, bei dem Fremdatome bzw. Moleküle die Oberfläche eines Festkörpers verlassen.
Diffusion	Übergang von einer ungleichmäßigen (geordneten) Verteilung von Teilchen zu einer gleichmäßigen (ungeordneten) Verteilung in einem System.
Inkubation	Einwirken lassen eines Stoffes auf ein Substrat
Partitionskoeffizient	dimensionslose relative Löslichkeitskonstante
Permeand	Gase oder Chemische Verbindungen, die durch eine Membran/ Permeant transportiert werden können.

Permeation	Vorgang, bei dem ein Stoff (Permeat) einen Festkörper durchdringt oder durchwandert. Die Triebkraft ist ein Konzentrationsgradient. Permeabilität wird durch Permeationsmessung geprüft.
Permeent	Medium, durch welches hindurch der Transport des Permeaten stattfindet
Polymerisation: dung	Polymerisation ist die Zusammenlagerung einfacherer chemischer Verbindungen (Monomere) unter Ausbildung echter homöopolarer Bindungen zu polymeren, kettenförmigen Großmolekülen (Makromolekülen), z.B. Ethylen zum Kunststoff Polyethylen.
Sorption	Anreicherung eines Stoffes bzw. von Kolloiden oder Partikeln in einem Phasengrenzgebiet, die über die Konzentrationen innerhalb der Phasen hinausgeht.

## 2 Stand der Forschung

Polyethylenterephthalat (PET) wird in der Lebensmittelindustrie häufig eingesetzt, da es weitestgehend inert gegenüber Lebensmitteln und zudem vergleichsweise temperaturbeständig ist. In der Getränkeindustrie wird PET sowohl als Einweg- als auch als Mehrweggebinde vor allem für das Abfüllen von karbonisierten Erfrischungsgetränken verwendet.

### 2.1 Werkstoffseitige Grundlagen

PET ist ein Polyester, der erstmals 1941 für synthetische Fasern hergestellt wurde. Erst Anfang der 70er Jahre wurde die Eignung dieses Materials für Getränkeverpackungen erkannt, die Nachfrage nach PET begann zu steigen.

PET ist polar, wodurch starke zwischenmolekulare Kräfte entstehen. Das Molekül ist zudem linear und ohne Vernetzungen. Beides sind Voraussetzungen für teilkristalline Bereiche und Fasern. Durch diese Bereiche ergibt sich eine hohe Schlagzähigkeit, Bruchfestigkeit und Formbeständigkeit. Für heiße Getränke ist es jedoch wegen seiner Glasübergangstemperatur von etwa 70 °C ungeeignet. Da es sich um ein polares Material handelt, dringen polare Stoffe leichter in das Material als unpolare. So sind die Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxid und Hydrogencarbonaten gut, wogegen Wasser sehr leicht in PET eindringen kann. Einen entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften hat die Orientierung der Makromoleküle beim Herstellungsprozess der Kunststoffflaschen. Bei amorph erstarrtem PET sind die Makromoleküle nicht orientiert. Das Material ist transparent, besitzt ver-

gleichsweise schlechte Barriereigenschaften und ist empfindlich gegenüber hohen Temperaturen. Bei biaxial verstrecktem PET sind die Makromoleküle in zwei Hauptebenen ausgerichtet. Dadurch werden vor allem die Barriereigenschaften verbessert. Die Transparenz des Kunststoffes nimmt mit steigendem Kristallisationsgrad ab, gleichzeitig verbessern sich jedoch die Barriereigenschaften gegenüber Gasen und die Temperaturbeständigkeit [16, 27].

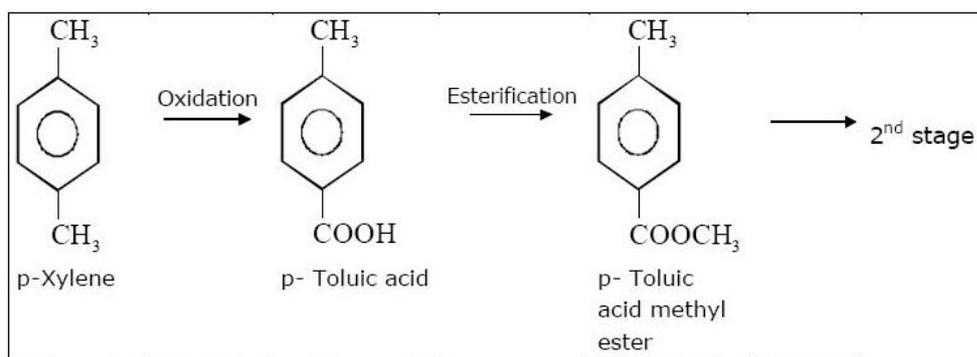
In den folgenden Abschnitten soll der Herstellprozess von PET, die verwendeten Rohstoffe und Nebenprodukte näher beschrieben werden.

### 2.1.1 Rohstoffe und deren Herstellung

Die Rohstoffe zur Herstellung von PET, die aus Erdöl gewonnen werden, sind Dimethylterephthalat, Terephtalsäure und Ethylenglykol. Dimethylterephthalat und Terephtalsäure werden aus p-Xylol hergestellt, welches wiederum aus der Naptha-Fraktion synthetisiert wird. Ethylenglykol wiederum wird durch Oxidation und Hydrolyse aus Ethylen gewonnen, welches aus dem Gas des Erdöls hergestellt wird.

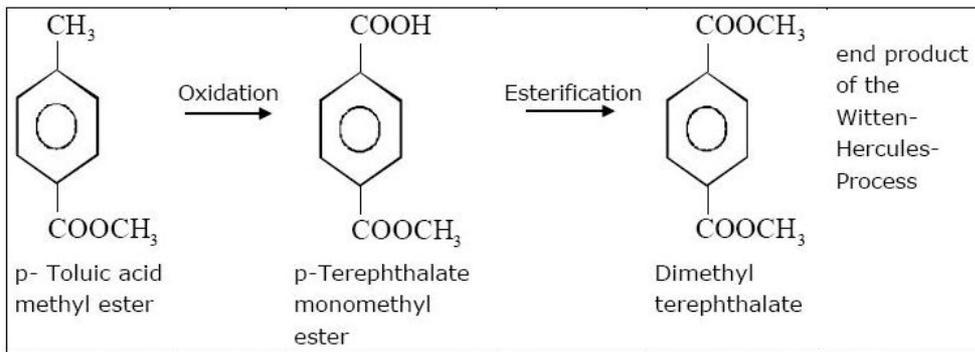
#### Dimethylterephthalat (DMT)

Der wichtigste Herstellungsprozess von DMT ist der zweistufige Witten-Hercules-Prozess. Abbildung 1 und Abbildung 2 veranschaulichen die erste und zweite Stufe dieses Prozesses. Die Oxidation von p-Xylol unter Luftzufuhr wird katalysiert durch Kobaltmangansalz bei einer Temperatur von 150 bis 170 °C und einem Druck zwischen 4 und 8 bar. Das entstandene Zwischenprodukt p-Toluolsäure wird mit Methanol zu p-Toluolsäure-Methylester verestert. Dieser Produktionsschritt wird bei 240 °C unter einem Druck von 30 bis 40 bar durchgeführt.



**Abbildung 1:** Erste Stufe des Herstellungsprozesses von Dimethylterephthalat [8]

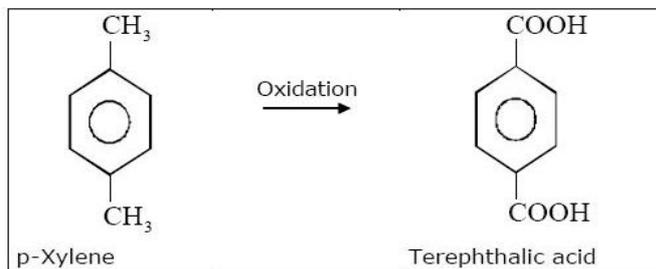
In der zweiten Stufe des Herstellungsprozesses von DMT wird das p-Toluolsäure-Methylester erst zum p-Terephtalat-Monomethylester oxidiert, um dann zu DMT verestert zu werden. Beide Stufen der DMT-Herstellung werden in einem Reaktor durchgeführt. Die Reinheit des DMTs kann mit 99,99 % angegeben werden [8].



**Abbildung 2:** Zweite Stufe des Herstellungsprozesses von Dimethylterephthalat [8]

### Terephthalsäure (TA)

Zur technischen Herstellung von TA wird der Amoco-Prozess angewendet. Hierbei wird p-Xylol, wie in nachfolgender Abbildung 3 dargestellt, unter Luftzufuhr und Anwesenheit von Essigsäure oxidiert. Die Reaktion wird durch Anwesenheit von Kobaltmangansalz katalysiert und mittels Brom aktiviert. Die Temperatur von 215 und 235 °C und ein Druck zwischen 25 und 35 bar werden zur Durchführung dieser chemischen Reaktion benötigt. Hergestellte TA ist meistens mit 4-Carboxybenzaldehyd verunreinigt, daher wird diese durch Hydrierung und einem Rekrystallisationsprozess zu einer Reinheit von 99,99 % veredelt.



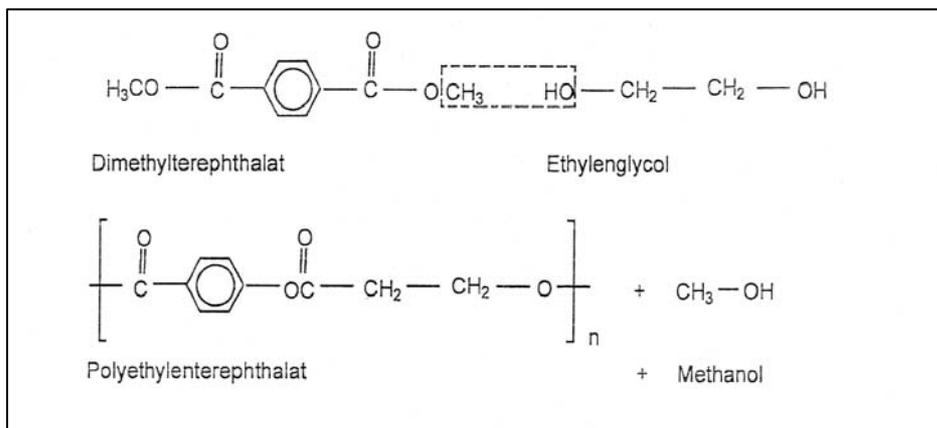
**Abbildung 3:** Oxidation von p-Xylol zur Terephthalsäure [8]

### Ethylenglykol (EG)

Der Herstellungsprozess von Ethylenglykol [HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH] basiert ausschließlich auf der Umwandlung von Ethylenoxid und Wasser im Überschuss. Durch einen hohen Überschuss an Wasser und das Vermeiden einer Wiedervermischung im Reaktor kann die Bildung von Diethylenglykol und anderen Glykolverbindungen gering gehalten werden. Als typisches Endprodukt kann ein Masseverhältnis von 30:4:1 zwischen Ethylenglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol erreicht werden.

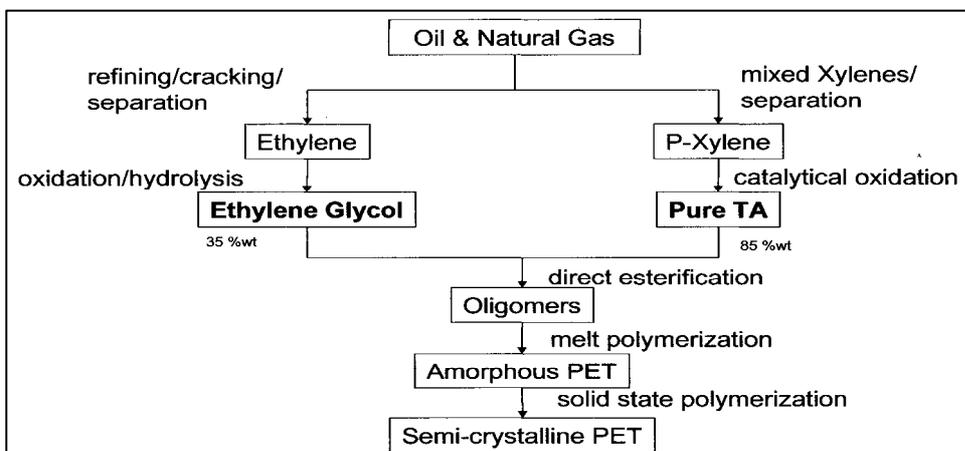
### 2.1.2 Herstellprozess des PET

Die Herstellung von PET führt über das Zwischenprodukt Diethylenglykolterephthalat (DGT), welches mit den bereits beschriebenen Rohstoffen (vgl. 2.1.1) über zwei Bildungswege erfolgen kann. Die Umesterung von DMT mit EG stellt den ersten Syntheseweg von DGT dar und wird in Abbildung 4 beschrieben. Hierbei werden die Methylengruppen von DMT kontinuierlich durch die Ethylengruppen des EG ausgetauscht, um DGT zu bilden. In dieser chemischen Reaktion wird EG verbraucht, während Methanol verdampft. Der Dampf wird wieder aufgefangen und dem Reaktor zugeführt. Die Umesterung wird beschleunigt durch Katalysatoren (Acetate von Kalzium, Mangan, Kobalt, Kadmium, Blei und Zink).



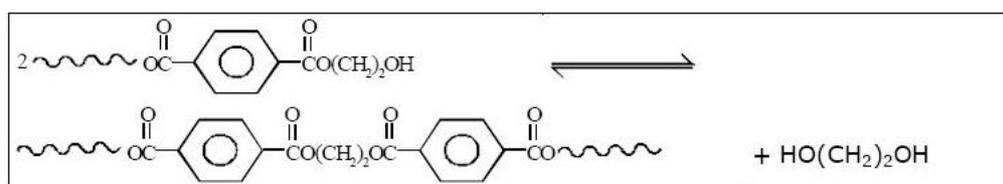
**Abbildung 4:** Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol zur Herstellung von Polyethylenterephthalat [17]

Beim zweiten Syntheseweg (vgl. Abbildung 5) wird die Terephthalsäure (TA) mit Ethylenglykol verestert. Bei diesem Prozess wird Wasser kontinuierlich als Nebenprodukt entfernt. Anders als bei der Umesterung von DMT, ist ein Überschuss von 10 % Ethylenglykol für die Veresterung ausreichend.



**Abbildung 5:** Veresterung von Terephthalsäure (TA) mit Ethylenglykol zur Herstellung des Monomers PET [35]

Den folgenden Syntheseschritt zur Schmelzpolymerisation (melt polymerization) durchläuft das Produkt Diethylglykolterephthalat unabhängig der Herstellung durch Ver- oder Umesterung. Hierbei wird zuerst die überschüssige EG unter Ausnutzung von Vakuum und hohen Temperaturen entfernt. Die Katalysatoren der vorherigen Reaktion (Ver- oder Umesterung) müssen inaktiviert werden. Bei dem Polymerisationsprozess wird durch eine Polyesteraustauschreaktion, katalytisch beschleunigt, unter Elimination von Ethylenglykol werden Polyethylterephthalat- (PET) -ketten gebildet. Ein erhöhtes Verdampfen von EG als Reaktionsnebenprodukt durch intensives Rühren unter Vakuum und Maximieren der Schmelzoberfläche führt zu einer Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in Richtung längerer Polymerketten. Neben der Verdampfung von Ethylenglykol besitzen die Schmelztemperatur, Konzentration der Reaktionspartner, Materialdicke der Schmelze, Konzentration der Endgruppen und die Mitwirkung von Katalysatoren einen Einfluss auf die Reaktionskinetik und damit auf die Molmasse des PET.



**Abbildung 6:** Gleichgewichtsreaktion des Polyesteraustauschprozesses [8]

Das Endprodukt der Schmelzpolymerisation ist ein amorphes PET mit Molmassen zwischen 15000 und 25000. Amorphes PET kann für den Spritzguss zur Herstellung von Getränkebehältern nicht verwendet werden. Höhermolekulare Polyester mit Molmassen von mehr als 30000 und verbesserten mechanischen wie auch thermischen Eigenschaften müssen für die Anwendung im Getränkesektor geschaffen werden. Dieses wird durch einen weiteren Produktionsschritt der Festkörperpolymerisation erreicht, welche von der Diffusion des Ethylenglykols aus der Polyesteroberfläche und der Reaktionstemperatur abhängt. Die Festkörperpolymerisation wird unter Vakuum oder unter Einwirkung von Inertgas durchgeführt [8].

### 2.1.3 Nebenprodukte beim Herstellprozess

Zur Herstellung von Kunststoffmaterialien, die in der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, existieren strikte Qualitätsanforderungen. Kunststoffeigenschaften, wie hohe Festigkeit, Stabilität, hohe intrinsische Viskosität (Molgewicht der Polymerketten), gute Beständigkeit gegen Chemikalien und Temperaturresistenz, sind dabei gefordert. Eine weitere damit verbundene Forderung ist, dass der Gehalt an Nebenprodukten, die einen Einfluss auf die Qualität des PET besitzen, unterhalb der festgelegten Grenzwerte bleiben [5, 19, 64]. Die wichtig-

ten und nachfolgend beschriebenen Nebenprodukte sind das Diethylenglykol, die Carboxylendgruppen, die Vinylendgruppen, der Acetaldehyd und Wasser.

### Diethylenglykol (DEG)

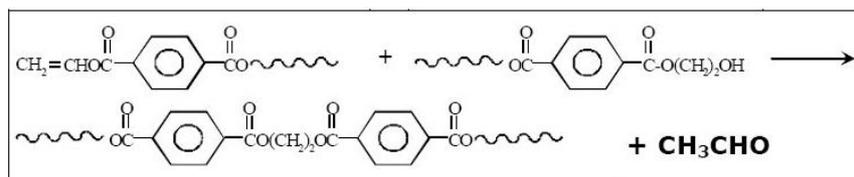
DEG ist das wichtigste Nebenprodukt des Polymerisationsprozesses. PET, welches über den Syntheseweg der Veresterung von Terephthalsäure hergestellt worden ist, enthält mehr DEG als PET, das über den Umesterungsyntheseweg hergestellt worden ist. Der größte Anteil an DEG wird bei der Schmelzpolymerisation bei der Dehydrierung des Ethylenglykols gebildet. Die Dehydrierung des Ethylenglykols wird katalysiert durch Säuren. Bei einer Konzentrationssteigerung von DEG um einen Prozentpunkt wird der Schmelzpunkt von PET um 5 °C herabgesetzt. Ferner konnten Beeinträchtigungen von mechanischen und thermischen Eigenschaften festgestellt werden.

### Carboxyl- und Vinylendgruppen

Eine weitere wichtige Nebenreaktion während des PET-Herstellungsprozesses ist der Polymerkettenabbau durch zufällig auftretende thermische Spaltung von Esterverbindungen zu Carboxyl- und Vinylendgruppen. Der Anteil an Carboxylendgruppen ist ein wichtiger Faktor bezüglich der Anfälligkeit der Hydrolyse von Polymeren. Vinylendgruppen können zu Polyvinylestern polymerisieren, welche für eine Färbung des PET-Materials verantwortlich sind.

### Acetaldehyd

Die Vinylendgruppen können unter Bildung von Acetaldehyd verestert werden (siehe Abbildung 7). Der Acetaldehydgehalt ist von entscheidender Wichtigkeit und stellt den Qualitätsparameter bei der Herstellung von PET-Granulat dar. Der Acetaldehydgehalt ist besonders entscheidend, wenn das PET-Granulat für die Herstellung von Getränkebehälter für Softdrinks oder Mineralwasser verwendet wird, da der Acetaldehyd einen geringen Geschmacksschwellenwert besitzt und als Fehlgeschmack auf das Füllgut beeinflussend wirkt. Ferner kann der Acetaldehyd durch den Streckblasprozess von Getränkebehältern gebildet werden.



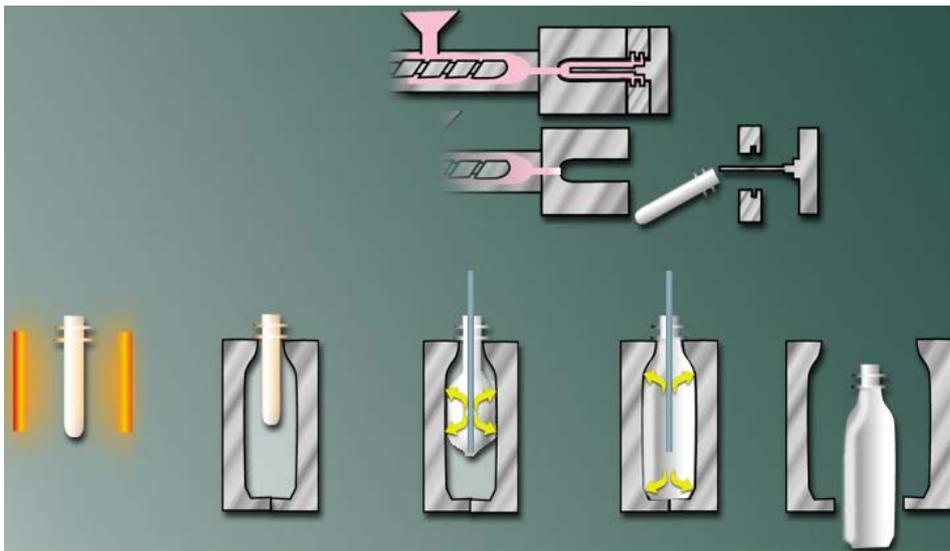
**Abbildung 7:** Bildung von Acetaldehyd als Nebenprodukt des Polymerisationsprozesses von PET [8]

### Wasser

Der Wassergehalt beeinflusst die Qualität des PET bezüglich Hydrolyse, Senken des Polymerisationsgrades und Verringerung der intrinsischen Viskosität. Außerdem kann das Wasser die rheologischen und physikalischen Eigenschaften des Kunststoffmaterials mindern [73].

#### **2.1.4 Herstellung von Getränkebehältern aus PET**

Die Produktion von Kunststoffflaschen kann beim Abfüllbetrieb ein- oder zweistufig erfolgen. Bei einer einstufigen Herstellung wird das Kunststoffgranulat zu einem Vorformling (Preform) mittels Spritzguss und direkt in einem nach geschalteten Streckblasprozess zu einem Getränkebehälter geformt. Im zweistufigen Prozess entsteht zwischen Spritzguss und Streckblasvorgang eine örtliche Lücke. Die Mehrzahl der Abfüllbetriebe verwendet das zweistufige Verfahren und bezieht von einem Prefomhersteller die bereits spritzgegossenen Vorformlinge und führt nur den Streckblasprozess durch. Im Folgenden werden die Herstellung der Vorformlinge und Kunststoffbehälter genauer beschrieben.



**Abbildung 8:** Schema des Spritzguss- und Streckblasprozesses

#### Spritzguss des Granulats zum Vorformling

Der Spritzguss (vgl. Abbildung 8) von Vorformlingen besteht aus fünf (a-e) Prozessschritten:

a) *Trocknung des Granulats:*

Zur weiteren Verarbeitung des Granulats muss dieses auf ein Feuchtegehalt von 20 bis 30 ppm getrocknet werden. Eine ungenügende Trocknung kann zu einer hydrolytischen Spaltung der Polymerketten und damit einhergehenden Senkung der intrinsischen Viskosität führen.

b) *Plastifizierung:*

Bei dem Vorgang der Plastifizierung wird das PET Granulat durch Einwirkung ausreichend hoher Temperatur zu einer Schmelze. Weiter findet bei diesem Vorgang die Homogenisierung der Schmelze statt. Die beiden Schmelzparameter wie Temperatur und Verweilzeit haben einen erheblichen Einfluss auf die intrinsische Viskosität und damit auf die Polymerketten.

c) *Einspritzvorgang:*

Der dritte Schritt des Spritzgussvorganges besteht aus dem Einspritzen der homogenisierten Schmelze in eine Gussform. Zum Einsatz kommen heutzutage Spritzgussmaschinen mit 16 bis 96 Kavitäten [7].

d) *Kühlung:*

Nach dem Einspritzvorgang der PET-Schmelze muss eine schnelle Kühlung erfolgen, damit eine amorphe und transparente Kunststoffflasche entstehen kann. Die Transparenz eines Kunststoffbehälters ist ebenfalls ein wichtiger Qualitätsparameter.

e) *Entnahme:*

Der Vorgang des Spritzgusses ist abgeschlossen nach dem Öffnen und der Entnahme der Preforms. Hierbei muss eine Lufttrocknung erfolgen, damit die noch empfindlichen Vorformlinge nicht beschädigt werden.

Die wichtigsten drei Parameter, die zur Qualitätsbeurteilung eines Preforms herangezogen werden, sind die intrinsische Viskosität, der Acetaldehydgehalt und die Transparenz.

### Streckblasprozess

Der Streckblasprozess, der in Abbildung 8 dargestellt ist, besteht aus den zwei Hauptvorgängen Temperieren und anschließendem Streckblasen.

Die dem Streckblasprozess zugeführte Preform wird auf die nötige Prozesstemperatur im thermoelastischen Bereich gebracht. Hierzu werden sie mittels Infrarotstäben gleichmäßig angeheizt (90 - 115 °C) und die Preforms dabei ständig um die eigene Achse bewegt. Um eine gleichmäßige Erwärmung nach einem bestimmten Temperaturprofil zu gewährleisten, wird bei diesem Verfahren biaxial verstreckt. In axialer Richtung bewirkt die Formänderung ein Stempel, während zeitgleich durch Blasluft eine Verstreckung in radialer Richtung stattfindet. Da der Streckblasprozess bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen abläuft, sind hohe Verformkräfte nötig. Deshalb muss der Blasdruck bei bis zu 40 bar liegen, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Der Gewindebereich muss während des gesamten Vorganges gekühlt werden, da sich dieser nicht weiter verformen darf. Um unterschiedliche Wandstärken und

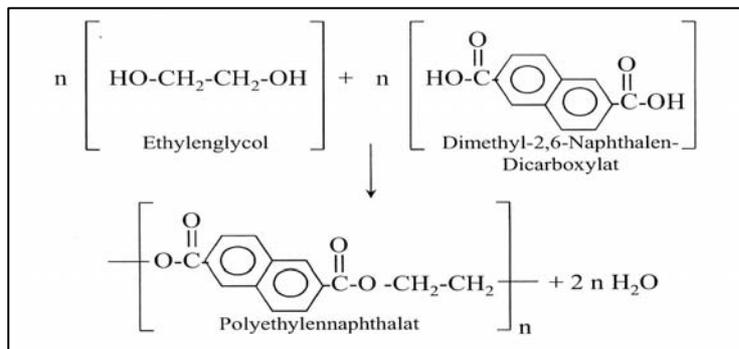
Formen zu erreichen, ist eine unterschiedliche Temperierung der Zonen längs des Preformkörpers möglich [55, 68, 62].

## 2.2 Barriereverbesserung von Kunststoffbehältern

Zur Erhöhung der Barrierewirkung gegenüber Gastransport durch die Kunststoffverpackung lassen sich zahlreiche Varianten nennen; die gebräuchlichsten werden nachfolgend erläutert:

### 2.2.1 Polyethylenaphthalat (PEN)

PEN ist seit Anfang der 80er Jahre bekannt. Es ist ein Polyester mit einer ähnlichen chemischen Struktur. PEN wird durch Polykondensation aus Ethylenglycol und Dimethyl-2,6-Naphthalen-Dicarboxylat (NDC) hergestellt. Die Reaktionsgleichung ist in der Abbildung 9 dargestellt [68].



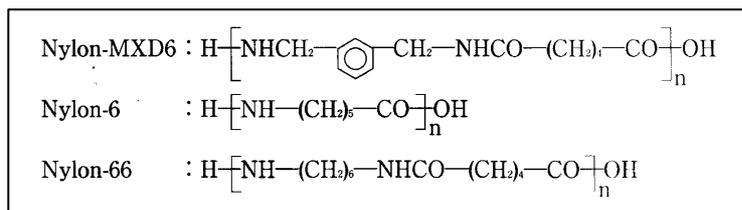
**Abbildung 9:** Polykondensation von PEN [16]

PEN hat deutlich bessere Barriereigenschaften als PET und ist beständiger gegenüber hohen Temperaturen und Chemikalien. Bei PEN ist die Durchlässigkeit gegenüber Sauerstoff etwa 2 bis 3 Mal geringer als bei PET. Der CO<sub>2</sub>-Verlust wird nach einem halben Jahr auf nur zirka 8 % geschätzt, auch dieser Wert liegt unter dem von PET. Die Reinigungstemperatur der PEN-Flaschen kann auf 80 - 85 °C erhöht werden, und eine Pasteurisierung kann bei Temperaturen von über 60 °C durchgeführt werden. Ebenso weist PEN auch bessere Migrationseigenschaften als PET auf [68].

### 2.2.2 Barrierematerial

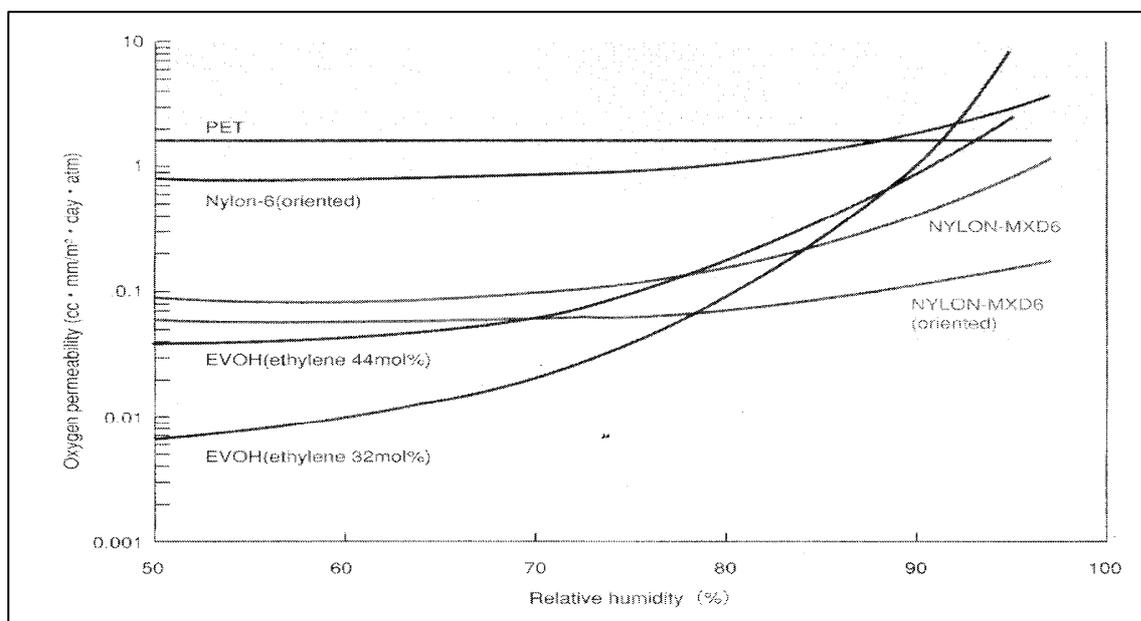
Da die Monomaterialien wie PET, PP oder PC keinen ausreichenden Schutz gegenüber Gastransport durch dieses Verpackungsmaterial darstellen, können diese mit anderen Kunststoffmaterialien verbunden werden. Hierbei gibt es zahlreiche Möglichkeiten an Kunststoffarten und Verbundmöglichkeiten, die zu einer verbesserten Barriere gegenüber Permeationsvorgängen führen. Im Folgenden werden die verschiedenen Kunststoffarten beschrieben, die eine passive Barriereverbesserung darstellen. Als Barrierschicht werden modifiziertes Polyamid (PA, Nylon-MXD6) oder Ethylenvinylalkohol (EVOH) eingesetzt. Nylon-MXD6 gehört zur

Gruppe der kristallinen Polyamide, welches durch Polykondensation von meta-Xylylene Diamine (MXDA) mit Adipinsäure entstehen. Die Strukturformeln sind nachfolgend dargestellt:



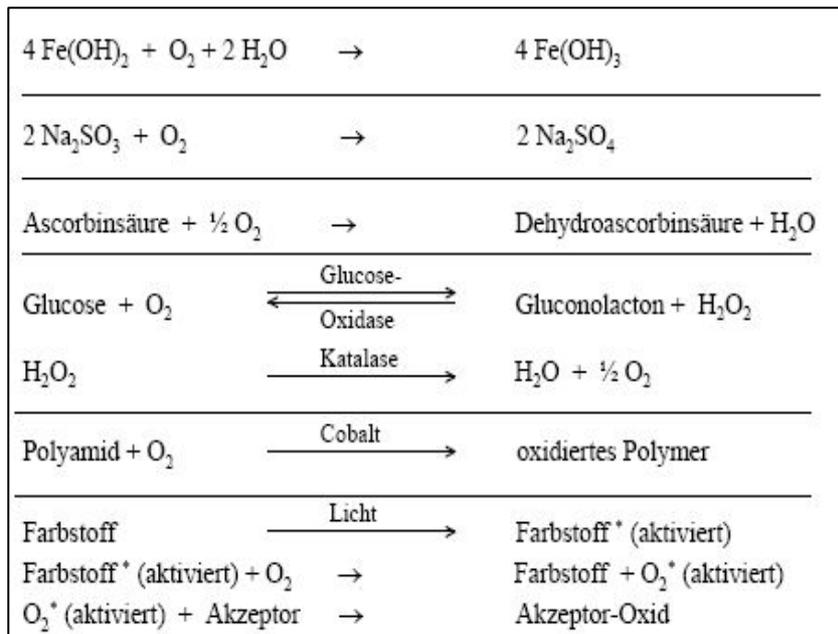
**Abbildung 10:** Strukturformeln von Nylonarten [68]

EVOH ist aufgrund seiner funktionalen OH-Gruppen stark hygroskopisch. Mit zunehmender Feuchtigkeitsaufnahme reduziert sich zudem die Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff. Aus diesem Grund ist hier besonders auf die abgestimmte Wanddickenverteilung des Trägerwerkstoffes PET und des Barrierewerkstoffes EVOH zu achten. Die Abbildung 11 stellt die verringerte Barrierewirkung mit zunehmender relativer Feuchte deutlich dar.



**Abbildung 11:** Die Permeationskoeffizienten von verschiedenen Barrierematerialien in Abhängigkeit der relativen Feuchte [68]

Neben den passiven Barrierematerialien existieren zahlreiche aktive Komponenten zur Erhöhung der Barrierewirkung von Kunststoffen. Aktive Barrieren binden permeierende Gase chemisch. Sauerstoff ist aufgrund seiner reaktiven Wirkung gegenüber dem Produkt von besonderem Interesse. Das O<sub>2</sub>-Absorbens kann entweder ein Polymer, ein im Polymer gelöstes oder integriertes Reagenz sein. Stoffe mit O<sub>2</sub>-absorbierenden Eigenschaften sind Metallsulfidverbindungen, Ascorbinsäure oder Eisen, welche auch als Scavenger bezeichnet werden. Wichtige Reaktionen der Scavenger sind im Folgenden dargestellt:



**Abbildung 12:** Reaktionsmechanismen kommerziell eingesetzter  $\text{O}_2$ -Scavenger [54]

Ein Scavenger kann aber auch katalytisch wirken. So ist beispielsweise eine PET-Flasche im industriellen Einsatz, die bis zu 7% des Polyamids MXD-6 enthält. Die Zugabe eines Katalysators, wie zum Beispiel Kobaltsalz bewirkt, dass das Polyamid mit dem Sauerstoff reagiert. In PET-Flaschen kann das  $\text{O}_2$  absorbierende Material dem PET in Form von Blends zugegeben oder in eine Multilayer-Flasche so integriert werden, dass der Scavenger, um nicht unnötig schnell Kapazitäten an den Sauerstoff der Luft zu verlieren, sich an der inneren Seite der Sperrschicht befindet. Die Aktivierung des Scavengers erfolgt über die Feuchte des Füllgutes. Eine entscheidende Frage bei der Verwendung von  $\text{O}_2$ -Scavengern ist, ob die Kapazität und Kinetik der Absorption des Sauerstoffs aus dem Kopfraum und Füllgut ausreicht, um die Füllgutqualität zu erhalten bzw. zu verbessern. Dies hängt von der Konkurrenzkinetik zwischen dem  $\text{O}_2$ -Scavenger und dem Füllgut ab. Es ist erforderlich, einen  $\text{O}_2$ -Scavenger zu verwenden, welcher den Sauerstoff schneller als das Füllgut bindet. Auf diese Weise ist es sogar möglich, den anfänglichen  $\text{O}_2$ -Gehalt des Füllgutes zu senken, ehe dieser Schaden anrichten kann [53, 80].

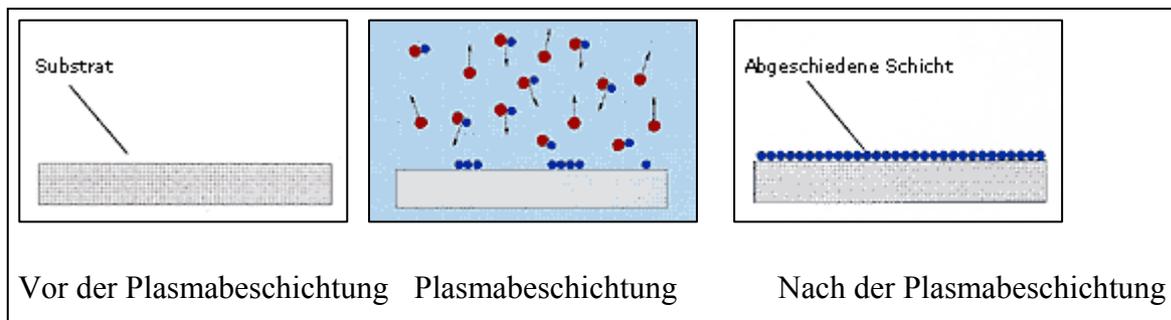
### 2.2.3 Multilayertechnik

Eine Multilayerflasche ist aus mehreren Schichten aufgebaut und in mehreren Varianten bekannt, wobei der Einsatz von Nylon-MXD-6 häufig Verwendung findet. Diese Ausführung wird meistens in drei Lagen (PET/Barriere aus Nylon/PET) angewendet. Nylon hat den Vorteil guter Barriereigenschaften bei gleichzeitiger Transparenz und geringen Kosten. Ferner wird Ethylenvinylalkohol (EVOH) verwendet. Dieser verfügt bei sonst ähnlichen Eigenschaften über eine noch bessere Barrierewirkung als Nylon. Bedeutender Nachteil des EVOH ist

seine Eigenschaft Feuchtigkeit zu binden, wenn es als einzige Sperrschicht zum Einsatz kommt. Folglich ist der Einsatz des EVOH nur bei mindestens fünf Schichten (PET/Nylon/EVOH/Nylon/PET) sinnvoll [37, 69].

#### 2.2.4 Beschichtungen von Flaschen

Seit 1999 werden vakuumbeschichtete PET-Flaschen kommerziell angeboten. Die Oberflächenbeschichtung kann sowohl an der Außenwand als auch an der Innenwand aufgebracht werden. Ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffflaschen ist das Plasmaverfahren, welches in Abbildung 13 dargestellt wird. Hierbei wird das Gas Acetylen oder ein silikonhaltiger Precursor (bei  $\text{SiO}_x$ ) durch Energieeintrag in die Plasmakammer eingeleitet. Durch den Aufprall des Plasmas auf den Kunststoff werden auf der Oberfläche hochvernetzte Polymer-schichten abgeschieden. Dabei werden Schichten wie  $\text{SiO}_x$  oder Schichten aus amorphem Kohlenstoff auf die Kunststoffflaschen aufgebracht. Plasmabeschichtungsverfahren werden im Vakuum durchgeführt. Außenbeschichtete Kunststoffflaschen sind im Vergleich zu innenbeschichteten anfälliger gegenüber mechanischen Belastungen. Innenbeschichtete Kunststoffflaschen weisen bessere Barriereigenschaften auf und gewährleisten einen effektiven Schutz vor Migration aus dem Kunststoff. Die extrem dünnen Barrierschichten lassen sich gleichmäßig auf die Flaschenwand auftragen.  $\text{SiO}_x$  hat den Vorteil, farblos und transparent zu sein [55].



**Abbildung 13:** Schematische Darstellung der Plasmabeschichtung [3]

#### 2.2.5 Copolymere und Blends

Eine weitere Methode die Barriereigenschaften zu verbessern, ist der Zusatz von Isophthal-säure. Diese wird in die Molekülkette eingebaut und es entsteht ein so genanntes Copolymer. Copolymere bestehen aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomerarten. Dadurch entsteht eine veränderte räumliche Struktur, anders als bei reinem PET, was zu einer Verlangsamung der Kristallisationsgeschwindigkeit führt. Copolymere aus PET und PEN weisen bessere Barriereigenschaften und physikalische Eigenschaften auf als reines PET (61). Die Copolymere aus PET und PEN können aber nur hergestellt werden, wenn ein PEN-Anteil von 0 -

15 % und von 85 - 100 % vorliegt. Befinden sich PEN-Anteile zwischen 15 - 85 % ergeben sich daraus keine Copolymere, sondern Blends. Blends sind Mischungen von verschiedenen Kunststoffen, die nicht durch ein gemeinsames Polymerisieren entstehen. Als Beimischungen kommen beispielsweise PEN, MXD6 oder EVOH zum Einsatz [16].

### **2.3 Permeation**

Zur Qualitäts- und Geschmackswahrung eines Produktes spielen mehrere Kriterien eine große Rolle. Dazu gehören der Schutz vor oxidativem Verderb, der Schutz vor Kohlendioxidverlust und der Aromaschutz. Bei Missachtung dieser Kriterien hat dies zum Beispiel bei Fruchtsäften eine Braunfärbung des Produktes durch Oxidation zur Folge. In diesem Zusammenhang spielen Permeation und Migration eine große Rolle und sollen im Folgenden beschrieben werden.

Die Permeation beschreibt den Teilchentransport durch einen Festkörper oder Flüssigkeiten. Kunststoffe sind wegen ihrer niedrigen Dichte und Struktur (vgl. 2.3.2) für Gase und Flüssigkeiten durchlässig. Der Prozess durch den Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten und Aromen transportiert werden, ist abhängig von der Beschaffenheit des Festkörpers.

Die gesetzlichen Vorschriften über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, sind in der Richtlinie 2002/72/ EG [19] und dem Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB) Abschnitt 5 § 31 [40] verankert. Im Folgenden sollen die gesetzlichen Grundlagen, die für die Migration beschrieben werden, auch für die Permeation gelten.

Die gesetzlichen Bestimmungen sagen, dass Bedarfsgegenstände als Fertigerzeugnisse –und damit auch Kunststoffflaschen– an die Lebensmittel keinen ihrer Bestandteile in einer Menge abgeben dürfen, die geeignet ist, die menschliche Gesundheit zu gefährden oder eine unverträgliche Veränderung der Zusammensetzung der Lebensmittel herbeizuführen. Ferner ist in der Richtlinie [19] ein Verzeichnis von Monomeren und sonstigen Ausgangsstoffen festgelegt, die bei der Herstellung von Materialien und Gegenständen aus Kunststoff verwendet werden dürfen.

In Artikel 2 der Richtlinie wird zwischen Globalmigration und der spezifischen Migration unterschieden. Die Globalmigration umfasst alle vom Polymer auf das Lebensmittel übergehenden Stoffe. Sie ist wichtig für die Zulassung eines Kunststoffes als Lebensmittelverpackung. Grundsätzlich dürfen nicht mehr als  $10 \text{ mg/dm}^2$  Packstoff bzw.  $60 \text{ mg/kg}$  Lebensmittel von der Verpackung auf das Lebensmittel übergehen. Bei der spezifischen Migration werden ebenfalls Grenzwerte vorgegeben, um einer gesundheitlichen Schädigung entgegenzuwirken. Aus PET können Acetaldehyd, Ethylenglycol oder Diethylenglycol auf das Produkt überge-

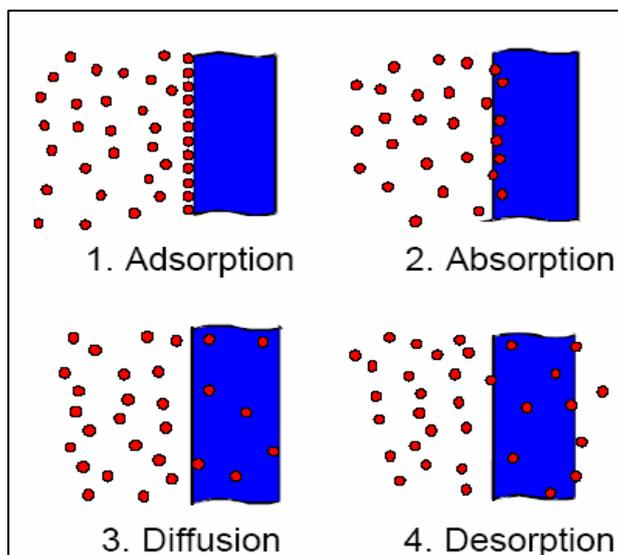
hen. Aus lebensmittelrechtlicher Sicht sind die migrierenden Mengen aber unbedenklich. Allerdings wirkt sich das aromarelevante Acetaldehyd nachteilig auf die Qualität des Produktes aus, da es eine sehr fruchtige Geschmacksnote (grüner Apfel) besitzt [19, 40, 71].

### 2.3.1 Physikalische Grundlagen der Permeation

Es bestehen zwei verschiedene Modelle, die die Permeation beschreiben. Beim Poren-Modell wird der Transport von Gasen und Dämpfen als hydrodynamischer Vorgang in Poren auf Grund von Druck- oder Partialdruckdifferenzen im Material verstanden [54].

Besteht der Festkörper aus einem homogenen Polymer, so werden die Moleküle durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben. Danach folgen sie einem Konzentrations- oder Druckgradienten durch die Polymermatrix. Der Permeationsweg durch Poren ist bei intakten Getränkeverpackungen auszuschließen. Das Lösungs-Diffusionsmodell erscheint hierbei geeignet zur Beschreibung der Permeation [54]. Dieser Prozess setzt sich aus folgenden vier Schritten zusammen, die in Abbildung 14 dargestellt werden:

- Adsorption der Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle an der einen Oberfläche des Polymers
- Absorption des Stoffes im oberflächlichen nahen Bereich des Kunststoffes
- Diffusion entlang des Konzentrationsgradienten
- Desorption von der anderen Polymeroberfläche



**Abbildung 14:** Sequenzen der Permeation [23]

Die beiden Fick'schen Gesetze sind die grundlegenden Gesetze zur physikalischen Beschreibung der Diffusion von Stoffen. Aus ihnen können Gleichungen zur Beschreibung der Permeation nach dem Lösungs-Diffusions-Modell abgeleitet werden.

Wenn die Permeation nicht als eindimensionaler Prozess und nicht nur im stationären Zustand betrachtet werden soll, wird das zweite Fick'sche Gesetz angewendet. Es beschreibt die örtliche Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad \text{Gleichung 1}$$

Für Diffusionsströme ist der lokale Unterschied in der Konzentration  $c(x, y, z)$  der diffundierenden Teilchen die treibende Kraft. Die Konzentration selbst spielt dabei keine Rolle [54].

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt einen eindimensionalen Gasdurchgang durch die Probenfläche  $A$  im stationären Zustand.

$$F_x = \frac{\dot{V}}{A} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gleichung 2}$$

Der Gasdurchgang  $F_x$  beschreibt das Gasvolumen, das pro Zeit- und Flächeneinheit durch das Polymer diffundiert, wobei  $c$  die Gaskonzentration,  $x$  die Raumkoordinate senkrecht zur Oberfläche und  $D$  den Diffusionskoeffizient darstellen. Der Diffusionskoeffizient ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der das Gas durch die Polymermatrix tritt. Mit steigender Temperaturzunahme erhöht sich der Diffusionskoeffizient und kann von der Gaskonzentration im Polymer und der Zeit, ab Diffusionsbeginn, abhängig sein. Die Gleichung gilt unter der Annahme, dass der Kunststoff aus homogenem Material besteht. Außerdem müssen dessen Material- und Diffusionseigenschaften überall im Polymer gleich sein. Gleichung 3 gilt außerdem nur für den stationären Fall, wenn die Konzentrationsänderung des Gases im Kunststoff über die Zeit konstant bleibt.

Bei  $x = 0$  betrage die Oberflächenkonzentration  $c_1$ , bei  $x = l$ , wenn  $l$  die Dicke der Wandung beschreibt, betrage sie  $c_2$ . Mit Gleichung 3 ergibt sich für den stationären Fall die Gleichung 4.

$$F_x = \frac{\dot{V}}{A} = -D \cdot \frac{dc}{dx} = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{l} \quad \text{Gleichung 3}$$

Häufig sind die Oberflächenkonzentrationen nicht bekannt. Diese können aber über die Gaskonzentration bzw. die Partialdrücke  $p$  im umgebenden Gas mit Hilfe des Henryschen Gesetzes bestimmt werden, wobei der Löslichkeitskoeffizient  $S$  verwendet wird:

$$c = S \cdot p \quad \text{Gleichung 4}$$

Der Permeationskoeffizient  $P$ , dessen Zahlenwert ein Maß für den Teilchenstrom durch das Polymer ist, kann durch ein Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Löslichkeitskoeffizienten  $S$  dargestellt werden.

$$P = D \cdot S \quad \text{Gleichung 5}$$

Bei mehrschichtigen Kunststoffflaschen, die einen Packverbund darstellen, gilt der Permeationskoeffizient ( $P_{ges}$ ), mit  $I_{ges}$  als Gesamtverbundpackstoffdicke:

$$P_{ges} = \frac{I_{ges}}{\frac{I_1}{P_1} + \frac{I_2}{P_2} + \frac{I_n}{P_n}}$$

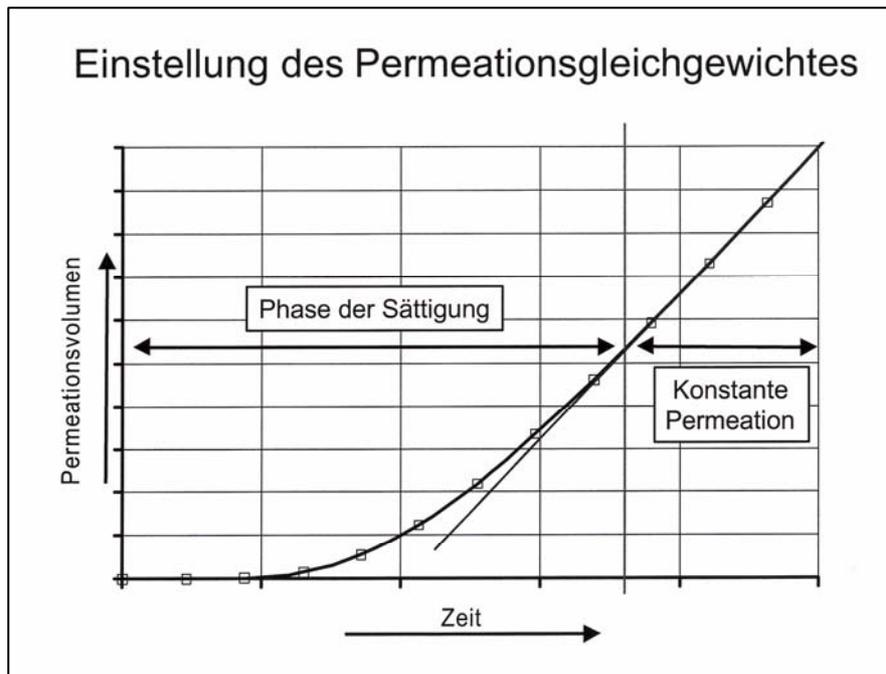
**Gleichung 6**

Der Permeationskoeffizient von verschiedenen Gasen durch Kunststoffmaterialien hängt stark von den gas- und materialspezifischen Parametern ab und seine Einheit kann wie folgend angegeben werden:

$$P = \frac{\text{Menge des Permeaten} \times \text{Wandstärke}}{\text{Oberfläche} \times \text{Zeit} \times \text{Differenz des Druckes}} \quad P : \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s Pa}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Menge des permeierten Gases (Permeat) kann als Masse, Mol oder Volumen angegeben werden. Für Gase wird die Angabe des Volumens unter Normbedingungen (STP) bevorzugt, welches durch den Kunststoff hindurch tritt. Unter Normbedingungen wird eine Standardtemperatur von 273,15 K und ein Standarddruck von  $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  verstanden [64].

Ausgelöst wird der Gasdurchgang im instationären Bereich durch eine Änderung der Partialdruckdifferenz. Die Zeitdauer bis zum Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustandes hängt vom Diffusionskoeffizienten des permeierenden Gases, von der Struktur, Oberfläche und Dicke der Kunststoffprobe sowie den klimatischen Bedingungen ab. Im konkreten Fall der betrachteten PET-Getränkeverpackungen hat sich gezeigt, dass nach einer Zeit von etwa drei Tagen ein Diffusionsgleichgewicht eintritt und somit dann eine konstante Permeation nach dem 1. Fick'schen Gesetz beobachtet werden kann [16, 26]. In Abbildung 15 ist der Permeationsverlauf vor und nach der Einstellung des stationären Zustandes in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der instationäre Zustand wird nach der vollständigen Sättigung des Kunststoffes beendet. Ab diesem Zeitpunkt kommt es zum stationären Zustand und damit zu einer konstanten Permeation.



**Abbildung 15:** Einstellung des Permeationsgleichgewichtes [23]

### 2.3.2 Einflussfaktoren und Effekte auf die Permeation, Diffusion und Löslichkeit

Polymere Packstoffe weisen für Wasserdampf und andere Gase sehr unterschiedliche Permeationskoeffizienten auf. Da der Permeationskoeffizient, wie bereits beschrieben, das Produkt aus Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient ist, werden nachstehend die Einflussgrößen auf diese Koeffizienten nicht gesondert betrachtet, sondern als Summeneinflüsse wiedergegeben.

#### Effekt der Kohlenstoffkettenlänge der Permeanden

Untersuchungen bezüglich der Kohlenstoffketten zeigen, dass längere Molekülketten eine höhere Affinität zur Migration aus dem Füllgut in das Verpackungspolymer aufzeigen als kürzere. Fayoux et al. konnten bei der Gastransportuntersuchung von verschiedenen organischen Verbindungen durch diverse Polymere einen zwei- bis fünffach erhöhten Permeationskoeffizienten für jede weitere Methylgruppe, die an eine Kohlenstoffkette von zehn Kohlenstoffatomen angehängt worden ist, feststellen. Als Permeat von Joghurt in Polymere (PP, PE, VDC und EVOH) bei diesen Versuchen haben Alkylester ( $C_5$ - $C_{10}$ ), Methylketone ( $C_7$ - $C_{10}$ ), Aldehyde ( $C_7$ - $C_{10}$ ) und Schwefelverbindungen Verwendung gefunden. Die Einflüsse von verschiedenen Füllgutinhaltsstoffen und Eigenschaften der Permeanden wird im Folgenden noch genauer betrachtet. Ferner ist in dieser Studie von Fayoux et al. aufgezeigt worden, dass mehrfachverzweigte Verbindungen zu einem größeren Anteil in das Kunststoffmaterial gelangen als lineare Molekülketten [21]. Shimoda et al. konnte auf der anderen Seite zeigen, dass der Siedepunkt und das Molekulgewicht einen größeren Einfluss auf die Permeation in die Gasphase besitzt als die funktionalen Gruppen der Permeanden [64].

### Effekt der Polymerstruktur des Kunststoffes

Eine Vielzahl von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst die Permeation. Dabei ist es nicht nur die molekulare Struktur der Kunststoffe, die die Permeation beeinflusst, sondern auch die Beschaffenheit der diffundierenden Permeanden. Es können folgende Einflüsse aus der Literatur entnommen werden [20]:

- Mikrolöcher, welche durch Temperatureinwirkungen entstehen können, haben einen erheblichen Einfluss auf den Gastransport (vgl. Temperatureinfluss).
- Kristallinität besitzt einen Einfluss, da eine Lösung des Gases nur in der amorphen, aber nicht in der kristallinen Phase des Kunststoffes stattfinden kann.
- Einfluss der Polarität.
- Der Verzweigungsgrad besitzt einen Einfluss auf die Festigkeit des Polymers und erhöht somit die Permeation.
- Die Orientierung oder das Dehnungsverhalten der Polymere werden durch den Herstellungsprozess bestimmt. Sie sind damit stark mit den mechanischen Eigenschaften des Polymers verbunden. Sie erhöhen die Kristallinität von semikristallinen Kunststoffen (PE) und verringern somit deren Permeabilität und Diffusion (PE, PP, PVC, PC, PET).
- Additive verringern die Glasübergangstemperatur und erhöhen die Anzahl und Größe der Mikrolöcher, welche zu einer höheren Permeation und Diffusion führen.
- Kunststoffblends haben ebenfalls einen Einfluss auf die Permeation [20].

### Effekt der funktionalen Gruppen und Polarität des Permeanden

In unpolaren Polymeren diffundieren unpolare Moleküle schneller und leichter durch die Polymermatrix als solche, die polare Gruppen enthalten. Demnach lösen sich Sauerstoff oder Stickstoff besser in unpolaren Polymeren wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Als Polarität wird die permanente Veränderung der Ladungsverteilung in Molekülen oder Molekülteilen bezeichnet. In einer Studie von Fayoux über die Sorptionseigenschaften wurde gezeigt, dass es bei zwei ähnlich chemisch aufgebauten Terpenen (Limonen und Carvon) mit unterschiedlicher Polarität zu einer schnelleren Diffusion auf der Seite des weniger polaren Limonens kommt [20].

### Temperatureinfluss

Die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten sind temperaturabhängig. Die Diffusion und die Sorption sind wärmeaktivierte Prozesse. Bei höherer Temperatur tendieren die Molekülsegmente des Polymers zu stärkeren Bewegungen. Das hat zur Folge, dass ein „Springen“ diffundierender Moleküle zwischen inter- und intramolekularen Bereichen des Polymers wahrscheinlicher wird. Dabei braucht das diffundierende Molekül weniger kinetische Energie, um ausreichend große Zwischenräume in den Polymerkettensegmenten zu schaffen und die Polymerketten zu durchdringen. Die Temperaturabhängigkeit der Permeations-, Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten können mit Hilfe der Arrhenius Gleichung beschrieben werden (vgl. 2.3.1):

$$\mathbf{a) } P = P_0 \exp(-E_p / RT) \qquad \mathbf{Gleichung 8}$$

$$\mathbf{b) } D = D_0 \exp(-E_D / RT) \qquad \mathbf{Gleichung 9}$$

$$\mathbf{c) } S = S_0 \exp(-\Delta H_S / RT) \qquad \mathbf{Gleichung 10}$$

$$\mathbf{d) } P_0 = D_0 S_0 \qquad \mathbf{Gleichung 11}$$

$$\mathbf{e) } E_p = E_D + \Delta H_S \qquad \mathbf{Gleichung 12}$$

$E_p$  und  $E_D$  stehen hierbei für die Aktivierungsenergie der Permeation und Diffusion und  $H_S$  ist die molare Verdampfungswärme der Lösung des Gases im Polymer. Die Einheit der Parameter wird in kJ/mol angegeben, wobei  $R = 8,3145$  (J / mol K) und  $T$  die absolute Temperatur in K sind.

Piringer konnte diesen Zusammenhang der erhöhten Permeation bei erhöhten Temperaturen in zahlreichen Untersuchungen belegen. Folgend werden dazu einige Beispiele am Kunststoff LDPE gegeben [64]:

**Tabelle 1:** Permeationskoeffizient  $P$  ( $\text{g mm m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) von organischen Verbindungen durch LDPE (Salame 1961)

Verbindungen	0 °C	21,1 °C	54,4 °C	73,9 °C
Toluol	22,7	199	2270	11300
n-Hexan	18,9	138	3540	11800
Ethylmercaptan	10,2	157	3931	15700
Octylalkohol	0,039	0,20	10,1	73,9

Fayoux et al. zeigt bei seinen Untersuchungsergebnissen einen erheblichen Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Permeaten (Limonen) im Permeenten und damit einhergehend eine erhöhte Permeation. Dieses Ergebnis hängt jedoch davon ab, ob es sich um eine Permea-

tion in der Gas- oder in der flüssigen Phase handelt. Bei einer Temperaturerhöhung von 25 auf 40 °C konnte eine nur halb so große Löslichkeit des Permeaten festgestellt werden [21]. Nielsen stellte hingegen bei dieser Untersuchung eine dreimal so große Permeation bei einem Vergleich von 25 und 4 °C in der flüssigen Phase fest [59].

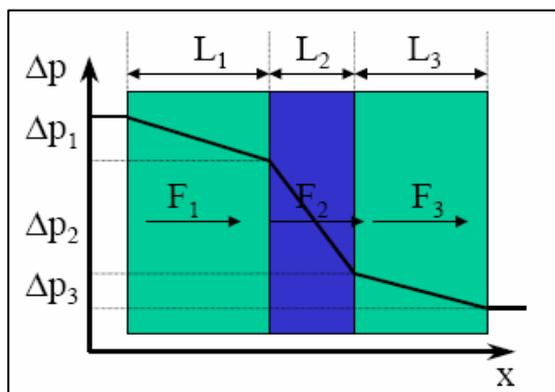
### Einfluss des Druckes

Ein weiterer Faktor von dem die Permeation abhängig ist, ist der Druck. Bei idealen Gasen ist der Permeationskoeffizient unabhängig vom Partialdruck des Gases. Vorausgesetzt, es bestehen keine Wechselwirkungen zwischen dem diffundierenden Material und dem Polymer, kann dies auch auf nicht ideale Gase angewendet werden. Abhängig vom Polymer-Permeand-System unterscheiden sich organische Dämpfe und Wasserdampf in ihrem Lösungs- und Diffusionsverhalten. Der Grund dafür ist, dass gelöste Dämpfe in manchen Polymeren zu Plastifizierungseffekten führen. Der Diffusionskoeffizient kann dadurch steigen, aber auch fallen [64].

### Einfluss der Zeit und des Polymeraufbaus

In einigen Fällen hängen der Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient von der Konzentration und der Zeit ab. Dies hängt damit zusammen, dass durch Dämpfe ein Schwellen des Polymers verursacht wird. Tritt dieser Fall ein, muss die Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden. Das Diffusionsverhalten von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oder Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) durch Polyethylenterephthalat kann jedoch generell durch die Fick'schen Gesetze beschrieben werden.

Besteht der Kunststoff aus mehreren Schichten, kann der Gasdurchgang mit der Elektrizitäts- oder Wärmelehre von hintereinander geschalteten Widerständen abgeleitet werden. Jede Schicht stellt ihren eigenen Widerstand gegenüber dem Massentransport dar. In jeder Schicht ändern sich die Partialdrücke linear, wie in Abbildung 16 dargestellt wird [54].



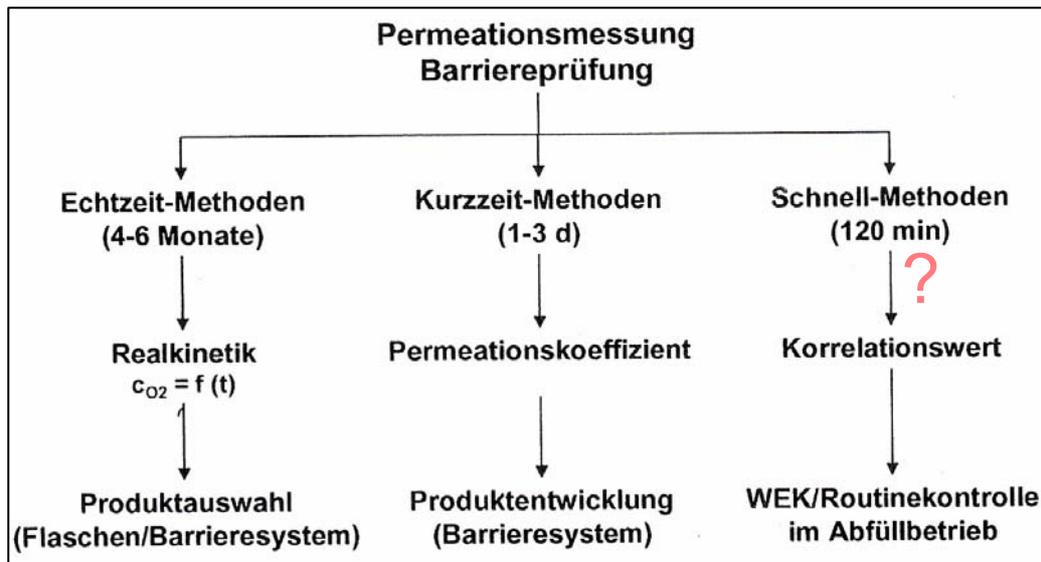
**Abbildung 16:** Partialdruckgefälle innerhalb einer Multilayer-Schicht [54]

### Einfluss der relativen Feuchte

Es gibt Kunststoffe die bezüglich ihrer Permeabilität eine starke Abhängigkeit von der relativen Feuchte zeigen. Zu diesen Kunststoffen zählen Polyamide und Ethylenvinylalkohol. Das Wassermolekül ist relativ klein und könnte daher leicht durch die Polymermatrix diffundieren. Die Wechselwirkungen zwischen dem polaren Wasserdampf und bestimmten Molekülgruppen in polaren Polymeren, wie zum Beispiel Hydroxyl- (OH) oder Amidgruppen (CONH), bestimmen das Permeationsverhalten. Bindungen durch Wasserstoffbrücken werden durch diffundierendes Wasser unterbrochen, was dazu führt, dass die Bindungskräfte zwischen den Makromolekülketten „aufweichen“ und diese beweglich werden. Sie wirken als sogenannte Weichmacher und verändern die Polymerkettenbeweglichkeit. Dies beeinflusst die Diffusion anderer Permeaten, wie zum Beispiel Sauerstoff (O<sub>2</sub>). Beim Verpacken von Lebensmitteln ergibt sich daraus, dass die Umgebungsfeuchte und die Wasseraktivität der Lebensmittel die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit der Verpackung beeinflussen. Auch das Füllgut kann die Gasdurchlässigkeit der Verpackung beeinflussen. Das Füllgut ist selbst eine Gasbarriere, die durch chemische Reaktionen mit dem Permeanden in Wechselwirkung steht [54].

#### **2.4 Messsysteme und Ergebnisse zur Bestimmung der Permeation von Kohlendioxid und Sauerstoff durch Kunststoffflaschen**

Zur Beurteilung der Barrierschicht von Kunststoffflaschen werden grundsätzlich zwei Messmethoden, die Echtzeit- (Realzeit-Methode) und die Kurzzeit-Methode unterschieden[61]. In folgender Abbildung 17 sind diese zwei Methoden sowie die Ziele von Permeationsmessungen in der Getränkeindustrie dargestellt. Ferner wird ebenfalls mit einem Fragezeichen die Möglichkeit angedeutet, Ergebnisse über eine Permeation durch Kunststoffmaterialien bereits nach wenigen Minuten oder sogar Sekunden zu erhalten. Hierzu soll diese Arbeit ebenfalls Aufschluss geben. Im Folgenden werden die Durchführung, Vor- und Nachteile der Echtzeit- und Kurzzeitmethode beschrieben. Weiter soll die Problematik der Schnell-Methoden thematisiert werden.



**Abbildung 17:** Systematischer Überblick über Permeationsmessungen von Kunststoffflaschen [61].

#### 2.4.1 Realzeit-Methode

Bei der Realzeit-Methode wird entweder unter definierten Bedingungen das Produkt selbst oder ein Modellprodukt abgefüllt. Um zum Beispiel Bier zu simulieren, wird destilliertes Wasser entgast und karbonisiert, eventuell mit Ethanol versetzt. Ein Modellprodukt wird immer dann eingesetzt, wenn der in die Flasche permeierende Sauerstoff mit den Inhaltsstoffen des abgefüllten Originalproduktes reagiert und dadurch die Permeation von Sauerstoff in das Produkt nicht gemessen werden kann. In karbonisierten Getränken kann die  $\text{CO}_2$ -Konzentration direkt gemessen werden, da hier keine Oxidationsreaktionen mit dem Füllgut stattfinden (vgl. 4). Die Messung der gelösten Gase im Füllgut kann durch verschiedene Systeme vorgenommen werden. Im Folgenden sollen die verwendeten Messsysteme kurz beschrieben werden.

##### Messung von gelösten Gasen in Getränken

Für die Konzentrationsbestimmung gelöster Gase stehen grundsätzlich zwei Wege zur Verfügung:

- a) Die selektive Bestimmung des Gleichgewichts-Partialdrucks des Gases und daraus mittels bekannter Löslichkeit die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases. Die meisten gaselektiven Elektroden, wie die Clark-Elektrode für Sauerstoff, messen den Partialdruck oder den Sättigungsdruck in der Flüssigkeit.
- b) Die selektive Bestimmung der Konzentration des gelösten Gases mit einem definierten Probenvolumen. Hierfür stehen hauptsächlich spektroskopische und nasschemische Methoden zur Verfügung. Spektroskopische Methoden bestimmen die Konzentration

direkt im Messvolumen. Bei nasschemischen Methoden wird das Gas in der Probe chemisch gebunden und anschließend titrimetrisch, gravimetrisch oder mit anderen Verfahren analysiert [56, 57].

In der Labor- und Betriebsmesspraxis haben sich Clark-Sensoren zur Bestimmung des Sauerstoffs in Flüssigkeiten und Gasen etabliert, die zu den unter a) genannten Systemen zuzuordnen sind. Es lassen sich hierbei membranlose potentiostatische Sensoren für die Messung des gelösten Sauerstoffes und membranbedeckte elektrochemische Sensoren nach dem polarographisch-amperometrischen Prinzip unterscheiden [45].

Bei der Messung des Kohlendioxids wird traditionell mit der Druck-/Temperaturmethode gearbeitet, die aber mit Nachteilen, wie keine hinreichende Korrektur des Fremdgasgehaltes, behaftet ist. Derzeit sind zwei selektive Methoden für die Kohlendioxidbestimmung in Getränken kommerziell bedeutsam. Das Mehrfach-Volumen-Expansionsverfahren sowie die Membranverfahren. Es sind auch spektroskopische, im mittleren Infrarotbereich arbeitende Verfahren bekannt [46, 56].

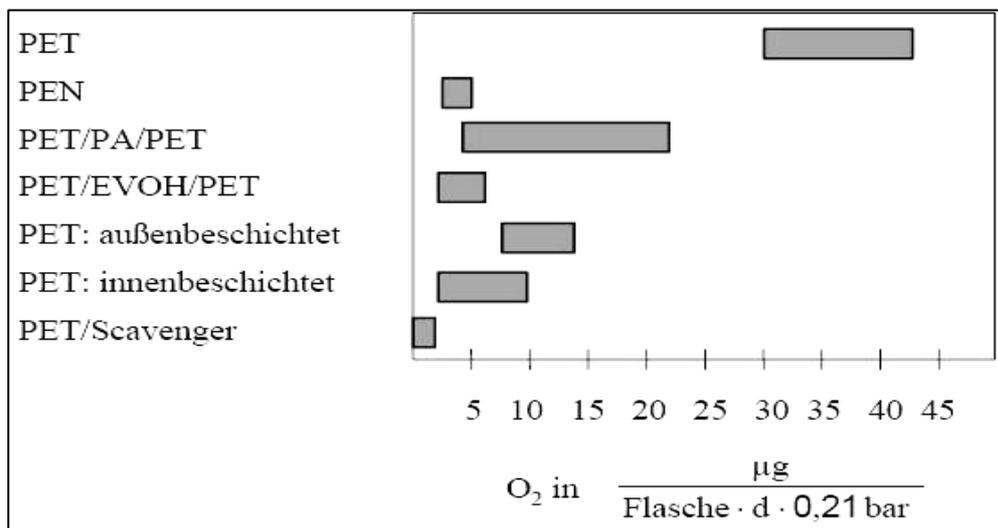
Methner et al., die bei ihrem Vergleich von verschiedenen PET-Flaschen für Bier den Echtzeittest durchgeführt haben, verwenden für die Sauerstoffmessung die membranlosen potentiostatischen Sensoren und für die Kohlendioxidbestimmung das Mehrfach-Volumen-Expansionsverfahren. Die untersuchten PET-Flaschen sind mit entgastem, sauerstofffreiem und karbonisiertem Wasser (5 g/l) befüllt und bei 28 - 30 °C gelagert worden. Sie konnten zeigen, dass mit Kronenkorken verschlossene Multilayerflaschen nach 12 Untersuchungswochen geringste Sauerstoffzunahme von 0,25 mg/l besitzen. Ein signifikant höherer Anstieg konnte bei der Kombination PET-Flasche mit Aussenbeschichtung und Kunststoffschraubverschluss ermittelt werden. Die reine PET-Flasche ohne Barriere mit Kunststoffschraubverschluss kann, laut Methner, mit einem Sauerstoffanstieg von 2,5 mg/l nach ebenfalls 12 Untersuchungswochen keine Lösung zur Abfüllung von Bier darstellen. Die höchste Verlustrate innerhalb von sechs Monaten hat 27 % betragen. Abgesehen von den Glasflaschen haben die innenbeschichteten PET-Flaschen die geringste CO<sub>2</sub>-Abnahme zu verzeichnen [49].

#### **2.4.2 Kurzzeit-Methode**

Bei der Kurzzeitmethode wird, zum Beispiel für flexible Kunststoffverpackungen im Lebensmittelbereich, die Trägergasmethode entsprechend DIN 53380-3 angewendet (vgl. Kapitel 4). Mit einem modifizierten Prüfgerät können aber auch Flaschen und Verschlüsse gemessen werden. Bei dieser Methode wird die Permeation in ein Trägergas bestimmt. Es wird nach Einstellung des stationären Permeationszustandes eine Punktaufnahme der Permeation bestimmt. Das Messergebnis ist ein Permeationskoeffizient. Durch die Anwendung eines ma-

thematischen Modells kann dann eine Aussage über den tatsächlichen zeitlichen Verlauf der Sauerstoffaufnahme in eine Flasche ermittelt werden [14].

Müller stellt aufgrund seiner Untersuchungen fest, dass die Monolayerflasche keine Lösung zur Abfüllung von sauerstoffempfindlichen Getränken sein kann [54]. Er zeigt aber in Abbildung 18, dass durch eine Barriereverbesserung, wie zum Beispiel das Einbringen einer Beschichtung oder eines Scavengers, die Sauerstoffdurchlässigkeit entscheidend reduziert werden kann. Durch den Einsatz von PEN konnte eine  $O_2$ -Durchlässigkeit gegenüber PET um den Faktor 10 gesenkt werden. Beim Einsatz von Multilayerflaschen, z.B. mit PA oder EVOH als Barriermaterial in einer mittleren Schicht, konnte die  $O_2$ -Barriere ebenfalls verbessert werden. Bei mit Siliziumoxid innenbeschichteten Kunststoffflaschen hat Müller einer Sauerstoffdurchlässigkeit von 1 mg/l nach einem halben Jahr Untersuchungsdauer bei einer 0,5-l-Flasche festgestellt [54].



**Abbildung 18:** Sauerstoffdurchlässigkeit von Kunststoffflaschen [54]

Nachteile dieser Gas-in-Gas-Messung sind nach Dörr, dass bei dieser Messung die  $O_2$ -Permeation in der stationären Phase der Permeation erfasst wird. Der im Kunststoff gelöste Sauerstoff geht hierbei nicht in die Berechnung ein. Dörr bestätigt in seinen Untersuchungen, dass die Abweichung zwischen rechnerischer Haltbarkeit, die mit den Werten der Trägergas-methode ermittelt worden sind, nicht mit der tatsächlichen Haltbarkeit übereinstimmen [16]. Die Ursachen dafür sind, dass die Vorgänge an den Grenzschichten bei einem Gas-in-Gas-Übergang andere sind als bei einem Übergang des  $O_2$ -Eintritts in abgefüllte Flaschen. Demnach kann die Messung des  $O_2$ -Eintritts mittels Kurzzeit-Methode nur ein Orientierungswert darstellen, da bei den so ermittelten Werten die bestehenden Partialdruckdifferenzen in der abgefüllten Verpackung nicht berücksichtigt werden [16].

### 2.4.3 Schnell-Methoden

Die sehr zeitaufwendige Echtzeitmethode führt immer wieder zu der Forderung seitens der Abfüllbetriebe und Verwender von Kunststoffflaschen der schnelleren Generierung von Messergebnissen über die Permeation von Sauerstoff und Kohlendioxid durch Kunststoffverpackungen. Die auf dem Markt befindlichen Systeme zur Bestimmung der Permeation von Gasen bedienen sich meistens der Substitution des zu messenden Gases, Vernachlässigung von Einflussfaktoren der Permeation, wie relative Feuchte, Druckgradient, Konzentrationsgradient oder Temperatur. Im Zuge dieser Arbeit sollen zwei Messmethoden, die zu den Schnellmethoden zu rechnen sind, untersucht werden, da bei dieser Thematik auf wissenschaftliche Veröffentlichungen nicht verwiesen werden kann.

### 2.4.4 Bestimmung und Ergebnisse der Permeation von organischen Verbindungen

In einer Studie von Möller-Hergt et al. ist die Durchlässigkeit von PET Flaschen für die organische Substanz Naphthalin untersucht worden [52]. Dabei sind PET Flaschen (einlagig, mehrlagig, mit Innen- und Außenbeschichtung) in einen Metallbehälter mit 1 g Naphthalin eingebracht und bei 40 °C sieben Tage gelagert worden. Im Behälter entsteht somit eine völlige Sättigung an Naphthalin. Die geringste Naphthalinkonzentration von 0,1 µg/l besitzt die 5-lagige 1,10-l-PET-Flasche und den höchsten Wert konnte in der 0,5-l-PEN-Flasche mit 599 µg/l ermittelt werden. Innerhalb dieser Konzentrationsspanne befinden sich die restlichen untersuchten Permeenten, die in der Tabelle 2 dargestellt sind.

**Tabelle 2:** Ergebnisse der Untersuchung von PET-Flaschen, bei einer Inkubationszeit von einer Woche in der Naphthalinatmosphäre bei einer Temperatur von 40 °C [52]

Kunststoffflasche	Naphtalin [µg/l]	Kunststoffflasche	Naphtalin [µg/l]
0,50 l; Außenbeschichtung	1,5	1,10 l; 5-lagig	0,1
0,50 l; Innenbeschichtung	0,7	0,50 l; Innenbeschichtung	49,0
0,50 l; 5-lagig	0,6	0,50 l; 3-lagig	275,0
0,50 l; Innenbeschichtung	0,5	0,50 l; Innenbeschichtung	0,6
0,50 l; Innenbeschichtung	0,5	0,50 l; PEN	599,0

Ferner haben Möller-Hergt et al. einen Unterschied der Ergebnisse in Bezug auf die Lagerung festgestellt. Bei liegender Lagerung wird doppelt soviel Naphthalin aufgenommen wie bei stehender Lagerung [52].

Piringer et al. hat die Permeation von organischen Verbindungen durch flächige Kunststoffe untersucht. Er beschreibt verschiedene Messmethoden, wie die Gasphasenmethode oder die „Pouch Methode“. Die Gasphasenmethode ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Trägergas über ein mit Permeand befülltes Reservoir geführt wird, welches durch das zu messende Polymer getrennt ist. Das Trägergas wird daraufhin mit dem permeierten Permeand beladen, zu einem Detektor geführt und dort analysiert. Bei der „Pouch- Methode“ wird ein Beutel, welcher an drei Seiten mit einem Kunststofffilm versiegelt ist, mit einer Lösung bestehend aus dem Permeat gefüllt und an der vierten Seite ebenfalls versiegelt. Hiernach wird der Beutel in eine 1-l-Weithalsflasche eingebracht, welche mit 500 – 1000 ml purem Solvent befüllt und verschlossen ist. In den vorher definierten Zeiträumen wird von dem Beutel umgebenden Solvent eine Probe entnommen und diese gaschromatographisch auf das Permeand analysiert. Piringer fordert aufgrund der Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden, dass Verpackungen, bei denen ein direkter Kontakt von Flüssigkeit mit dem Kunststoff gegeben ist, die Messmethode keine reine Gasmessung sein darf [64]. Damit würde kein praxisnaher Vergleich zugrunde gelegt. In den Untersuchungen wird daher als Solvent Methanol und Ethanol aufgrund der nicht vorhandenen Interaktionen mit den unpolaren Kunststoffen (vergleiche 2.3.2) und der guten analytischen Handhabung verwendet. Als Einheit gibt Piringer et al. den Partitionskoeffizienten  $K$  an, welcher die dimensionslose relative Löslichkeitskonstante darstellt. Sie beschreibt die Verteilung einer Substanz zwischen zwei Phasen. Der absolute Löslichkeitskoeffizient kann direkt mit den Methoden der Gasmessung bestimmt werden, welche aber auf relativ leicht flüchtige Verbindungen beschränkt sind. Große experimentelle Fehler, wie Adsorption an der Polymeroberfläche oder an den Zellwänden bei Substanzen mit geringer Flüchtigkeit, können damit aber nicht vermieden werden. In der Tabelle 3 sind die Messergebnisse von zwölf verschiedenen organischen Verbindungen an drei unterschiedlichen Polymeren dargestellt. Die organischen Verbindungen sind ausgewählt worden, da sie unterschiedliche funktionale Gruppen und Molekularstrukturen aufweisen [64].

**Tabelle 3:** Partitionskoeffizienten von organischen Verbindungen mit verschiedenen Polaritäten zwischen Polyolefinen und Ethanol [64].

	LDPE	HDPE	PP
<b>Limonen</b>	0,42	0,36	0,45
<b>Diphenylmethan</b>	0,25	0,24	0,20
<b>Diphenyloxid</b>	0,14	0,16	0,22
<b>Isoamylacetat</b>	-	-	0,10
<b>Aldehyd C14</b>	0,017	0,035	0,030
<b>Linalylacetat</b>	0,065	0,067	0,066
<b>Camphor</b>	0,064	0,057	0,042
<b>Eugenol</b>	0,013	0,024	0,020
<b>Dimethylbenzilcarbinol</b>	0,0062	0,017	0,013
<b>Menthol</b>	0,0087	0,019	0,018
<b>2-Phenylethylalcohol</b>	0,0028	0,011	0,0087
<b>Cis-3-Hexenol</b>	0,0024	0,014	0,0062

Walker untersuchte in seiner Dissertation die Permeation von Toluol durch plasmapolymersierte Barrierschichten auf Polyethylenfolien [79]. Diese Barrierschichten führen zu einer erheblich gesenkten Permeation von Toluol. Die Schichtbildung erfolgte aus den Monomeren Trifluormethan und Ethen. Dabei wurden Schichtsysteme aus unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Trifluormethan und Ethen hinsichtlich ihrer Barrierewirkung untersucht. Mit einem aus sieben Lagen bestehenden Schichtsystem mit einer gesamten Schichtdicke von etwa 400 nm konnte die Permeation von Toluol durch PE bei einer Temperatur von 40 °C um einen Faktor von nahezu 3000 reduziert werden. Ferner stellte Walker fest, dass PA wenig durchlässig gegenüber organischen Lösungsmitteln ist [79].

## 2.5 Geschmacksstabilität von Getränken

Sauerstoff kann mit vielen Inhaltsstoffen von Lebensmitteln chemische Reaktionen eingehen und irreversible Veränderungen hervorrufen. Oft reicht die im Lebensmittel gelöste Sauerstoffmenge oder der Sauerstoff im Kopfraum der Verpackung zu einer Schädigung durch Oxidation aus. Sauerstoffinduzierte Schädigungen von Lebensmitteln führen zu einer Veränderung des Aromaprofils, zur Bildung unerwünschter Geschmacksstoffe, Verfärbungen oder zum Abbau von Vitaminen. Da Bier zu den sauerstoffempfindlichsten Getränken überhaupt zählt, sind die bei der Bieralterung auftretenden Veränderungen der Bieraromastoffe sowohl

sensorisch als auch analytisch zu erfassen [53]. Folgende Reaktionen werden für die Veränderung des Biergeschmacks nach der Abfüllung verantwortlich gemacht:

- die Oxidation höherer Alkohole,
- der oxidative Abbau von Isohumolonen
- die Maillard-Reaktion und der Strecker-Abbau
- die Autoxidation ungesättigter Fettsäuren und Fettsäuren-Ethylester
- der enzymatische Abbau ungesättigter Fettsäuren
- die Photooxidation ungesättigter Fettsäuren
- die Aldolkondensation kurzkettiger Aldehyde
- die sekundäre Autoxidation von Aldehyden [78]

Zur analytischen Bestimmung der bei der Bieralterung auftretenden chemischen Reaktionen existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Zu nennen sind beispielsweise Methoden der Chemilumineszenz [76], Bestimmung des trans-2-Nonenals als Leitsubstanz der Alterung [78], das Absorptionsintegrals [77], die Elektronen- Spinresonanz- Spektroskopie [38], Bestimmung der und Quantifizierung der Streckeraldehyde [48].

Eine weiterhin bestehende und verlässliche Untersuchungsmethode ist die sensorische Bestimmung der Geschmackstabilität [47]. Methner et al. führte bei der Beurteilung zur Eignung von verschiedenen PET-Flaschen zur Abfüllung von Bier neben anderen Methoden auch sensorische Untersuchungen gemäß DIN 10952 durch. Hierbei haben die Verkoster nach einer Zeitspanne von 12 Wochen einer innenbeschichteten Kunststoffflasche dieselbe Bewertung vergeben wie einer Glasflasche. Die schlechteste Benotung hat eine Monolayerflasche erhalten, wobei das benotete Bier den Schwellenwert bereits nach 5 Wochen unterschritten hat. Ferner konnte Methner den signifikanten Einfluss des Verschlusses auf die Geschmacksstabilität feststellen. Der Kunststoffschraubverschluss ohne Scavenger hat eine deutlich schlechte Geschmacksstabilität, verglichen mit aktiver Barrierenvariante [49].

Als branchenüblicher Richtwert gilt die oft aus der Praxis kommende Forderung, dass eine Sauerstoffaufnahme von weniger als 1 mg/l und eine Kohlendioxidabnahme von weniger als 10 % vom Ausgangswert (zirka 5,2 g/l) bis zum Mindesthaltbarkeitsdatums (MHD) gewährleistet werden muss [67, 58].

### **3 Problemstellung**

In den vergangenen Jahren ebten die Diskussionen über die Barrierewirkung von Kunststoffmaterialien nie ab. Die Zwangspfanddiskussion und damit einhergehender Debatte über die Einführung einer Kunststoffflasche für Bier, wie sie im alkoholfreien Bereich schon er-

folgreich auf dem Getränkemarkt existiert, trägt zur Aktualität des Packmittels Kunststoffflasche bei. Zurzeit existieren eine große Anzahl an verschiedenen Messmethoden und Ansichten über das optimale Kunststoffmaterial für mehr- oder einwegfähige Kunststoffflaschen. Alle Autoren [16, 18, 26, 54, 61], die sich mit der Problematik von Permeationsvorgängen bei Kunststoffflaschen beschäftigt haben, sind sich jedoch einig, dass der Gasdurchtritt von Sauerstoff und Kohlendioxid noch weiterer Untersuchungen bedarf, bevor ein Kunststoffmaterial eingesetzt werden kann, das zum einen den geforderten Qualitätsansprüche genügt und zum anderen die Preisvorstellungen einhält.

Die Vermutung liegt nahe, wenn Sauerstoff in das Kunststoffgebilde eindringen und Kohlendioxid durch die Wandung oder Compoundmasse des Verschlusses entweichen kann, dass auch organische Verbindungen mit dem Produkt in Berührung kommen könnten. Publik wurde diese Problematik der Durchlässigkeit von Kunststoffmaterialien, als die Verbindung Tribromanisol durch die Verpackungen in Getränke gelangen konnte [43]. Gründe dafür könnten unsachgemäße Lagerung im Zusammenhang mit Dichtmaterialien sein, die eine schlechte Barrierewirkung auf flüchtige organische Substanzen zeigen. Es existiert bereits eine Nachweismethode bzw. eine Screening-Methode für einen Permeationsvorgang von Naphtalin durch Kunststoff. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass die Naphtalinpermeation nicht in einer realitätsnahen Konzentration gemessen wird, sondern nur im Überschuss zugesetzt werden. Daher können auch keine Korrelationen zwischen Umgebungskonzentration und Konzentration in der Messlösung erhalten werden. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass Naphtalin als Indikatorlösung für alle anderen organischen Verbindungen eingesetzt wird. Bekannt ist jedoch, dass die verschiedenen organischen Verbindungen sich sehr unterschiedlich verhalten, was beim Vergleich von Permeationskoeffizienten von verschiedenen Kunststofffolien deutlich wird [64]. Die eingesetzte Dosierung von 0,1 g/l Naphtalin in der Umgebung ist nicht vergleichbar mit Konzentrationen in der Umwelt. So können die Ergebnisse dieser Messmethode nur schwer auf die Praxisanwendung bezogen werden [52].

Ziel dieser Arbeit ist zum einen die Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen zu bestimmen. Zum anderen sollen hierbei Inkubationskonzentrationen der Permeanden nicht im Überschuss, sondern unter realen Bedingungen ermittelt werden. Ferner soll im Zuge dieser Arbeit die messtechnische Erfassung dieser Permeationsvorgänge untersucht und auf Anwendbarkeit getestet werden. Hierbei muss die Verwendung von verschiedenen Permeanden im Zusammenspiel der verwendeten Kunststoffverpackung bestimmt werden.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Bestimmung der Sauerstoffaufnahme und Kohlendioxidabnahme

Die Echtzeit-Methode, die in dieser Arbeit zu Anwendung kommt, basiert auf einem besonderen Verfahren zur Befüllung von Kunststoffflaschen. Hierbei werden die zu prüfenden Flaschen durch thermisches Entlüften von Wasser in einem geschlossenen Behälter eingebracht und unter die Wasseroberfläche getaucht. Darauf erfolgen die Karbonisierung im geschlossenen Behälter sowie das Verschließen. PET-Flaschen werden wegen ihrer Temperaturempfindlichkeit in einem gesonderten Behälter mit CO<sub>2</sub> vorgespült und erst während der Abkühlphase in die Apparatur eingebracht. Eine ausreichende Zahl Flaschen, die auf die oben beschriebene Weise befüllt und verschlossen wurden, werden unter definierten klimatischen Bedingungen (Temperatur:  $23 \pm 2$  °C; relative Feuchte  $50 \pm 5$  %) gelagert. In regelmäßigen Zeitabständen erfolgt die Messung der O<sub>2</sub>- bzw. des CO<sub>2</sub>-Konzentration. Diese Messung erfolgt im Unterschied zu den Kurzzeit- und Schnellverfahren in der flüssigen Phase. Die Messung des gelösten Sauerstoffs wird durch membranlose potentiostatische Sensoren (Digox 5, Fa. Dr. Thiedig + Co, Berlin) durchgeführt. Die Messung des Kohlendioxids basiert auf einem Wärmeleitfähigkeitssensor (Micro Logger Modell 3654, Fa. Hach Ultra Analytics, Schneverdingen). Beide Messungen werden mit Hilfe einer Anstichapparatur die Konzentrationen in der Flüssigkeit im Durchfluss misst, durchgeführt [61].

### 4.2 Sensorische Analytik

Bei der deskriptiven Verkostung wird auf Alterungsgeruch, -geschmack und Rezenz getestet. Hiefür werden jeweils 8 - 10 geschulte Prüfpersonen eingesetzt. Als Alterungsnoten werden ganze Zahlen von 1 bis 6 vergeben. Die Definition der Alterungsnoten wird folgend beschrieben: 1 = nicht wahrnehmbar, 3 = Grenzwelle zur Geschmacksbeeinträchtigung, 6 = stark ausgeprägte Alterung (Zwischennoten möglich).

### 4.3 Kunststoffverpackungen

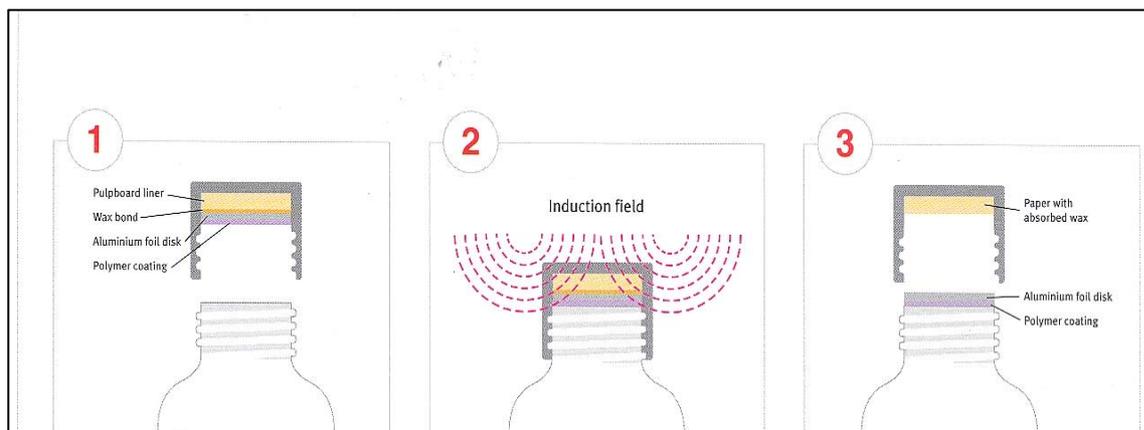
In der Tabelle 4 sind die verwendeten Kunststoffmaterialien beschrieben.

**Tabelle 4:** Kunststoffflaschen und Verschlüsse als Untersuchungsproben

Permeent	Beschreibung	Körperdurchmesser [mm]	Höhe [mm]	Gewicht [g]	Bodendicke [mm]	Wanddicke [mm]	Anteil an Barriere
Multilayer 1	PET/PA+Sc/PET	65,5	238,3	27,9	0,24	0,32	10 %
Multilayer 2	PET/PA+Sc/PET	63,5	247,3	27,9	0,27	0,29	2 %
Multilayer 3	PET/PA+Sc/PET/PA+Sc/PET	65,6	238,3	28,8	0,28	0,30	5 %
Multilayer 4	PET/PA+Sc/PET	63,6	247,1	27,9	0,28	0,28	5 %
Multilayer 5	PET/PA+Sc/PET	64,0	247,3	27,8	0,28	0,29	7 %
Coating 1	PET + Innenbeschichtung	66,5	239,4	27,8	0,24	0,38	0,14 µm
Coating 2	PET + Innenbeschichtung	63,4	238,5	27,6	0,25	0,34	0,15 µm
Coating 3	PET + Innenbeschichtung	65,4	238,1	27,8	0,28	0,32	0,15 µm
Coating 4	PET + Innenbeschichtung	65,0	238,6	27,8	0,27	0,35	0,15 µm
Monolayer 1	PET	63,4	247,0	28,0	0,28	0,29	
Monolayer 2	PET	63,4	245,0	28,0	0,29	0,28	
Glas	0,5 Liter NRW	68,1	260,0	375,4			
Verschluss 1	28 mm PCO, 2-teilig, mit Scavenger (Sulfit), PP		20,2	3,5		2,63	
Verschluss 2	28mm PCO, 2-teilig, ohne Scavenger, PP		19,4	3,6		2,69	
Verschluss 3	28 mm PCO, 1-teiliger, ohne Scavenger, HDPE		20,0	3,3		2,32	

#### 4.4 Induktionsversiegelung

Für Untersuchungen an Kunststoffschraubverschlüssen muss die Mündung der Flaschen gasdicht versiegelt werden, um eine getrennte Betrachtung der Barriereigenschaften von Kunststoffflaschen und -verschlüssen vornehmen zu können. Hierzu wird ein Induktionssiegelgerät verwendet (Abbildung 19). Dabei wird ein Aluminiumsiegel ohne Verwendung von Klebstoffen auf der Dichtlippe der Flasche fixiert. Die zu untersuchende Flasche wird hierzu mit einem speziell gefertigten Kunststoff-Schraubverschluss verschlossen. Der Schraubverschluss ist mit einer Dichtscheibe ausgestattet, welche aus vier verschiedenen Schichten besteht. Die erste Schicht besteht aus einem Kartonmaterial. Die zweite ist eine Wachsschicht. Zwischen dieser Wachsschicht und der vierten Schicht (Polymerschicht) befindet sich eine aluminiumbeschichtete Kunststoffolie. Diese Aluminiumfolie wird durch ein elektromagnetisches Feld erhitzt. Dadurch schmilzt die Wachsschicht und löst sich von der Aluminiumfolie. Gleichzeitig verschmilzt die Polymerschicht an der Aluminiumfolie mit der Mündung der Kunststoffflasche.



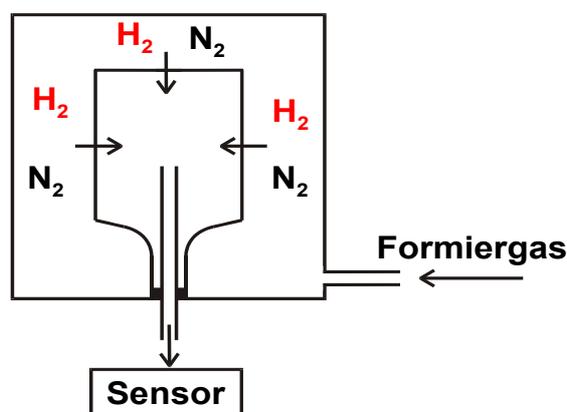
**Abbildung 19:** Vorgang beim gasdichten Verschließen der Flaschen mit einem Induktionssiegelgerät (Capsealer)

#### 4.5 Bestimmung der Wasserstoffpermeation durch Kunststoffflaschen

Die Versuchsanlage zur Wasserstoff-Permeationsmessung der Firma SensorData Instruments (Lüdenscheid, Deutschland) ist als Schnelltestmethode entwickelt worden. Dieser Prototyp besteht aus einer fünffachen Probenahmevorrichtung (Abbildung 53), einem Sensorprüfkopf AP33 und einer Auswerteeinheit H2000.

Bei diesem Verfahren, das nach einem dem Trägergasverfahren ähnlichen Prinzip arbeitet, wird Wasserstoff wegen geringer Molekülgröße und der sehr hohen Molekülbeweglichkeit als Messgas verwendet. Ferner ist die geringe Konzentration (0,5 ppm) in Luft und das schnelle Erreichen des stationären Zustandes als weiterer Vorteil zu nennen. Das verwendete Formier-

gas der Firma Air Liquide Deutschland GmbH (Düsseldorf, Deutschland) setzt sich aus 5 % Wasserstoff und 95 % Stickstoff zusammen.



**Abbildung 20:** Schema des Messprinzips der Wasserstoffmessung [61]

Das in Abbildung 20 schematisch dargestellte Messsystem basiert auf einem als MIS-FET bezeichneten Mikrochip. Die Torelektrode des Transistors besteht aus einer Wasserstoff absorbierenden Legierung. Treffen Wasserstoffmoleküle auf den Sensor, so werden sie an der Oberfläche absorbiert, dissoziieren in Wasserstoffionen und diffundieren in das Metall. Dadurch wird das Oberflächenpotential des Metalls beeinflusst, welches eine Änderung der Torspannung am Transistor bewirkt. In das Metall können nur Wasserstoffionen diffundieren. So können Verfälschungen durch Medien, die keinen Wasserstoff enthalten, ausgeschlossen werden. Auch die Dissoziation von Wasserstoff aus anderen Molekülen ist nicht sehr ausgeprägt, wodurch der Sensor unempfindlich gegenüber anderen Substanzen ist.

Für die Messung werden die mit Umgebungsluft gefüllten Flaschen in einen Prüfstand eingeschraubt. Hiernach wird die Testkammer über die Flaschen gestülpt und auf der Grundplatte befestigt. Anschließend wird die Kammer ca. 20 Minuten mit Formiergas bei einem Volumenstrom von 2 l/min gespült. Durch die Extraktionsrohre wird über den festgelegten Prüfzeitraum in Zeitabständen eine Probe des Innenvolumens der Flaschen gezogen und der Wasserstoffgehalt bestimmt. Die zeitgleiche Prüfung von mehreren Objekten wird über Umschaltventile ermöglicht.

Eine Kalibrierung des Systems erfolgt mittels Prüfgas (Firma Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf). Hierzu wird der AP 33-Sensor mittels Wasserstoff mit einer Konzentration von 10 ppm Wasserstoff kalibriert.

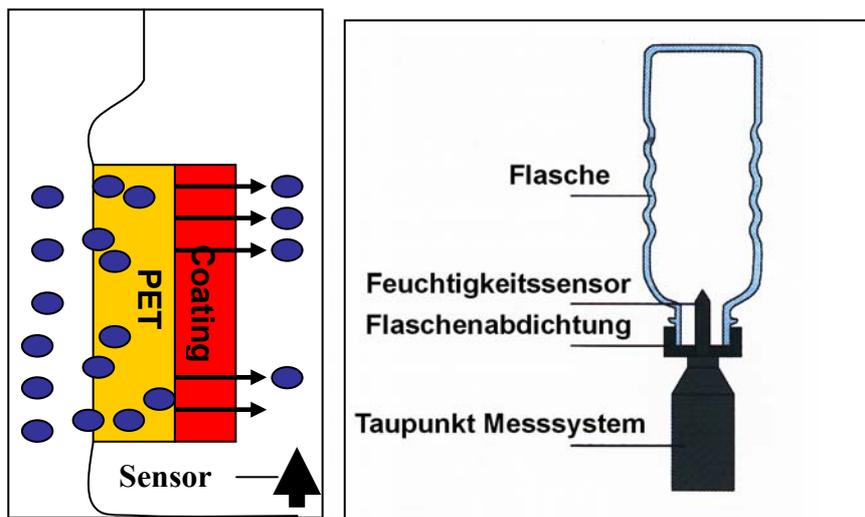
#### 4.6 Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit

Das Permeationsmessgerät der Firma SIG Corpoplast (Hamburg, Deutschland) ist als Schnelltester entwickelt worden. Hierbei misst der Feuchtigkeitssensor innerhalb einer Flasche, die

Feuchtigkeit, welche aus der Flaschenwand durch die Barrierschicht in den Flascheninnenraum dringt (Abbildung 21).

Durch den neu entwickelten Quicktester soll innerhalb einiger Minuten die Barrierschicht bei innenbeschichteten Flaschen beurteilt werden. Es wird der Anstieg der Feuchte in der Flasche gemessen. Der Feuchteanstieg wird deshalb gemessen, weil sich Wasser sehr gut in PET löst und durch Lagerung in befeuchteter Luft der Wassereintrag vergrößert werden kann. Vor der Messung wird die Flasche in einem Klimaschrank konditioniert. Im Anschluss wird die Flasche mit Druckluft eine Minute gespült, um eine trockene Atmosphäre in der Flasche zu erhalten. Nach dem Spülen wird der Feuchtesensor, ein Taupunktmessgerät, in die Flasche eingebracht, wodurch die Flasche gleichzeitig abgedichtet wird. Bei dieser Methode kann die Menge an Wasserdampf, die aus der Flaschenwand durch die Barrierschicht in den Flascheninnenraum dringt, quantitativ bestimmt werden. Die Messdauer, in die auch die Spülzeit einbezogen ist, beträgt sechs Minuten. Dabei wird bei der Messung alle 20 Sekunden ein Messwert aufgezeichnet [44].

Eingesetzt wird bei dieser Messmethode das Taupunktmessgerät Fa 300-2 (Fa. CS-Messtechnik). Es hat einen Messbereich von  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  Taupunkttemperatur bei einem Ausgangssignal von 4 bis 20 mA [45].



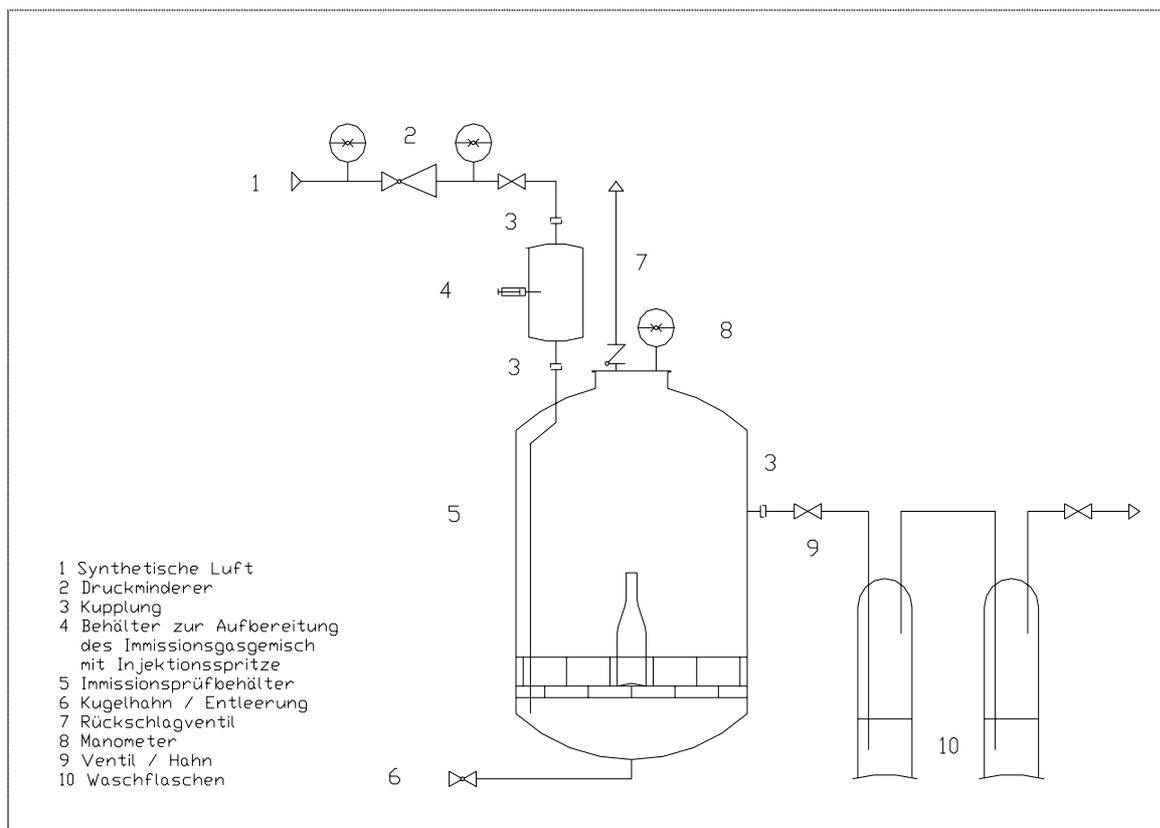
**Abbildung 21:** Schema der Feuchtigkeitsaufnahme und -durchdringung (links) sowie der -messung (rechts)

## 4.7 Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen

### 4.7.1 Konstruktion der Versuchsanlage

Die Vorgabe für die Konstruktion einer Versuchsanlage zur Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse ist die Entwick-

lung eines Inkubationsbehälters, der hermetisch gegenüber der Umwelt abgeschlossen ist. Ferner sollen die Inkubationen mit praxisnahen Werten durchgeführt werden. Hierzu wird ein Behälter mit einem Volumen von 150 Litern verwendet. Als Material für den Inkubationsbehälter dient Edelstahl. Es ist chemisch inert gegenüber organischen Verbindungen. Sämtliche eingesetzten Armaturen und Ventile bestehen ebenfalls aus Edelstahl. Als Dichtungsmaterial wurde Viton<sup>®</sup> verwendet. Viton<sup>®</sup> zeichnet sich durch eine geringe Gasdurchlässigkeit aus und besitzt keinen Sinkeffekt.



**Abbildung 22:** Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur

Zum Einstellen und Entnehmen der Flaschen besitzt der Behälter an seiner Oberseite einen verschließbaren Deckel. In ihm befinden sich ein Manometer und ein voreinstellbares Rückschlagventil zur Absicherung gegen einen Druckanstieg von mehr als 1,5 bar. Das Rückschlagventil ist auf 270 mbar Differenzdruck voreingestellt. Somit ist sichergestellt, dass ein höherer Innendruck als 1,27 bar eingestellt werden kann. Die Zuführung des Immissionsgasgemisches erfolgt über ein Rohr, welches von außen über eine Schnellkupplung wahlweise an die Anschlussleitung für synthetische Luft oder an den Behälter zur Aufbereitung des Immissionsgasgemischs angeschlossen werden kann und bis auf den Boden des Behälters führt. Der große Durchmesser des Zuführrohres und die Anordnung der Flaschen sorgen für eine lami-

nare Strömung und gewährleisten eine gleichmäßige Füllung des Behälters. Am tiefsten Punkt des Behälters befindet sich ein Anschluss mit einem Kugelhahn zur schnellen Dekompression. Seitlich im oberen Drittel besitzt der Behälter einen Zugang mit Schnellkupplung zum Anschluss der Waschflaschen für die Entnahme der Gasproben. Das Permeat ist zunächst flüssig und muss erst verflüchtigt werden. Für die Aufbereitung des Immissionsgasgemisches wird ein geschweißter Behälter aus Edelstahl mit einem Volumen von drei Litern verwendet. Er ist an den gegenüberliegenden Seiten mit Schnellkupplungen ausgestattet und kann problemlos an den Prüfbehälter und den Schlauch mit synthetischer Luft gekoppelt werden. Der Aufbereitungsbehälter ist seitlich mit einer Anschlussbohrung und einem Innengewinde versehen. In ihr kann eine Injektionsspritze mit einem Fassungsvermögen von 1 µl dicht verschraubt werden, um den Permeaten zu injizieren. Zuvor wird der Behälter mit synthetischer Luft gespült, um Kontaminationen so gering wie möglich zu halten. Anschließend wird der Behälter eine Stunde bei zirka 40 °C temperiert um sicherzustellen, dass die injizierte Menge des Permeaten vollständig verdampft. Im weiteren Versuchsablauf wird der Aufbereitungsbehälter mittels der Schnellkupplungen an den Prüfbehälter und die Druckluftleitung angeschlossen und mit 20 Liter synthetischer Luft durchströmt und gespült. Das Immissionsgasgemisch gelangt in den Prüfbehälter und verteilt sich dort in Folge der Brownschen Molekularbewegungen gleichmäßig. Nach dem Durchspülen wird der Aufbereitungsbehälter vom Prüfbehälter getrennt. Der Prüfbehälter wird anschließend bei 37 °C in einem klimatisierten Raum für die gesamte Versuchsdauer eingelagert. Durch die Temperaturerhöhung ergibt sich ein zusätzlicher Druckanstieg von etwa 70 mbar während der Inkubation.

## 4.7.2 Analytik zum Nachweis von aromatischen Kohlenwasserstoffen

### 4.7.2.1 Materialien

In der folgenden Tabelle 5 sind die zur Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen verwendeten Chemikalien und Analysengeräte dargestellt.

**Tabelle 5:** Chemikalien und Analysengeräte

<b>Chemikalien</b>	
Toluol	Fa. Fluka (Seelze, Deutschland)
Hexanol	Fa. Fluka (Seelze, Deutschland)
Capronsäuremethylester	Fa. Sigma – Aldrich (Seelze, Deutschland)
Citronellal	Fa. Sigma – Aldrich (Seelze, Deutschland)
Citronellol	Fa. Fluka (Seelze, Deutschland)
Diethylether, destilliert	Fa. VWR (Darmstadt, Deutschland)
Deuteriertes Toluol	Fa. Campro (Berlin, Deutschland)
Deuteriertes Hexanol	Eigensynthese, siehe 4.7.2.2
Deuteriertes Zitronellol	Eigensynthese, siehe 4.7.2.2
Synthetische Luft	Fa. Air Liquide (Wittenberg, Deutschland) (Gasgemisch bestehend aus 80 % Stickstoff und 20 % Sauerstoff).
<b>Analysengeräte</b>	
Massenspektrometer	Detektor 5970 Series Fa. Hewlett - Packard (Palo Alto, California, USA)
Gaschromatograph	5890 Series Fa. Hewlett - Packard (Palo Alto, California, USA)
Betriebsparameter	Trägergas: Helium 5.0 Fa. Air Liquide (Wittenberg, Deutschland)
	Injektor: manuell, split
	Injektortemperatur: 230 °C
	Injektionsvolumen: 2 µl
	Säule: DBwax 30 m×0,25 mm×0,5 µm Fa. Agilent (Palo Alto, California, USA)
	Temperaturprogramm Level1: 30 °C; 6 °C/min; 70 °C Level2: 70 °C; 15 °C/min; 250 °C
Induktionsversiegelung	Cap Sealer der Fa. Enercon Industries Ltd.

Alle Chemikalien wurden in Analysenreinheit verwendet.

#### 4.7.2.2 Synthesevorschriften

Die Stabilisotopenmarkierungen von Hexanol und Citronellol werden reduktiv aus den jeweiligen Methylestern vorgenommen. Als Reduktions- und Deuterierungsmittel dient Lithiumaluminiumdeuterid. Für die Synthese von deuteriertem Hexanol wird von Capronsäuremethylester ausgegangen. Zur Gewinnung von markiertem Citronellol ist Citronellal zunächst nach Jones oxidiert und mittels Acetylchlorid und Methanol verestert worden [9].

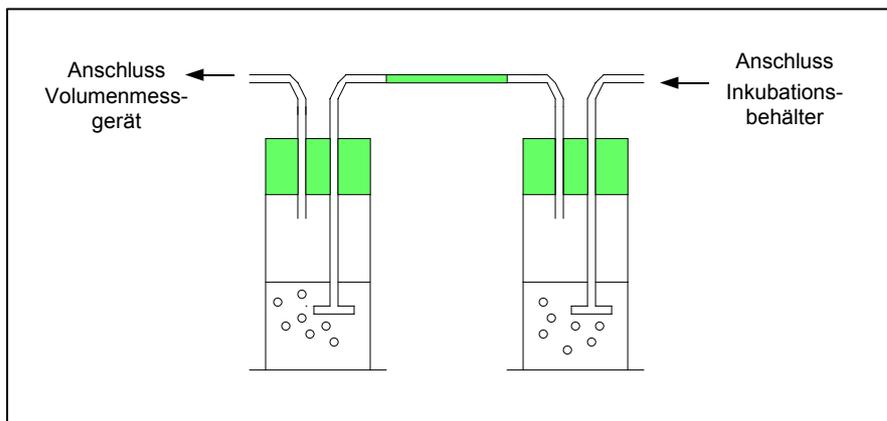
Zur Markierung wird Lithiumaluminiumdeuterid im Überschuss in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei 0 °C vorgelegt. Dazu werden tropfenweise 10 mMol des jeweiligen Methylesters hinzu gegeben. Nach Inkubation unter Rühren über Nacht wird unter Wasserzugabe die Reaktion abgestoppt und durch Ausschütteln mit Diethylether das Produkt isoliert. Die Aufreinigung wird anschließend durch Destillation abgeschlossen. Der erreichte Deuterierungsgrad beträgt jeweils über 96 %.

#### 4.7.2.3 Chromatographie der Permeanden

Zur Trennung des Permeanden von Verunreinigungen und vom Lösungsmittel wird die Gaschromatographie an einer DB-Wax Säule eingesetzt. Es wird eine temperaturprogrammierte Arbeitsweise angewandt, wobei die Starttemperatur 30 °C beträgt. Der Temperaturanstieg in Level 1 beträgt 6 °C/min bis 70 °C erreicht sind. Hiernach steigt die Temperatur mit einer Rate von 15 °C/min bis zur Endtemperatur von 250 °C. Im Massenspektrum wird im Single Ion Monitoring-Modus (SIM-Modus) detektiert. Hierbei werden nur bestimmte Massen im MS detektiert, dadurch steigt die Empfindlichkeit der Methode wesentlich.

#### 4.7.2.4 Probenahme der Gasphase aus dem Inkubationsbehälter

Im Gasraum des Behälters werden unterschiedliche Konzentrationen der leicht flüchtigen Verbindungen (VOC) eingestellt. Hierzu wird die entsprechende Menge des Permeanden in den Aufbereitungsbehälter gegeben und nach vollständiger Verdampfung in den Prüfbehälter überspült. So ergibt sich die gewünschte Konzentration des Permeanden in der Behälteratmosphäre. Zur Messung der tatsächlichen Konzentration werden zwei Liter der Gasphase im Behälter durch zwei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen geleitet. Auf Grund des Überdruckes im Prüfbehälter ist es möglich bis zu zehn Proben zu entnehmen, ohne Hilfsmittel verwenden zu müssen. Die Waschflaschen sind mit je 50 ml Diethylether (DEE) gefüllt, in dem sich der jeweilige Permeand quantitativ löst. In dem DEE befindet sich bereits der interne Standard. Der DEE wird an einer Vigreux-Kolonnen bis auf unter 500 ml eingengt. Hiervon werden 2 µl auf das GC/MS injiziert.



**Abbildung 23:** Schema der Probenahme aus der Gasphase des Inkubationsbehälters

#### 4.7.2.5 Probenahme der Flüssigphase aus den inkubierten Kunststoffflaschen

In die wässrige Phase wird vor der Aufarbeitung  $0,5 \mu\text{g}$  interner Standard gegeben. Der Permeand und der isotonenmarkierte Standard werden durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion aus der wässrigen Probe isoliert. Hierbei wird die wässrige Phase in einem Scheidetrichter dreimal mit 40 ml DEE ausgeschüttelt. Die Etherphase wird gesammelt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird der Extrakt an der Vigreux-Kolonnen auf etwa 500 ml eingengt.

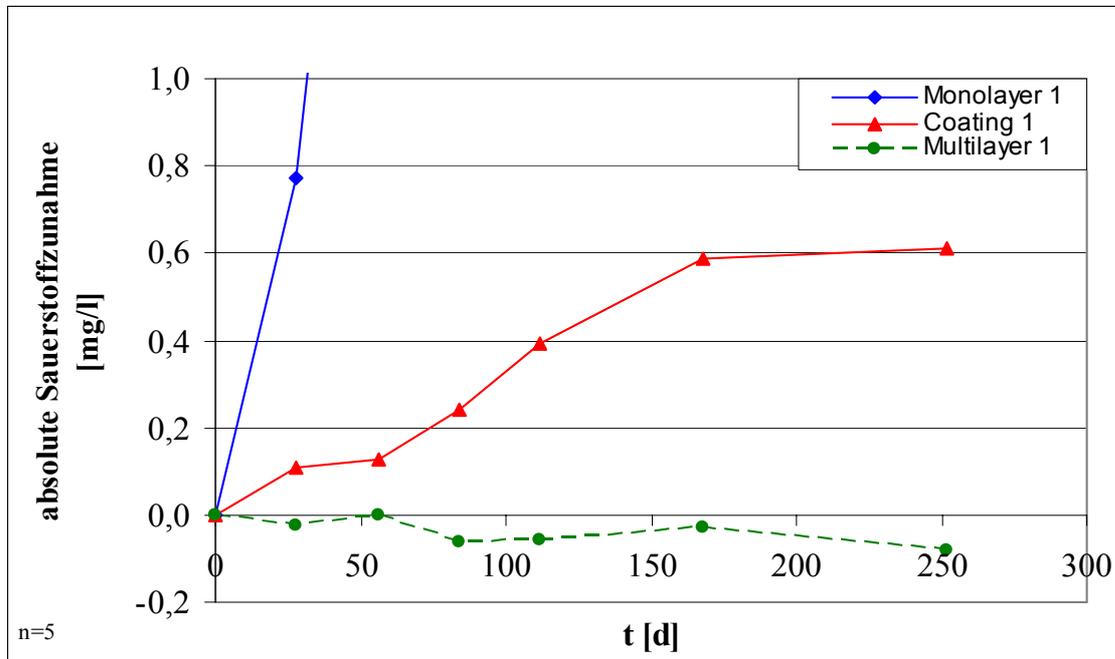
#### 4.7.2.6 Quantifizierung des Permeanden

Um den Permeanden quantifizieren zu können, ist eine Kalibriergerade erstellt worden. Hierfür werden drei Lösungen mit unterschiedlichen Verhältnissen des Permeanden und des deuterierten Isotopenstandard erstellt. Diese Verdünnungen werden zur statistischen Absicherung wiederholt analysiert. Die errechneten Mengenverhältnisse werden gegen die Verhältnisse der „area counts“ aufgetragen. Anhand der Geradengleichung konnte in den Proben das Mengenverhältnis errechnet werden. Die Kalibriergeraden sind im Anhang 8.5 dargestellt.

## 5 Ergebnisse

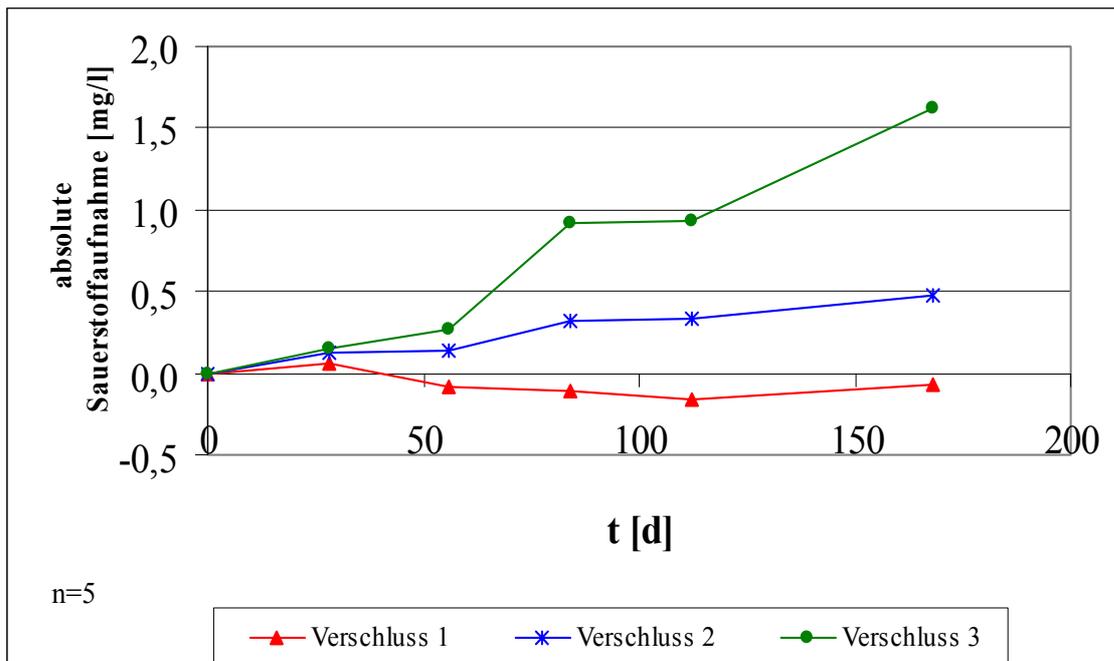
### 5.1 Permeation von Sauerstoff und Kohlendioxid als Referenzmethode

#### 5.1.1 Sauerstoffaufnahme



**Abbildung 24:** Absolute Sauerstoffaufnahme diverser Kunststoffflaschen in Abhängigkeit von der Zeit

Abbildung 24 gibt die absolute Sauerstoffzunahme des Füllguts in Kunststoffflaschen über einen Untersuchungszeitraum von 36 Wochen wieder. Die Multilayerflasche 1 zeigt hierbei einen negativen Verlauf der absoluten Sauerstoffzunahme. Dies ist auf die Scavengerwirkung des Barrierematerials zurückzuführen. Bei der PET-Flasche mit der Innenbeschichtung, welche mit Coating-1 bezeichnet ist, ist ein Anstieg der absoluten Sauerstoffkonzentration zu verzeichnen, welcher sich aber im normalen Bereich, unterhalb des allgemeinen Schwellenwertes von 1 mg/l  $O_2$ -Aufnahme nach sechs Monaten befindet. Die Monolayerflasche 1 hingegen zeigt einen extremen Anstieg des Sauerstoffgehaltes, der bereits nach wenigen Wochen den Schwellenwert überschreitet.



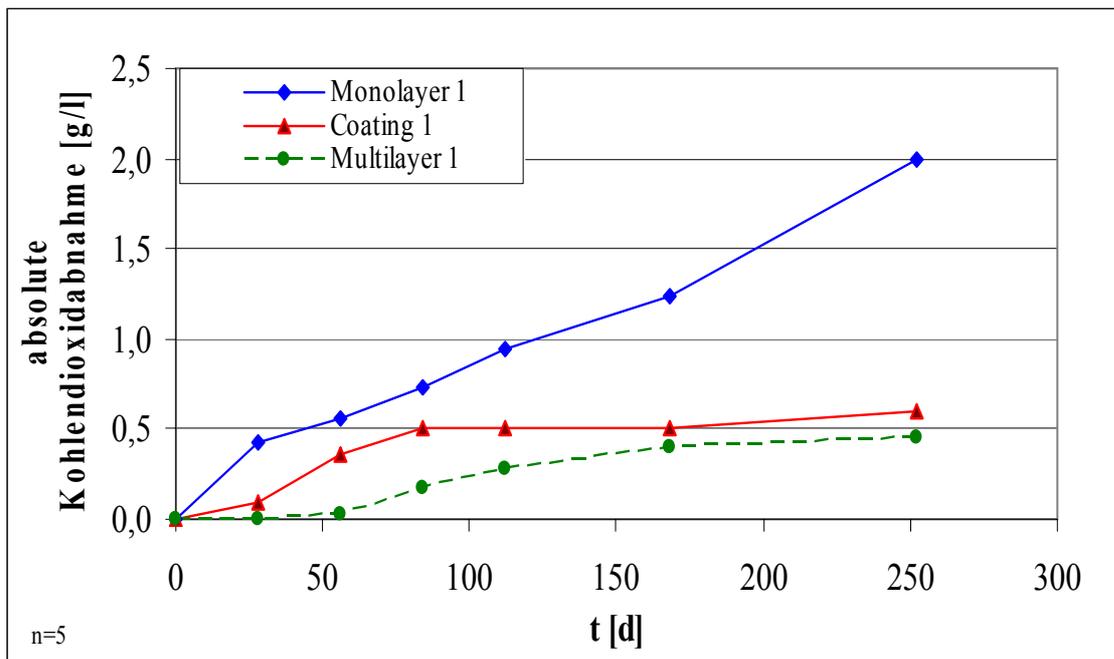
**Abbildung 25:** Absolute Sauerstoffaufnahme von Kunststoffschraubverschlüssen 1, 2 und 3 in Abhängigkeit von der Zeit

Die in Abbildung 25 dargestellten Sauerstoffaufnahmen der verschiedenen Kunststoffschraubverschlüsse zeigen, dass durch den Verschluss eine erhebliche Menge an Sauerstoff permeieren kann. Der Verschluss 1, der eine aktive Barriere enthält (vgl. 4.3), lässt die geringste Permeation zu. Bei den Messergebnissen dieses PP-Verschlusses ist eine negative Steigung über den Messzeitraum von 168 Tagen festzustellen. Diese Abnahme deutet auf die Wirksamkeit der aktiven Barriere hin.

Die Sauerstoffaufnahme des Verschlusses 2 zeigt einen normalen Verlauf, bezogen auf den Schwellenwert von 1 mg/l Sauerstoffaufnahme nach Erreichen der Mindesthaltbarkeit (vgl. Abschnitt 2.5).

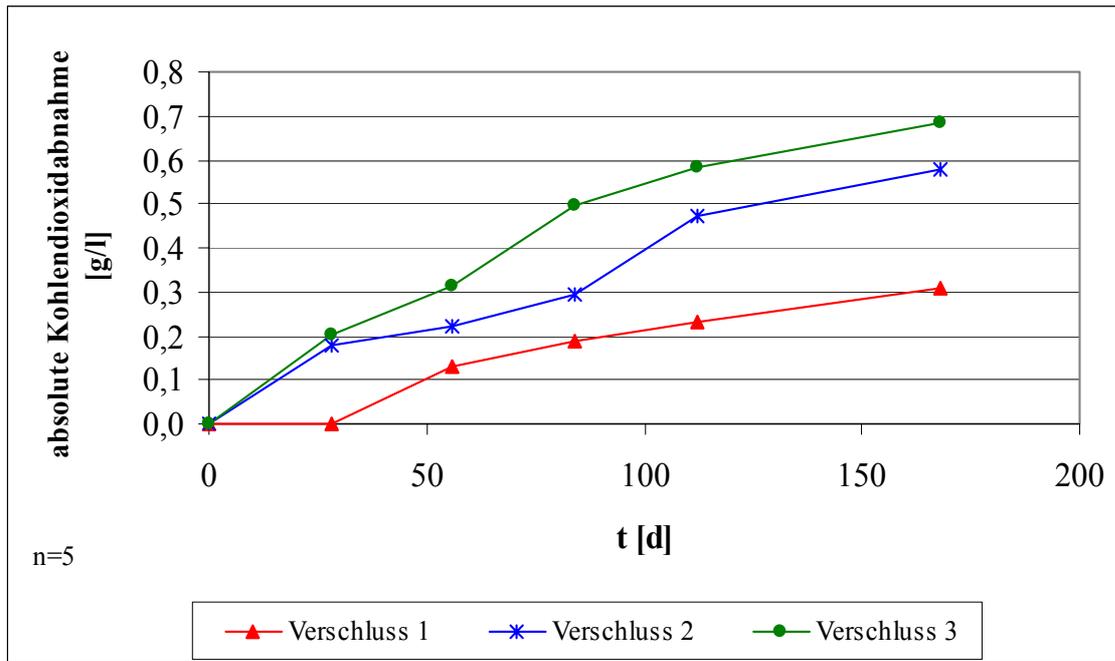
Das Messergebnis des Verschlusses 3 zeigt einen deutlichen Anstieg der Sauerstoffaufnahme, die den kritischen Wert von 1 mg/l bei 120 Tagen Lagerdauer übersteigt. Demnach kann der Sauerstoff durch den einteiligen HDPE- Verschluss am Besten eindringen.

### 5.1.2 Kohlendioxidabnahme



**Abbildung 26:** Absolute Kohlendioxidabnahme von Kunststoffflaschen in Abhängigkeit der Zeit

Die Untersuchung zur Kohlendioxidabnahme über 30 Wochen zeigt bei allen drei Polymeren einen Anstieg. Die höchste absolute Kohlendioxidabnahme ist bei der Monolayer 1 zu verzeichnen, welche zirka 25 % nach 25 Untersuchungswochen entspricht. Bei der innenbeschichteten und der Multilayerflasche hingegen können nur zirka 9 % Kohlendioxidverlust nach 24 Untersuchungswochen ermittelt werden. Die Kunststoffvarianten Multilayer 1 und Coating 1 erfüllen die oft von der Praxis geforderten < 10 % Kohlendioxidabnahme nach Erreichen des MHD. Nur die Variante Monolayer 1 kann diese Forderung nicht erfüllen und stellt auch bei dieser Untersuchung keine Lösung für die Füllung von sauerstoffempfindlichen Getränken dar.

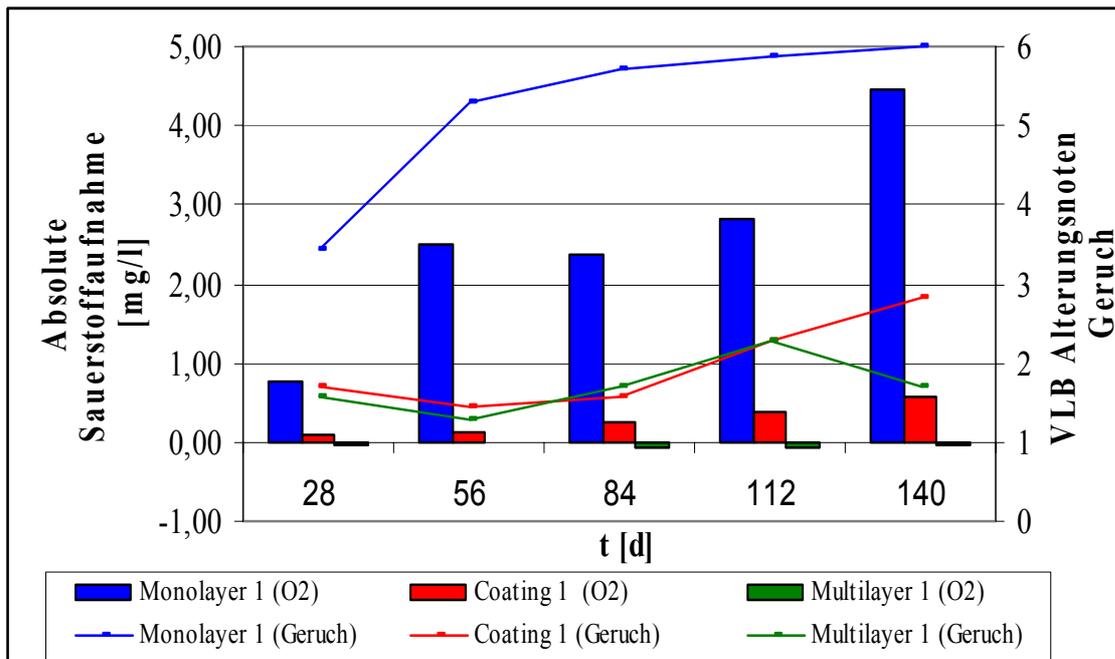


**Abbildung 27:** Absolute Kohlendioxidabnahme verschiedener Kunstschraubverschlüsse in Abhängigkeit der Zeit

Verschluss 1 zeigt eine Kohlendioxidabnahme von zirka 6 % nach einer Untersuchungsdauer von 168 Tagen. Bei der einteiligen Verschlussvariante 3 konnte die höchste Kohlendioxidabnahme von 13 % ermittelt werden. Ferner wird die Abnahme des Kohlendioxids bei dem Verschluss 2 mit 11 % bestimmt.

### 5.1.3 Korrelation zwischen der Sauerstoff- bzw. Kohlendioxidmessung und sensorischen Veränderungen

Da die Untersuchung der Sauerstoffaufnahme und Kohlendioxidabnahme in Kunststoffflaschen über den Zeitraum der Mindesthaltbarkeit die Realkinetik von Gastransport durch diese Kunststoffmaterialien beschreibt [16, 54, 61, 70], wird diese Methode auch im Folgenden als Referenzmethode zur Bewertung der Kurzzeitmethoden verwendet. Hierzu wird die Korrelation zwischen der sensorischen Untersuchung (vgl. Abschnitt 4.2) mit der in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoff- und Kohlendioxidmessung bestimmt. Die Korrelation des Alterungsgeruchs und des -geschmacks wird mit den Ergebnissen der Sauerstoffmessung überprüft.

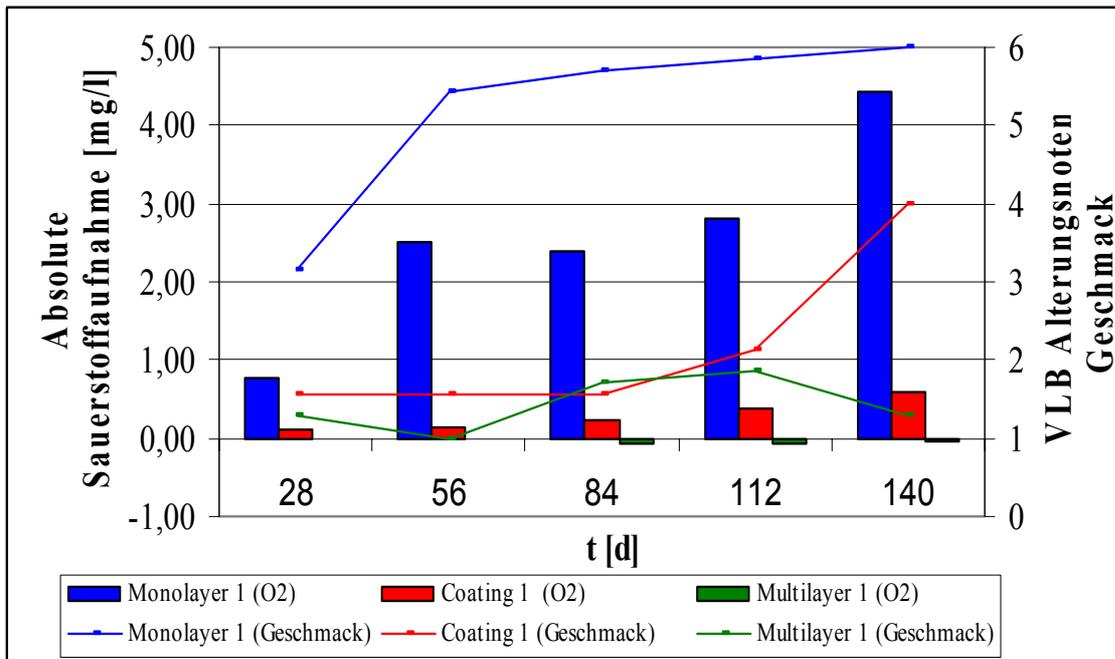


**Abbildung 28:** Absolute Sauerstoffaufnahme und sensorische Untersuchungen des Geruchs bewertet mit VLB Alterungsnoten von verschiedenen Kunststoffflaschen im Verlauf der Zeit

Bei der Gegenüberstellung der in Abbildung 28 dargestellten Messergebnisse der Monolayerflasche 1 konnte der Pearsonsche Korrelationskoeffizient ( $r_{xy}$ ) [24] von  $r_{xy} = 0,85$  ermittelt werden. Daraus lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der deskriptiven Beurteilung des Geruchs und der Sauerstoffaufnahme für die Monolayer-1-Flasche feststellen.

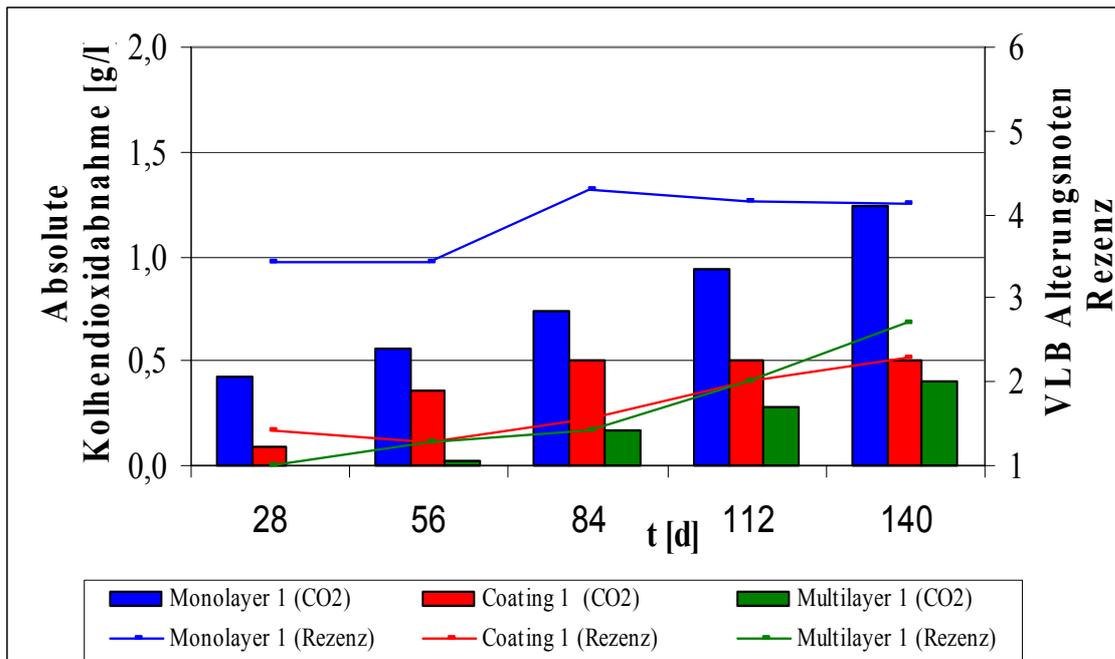
Die Graduierung der VLB Alterungsnoten unterhalb der Markierung 3 stellen, wie bereits erwähnt (vgl. Abschnitt 4.2), nur Hilfsabstufungen für das Verkosterpanel dar. Eine Wahrnehmung besteht erst ab VLB Alterungsnote 3. Unter Berücksichtigung dieser Einteilung kann zwischen den Messergebnissen der beiden Methoden bei der Multilayerflasche 1 ebenfalls ein linearer Zusammenhang festgestellt werden, welcher mit  $r_{xy} = 0,79$  zu beziffern ist.

Die Korrelationsanalyse der Messergebnisse der Coating-Flasche 1 ergibt einen Koeffizienten von  $r_{xy} = 0,96$ . Dieses Ergebnis deutet auf einen linearen Zusammenhang der beiden Untersuchungsmethoden hin.



**Abbildung 29:** Absolute Sauerstoffaufnahme und sensorische Untersuchungen des Geschmacks bewertet mit VLB Alterungsnoten von verschiedenen Kunststoffflaschen im Verlauf der Zeit

Die Korrelationsanalyse zwischen der sensorischen Untersuchung des Alterungsgeschmacks, angegeben in VLB Alterungsnoten, und der Sauerstoffaufnahme zeigen eine ähnliche Tendenz wie die des Alterungsgeruchs und der Sauerstoffaufnahme. Es kann ein linearer Zusammenhang zwischen den Messergebnissen der Coating-Flasche 1 festgestellt werden. Dieser ist mit  $r_{xy} = 0,95$  zu beziffern. Die Multilayer- 1 und die Monolayerflasche 1 ergeben einen Korrelationskoeffizient von  $r_{xy} = 0,81$  und  $r_{xy} = 0,77$ . Dieses Ergebnis lässt ebenfalls auf einen linearen Zusammenhang der beiden Messmethoden schließen.



**Abbildung 30:** Absolute Kohlendioxidabnahme und sensorische Untersuchungen der Rezenz bewertet mit VLB Alterungsnoten von verschiedenen Kunststoffflaschen im Verlauf der Zeit

Die Analyse der Korrelation zwischen der Messung der absoluten Kohlendioxidaufnahme und der sensorischen Untersuchung der Rezenz zeigen einen linearen Zusammenhang der Ergebnisse, welcher in Abbildung 30 dargestellt ist. Die Berechnung des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten ergibt, dass der lineare Zusammenhang bei der Monolayer-1 und Coating-Flasche 1 festzustellen ist. Dieser beträgt bei beiden Kunststoffflaschen  $r_{xy} = 0,69$ . Die Monolayerflasche 1 zeigt ebenfalls eine Korrelation zwischen den Ergebnissen beider Methoden. Diese ist geringer und mit  $r_{xy} = 0,56$  zu beziffern.

## 5.2 Permeationsmessung von Wasserstoff als Kurzzeitmethode

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse des Messsystems, welches die Wasserstoffpermeation durch Kunststoffflaschen bestimmt, ist als Schnelltestmethode entwickelt worden und soll eine Aussage über eine Korrelation zur Sauerstoff- und Kohlendioxidpermeation durch Kunststoffflaschen treffen. Hierzu sollen die Messparameter, wie Inkubationszeit, Messeinheit, Wiederholbarkeit der Messung, Robustheit des Messsystems und Einflüsse auf dieses ermittelt werden.

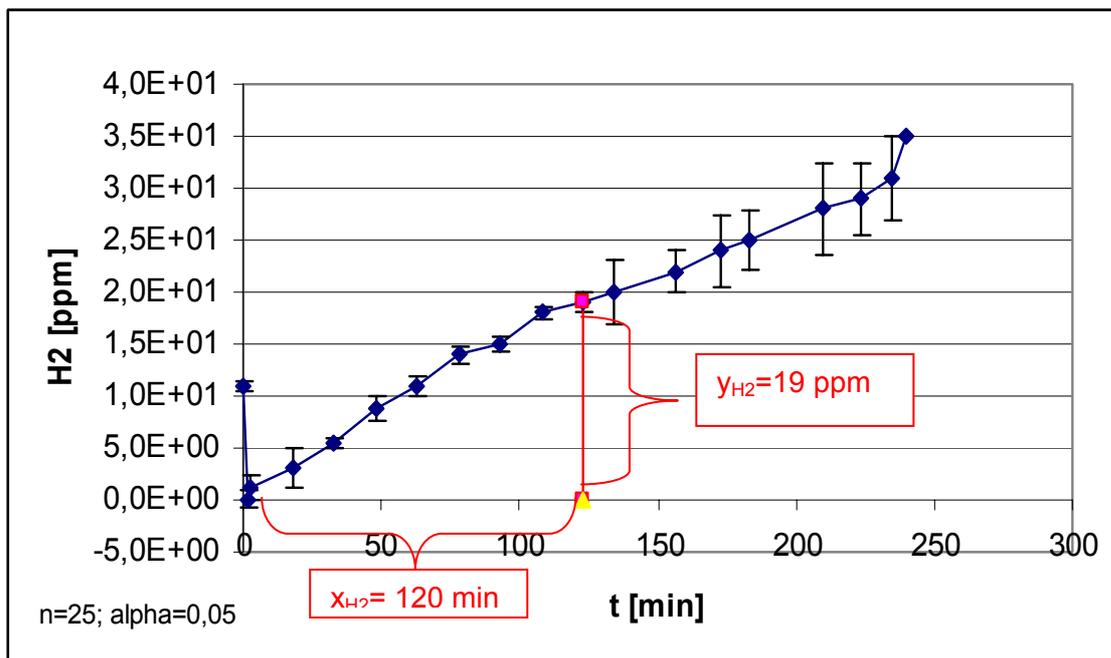
### 5.2.1 Entwicklung einer geeigneten Messgröße zur Quantifizierung der Wasserstoffpermeation

Die nachfolgende Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Permeation von Wasserstoff durch die Multilayerflasche 3. Hierbei kann ein fast linearer Anstieg der Wasserstoffkonzent-

ration mit zunehmender Zeit festgestellt werden. Die Messergebnisse zeigen, dass 120 Minuten ( $x_{H_2}$ ) hinreichend sind, um die Permeation von Wasserstoff durch die zu testenden PET-Flasche quantitativ zu beschreiben. Hierfür wird der Faktor  $F$  eingeführt (siehe Abbildung 31), welcher der Quotient zwischen der  $H_2$ -Konzentration und der Zeit ist.

$$F = \frac{y_{H_2}}{x_{H_2}} = \frac{19 \text{ ppm}}{120 \text{ min}} = 0,158 \frac{\text{ppm}}{\text{min}}$$

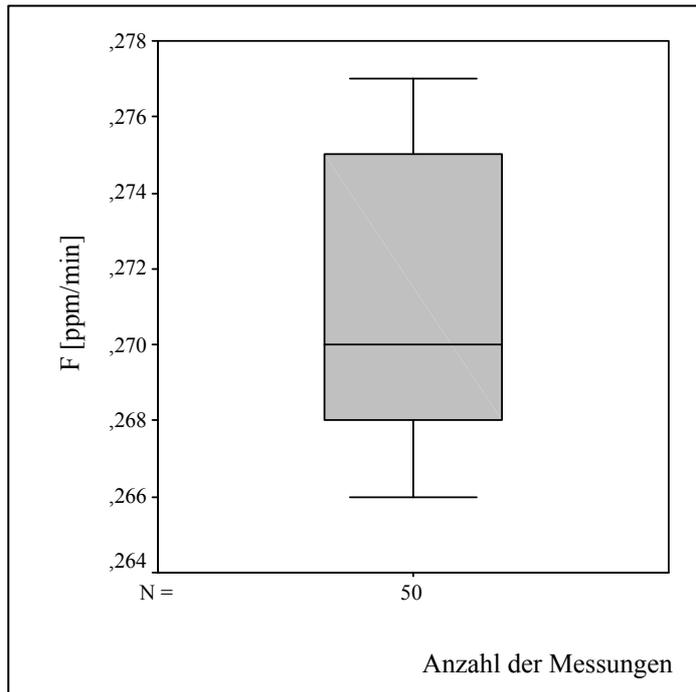
Es kann weiter beobachtet werden, dass erst die zweite Messung eine Wasserstoffkonzentration von 0 ppm ergibt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zu Beginn einer Messung noch eine geringe Wasserstoffmenge in den Schlauchverbindungen der vorherigen Messung vorhanden ist.



**Abbildung 31:** Permeation von Wasserstoff durch eine Multilayerflasche 3 in Abhängigkeit der Zeit

## 5.2.2 Untersuchung der Wasserstoff-Permeationsmessung für den praktischen Einsatz

### Wiederholbarkeit (r) und Häufigkeitsverteilung



**Abbildung 32:** Boxplot der Wasserstoff-Permeationsmessung der Monolayerflasche 1

Mit den in Abbildung 32 dargestellten Box-and-Whisker-Plot handelt es sich um ein graphisches Verfahren der explorativen Datenanalysen zur Kennzeichnung der Häufigkeitsverteilung. Die asymmetrische Verteilung der Messwerte um den Median lässt auf eine ebenfalls asymmetrische Häufigkeitsverteilung des zu untersuchenden Merkmals (Urliste) schließen. Ferner kann gezeigt werden, dass sich eine Vielzahl der Messwerte zwischen dem oberen Quartil  $x_{0,75}$  und dem Median befinden.

Für die im Boxplot dargestellte Messreihe kann eine gute Wiederholbarkeit von  $r = 0,011$  auf einem Signifikanzniveau von 95 % ermittelt werden [24].

### Robustheit des Messsystems

Die Robustheit [2] eines Messsystems bestimmt die Umgebungsbedingungen, welche einen signifikanten Einfluss auf die Präzision der Messergebnisse besitzen. Tabelle 6 stellt die Umgebungsbedingungen oder Einflussgrößen der Wasserstoffpermeation dar. Ferner werden folgend die Schwankungen dieser Bedingungen als Faktoren A bis D benannt. Mit einem Minuszeichen ist die Untergrenze dieser Einflussgröße angegeben; das Pluszeichen kennzeichnet die Obergrenze.

**Tabelle 6:** Einflussgrößen und deren Schwankungen auf die Messung der Wasserstoffpermeation

Faktor	Name	-	+	Einheit
A	rel. Feuchte	40	60	%
B	Temperatur	20	30	°C
C	Zeit	116	123	min
D	Messpunkte	12	16	Anzahl

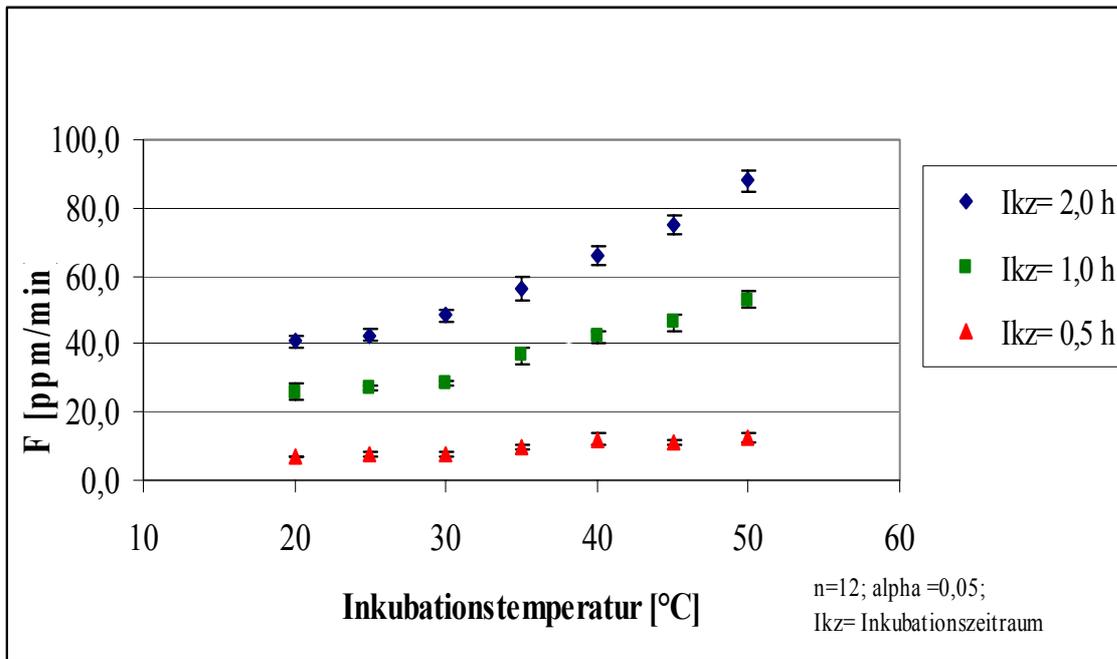
In der Tabelle 7 wird das Ausmaß oder Größe dieser beeinflussenden Parameter angegeben. Hierbei kann festgestellt werden, dass der Einfluss der relativen Feuchte und der Inkubationszeit größer als die der Variation der Messpunktaufnahme von 12 auf 16 ist. Da die Konfidenzintervalle der Faktoren A bis D eine Null beinhalten, kann die Auswirkung dieser Faktoren statistisch als nicht signifikant (Signifikanzniveau 95 %) bewertet werden. Dieses Messgerät kann damit als robust betrachtet werden.

**Tabelle 7:** Einflussgrößen und deren Ausmaß auf die Messung und das –ergebnis, angegeben in Konfidenzgrenze und -intervall

Faktor	Effekt [ppm/min ]	Konfidenzgrenze [ppm/min]	Konfidenzintervall [ppm/min]
A	0,003	± 0,031	-0,028 - 0,034
B	0,000	± 0,031	-0,031 - 0,031
C	0,004	± 0,031	-0,027 - 0,035
D	0,000	± 0,031	-0,031 - 0,031

### Temperatureinfluss

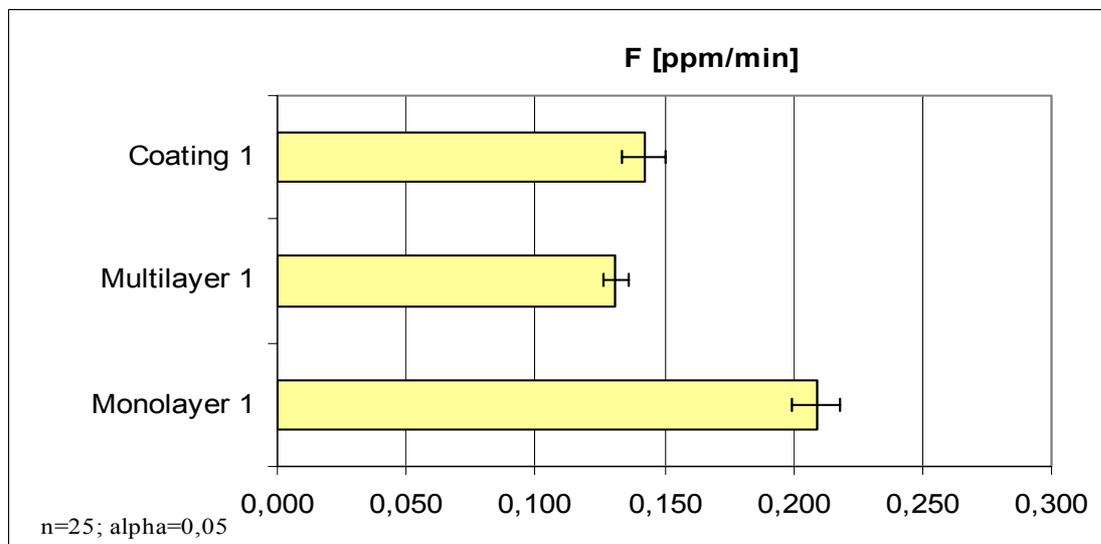
Die ermittelten Messwerte, die in Abbildung 33 dargestellt sind, zeigen einen Anstieg der Wasserstoffkonzentration bei einer Temperaturerhöhung. Bei einer Inkubationstemperatur zwischen 20 °C und 30 °C ist nur eine geringe Steigerung der Wasserstoffkonzentration zu beobachten. Dieser ausgeprägte Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Wasserstoffkonzentration und Temperatur konnte aber nur bei den Inkubationszeiträumen von einer und zwei Stunden beobachtet werden.



**Abbildung 33:** Temperatureinfluss auf die Permeation von Wasserstoff durch eine Monolayerflasche 1 bei unterschiedlichen Inkubationszeiträumen

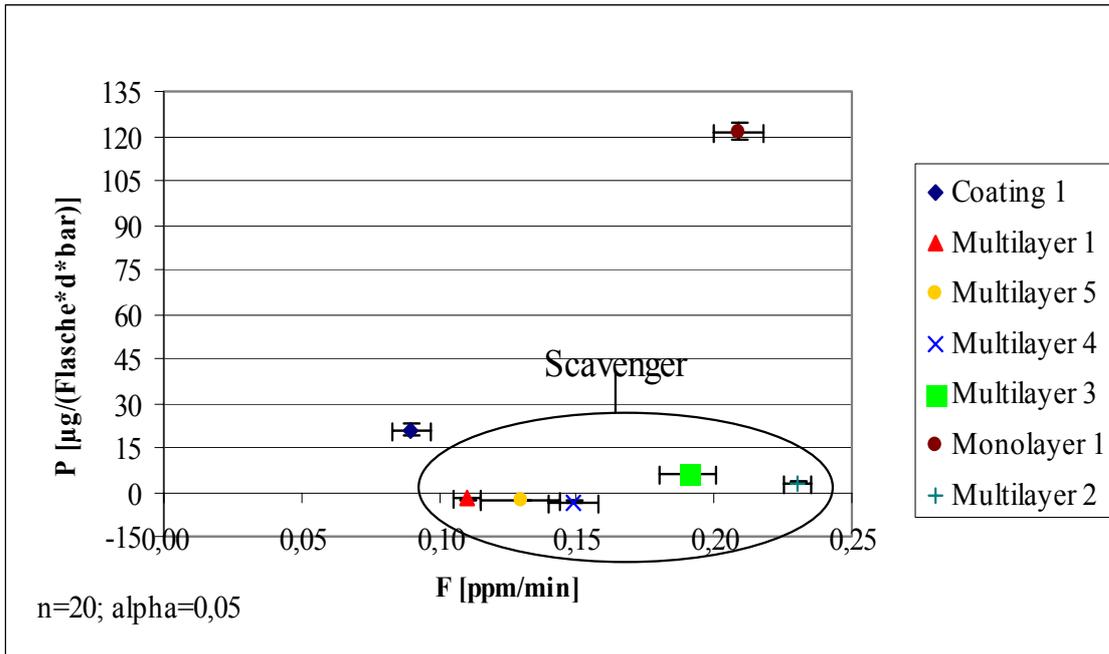
### 5.2.3 Anwendung der Wasserstoff-Permeationsmessung zur Bewertung ausgewählter Kunststoffflaschen

Die Abbildung 34 zeigt die Wasserstoffpermeation durch die Mono-, Multilayer- und Coating-Flasche 1. Eine signifikant höhere Wasserstoffkonzentration konnte innerhalb der Monolayerflasche 1, verglichen mit den anderen beiden Barrierematerialien gemessen werden. Ein signifikanter Unterschied konnte aber zwischen der Multilayer 1- und Coating-Flasche 1 nicht beobachtet werden.



**Abbildung 34:** Wasserstoffpermeation durch Mono-, Multilayer- und Coating- Flaschen

### 5.2.4 Korrelation der Wasserstoff-Permeationsmessung mit der Sauerstoff- oder Kohlendioxidmessung

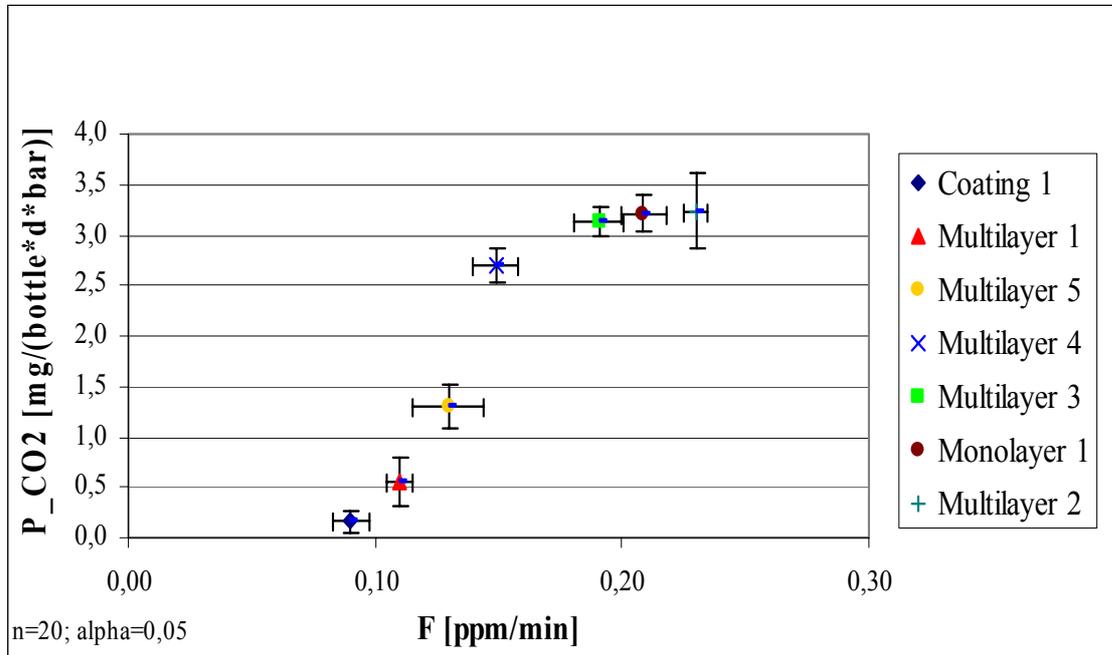


**Abbildung 35:** Korrelation zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffmessung von verschiedenen Kunststoffflaschen

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse der Permeationsmessung von Wasserstoff denen von Sauerstoff gegenüber gestellt. Die absolute Sauerstoffaufnahme in der Kunststoffflasche wird anders als unter 5.1 beschrieben als Permeationskoeffizient dargestellt (vgl. 2.3.1). Es soll festgestellt werden, ob die Wasserstoffmessung mit denen der Sauerstoffaufnahme korreliert. Die verschiedenen Kunststoffflaschen zeigen ähnlich der Sauerstoffpermeation (vgl. 5.1) eine sehr heterogene Barriere gegen Wasserstoffdurchdringung. Der Einfluss einer aktiven Barriere (Scavenger) lässt sich bei der Wasserstoffpermeation nicht erkennen. Dieser lineare Zusammenhang zwischen den Messergebnissen der verschiedenen Meßsysteme wird deutlich bei der Korrelationsanalyse nach Bravais-Pearson [24], bei der ein Korrelationskoeffizient von  $r_{xy}=0,37$  ermittelt werden konnte. Einen linearen Zusammenhang der beiden Meßsysteme zu bestimmen, aufgrund der Permeationsergebnisse der Kunststoffflaschen, die nur mit einer passiven Barriere ausgestattet sind (Monolayer, Coating), lässt sich mit zwei Messpunkten nicht durchführen.

Ein anderer Zusammenhang ist bei der Abbildung 36 zu erkennen. Die Korrelationsanalyse nach Bravais-Pearson [24] lässt einen linearen Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der beiden Meßsysteme erkennen. Der Korrelationskoeffizient ergibt einen Wert von  $r_{xy}=0,96$ . Beim Vergleich der Messergebnisse der geringeren Permeation beziehungsweise der besseren

Barrierewirkung der Kunststoffflaschen kann aber nur bei der Sauerstoffmessung ein signifikanter Unterschied (Signifikanzniveau von 95%) festgestellt werden. Die Messung der Wasserstoffkonzentration über die Zeit zeigt hierbei zwar quantitative, aber nur bedingt qualitative Unterschiede.



**Abbildung 36:** Korrelation zwischen der Wasserstoff- und Kohlendioxidmessung von verschiedenen Kunststoffflaschen

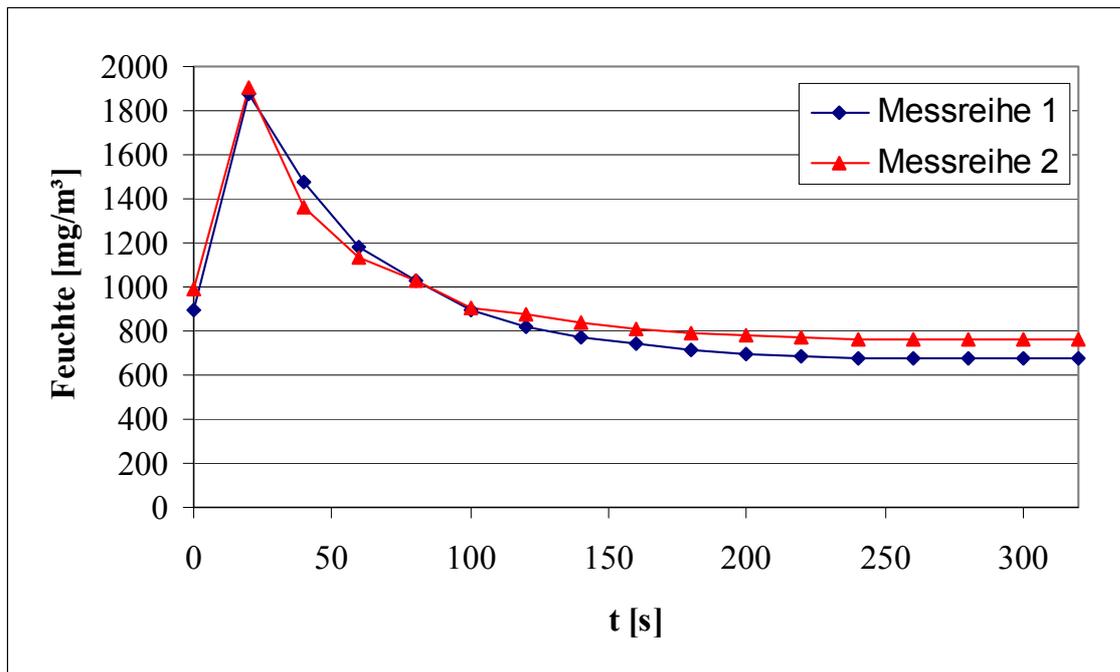
### 5.3 Permeationsmessung von Wasserdampf als Kurzzeitmethode

Das Messsystem zur Bestimmung der Permeation von Wasserdampf soll als Schnelltest eine Aussage über eine etwaige Korrelation zur Sauerstoff- und Kohlendioxidpermeation durch Kunststoffflaschen geben. Hierzu sollen die Messparameter, wie Inkubationszeit, Messeinheit, Wiederholbarkeit der Messung, Robustheit des Messsystems und etwaige Einflüsse auf dieses ermittelt werden.

#### 5.3.1 Entwicklung einer geeigneten Messgröße zur Quantifizierung der Wasserdampfpermeation

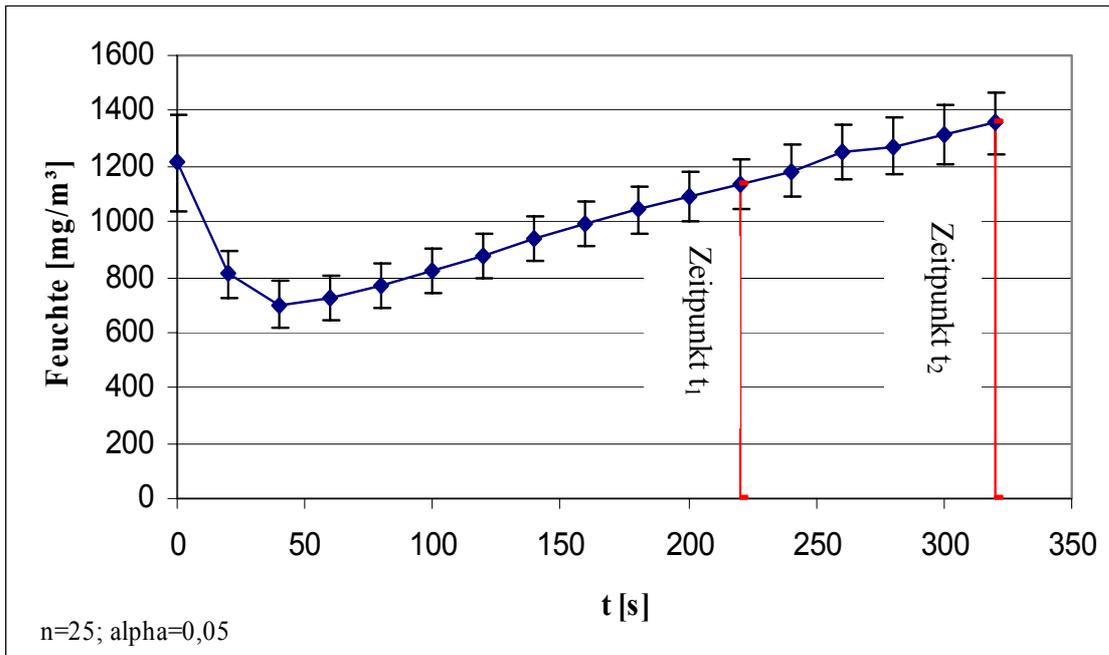
Die in der Abbildung 37 dargestellten Messreihen zeigen die Funktionsfähigkeit des Sensors zur Bestimmung des Wasserdampfgehaltes. Hierfür wurden Glasflaschen bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte für eine Stunde vorbehandelt. Die Messreihen zeigen anders als die Messung bei Kunststoffflaschen (vgl. Abbildung 38) eine abnehmende Feuchte über den Messzeitraum vom 320 Sekunden. Anhand dieser Messung kann die Funktionstauglichkeit des Messsystems bestimmt werden. Eine Justierung und Kalibrierung des Trocknungsvorganges

innerhalb der zu messenden Kunststoffflasche kann aufgrund dieser Messreihen durchgeführt werden. Bei der Messreihe 1 und 2 handelt es sich um eine Doppelbestimmung.



**Abbildung 37:** Feuchtigkeitsmessung innerhalb einer 0,5 Liter NRW Glasflasche

Die in Abbildung 38 dargestellten Messergebnisse zeigen den Verlauf des Feuchteanstiegs innerhalb der zu testenden Kunststoffflasche über eine Messdauer von 320 Sekunden an einem Beispiel. Hierzu wird die Flasche vor der Prüfung in einem Klimaschrank bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit für eine Stunde gelagert. Während dieses Konditionierungsvorganges, nimmt die Kunststoffflasche einen erheblichen Anteil an Wasser auf. Der Kurvenverlauf in der nachfolgenden Abbildung gibt die ermittelte Feuchte, welche aus der Kunststoffflasche migriert (durch die Innenbeschichtung permeiert), wieder. Da bei der Messung erst nach zirka 220 Sekunden ein linearer Anstieg in der Feuchtigkeitskurve erkennbar ist, wird ab diesem Zeitpunkt über einen Zeitraum von weiteren 100 Sekunden die Zunahme des Wasserdampfes bestimmt. Die Differenz der Messergebnisse zwischen dem Zeitpunkt  $t_2$  und  $t_1$  wird folgend als Wasserdampfwert  $H$  bezeichnet.



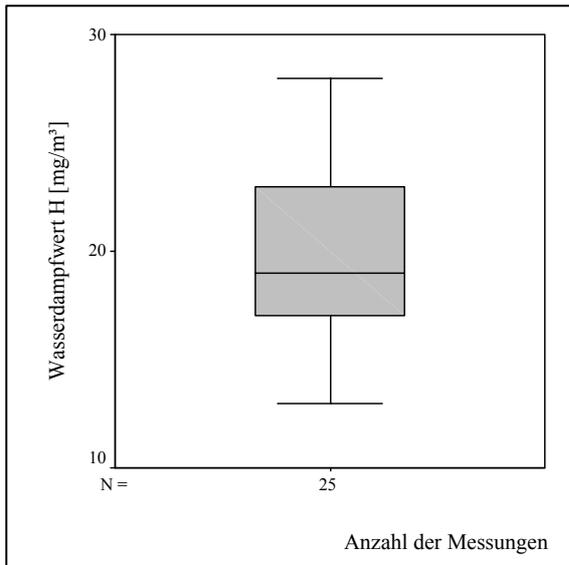
**Abbildung 38:** Messung der Feuchte innerhalb einer innenbeschichteten Kunststoffflasche

### 5.3.2 Untersuchung der Wasserdampf-Permeationsmessung für den praktischen Einsatz

#### Wiederholbarkeit (r) und Häufigkeitsverteilung

Abbildung 39 zeigt ein Box-and-Whisker-Plot der Wasserdampf-Permeationsmessung einer innenbeschichteten Flasche (Coating 2). Mit der Ausdehnung eines Boxplots ist die Spannweite, mit der Ausdehnung der Box der Quartilsabstand als zwei Streuungsmaße bildhaft dargestellt. Da das Boxplot asymmetrisch ist, so ist dies auch die zugehörige Häufigkeitsverteilung der Wasserdampf-Permeationsmessung.

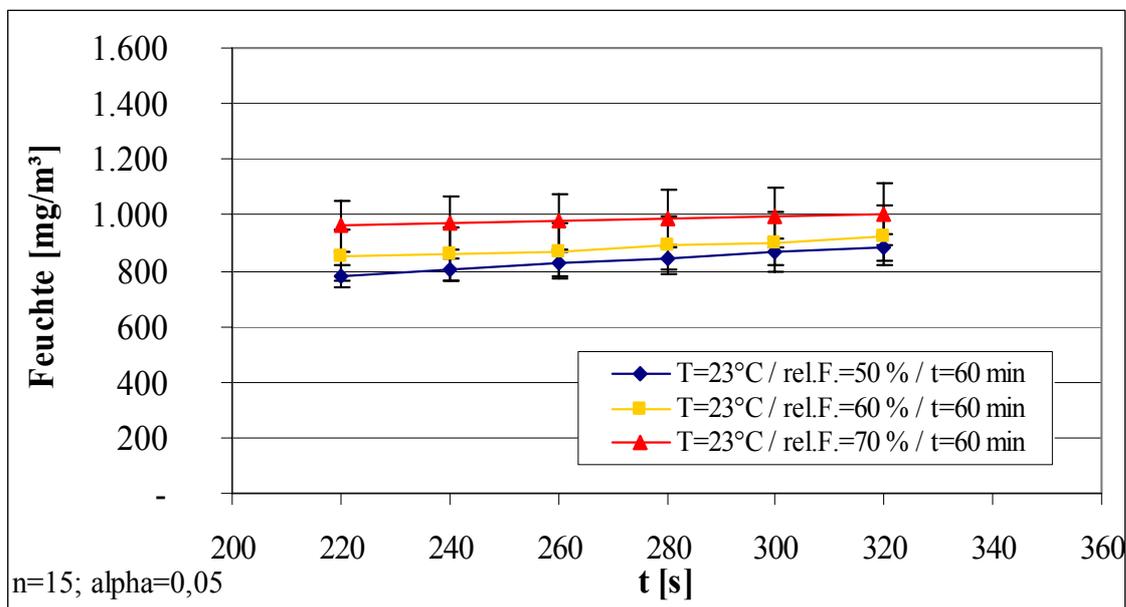
Zur Bestimmung der Wiederholbarkeit (r) wurde die Kunststoffflasche (Coating 2) täglich gemessen und die jeweilige Messung 25-mal wiederholt. Die in Abbildung 39 dargestellte Messreihe für die Coating 2-Flasche zeigt eine gute Wiederholbarkeit von  $r_{\text{Coating 2}} = 6,9$  des Messsystems.



**Abbildung 39:** Boxplot der Wasserdampf-Permeationsmessung der Coating 2-Flasche

Im Folgenden werden die Einwirkungen von verschiedenen Konditionierungsparametern, wie Temperatur, relative Feuchte, Inkubationszeit und Kombinationen der Parameter auf das Messergebnis der Permeation von Wasserdampf durch Kunststoffflaschen ermittelt. Die Bestimmung der Einflüsse wird an einer Coating-Flasche 2 (4.3) vorgenommen.

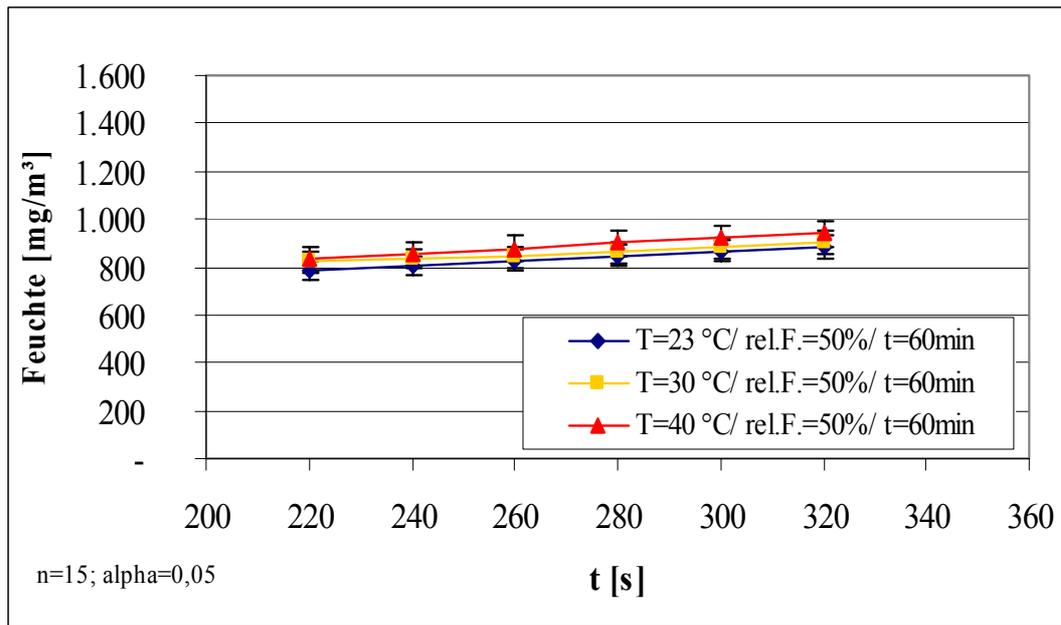
#### **Relative Feuchtigkeit bei der Kunststoffflaschenkonditionierung**



**Abbildung 40:** Einfluss des Konditionierungsparameter relative Feuchte in Abhängigkeit der Messzeit

Die Kunststoffflasche ist für die Untersuchung des Einflusses der relativen Feuchte auf die Wasserdampfmessung, welche in der Abbildung 40 dargestellt ist, jeweils für eine Stunde bei 23 °C aufbewahrt worden. Die Variation der relativen Feuchte von 50, 60 oder 70 % führt zu keinen signifikanten Unterschieden bei den Messergebnissen.

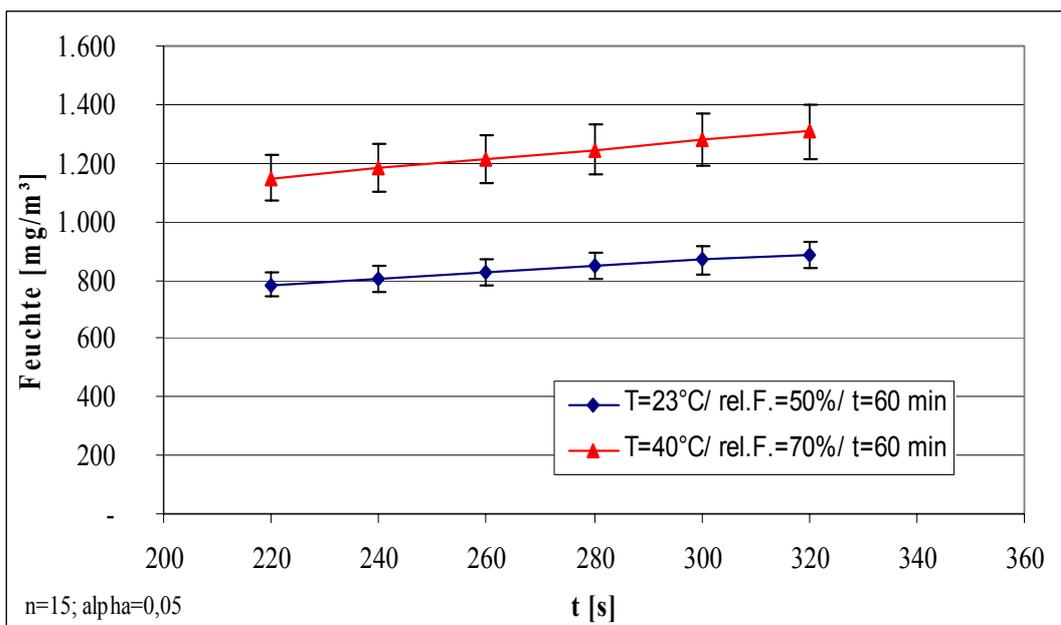
### Temperatur bei der Kunststoffflaschenkonditionierung



**Abbildung 41:** Einfluss des Konditionierungsparameter Temperatur in Abhängigkeit der Messzeit

Bei der Variation der Konditionierungstemperatur von 23, 30 und 40 °C wird die zu untersuchende Kunststoffflasche jeweils für eine Stunde bei einer relativen Feuchte von 50 % vorbehandelt. Die Messergebnisse zeigen keinen Unterschied, basierend auf einem Signifikanzniveau von 95 %.

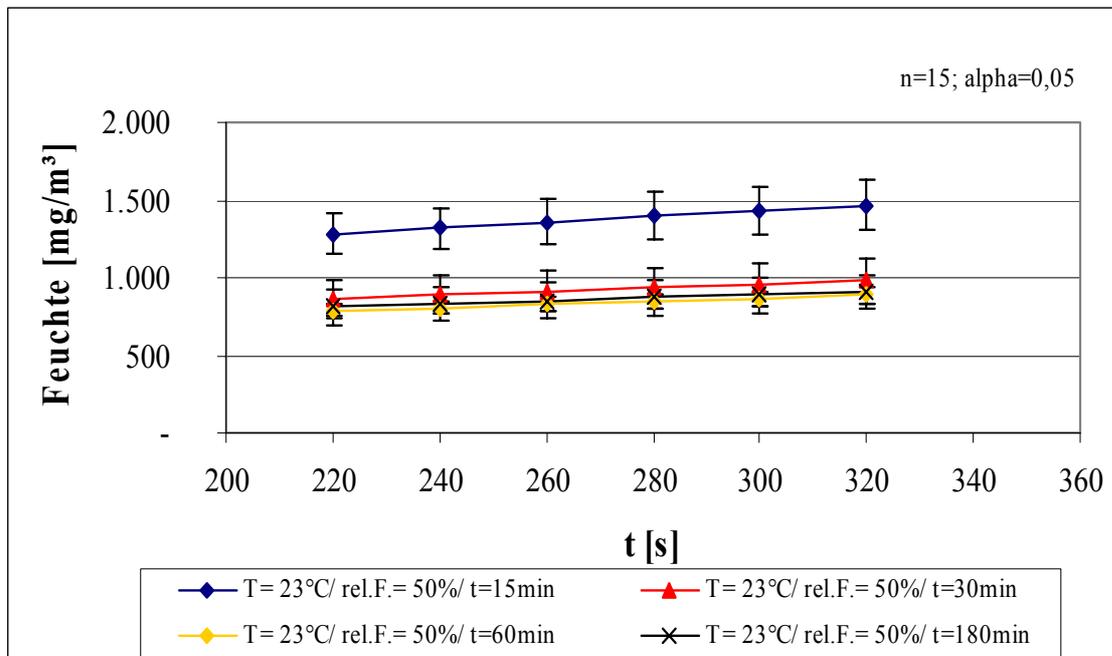
### Relative Feuchte und Temperatur bei der Kunststoffflaschenkonditionierung



**Abbildung 42:** Einfluss des Konditionierungsparameter Temperatur und relative Feuchte in Abhängigkeit der Messzeit

Die Kombination der Konditionierungsparameter relative Feuchte und Temperatur ist in Abbildung 43 dargestellt. Die innenbeschichtete Kunststoffflasche ist hierbei für eine Stunde vorbehandelt worden. Die Flasche, die mit der niedrigeren Temperatur und gleichzeitig geringeren relativen Feuchte konditioniert worden ist, zeigt eine signifikant niedrigere Feuchte an. Der Anstieg der Feuchtigkeit über die Messzeit verläuft fast parallel.

### Inkubationsdauer bei der Kunststoffflaschenkonditionierung



**Abbildung 43:** Einfluss des Konditionierungsparameter Zeit in Abhängigkeit der Messzeit

Bei der Untersuchung des Einflusses der Inkubationszeit auf die Messung der Wasserdampfpermeation ist die zu testende Kunststoffflasche bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Feuchte von 50 % vorbehandelt worden. Die Variation der Inkubationszeit zeigt, dass die Flasche mit der kürzesten Konditionierung von 15 Minuten die höchsten Messwerte hervorbringt. Bei der Einwirkzeit von 30, 60 und 80 Minuten konnte kein signifikanter Unterschied bei der Ermittlung der Messergebnisse festgestellt werden.

### Robustheit des Messsystems

Die Robustheit eines Messsystems bestimmt die Umgebungsbedingungen, welche einen signifikanten Einfluss auf die Präzision der Messergebnisse besitzen. Die Tabelle 8 stellt die Umgebungsbedingungen oder Einflussgrößen der Wasserdampfpermeation dar. Ferner werden folgend die Schwankungen dieser Bedingungen als Faktoren A bis D benannt. Mit einem Minuszeichen ist die Untergrenze dieser Einflussgröße angegeben; das Pluszeichen kennzeichnet die Obergrenze [2].

**Tabelle 8:** Einflussgrößen und deren Schwankungen auf die Messung der Wasserstoffpermeation

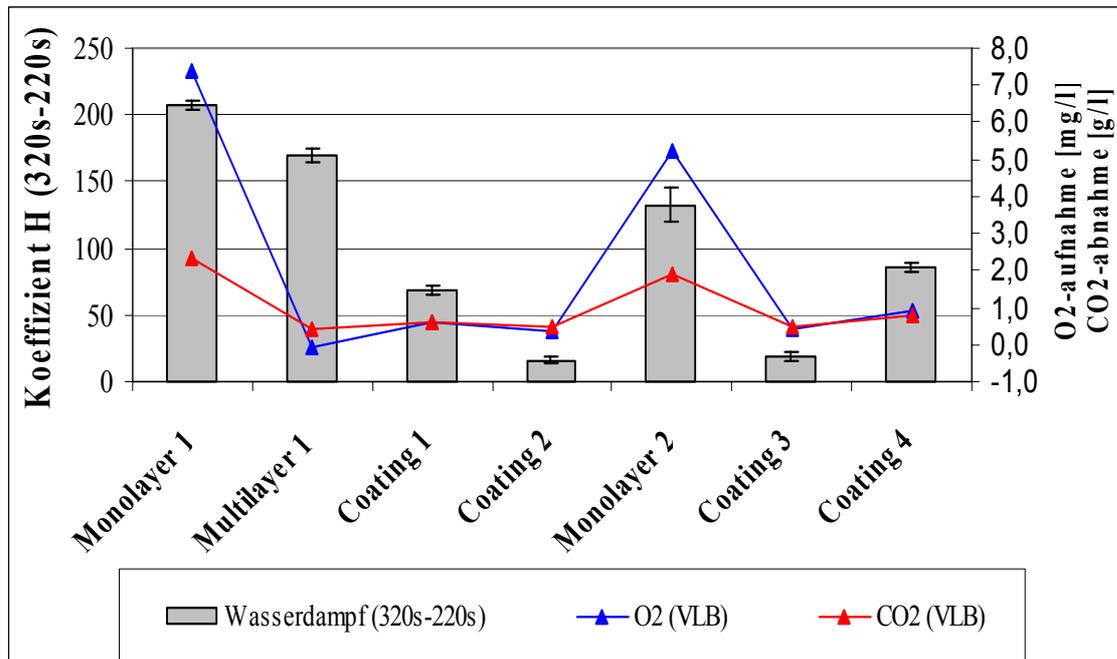
Faktor	Name	-	+	Einheit
A	rel. Feuchte	48	52	%
B	Temperatur	21	25	°C
C	Zeit	95	105	min
D	Messpunkte	6	8	Anzahl

**Tabelle 9:** Einflussgrößen und deren Ausmaß auf die Messung und das –ergebnis, angegeben in Konfidenzgrenze und -intervall

Faktor	Effekt [mg/m <sup>3</sup> ]	Konfidenzgrenze [mg/m <sup>3</sup> ]	Konfidenzintervall [mg/m <sup>3</sup> ]
A	-0,9	38,8	-39,7 - 37,9
B	-1,1	38,8	-39,9 - 37,7
C	2,9	38,8	-35,9 - 41,7
D	2,6	38,8	-36,2 - 41,4

Es kann festgestellt werden, dass der Einfluss der Inkubationszeit und der Anzahl der Messpunkte größer sind als die der relativen Feuchte und der Inkubationstemperatur. Eine Erhöhung der Inkubationszeit von 95 auf 105 Minuten ergibt einen Anstieg im Mittel des Messergebnisses um den Faktor 3 bei einem Signifikanzniveau von 95 %. Das Konfidenzintervall beinhaltet die Null, damit kann kein statistisch signifikanter Einfluss der Faktoren A bis D ermittelt werden. Das Messsystem ist daher als robust zu bewerten.

### 5.3.3 Messergebnisse und Korrelationsanalyse zwischen der Wasserdampf- und der Sauerstoff- bzw. Kohlendioxidmessung ausgewählter Kunststoffflaschen



**Abbildung 44:** Ergebnisse der Permeation von Wasserdampf durch Kunststoffflaschen und Bestimmung der Korrelation zur Sauerstoff- oder Kohlendioxidmessung

Abbildung 44 stellt die Ergebnisse der Wasserdampfpermeation denen der Echtzeitmessung zur Bestimmung der Sauerstoffauf- und Kohlendioxidabnahme gegenüber. Es kann eine tendenzielle Übereinstimmung festgestellt werden. Bei einer erhöhten Sauerstoffauf- und Kohlendioxidabnahme der Monolayerflaschen 1 und 2 kann auch eine hohe Feuchtigkeit in der Flasche gemessen werden. Die Messergebnisse der Monolayerflaschen verdeutlichen, dass die Wasserdampfmessung ebenfalls ansteigt aber nur qualitativ mit der Sauerstoffauf- oder Kohlendioxidabnahme korrelieren kann, da diese Messwerte der Echtzeitmethode unterschiedlich sind. Bei den beschichteten Flaschen, die in Abbildung 44 mit Coating 1 bis 4 bezeichnet sind, liegen die Messwerte näher zusammen. Eine Ausnahme bei der Betrachtung der Korrelation zwischen der echtzeit- und dieser Schnellmethode bilden die Ergebnisse der Multilayerflasche 1. Die Korrelationsanalyse nach Bravais-Pearson lässt einen linearen Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Messmethoden erkennen. Der Korrelationskoeffizient ergibt einen Wert von  $r_{xy}=0,67$  für den Vergleich zwischen der Sauerstoffaufnahme und der Wasserdampfmessung. Der Vergleich der Kohlendioxidabnahme und der Wasserdampfmessung zeigt einen Koeffizienten von  $r_{xy}=0,69$ . Bei der Betrachtung der Messergebnisse ohne Berücksichtigung der Multilayerflasche 1 kann ein starker linearer Zusammenhang der beiden Messmethoden ermittelt werden, welcher bei der O<sub>2</sub>-Aufnahme  $r_{xy}=0,94$  und bei

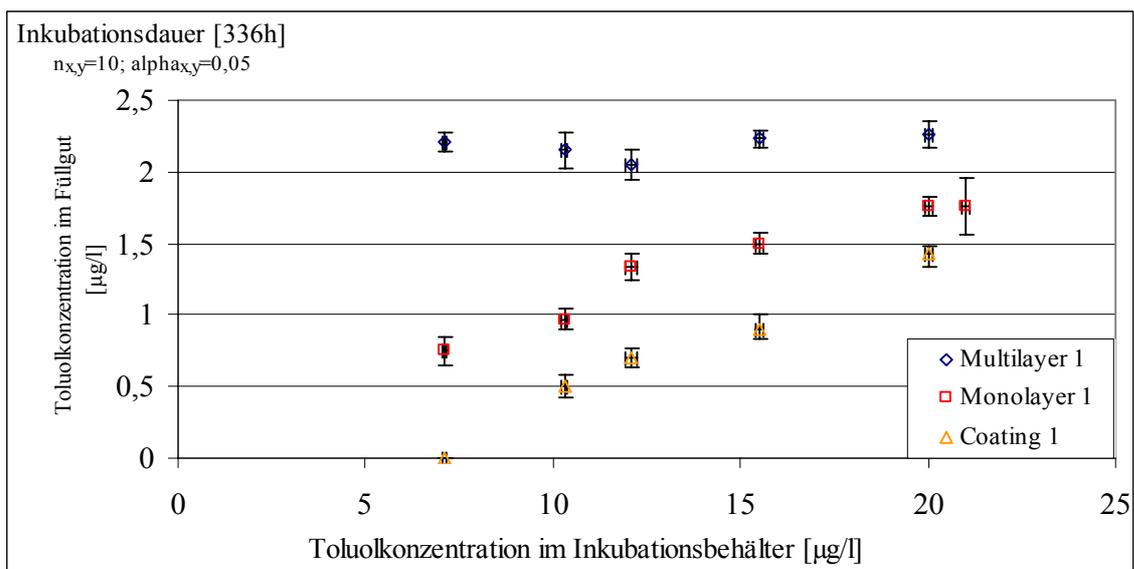
der  $\text{CO}_2$ -Abnahme  $r_{xy} = 0,96$  beträgt. Diese Bildung des Korrelationskoeffizienten mit und ohne Berücksichtigung der Multilayerflasche 1 zeigt den deutlichen Einfluss der aktiven Barriere dieser Kunststoffverpackung auf die Messwerterfassung dieser Schnellmethode.

## 5.4 Permeation von organischen Verbindungen

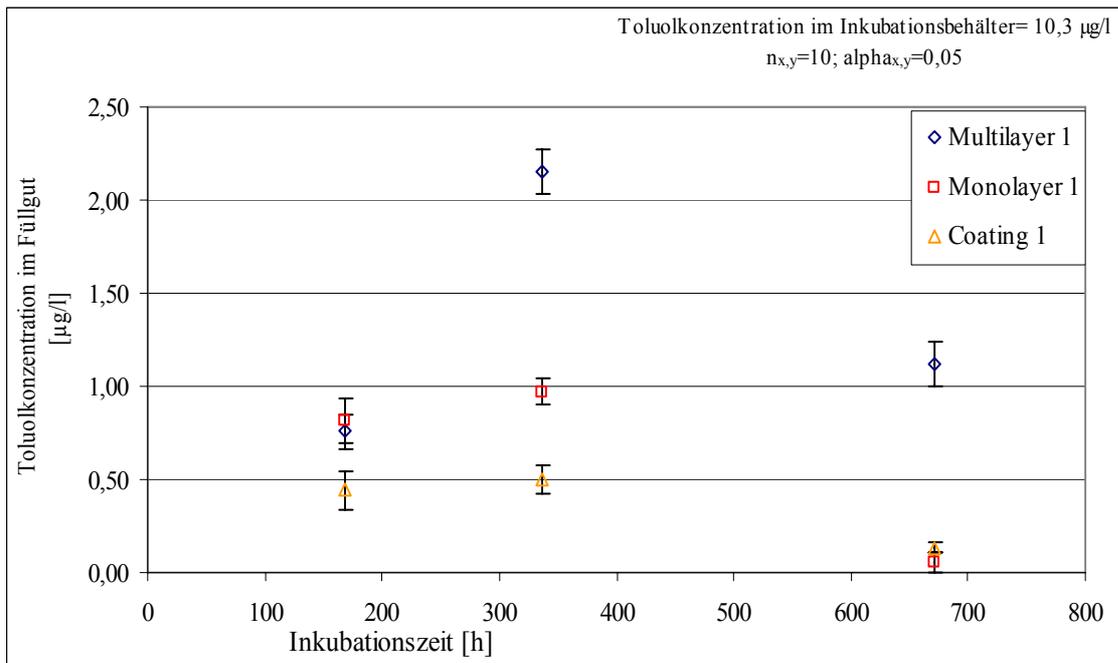
Als Referenzproben wurden die im Folgenden verwendeten Kunststoffflaschen parallel zu den Untersuchungen für drei Monate in einer Atmosphäre frei von organischen Verbindungen aufbewahrt und auf Toluol, Citronellol oder Hexanol detektiert. Es konnten bei allen Kunststoffflaschentypen keine messbaren Mengen an organischen Verbindungen festgestellt werden.

### 5.4.1 Toluol als Vertreter der BTX-Gruppe

Abbildung 45 stellt die Toluolkonzentrationen im Füllgut der drei als Permeanten eingesetzten Kunststoffflaschen in Abhängigkeit der Permeandkonzentration im Inkubationsbehälter dar. Hierbei beträgt die Inkubationsdauer 336 Stunden. Es kann ein signifikanter Unterschied in den Gaskonzentrationen der Flaschenarten ermittelt werden. Die Toluolkonzentration in den Multilayerflaschen zeigt trotz der steigenden eingestellten Permeandkonzentration in den Flaschen einen fast konstanten Verlauf, welcher sich zudem deutlich über denen der anderen Flaschenvarianten befindet. Die Toluolkonzentration in der Monolayer- und in der Coating-Flasche nimmt linear bei steigender in der Inkubationskonzentration zu. Bei einem Vergleich der drei dargestellten Polymere konnte bei der innenbeschichteten Flasche die beste Barriere gegenüber einer Toluolpermeation ermittelt werden.



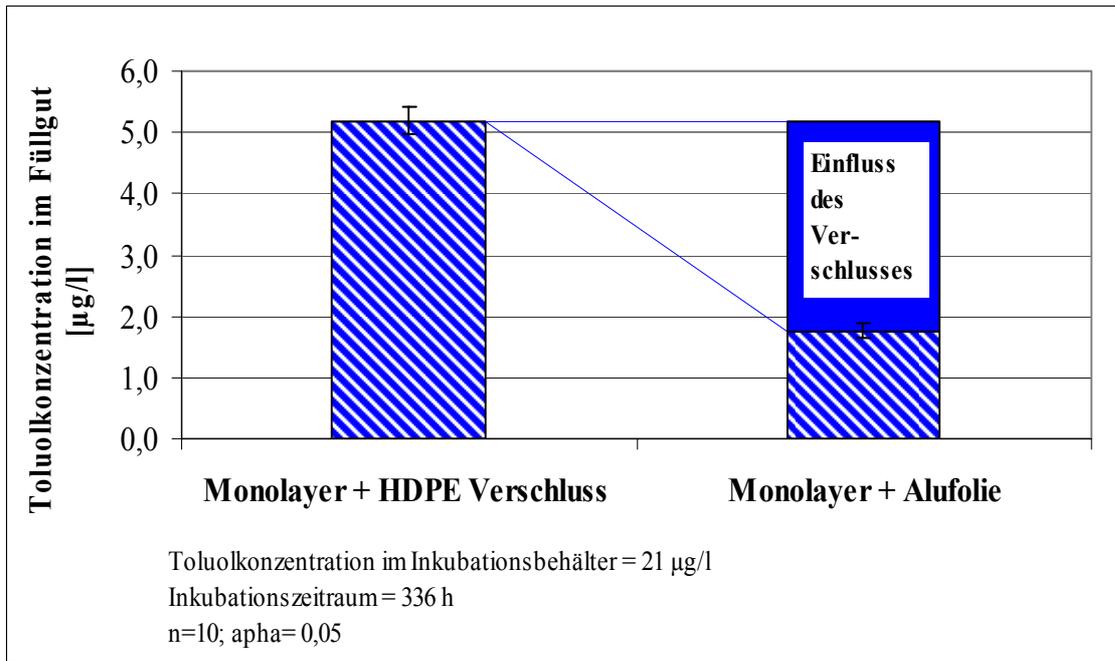
**Abbildung 45:** Toluolkonzentration in der Kunststoffflasche bei unterschiedlicher Inkubationskonzentration



**Abbildung 46:** Toluolkonzentration im Füllgut der verschiedenen Kunststoffflaschen in Abhängigkeit von der Inkubationszeit

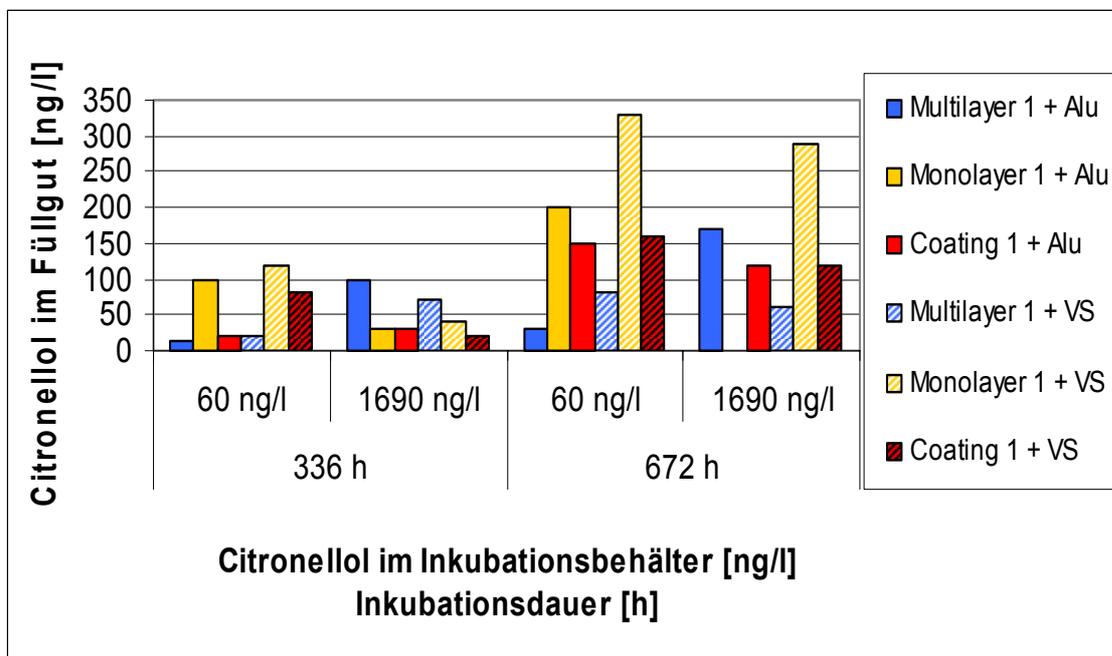
Durch die Variation der Inkubationszeit soll ein eventuelles Gleichgewicht des Permeanden Toluol im Füllgut der zu testenden Kunststoffflaschen ermittelt werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt, dass bei allen drei getesteten Flaschen ein Anstieg von 168 Stunden auf 336 Stunden Toluolinkubationszeit beobachtet werden konnte. Eine weitere Erhöhung der Inkubationszeit auf 672 Stunden (entspricht zirka vier Wochen) führte jedoch zu einer Verringerung der Toluolkonzentration im Füllgut. Im Fall der Monolayer- und Coating-Flasche konnte eine zu vernachlässigbare kleinere Toluolkonzentration als nach 168 Stunden Toluolinkubation ermittelt werden. Auch bei dieser Untersuchung zeigte die Multilayertechnologie die signifikant schlechteste Barriere gegenüber einer Toluolpermeation.

Die Ermittlung der Toluoldurchlässigkeit eines Verschlusses macht die Abbildung 46 deutlich. Die mit einer Aluminiumscheibe versiegelte Standard PET-Flasche zeigt eine um zirka 60 % geringere Toluolaufnahme als die mit einem Kunststoffschraubverschluss.



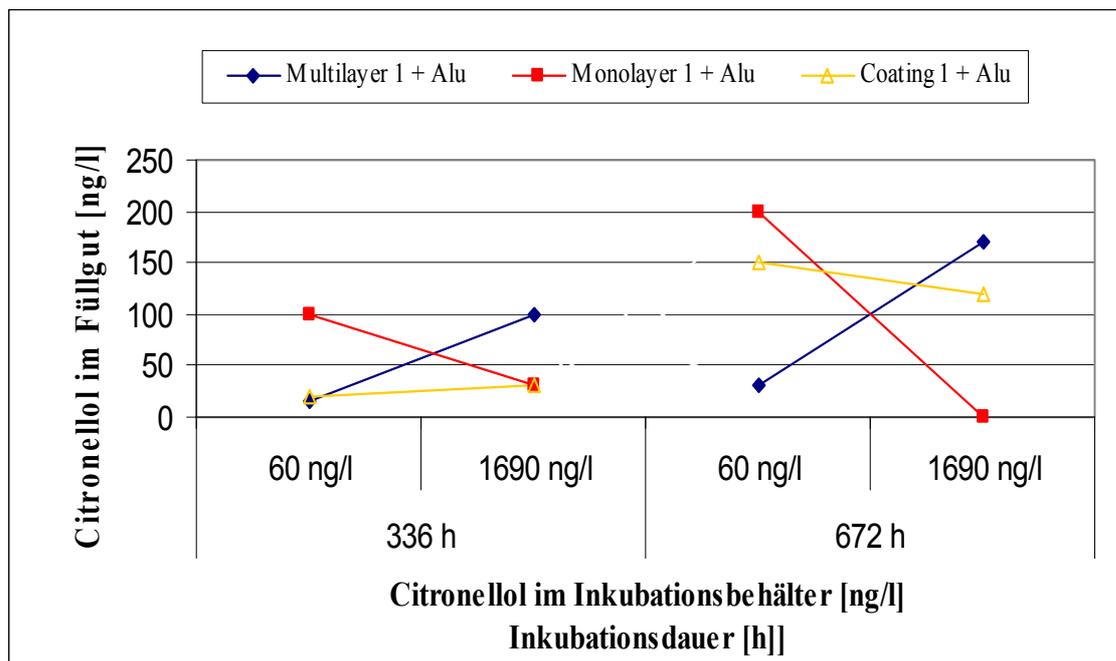
**Abbildung 47:** Einfluss eines HDPE- Schraubverschlusses auf die Durchlässigkeit gegenüber Toluol bei einer Inkubationsdauer von 336 Stunden und einer Toluolkonzentration im Inkubationsbehälter von 21 g/l.

#### 5.4.2 Citronellol als Vertreter der Terpene



**Abbildung 48:** Vergleich der Citronellolkonzentration im Füllgut von diversen Kunststoffvarianten mit und ohne Verschlusseinfluss bei verschiedener Inkubationsdauer und -konzentration

Die Ergebnisse der Multilayerflasche mit Aluminiumdichtscheibe zeigen einen Anstieg der Citronellolkonzentration um das Sechsfache bei einer Erhöhung der Inkubationskonzentration von 60 ng/l auf 1690 ng/l, welches unabhängig von der Inkubationsdauer ist. Eine erhöhte Citronellolaufnahme durch den Verschlusseinfluss bei der Multilayer-Flasche kann nur bei der Citronellolkonzentration von 60 ng/l im Inkubationsbehälter festgestellt werden. Wird die Citronellolkonzentration jedoch erhöht, verringert sich diese im Füllgut deutlich. Verglichen mit den anderen Kunststoffflaschen ist nur bei der erhöhten Inkubationskonzentration und 336 Stunden Einwirkzeit die Multilayerflasche als die mit der geringsten Barrierewirkung zu nennen.



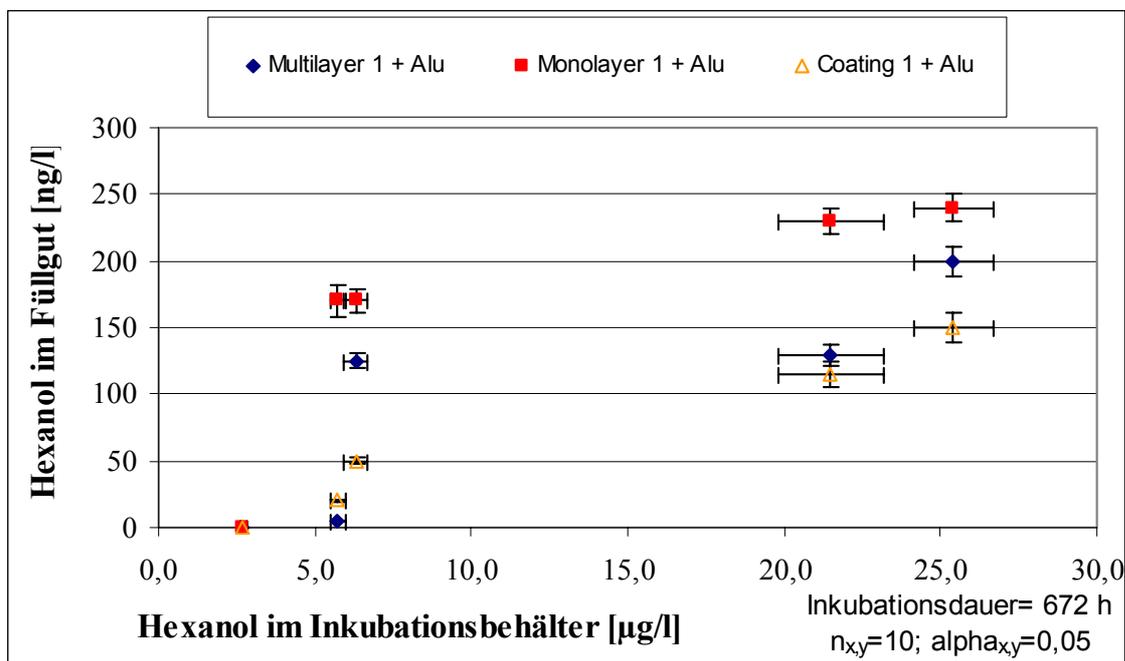
**Abbildung 49:** Vergleich der Citronellolkonzentration im Füllgut von diversen Kunststoffflaschen bei verschiedener Inkubationsdauer und -konzentration

Abbildung 49 zeigt die Permeation von Citronellol nur durch die Kunststoffwand der untersuchten Flaschen. Die Kunststoffflasche mit Innenbeschichtung zeigt eine erhöhte Durchlässigkeit bei Steigerung der Inkubationskonzentration von Citronellol, welche aber nur bei einer Inkubationsdauer von 336 Stunden festgestellt werden kann. Eine Verdoppelung der Verweilzeit der Permeanten im Inkubationsbehälter führt zwar zu einer höheren Permeation, einen Einfluss der Konzentrationserhöhung von Citronellol auf die Permeation kann aber nicht festgestellt werden. Einen Einfluss des Verschlusses und damit einhergehend eine höhere Permeation durch die Kunststoffverpackung kann abgesehen bei den Inkubationsparametern von 60 ng/l und 336 Stunden nicht beobachtet werden.

Das Terpen Citronellol zeigt ein sehr heterogenes Permeationsverhalten durch die Monolayerflasche. Bei der Inkubationskonzentration von 60 ng/l sind die höchsten Citronellolkonzentrationen eindeutig bei der Monolayerflasche unabhängig vom Verschluss ermittelt worden. Die Steigerung der Inkubationskonzentration um zirka das 60fache führt zu einem Absinken von Citronellol im Füllgut der Standard PET- Flasche. Bei der Erhöhung der Inkubationsdauer ist jedoch eine eindeutige Konzentrationserhöhung festzustellen. Eine Ausnahme bildet hierbei nur das Polymer bei den Inkubationsparametern von 1690 ng/l und 672 Stunden.

### 5.4.3 Hexanol als Vertreter der Alkohole

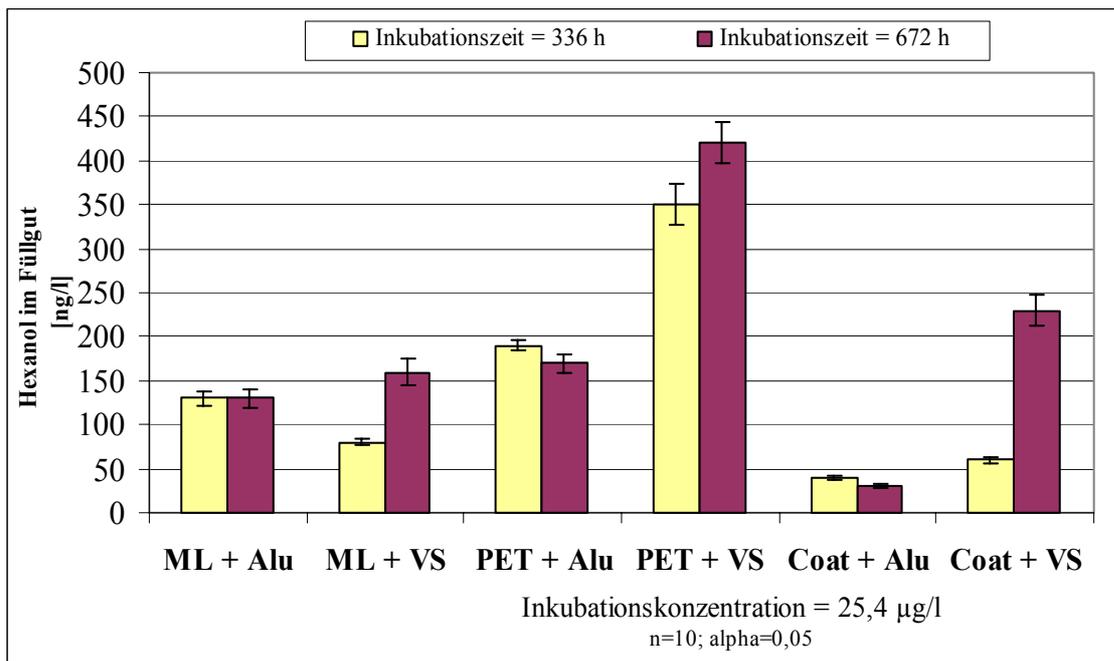
Die nachfolgende Abbildung 50 stellt die Durchlässigkeit von Hexanol durch die verschiedenen Kunststoffflaschen nach einer Einwirkzeit von zirka sechs Wochen bei variierender Inkubationskonzentration dar. Die Monolayer- Flasche ohne jegliche Barriere zeigt die größte Permeation, verglichen mit den barriereverbesserten Polymeren. Mit steigender Inkubationskonzentration des Alkohols steigen auch die Konzentrationen im Füllgut der Polymere. Die kleinsten Hexanolmengen sind bei den innenbeschichteten Flaschen zu verzeichnen. Ferner ist festzustellen, dass bei einer Konzentration  $\leq 5$  ng/l Hexanol im Inkubationsbehälter keine Konzentration dieses Alkohols im Füllgut ermittelt worden ist.



**Abbildung 50:** Vergleich der Kunststoffflaschen bei unterschiedlicher Hexanolkonzentration des Inkubationsbehälters

Der Einfluss der Inkubationszeit (Ikz) und des Kunststoffschraubverschlusses ist in Abbildung 51 dargestellt. ML steht hierbei für Multilayer, PET für Monolayer und Coat für innenbeschichtete Kunststoffflasche. Der Vergleich zwischen den PET- Flaschen mit Alumi-

niumdichtscheibe und einteiligem Verschluss zeigen eine signifikant höhere Durchlässigkeit bei den Flaschen mit einteiligem Verschluss. Eine Ausnahme bildet jedoch die Multilayerflasche bei einer Inkubationszeit von 336 Stunden. Hierbei kann kein Einfluss des einteiligen Verschlusses beobachtet werden. Der Vergleich der Kunststoffflaschen ohne Einfluss des Verschlusses lässt den Schluss zu, dass die PET- Flasche ohne Barriere die höchste Konzentration an Hexanol aufweist. Ferner lässt sich aus Abbildung 51 ableiten, dass mit zunehmender Inkubationszeit auch die Hexanolkonzentration im Füllgut der Kunststoffflaschen mit einteiligem Verschluss zunimmt.



**Abbildung 51:** Vergleich der Kunststoffflaschen und der Einfluss von einteiligen Kunststoffschraubverschlüssen auf die Permeation von Hexanol in Abhängigkeit der Inkubationszeit des Behälters

## 6 Diskussion

Die in diesem Forschungsprojekt durchgeführten Untersuchungen und die daraus resultierenden Ergebnisse sollen im Folgenden zusammen mit den Literaturdaten in zwei Teilen diskutiert werden. Der erste Teil gibt dabei die separate Betrachtung der messtechnischen Erfassung wieder. Der zweite Teil stellt die Ergebnisse der Permeation durch die verschiedenen Kunststoffflaschen und -verschlüsse dar.

### 6.1 Messtechnische Erfassung der Permeation

Die beschriebenen und diskutierten Messergebnisse der Untersuchung der Permeation von verschiedenen Gasen und organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse zeigen die deutliche Abhängigkeit der Messergebnisse von den verwendeten Messsystemen. Die aus der Literatur bekannten Untersuchungsmethoden [16, 49, 54, 64] sollen im Folgenden mit denen in dieser Arbeit verwendeten verglichen und die Aussagekraft dieser diskutiert werden. Ferner sollen in dieser Diskussion neuartige Prototypen, Eigenkonstruktionen und kommerziell erhältliche Messmethoden, die in dieser Arbeit verwendet worden sind, Berücksichtigung finden.

#### 6.1.1 Echtzeittest

Der Echtzeittest, der die Realkinetik des Gastransportes von der Umgebung durch das Packmittel in das Füllgut ermitteln soll, beschreibt im eigentlichen Sinne nicht den Permeationsvorgang durch das Packmittel, sondern die Sauerstoffauf- und Kohlendioxidabnahme im Füllgut dieser Kunststoffflasche. Die Messergebnisse dieser Methode, welche auch in abgeänderter Form von Dörr [16], Müller [54] und Methner et al. [49] verwendet wird, bestätigen die Literaturwerte. Auch hierbei konnte die geringste Sauerstoffaufnahme bei der Multilayertechnologie, gefolgt von den innenbeschichteten Flaschen, ermittelt werden. Bei der Untersuchung der Kohlendioxidabnahme bestätigt Methner et al. [49] die Untersuchungen dieser Arbeit und zeigt dass die innenbeschichteten Kunststoffflaschen die beste Barrierewirkung besitzen. Neben der Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist ein Vergleich zwischen dieser sehr zeitintensiven Echtzeitmethode und der verlässlichen sensorischen Analyse [77], wie Alterungsgeschmack, -geruch und Rezenz, vorgenommen worden. Die Ergebnisse und auch die durchgeführte Korrelationsanalyse zeigen einen starken linearen Zusammenhang zwischen der deskriptiven Verkostung und der Echtzeitmethode. Bei dem Vergleich zwischen Alterungsgeruch und -geschmack und der Sauerstoffaufnahme der Echtzeitmethode konnte abhängig von der jeweiligen Kunststoffflasche ein Korrelationskoeffizient von  $r_{xy} = 0,7$  bis

0,95 ermittelt werden. Die Rezenz eines Getränkes wird zur Beurteilung der Kohlendioxidabnahme eines Produktes in einer Kunststoffflasche mit der Echtzeitmethode verglichen. Die Korrelationsanalyse ergibt ebenfalls einen linearen Zusammenhang dieser beiden Methoden. Die Übereinstimmung der Messergebnisse der Echtzeitmethode mit den Literaturwerten und der eindeutig ermittelte lineare Zusammenhang zu der aussagekräftigen deskriptiven Verkostung lässt den Schluss zu, dass diese Methode als Referenzmethode zum Vergleich mit anderen Schnellmethoden herangezogen werden kann. Ferner kann mittels der Echtzeitmethode nicht nur der Gastransport durch Kunststoffflaschen, sondern auch durch diverse Verschlussarten bestimmt werden.

### **6.1.2 Schnelltest**

Die bereits unter Kapitel 2.4.3 beschriebenen Forderungen seitens der abfüllenden Industrie und der Herstellerbetriebe, in kürzerer Zeit Ergebnisse über den Qualitätsparameter Permeabilität von Kunststoffflaschen und -verschlüssen zu erhalten, führt zu der Einführung von Schnellmethoden zur Bestimmung des Gastransportes von Sauerstoff und Kohlendioxid durch Kunststoffpackmittel. Die Echtzeitmethode entscheidend zu verkürzen, lässt sich nur über eine Substitution des zu messenden Gases oder durch die Änderung des Druck- oder Temperaturgradienten bei der Bestimmung der Permeation erzielen. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Schnellmethoden diskutiert werden.

#### Wasserstoff-Schnellmethode

Die Wasserstoff-Schnellmethode substituiert die Standardgase Sauerstoff und Kohlendioxid durch Wasserstoff, um entscheidend kürzere Messzeiten, verglichen mit der Echtzeitmethode, zu erhalten. Die Messung dieses Prototyps zeichnet sich durch eine sehr gute Wiederholbarkeit und Robustheit aus. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass geringe Temperaturschwankungen keinen Einfluss auf die Messergebnisse ausüben. Ein Schwanken der relativen Feuchte von 10 % und geringe zeitliche Verzögerungen bei der Messung von  $\pm 4$  Minuten stellen nur untergeordnete Einflüsse auf das Messergebnis dar. Die Messmethode kann als robust –in der bei dieser Untersuchung angewendeten Form– bewertet werden.

Ein Vergleich mit der Referenzmethode (Echtzeittest) konnte nur bei den Kunststoffflaschen durchgeführt werden, da dieses Messsystem keine Möglichkeit zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Verschlüssen vorsieht. Die durchgeführte Korrelationsanalyse der Sauerstoffauf- oder Kohlendioxidabnahme und der Wasserstoff-Schnellmethode fällt hierbei sehr unterschiedlich aus. Bei dem Vergleich der Messergebnisse der Sauerstoffaufnahme nach Ablauf des MHD mit denen der Schnellmethode kann festgestellt werden, dass kein linearer

Zusammenhang besteht. Dieser fehlende Zusammenhang zwischen den beiden Messmethoden lässt sich auf den Aufbau der Kunststoffflaschen zurückzuführen. Der Einfluss einer aktiven Barriere (Scavenger), welcher Bestandteil der zu untersuchenden Kunststoffflaschen ist, kann mittels dieser Schnellmethode nicht erfasst werden. Beim Scavenger reagiert Sulfit mit Sauerstoff zu Sulfat, welches bei der Echtzeitmethode berücksichtigt wird. Da der Wasserstoff nicht mit Sulfit reagiert, kann diese Schnellmethode keine Alternative zur Messung der Sauerstoffaufnahme von Kunststoffflaschen mit aktiven Barrieren bei der Echtzeitmethode darstellen.

Der Vergleich der Kohlendioxidabnahme der Echtzeitmethode mit der Wasserstoff-Schnellmethode zeigt hingegen einen starken linearen Zusammenhang. Hierbei konnte ein Korrelationskoeffizient von  $r_{xy} = 0,96$  ermittelt werden. Da bei der Bestimmung des Gastransportes von  $\text{CO}_2$  durch Kunststoffflaschen die aktive Barrierekomponente keinen Einfluss besitzt, stellt die Schnellmethode hinsichtlich Kohlendioxidabnahme eine Alternative zur Referenzmethode dar. Das Messergebnis der Wasserstoffbestimmung zeigt zwar tendenziell Unterschiede der einzelnen Kunststoffflaschen, ein signifikanter Unterschied kann jedoch auch hiermit nicht dargestellt werden. Eine qualitative Aussage nach zwei Stunden Messzeit zu erhalten, wäre ein Fortschritt bezüglich einer lückenlosen Prozessüberwachung und Wareneingangskontrolle.

#### Wasserdampf-Schnellmethode

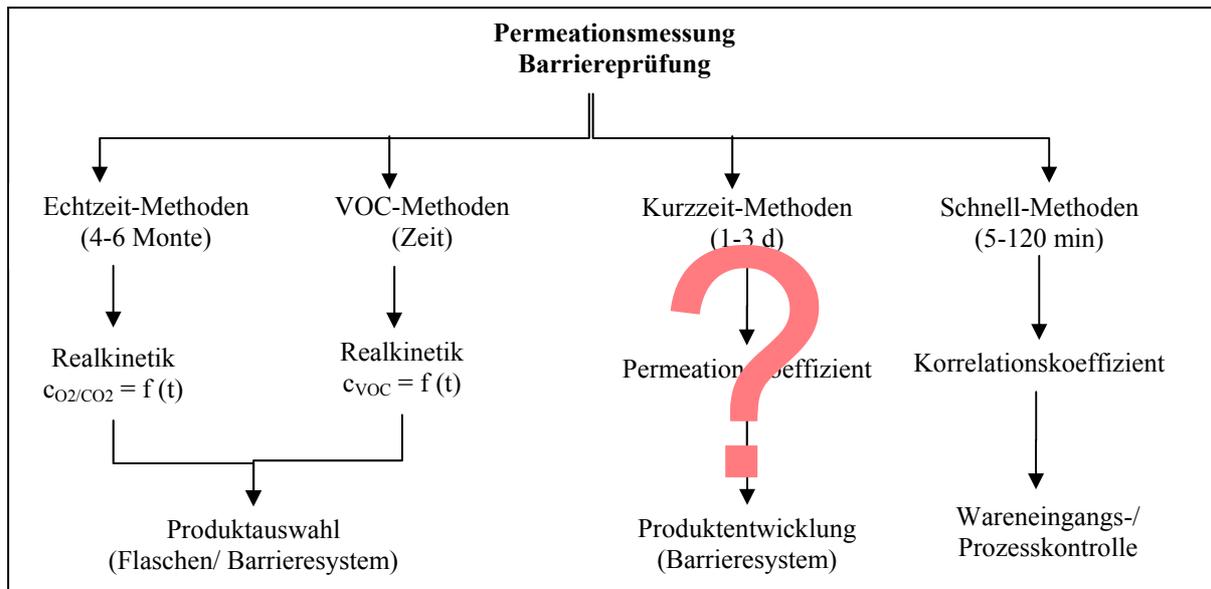
Die Schnellmethode, die den Feuchtigkeitsanstieg innerhalb einer Kunststoffflasche misst, bestimmt im eigentlichen Sinn die Migration von Wasser aus der Kunststoffflasche. Es liegt bei dieser Messmethodik die Substitution der bei der Permeation zurückzulegenden Strecke durch die gesamte Kunststoffwand zugrunde. Da es sich bei diesem Messsystem ebenfalls um eine neuartige Methodik handelt, muss dieses System erst auf Anwendbarkeit untersucht werden. Die Überprüfung des Messensors wird mittels einer Glasflasche durchgeführt und zeigt eine sinkende Feuchte. Das Messsystem zeigt eine gute Wiederholbarkeit und Robustheit. Die verschiedenen Einflüsse der Konditionierungsparameter auf das Messergebnis sollte ebenfalls vor einer möglichen Korrelation mit der Echtzeitmethode durchgeführt werden. Es konnte kein Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit und der Inkubationszeit auf die Messergebnisse festgestellt werden. Mittels des  $h/x$ -Diagramms nach Mollier [68] müsste rechnerisch eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 50 auf 70 % bei gleich bleibender Temperatur von 23 °C die absolute Feuchte von 8 g/kg um zirka 50 % steigen. Ferner müsste bei steigender Temperatur von 23 auf 40 °C bei gleich bleibender relativer Luftfeuchte von 50% die absolute Luftfeuchte von 8 g/kg auf 24 g/kg steigen. Eine Kombination beider Konditionie-

rungsparameter hingegen zeigt einen signifikanten Einfluss. Bei gleichzeitiger Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur konnte, wie rechnerisch aus dem  $h/x$ -Diagramm ermittelt, mehr Wasserdampf in das Flascheninnere gelangen.

Der Vergleich mit der Echtzeitmethode zeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den Messergebnissen der beiden Methoden besteht. Dieser Zusammenhang wird stärker bei dem Vergleich mit der Sauerstoffaufnahme, wenn die Ergebnisse der Multilayerflaschen, welche über eine aktive Barriere verfügen, herausgerechnet werden. Die Ergebnisse der Schnellmethode zeigen ähnlich der Wasserstoffmethode, dass diese ebenfalls keine Alternative bei Kunststoffflaschen mit Scavengern zur Echtzeitbestimmung der Sauerstoffaufnahme sein kann. Eine qualitative Aussage innerhalb von 300 Sekunden Messdauer bezüglich der passiven Barriere kann alternativ zur Echtzeitbestimmung erfolgen. Diese Methode ist somit einsetzbar zur Prozesskontrolle oder Wareneingangskontrolle in einem Abfüllbetrieb.

### **6.1.3 Test zur Permeation von organischen Verbindungen**

Zur Untersuchung der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen und -verschlüssen ist eine Versuchsapparatur konstruiert worden, mittels der eine reproduzierbare Messung erfolgen kann. Ferner kann mit diesem Versuchsbehälter eine hermetisch von der Umgebung abgeschlossene, definierte Inkubation der Flaschen mit den zu testenden Permeanden durchgeführt werden. Diese Versuchsapparatur mit angeschlossener GC-MS Identifikation erfüllt außerdem die Forderung Pieringers [64], dass Verpackungen, bei denen ein direkter Kontakt von Flüssigkeit mit dem Kunststoff gegeben ist, nicht durch eine reine Gasmessung ermittelt werden sollte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass eine Inkubationsdauer von zwei Wochen bereits ausreicht, um erhebliche Mengen des jeweiligen Permeanden in der zu testenden Kunststoffflasche zu detektieren. Die Festlegung der Inkubationszeit und -konzentration der Permeanden muss je nach Praxisanwendung individuell erfolgen. Eine Verkürzung oder Vereinheitlichung der Inkubationsparameter für alle Permeanden kann aufgrund des bereits diskutierten Fehlens eines Permeationsmodells nicht erfolgen. Für die Bestimmung von anderen als in dieser Arbeit verwendeten Permeanden müssen im Vorfeld umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich Inkubationsparameter vorgenommen werden. Es besteht die Möglichkeit diese Untersuchungen als Entscheidungshilfe für das Einführen eines neuartigen Barriersystems oder Packmittels –basierend auf den vorgelegten Messergebnissen– heranzuziehen. Diese Forderung wird in der nachfolgenden Abbildung 52 verdeutlicht.



**Abbildung 52:** Systematik der Permeationsmesssysteme von Kunststoffflaschen im Überblick

Die Abbildung 52, in der die Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen als VOC- (Volatile Organic Compounds) Methode bezeichnet wird, stellt die Systematik der verschiedenen Messsysteme zur Permeation und deren Anwendungsbereiche dar. Es handelt sich hierbei um eine überarbeitete Version der Abbildung 17. Deutlich wird, dass das vorher verwendete Fragezeichen für die Schnellmethoden aufgrund der Messergebnisse dieser Arbeit nicht mehr abgebildet wird. Die Messergebnisse konnten zeigen, dass die untersuchten Schnellmethoden zwar keine Realkinetik der Permeationsvorgänge abbilden können und auf Vereinfachungen und Substitutionen der Inkubationsparameter basieren, dennoch mit der Berechnung der Korrelationskoeffizienten eine Unterstützung der Wareneingangs- oder Prozesskontrolle darstellen können.

Die Kurzzeit-Methoden haben in dieser Arbeit keine Berücksichtigung gefunden, da bereits die Literaturrecherche im Vorfeld gezeigt hat, dass eine Gas-in-Gas-Messung nur bedingt den Permeationsvorgang von Permeanden durch eine mit Flüssigkeit befüllte Kunststoffflasche wiedergeben kann [16, 54, 64]. Das Fragezeichen, welches vorher die Schnellmethoden in Frage gestellt hat, müsste daher für die Kurzzeitmethoden eingesetzt werden.

Die Echtzeitmethoden bilden auch in dieser Abbildung weiterhin die Grundlage zur Ermittlung der Realkinetik des Gastransportes von Sauerstoff und Kohlendioxid durch Kunststoffflaschen. Die Messergebnisse der deskriptiven Verkostung und der Echtzeitbestimmung konnten das reale Durchdringen von Sauerstoff und Kohlendioxid ermitteln. Damit muss diese Untersuchung eindeutig die Grundlage einer Produktauswahl von neuartigen Barriersystemen, Kunststoffflaschen oder -verschlüssen bilden. Abbildung 52 verdeutlicht aber, dass die Echtzeitmethode nicht allein die Grundlage zur Produktauswahl darstellt. Die Ergebnisse die-

ser Arbeit haben gezeigt, dass neben Sauerstoff und Kohlendioxid auch andere Permeanden eine wichtige Rolle spielen. Daher muss bei einer gewissenhaften und verantwortungsbewussten Auswahl von neuartigen Verpackungen auch die Permeation von organischen Verbindungen durch die neu verwendeten Kunststoffmaterialien Berücksichtigung finden.

## 6.2 Permeation von Gasen und organischen Verbindungen

Im Ergebnisteil konnte dargestellt werden, dass die diversen Gase und organischen Verbindungen Kunststoffmaterialien permeieren können. Für die Permeation von organischen Verbindungen kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationsänderung des Gases im Kunststoff über die Zeit konstant bleibt. Auch die Berücksichtigung des Henry-Gesetzes wird hierbei vernachlässigt, denn es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der Permeand keine Reaktion mit dem Polymer eingeht. Im Folgenden werden die getesteten Kunststoffpackmittel getrennt diskutiert.

### 6.2.1 Monolayerflaschen

Die Monolayerflaschen zeigen eine hohe *Sauerstoff- und Kohlendioxid*durchlässigkeit, die bereits nach einem Untersuchungszeitraum von weniger als vier Wochen zu beanstanden ist, wenn als Maßstab das Überschreiten von 1 mg/l Sauerstoffgehalt und/oder 10 % Kohlendioxidabnahme vor Erreichen des Mindesthaltbarkeitsdatums als Grenzwerte definiert werden [58, 67].

Bei der Bestimmung der *Toluol*konzentration im Füllgut einer Monolayerflasche konnte dieser Aromat eindeutig identifiziert werden. Ferner konnte ein fast linearer Anstieg des Toluolgehalts im Füllgut bei steigender Inkubationskonzentration festgestellt werden, welches die Anwendbarkeit des Fick'schen Gesetzes bestätigen würde. Dieses besagt, dass die Permeation mit steigendem Konzentrationsgradienten erhöht wird. Das Erhöhen der Inkubationszeit von einer auf vier Wochen führt aber wider Erwarten nicht zum Anstieg der Toluolkonzentration, sondern zu einem niedrigen Messwert nahe der Nachweisgrenze. Da es sich hierbei um eine Zehnfachbestimmung handelt und eine Wiederholung der gesamten Versuchsdurchführung zu dem selben Ergebnis führt, können methodische Fehler, Verunreinigungen oder Fehler der Versuchsanordnung sowie Undichtigkeiten des Inkubationsbehälters ausgeschlossen werden. Es könnte sich hierbei bereits um eine Sättigung im Flaschenmaterial mit Toluol handeln. Eine weitere Möglichkeit könnte sein, dass das bereits im Füllgut enthaltene Toluol wieder in den Kunststoff migriert. Nach dem Grundsatz „Gleiches löst Gleiches“ wäre diese erhöhte Affinität des Toluols zum Permeanden durch dessen Polarität erklärbar. Toluol ist aufgrund seines aromatischen Ringes und die Monolayerflasche wegen der langen Koh-

lenwasserstoffketten sehr unpolar. Ferner kann als Grund dieser erhöhten Affinität die Tatsache herangezogen werden, dass es sich beim Toluol und bei der Terephtalsäure um Aromaten handelt, was zu  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen führen könnte. Dadurch könnte das Toluol zum einen bereits bei der Permeation im Kunststoff festgehalten werden. Zum anderen ist dadurch eine erhöhte Affinität des Toluols zum Kunststoff gegeben.

Die Bestimmung der Permeation von **Citronellol** durch das Monolayermaterial zeigt, dass signifikante Mengen dieses Terpens ins Füllgut gelangen konnten, dieses konnte aber erst ab einer Inkubationskonzentration von 60  $\mu\text{g/l}$  festgestellt werden. Bei der Analyse des Füllgutes mit geringeren Inkubationskonzentrationen konnte keine Durchdringung dieses Permeanden festgestellt werden. Eine Steigerung der Inkubationskonzentration konnte –anders als erwartet– zu keiner Erhöhung des Citronellols im Füllgut führen. Diese Beobachtung konnte aber nur bei einem Untersuchungszeitraum von zwei Wochen festgestellt werden, da die Steigerung der Terpenkonzentration bei einer längeren Inkubation zu keinen Ergebnissen geführt hat. Die niedrigere Konzentration im Füllgut nach Erhöhung der Inkubationskonzentration kann auf die Unpolarität des Terpens zurückgeführt werden. Aufgrund dieses Ergebnisses könnte die Hypothese aufgestellt werden, dass das unpolare Citronellol sich eher im ebenfalls unpolaren Kunststoff löst als im detektierten polaren Füllgut. Abbildung 48 zeigt jedoch auch Ergebnisse, die gegen diese Hypothese sprechen, da bei der Verlängerung der Inkubationszeit von 336 Stunden auf 672 Stunden sich auch die Citronellolkonzentration um das Doppelte erhöht.

Die Untersuchung der Durchlässigkeit von **Hexanol** als Vertreter aus der Alkoholgruppe durch die Monolayerflasche besagen, dass ein Anstieg der Inkubationskonzentration zu einer Erhöhung der Alkoholkonzentration im Füllgut führt. Die Ergebnisse zeigen hierbei einen fast linearen Anstieg der Hexanolkonzentration. Bei der Verdopplung des Inkubationszeitraumes kann kein signifikanter Unterschied (auf einem Vertrauensniveau von 95 %) der Permeandkonzentration festgestellt werden, welches mit einer Sättigung des Kunststoffmaterials erklärt werden kann.

Eine **Qualitätsbeurteilung** der Monolayerflasche hinsichtlich ihrer Barriere gegenüber organischen Verbindungen zeigt dass eine Permeation durch den Getränkebehälter statt gefunden hat. Die erhöhte Durchlässigkeit von Sauerstoff und Kohlendioxid durch das Monolayermaterial ist aufgrund des geringen Molekulargewichtes dieser Permeanden und die fehlende aktive und/oder passive Barriereverbesserung zu erklären. Es muss beim Vergleich mit der Toluolaufnahme die erhöhte Ausgangskonzentration und damit der hohe Konzentrationsgradient der Sauerstoff- und Kohlendioxidpermeation Berücksichtigung finden. Dieses ist auch begründet

im strukturellen Aufbau der beiden Gase. Die Diffusion ist von der Größe und Form der diffundierenden Moleküle abhängig. Je kleiner ein Molekül, desto größer ist sein Diffusionskoeffizient [20]. Ein Toluolmolekül hat eine größere molekulare Masse und ist somit schwerer als O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. Außer diesem Merkmal spielt die unterschiedliche dreidimensionale Gestalt der Moleküle eine Rolle. Während O<sub>2</sub> annähernd kugelsymmetrisch ist, hat das CO<sub>2</sub>-Molekül die Form einer Hantel. Das Toluolmolekül besitzt die Form einer Scheibe [68]. Das CO<sub>2</sub>-Molekül ist größer als das O<sub>2</sub>-Molekül.

Die Verbesserung durch herkömmliches Barrierematerial wird im Folgenden diskutiert. Einen Vergleich mit Literaturwerten ist aber nur bezüglich der CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit möglich, da für die Permeation von organischen Verbindungen durch Monolayerflaschen keine veröffentlichten Werte verfügbar sind. Das Citronellol und das Hexanol zeigen eine geringe Permeation, dieses könnte auf den ähnlichen Kettenaufbau der Moleküle zurückzuführen sein. Beide besitzen zwar eine unpolare Kette und einen polaren Kopf, besitzen aber, verglichen mit Toluol, eine andere Polarität. Hexanol ist unpolarer und Citronellol polarer als Toluol. Zieht man den beschriebenen Grundsatz „Gleiches löst Gleiches!“ heran, könnte dieses eine Erklärung für die geringere Permeation von Citronellol sein. Ferner ist als weiterer Unterschied zu Toluol die unterschiedliche Molekülstruktur zu nennen, die sich bei Citronellol und Hexanol aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen zusammensetzt. Bei Toluol handelt es sich um einen aromatischen Ring, der eher wie eine Scheibenform darstellbar ist. Dieses führt zu der Überlegung, dass eher geradkettige Kohlenwasserstoffketten entweder im Kunststoff verbleiben oder bereits beim Eintritt in diesen gehindert werden, welches im Folgenden diskutiert werden soll.

### 6.2.2 Multilayerflaschen

Die Ergebnisse der Multilayerflasche zeigen hinsichtlich der *Sauerstoffaufnahme* und *Kohlendioxidabnahme* geringe Werte. Die Multilayerflasche besitzt hierbei eine negative Sauerstoffaufnahme, das bedeutet, dass weniger Sauerstoff in Füllgut und Kopfraum vorhanden ist als beim Abfüllen. Ferner kann eine Kohlendioxidabnahme von < 10 % nach neun Monaten Untersuchungszeitraum festgestellt werden. Durch diese Ergebnisse, welche die Untersuchungsergebnisse von Dörr und Müller [16, 54] bestätigen, gilt die Multilayerflasche als sehr gut zur Abfüllung von sauerstoffempfindlichen Getränken, wie Bier, geeignet. Der verhältnismäßig niedrige Sauerstoff- und noch hohe Kohlendioxidgehalt lässt sich auf die sehr gute Barriere (Scavenger, MXD-6-Schicht) zurückführen.

Im Bezug auf die Durchlässigkeit des *Toluols* besitzen die Multilayerflaschen eine sehr hohe Toluolkonzentration und somit eine schlechte Barrierewirkung gegenüber diesem Permean-

den. Die MXD-6-Schicht der Mehrschichtflaschen scheint keinerlei verstärkte Barrierewirkung zu zeigen. Bei der geringsten Inkubationskonzentration haben die Multilayerflaschen bereits einen erhöhten Wert erreicht, der auch bei ansteigender Behälterkonzentration konstant bleibt. Es scheint, als wären die Multilayerflaschen bei zwei Wochen Versuchsdauer und einer Behälterkonzentration von  $7,1 \mu\text{g/l}$  mit Toluol gesättigt. Ferner steigt die Toluolkonzentration von einer nach zwei Wochen bei gleicher Behälterkonzentration um 65 % an. Nach der Studie von Walker sollte die Polyamidschicht eine Barrierewirkung gegenüber organischen Lösungsmitteln besitzen und die Permeation verringern. Diese Aussage lässt sich mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen nicht bestätigen. Die Untersuchungen von Möller-Hergt et al. [52] weisen beide Phänomene nach. Sie konnten eine gute und schlechte Barriere zugleich bei diversen Multilayerflaschen gegenüber Naphtalin zeigen. Beide Multilayervarianten sind mit der passiven Barriere MXD-6 ausgestattet, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen. Es kann hierbei eine schlechte Barriere nur für die bestimmte Multilayervariante (dreilagig), mit der gearbeitet worden ist, bescheinigt werden. Die Einflüsse der Toluoldurchlässigkeit mit unterschiedlichen Polyamidanteilen bei diversen Multilayerflaschen können nur Gegenstand zukünftiger Untersuchungen bleiben.

Die Multilayerflasche zeigt auch keine ausreichende Barrierewirkung gegenüber *Citronellol*, wenn der Nachweis von Citronellol im Füllgut als Überschreiten der Akzeptanzgrenze angesehen wird. Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen von Piringer [64], der bei verschiedenen Kunststoffen eine Permeation von anderen Terpenen, wie Limonen, festgestellt hat. Eine Zunahme des Terpengehaltes bei Erhöhung der Inkubationskonzentration und -zeit konnte, wie auch bei der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Untersuchung beobachtet werden. Ein Zusammenhang zwischen der Permeation und einer eventuell vorhandenen Affinität des Citronellols aufgrund der Polarität zum Kunststoff konnten hierbei nicht beobachtet werden.

Es konnte bei der Untersuchung der Permeation von *Hexanol* durch Multilayerflaschen ein messbarer Anteil des Alkohols bereits nach zwei Wochen Untersuchungsdauer ermittelt werden. Die Multilayerflaschen zeigten linear steigende Werte bei Erhöhung der Inkubationskonzentration. Hingegen konnte kein signifikanter Unterschied bei einer verlängerten Inkubationszeit ausgemacht werden. Anzunehmen ist, dass der Konzentrationsgradient zwar, wie aus den Literaturwerten [68] erwartet, die Permeation vergrößert, jedoch nach einer bestimmten Zeit eine Sättigung einsetzt. Hierzu müsste die Konzentrationserhöhung bei verschiedenen Inkubationszeiten ermittelt werden.

Die *Qualität* der Multilayer- unterscheidet sich von der Monolayerflasche hinsichtlich ihrer Barriere.

Die Permeationswerte zeigen die gute Barriere der Multilayer-Technologie gegenüber der Sauerstoffaufnahme und Kohlendioxidabnahme, verglichen mit der Monolayerflasche, wieder. Diese gute Barriere scheint aber keine Abwehr oder Verringerung der Toluoldurchlässigkeit darzustellen. Die Multilayerflaschen bestehen aus zwei dünneren PET-Schichten und einer PA-Schicht in der Mitte. Die Monolayerflaschen bestehen aus nur einer etwas dickeren PET-Schicht. Eine mögliche Hypothese dafür wäre, dass die Toluolmoleküle die dünneren Schichten der Multilayerflasche einfacher durchdringen können als die Schicht der Monolayerflaschen. Die Toluolmoleküle können die drei Schichten der Multilayerflaschen leichter durchdringen, da diese nicht fest miteinander verbunden sind. Anders beurteilt werden muss der Vergleich bei der Permeation von Citronellol. Hierbei ist aufgrund der ermittelten Kennzahl die Multilayer-Technologie im Vorteil, wobei auch in dieser Flasche sehr geringe Menge an permeiertem Citronellol zu finden ist. Dieses kann auf die Löslichkeitsaffinität dieses Stoffes im unpolaren Kunststoff zurückzuführen sein. Die zulässige Permeationsmenge, die hierbei akzeptiert wird, obliegt dem Anwender.

### 6.2.3 Innenbeschichtete Kunststoffflaschen

Bei der **Sauerstoff**aufnahme zeigt die Beschichtung eine Barriereverbesserung gegenüber der Monolayerflasche. Die beste Barrierewirkung ist gegenüber der **Kohlendioxid**abnahme feststellbar. Diese Ergebnisse bestätigen die Untersuchungen von Methner et al. [49] und zeigen, dass die innenbeschichtete Flaschen eine Alternative für die Abfüllung von sauerstoffempfindlichen Getränken sein können, wird die Faustformel [58, 67] von 1 mg/l O<sub>2</sub> und weniger als 10 % Kohlendioxidabnahme herangezogen.

Die beschichteten Flaschen zeigen die geringste **Toluol**durchdringung. Die Innenbeschichtung aus Kohlenstoff könnte der Grund dafür sein, dass es zu einer niedrigeren Toluolkonzentration im Kunststoff im Vergleich zu den unbeschichteten Flaschen und Multilayerflaschen kommt. Die bessere Barrierewirkung der beschichteten Flaschen könnte im Vergleich zu den Multilayerflaschen ebenfalls aus dem Aufbau der Flaschen resultieren. Die Innenbeschichtung aus Kohlenstoff ist auf der PET-Schicht aufgebracht (Plasmabeschichtung) und fest mit ihr verbunden. Bei den Multilayerflaschen könnten die Toluolmoleküle, wie oben bereits erwähnt, leichter durchdringen, da sie nicht fest miteinander verbunden sind. Wie bei den unbeschichteten Flaschen ist auch bei den beschichteten Flaschen eine Konzentrationserhöhung festzustellen. Bei gleicher Behälterkonzentration steigt die Toluolkonzentration der beschichteten Flaschen nach zwei Wochen im Vergleich zu einer Woche um 12 %. Verdoppelt sich die Behälterkonzentration bei zwei Wochen Versuchsdauer, steigt die Toluolkon-

zentration in den Flaschen um zirka 50 %. Eine Möglichkeit, um die Permeation von Toluol noch weiter zu verringern, besteht darin, die Dicke der Innenbeschichtung aus Kohlenstoff der beschichteten Flaschen zu vergrößern. Es ist anzunehmen, dass weniger Toluolmoleküle durch die Flaschenwand diffundieren. Diese Annahme muss jedoch durch weitere Untersuchungen auf ihre Richtigkeit überprüft werden. Diese Ergebnisse werden durch die Untersuchungen von Walker [79] und Möller-Hergt et al. [52] bestätigt.

Bei der Untersuchung der Durchlässigkeit gegenüber *Citronellol* zeigt die beschichtete Flasche zusammen mit der Multilayerflasche die geringsten Werte. Ferner konnte festgestellt werden, dass erst eine Erhöhung der Inkubationszeit die Citronellolkonzentration in den innenbeschichteten Flaschen signifikant steigern konnten. Eine Permeationsmessung über zwei Wochen lässt nur gering permeierte Citronellolmengen erwarten.

Die innenbeschichtete Flasche ist auch bei der Betrachtung der *Hexanol*-Durchlässigkeit die beste Barrierewahl. Es steigt zwar hierbei auch die Permeandkonzentration bei der Erhöhung des Hexanolanteils im Inkubationsbehälter, jedoch viel geringer als die übrigen Kunststoffbehälter. Auch eine Erhöhung der Inkubationszeit führt zu einer geringeren Auswirkung, verglichen mit der Multilayer- und Monolayerflasche.

Zusammenfassend kann die *Qualität* der Innenbeschichtung im Vergleich der drei Kunststoffflaschen als die beste Variante gewertet werden. Eine Permeation von Terpenen, Alkoholen, Lösungsmitteln und Standardgasen kann durch diese Innenbeschichtung aber auch nicht völlig ausgeschlossen werden.

#### 6.2.4 Kunststoffschraubverschlüsse

Bei der Untersuchung der *Sauerstoff*-zu- und *Kohlendioxid*-abnahme lässt sich aus der Literatur entnehmen, dass dem Verschluss eine besondere Bedeutung zukommt, da hierdurch eine vermehrte Durchlässigkeit je nach Verschlussart zu ermitteln ist, so Brauer [10].

Der Vergleich der Flaschen mit Einfluss des einteiligen Verschlusses lässt die Bedeutung des Verschlusseinflusses erkennen. Das Fehlen eines Verschlusses lässt zirka 50 % mehr *Toluol* in die Flasche eindringen. Nicht nur bei Toluol ist eine Zunahme der Permeation durch den Kunststoffschraubverschluss zu verzeichnen. Die Zunahme der Permeation durch den Kunststoffschraubverschluss ist, wie in den theoretischen Grundlagen erwähnt, auch in unbeschichteten Flaschen aus PET mit einem Kunststoffschraubverschluss festgestellt worden, die mit karbonisiertem Wasser befüllt worden sind. Nach 12 Wochen ist eine Sauerstoffzunahme, die doppelt so hoch ist, ermittelt worden.

Bei der Bestimmung der *Citronellol*-Durchlässigkeit konnte, wie schon bei den oben genannten Permeanden, eine erhöhte Permeation bei den mit Kunststoffschraubverschluss verschlos-

senen Flaschen festgestellt werden. Diese kann bei der Multilayertechnologie einen bis zu fünffachen Wert betragen und unterstützt wiederum die Bedeutung eines geeigneten Verschlusses.

Der Einfluss des Verschlusses kann auch beim Vergleich der Permeation von *Hexanol* durch die Kunststoffvarianten ermittelt werden. Die verschiedenen Kunststoffflaschen mit einteiligem Verschluss zeigen ein sehr heterogenes Bild. Bei der Verschlussvariante ist eine erhöhte Durchlässigkeit zu beobachten bei Erhöhung der Inkubationskonzentration und -zeit.

## 7 Zusammenfassung

Kunststoffflaschen und -verschlüsse für Lebensmittel unterliegen einer noch andauernden Diskussion bezüglich der Qualität dieses Packmittels. Allgemein werden die Vorteile von Kunststoffflaschen in ihrer Bruchsicherheit, in ihrem geringen Gewicht im Vergleich zu Glasflaschen sowie in ihrer Wiederverschließbarkeit gesehen. Als Hauptnachteil der Kunststoffflaschen gilt jedoch ihre Gasdurchlässigkeit (Permeation). Um diese unerwünschte Permeation von Gasen in Getränke zu vermeiden, werden beim Einsatz von Kunststoffflaschen derzeit verschiedene Maßnahmen zur Barriereverbesserung getroffen. Zum einen kann der zur Getränkeflaschenabfüllung eingesetzte Kunststoff PET durch Barrierekunststoffe und Sauerstoffabsorbierende Materialien (Scavenger) ergänzt werden. Zum anderen können Kunststoffflaschen zur Barriereverbesserung innen im Vakuum mit einer dünnen Karbon- oder  $\text{SiO}_x$ -Schicht beschichtet.

Damit die angesprochene Qualität von Kunststoffflaschen und damit einhergehend die Permeation von Sauerstoff und Kohlendioxid bestimmt werden kann, muss eine Auswahl der geeigneten Messtechnik erfolgen. Neben den Permeationsvorgängen von Sauerstoff und Kohlendioxid durch Kunststoffpackmittel ist es aber auch denkbar, dass andere Stoffe die Kunststoffwand von Verpackungen durchdringen können. Ziel dieser Arbeit war daher, die Permeation von anorganischen Gasen und die bisher völlig unbekannte und unberücksichtigte Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffpackmittel zu bestimmen. Hierzu wurden neuartige Messsysteme zur Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen und zur Schnellbestimmung der Permeation von Sauerstoff- und Kohlendioxid durch die Kunststoffpackmittel vorgestellt und bewertet.

Zur Ermittlung der Sauerstoffauf- und Kohlendioxidabnahme im Füllgut der zu testenden Kunststoffflasche kamen die Echtzeitmethode der VLB Berlin und die deskriptive Verkostung zum Einsatz. Mit den Ergebnissen der deskriptiven Verkostung sollte die Eignung des Echtzeittests als Referenzmethode zur Überprüfung der Schnellmethoden und der Permeationsmessung von organischen Verbindungen durch Kunststoffpackmittel ermittelt werden. Ferner kamen zwei neuartige Schnellmethoden zum Einsatz, welche den Permeanden Sauerstoff oder Kohlendioxid durch andere Stoffe substituieren. Beim Verfahren der Wasserstoffpermeation, das nach einem Trägergasverfahren ähnlichen Prinzip arbeitet, wird Wasserstoff als Messgas verwendet. Durch die Substitution von Sauerstoff und Kohlendioxid durch Wasserstoff kann die Messdauer der Permeation auf zwei Stunden reduziert werden. Bei der zweiten Schnellbe-

stimmung misst ein Feuchtigkeitssensor innerhalb einer Flasche die Feuchtigkeit, welche aus der Flaschenwand durch die Barrierschicht in den Flascheninnenraum dringt. Diese Wasserdampf-Permeationsmessung kann innerhalb von 300 Sekunden durchgeführt werden. Zur Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse wurde im Zuge dieser Forschungsarbeit ein Inkubationsbehälter konstruiert, welcher die Vorgabe erfüllen sollte, dass er hermetisch gegenüber der Umwelt abgeschlossen ist. Weiter sollten die Inkubationen mit praxisnahen Werten durchgeführt werden. Als Permeanden wurden hierbei Toluol aus der BTX-(Benzol-Toluol-Xylol)-Gruppe, Hexanol als Vertreter eines Alkohols und Citronellol als Terpen verwendet. Die Analytik der ausgewählten organischen Verbindungen erfolgte mittels Isotopenverdünnungsanalyse. Dabei wurde ein Gemisch der Permeanden zugesetzt, jedoch in isotopenmarkierter Form und der jeweilige Standard mittels Massenspektrometrie vom Analyten unterschieden und quantifiziert.

Die in dieser Forschungsarbeit durchgeführten Untersuchungen und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in zwei Teilen diskutiert worden. Der erste Teil gibt dabei die separate Betrachtung der messtechnischen Erfassung der Permeation wieder. Der zweite Teil bildet die Ergebnisse der Permeation durch die verschiedenen Kunststoffflaschen und -verschlüsse.

Die Messergebnisse der Untersuchung der Permeation von verschiedenen Gasen und organischen Verbindungen durch Kunststoffpackmittel zeigten die deutliche Abhängigkeit der ermittelten Messwerte von der jeweiligen *messtechnischen Erfassung*. Die Übereinstimmung der Messergebnisse der Echtzeitmethode mit den Literaturwerten und der eindeutig ermittelte lineare Zusammenhang zu der aussagekräftigen deskriptiven Verkostung lässt den Schluss zu, dass diese Methode als Referenzmethode zum Vergleich mit anderen Schnellmethoden herangezogen werden kann. Ferner konnte mittels der Echtzeitmethode nicht nur der Gastransport durch Kunststoffflaschen, sondern auch durch diverse Verschlussarten bestimmt werden.

Die Wasserstoff-Schnellmethode zeichnete sich durch eine sehr gute Wiederholbarkeit und Robustheit aus. Beim Vergleich mit der Sauerstoffaufnahme der Referenzmethode (Echtzeittest) konnte bei der Anwesenheit von Scavengern kein linearer Zusammenhang zur Schnellmethode ermittelt werden. Da Scavenger bei der Kohlendioxidabnahme keine Rolle spielen, konnte bei der Korrelationsanalyse zwischen der Schnellmethode und dem Echtzeittest ein linearer Zusammenhang bestimmt werden. Diese Messergebnisse der Wasserstoffbestimmung zeigten in barriereverbesserten Kunststoffen zwar tendenziell Unterschiede der einzelnen Kunststoffflaschen, ein signifikanter Unterschied konnte jedoch auch hiermit nicht ermittelt

werden. Eine qualitative Aussage nach zwei Stunden Messzeit zu erhalten, wäre ein Fortschritt bezüglich einer lückenlosen Prozessüberwachung und Wareneingangskontrolle.

Die Wasserdampf-Schnellmethode, bei der die den Feuchtigkeitsanstieg innerhalb einer Kunststoffflasche gemessen wird, bestimmt im eigentlichen Sinn die Migration von Wasser aus der Kunststoffflasche. Es liegt bei dieser Messmethodik die Substitution der bei der Permeation zurückzulegenden Strecke durch die gesamte Kunststoffwand zugrunde. Der Vergleich mit der Echtzeitmethode zeigte, dass ein linearer Zusammenhang zwischen den Messergebnissen der beiden Methoden besteht. Die Ergebnisse dieser Schnellmethode zeigten ähnlich der Wasserstoffmethode, dass diese ebenfalls keine Alternative bei Kunststoffflaschen mit aktiven Barrieren (Scavenger) zur Echtzeitbestimmung der Sauerstoffaufnahme sein kann. Eine qualitative Aussage innerhalb von 300 Sekunden Messdauer bezüglich der passiven Barriere kann alternativ zur Echtzeitbestimmung erfolgen. Diese Methode ist somit einsetzbar zur Prozesskontrolle oder Wareneingangskontrolle in einem Abfüllbetrieb.

Zur Untersuchung der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse konnte ein Inkubationsbehälter konstruiert werden, mit dem eine hermetisch von der Umgebung abgeschlossene, definierte Inkubation der Flaschen mit den zu testenden Permeanden durchgeführt werden konnte. Ferner konnte mit der angeschlossenen GC-MS Identifikation eine sensible Bestimmung der Permeanden durchgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass mittels dieser Messmethodik eine Möglichkeit geschaffen wurde, neben der Echtzeitmethode für die Bestimmung der  $O_2$ -/ $CO_2$ -Permeation, eine weitere Entscheidungshilfe für das Einführen eines neuartigen Barriersystems oder Packmittels zu erhalten.

Es konnte gezeigt werden, dass eine **Permeation von Gasen und organischen Verbindungen** durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse statt gefunden hat. Die Untersuchungen wurden an innenbeschichteten, Monolayer-, Multilayerflaschen und einteiligen Verschlüssen durchgeführt. Die Monolayerflasche zeigten eine hohe Sauerstoff- und Kohlendioxiddurchlässigkeit und stellen somit, wie zu erwarten war, keine Alternative für die Abfüllung von sauerstoffempfindlichen Getränken dar. Die Multilayerflasche und Flasche mit Innenbeschichtung zeigten gute Barrierewirkungen gegenüber der Sauerstoff- und Kohlendioxidpermeation. Bei der Untersuchung der Permeation von organischen Verbindungen durch die jeweiligen Kunststoffflaschen konnten das Aromat Toluol, das Terpen Citronellol sowie der Alkohol Hexanol eindeutig im Füllgut identifiziert werden. Hierbei wurden je nach Permeand, der Praxis entsprechend, unterschiedliche Inkubationskonzentrationen verwendet. Keine der drei Kunststoffflaschen zeigte eine ausreichende Barriere gegenüber den verwendeten Permeanden. Im

Zuge dieser Arbeit wurden mehrere Erklärungsansätze und Hypothesen bezüglich der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen und -verschlüsse aufgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass bei Auswahl oder Verwendung von Kunststoffflaschen und -verschlüsse die Sauerstoffauf- und Kohlendioxidabnahme als alleiniges Qualitätskriterium nicht mehr ausreicht. Basierend auf den Ergebnissen dieser Permeationsmessungen müssen zukünftig noch weitere Permeanden mit unterschiedlichen Inkubationskonzentrationen getestet werden, damit die Datenbasis als Entscheidungshilfe für die Auswahl von Barriere-materialien und Kunststoffsorten größer wird.

## 8 Anhang

### 8.1 Verzeichnis der Abkürzungen

ALU	Aluminium
c	Konzentration
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
COAT	Beschichtung
CONH	Amidgruppe
D	Diffusionskoeffizient
DGT	Diethylenglykolterephtalat
DIN	Deutsche Industrie Norm
DMT	Dimethylterephtalat
EG	Ethylenglykol
EG	Europäische Gemeinschaft
EVOH	Ethylenvinylalkohol
F <sub>x</sub>	Gasdurchgang
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
HDPE	High Density Polyethylen
I <sub>ges</sub>	Gesamtverbundpackstoffdicke
l	Dicke der Wandung
IKZ	Inkubationszeit
LDPE	Light Density Polyethylen
LFGB	Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch
MXDA	Meta-Xylylene-Diamine
NDC	Dimethyl-2,6-Naphtalen-Dicarboxylat
NRW	Nordrhein Westfalen
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OH	Hydroxygruppe
p	Partialdruck
P	Permeationskoeffizient
PA	Polyamid
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PEN	Polyethylenaphtalat
PET	Polyethylenterephtalat
PP	Polypropylen
R	Allgemeine Gaskonstante
S	Löslichkeitskoeffizient
SCA	Scavenger
SiO <sub>x</sub>	Siliziumoxid
STP	Normbedingungen
T	Temperatur
TA	Terephtalsäure
VS	Kunststoffschraubverschluss
x	Raumkoordinate

## 8.2 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Erste Stufe des Herstellungsprozesses von Dimethylterephthalat [8] .....	9
Abbildung 2: Zweite Stufe des Herstellungsprozesses von Dimethylterephthalat [8] .....	10
Abbildung 3: Oxidation von p-Xylol zur Terephthalsäure [8].....	10
Abbildung 4: Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol zur Herstellung von Polyethylenterephthalat [17] .....	11
Abbildung 5: Veresterung von Terephthalsäure (TA) mit Ethylenglykol zur Herstellung des Monomers PET [35].....	11
Abbildung 6: Gleichgewichtsreaktion des Polyesteraustauschprozesses [8].....	12
Abbildung 7: Bildung von Acetaldehyd als Nebenprodukt des Polymerisationsprozesses von PET [8] .....	13
Abbildung 8: Schema des Spritzguss- und Streckblasprozesses.....	14
Abbildung 9: Polykondensation von PEN [16].....	16
Abbildung 10: Strukturformeln von Nylonarten [68] .....	17
Abbildung 11: Die Permeationskoeffizienten von verschiedenen Barrierematerialien in Abhängigkeit der relativen Feuchte [68].....	17
Abbildung 12: Reaktionsmechanismen kommerziell eingesetzter O <sub>2</sub> -Scavenger [54] .....	18
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Plasmabeschichtung [3] .....	19
Abbildung 14: Sequenzen der Permeation [23] .....	21
Abbildung 15: Einstellung des Permeationsgleichgewichtes [23].....	24
Abbildung 16: Partialdruckgefälle innerhalb einer Multilayer-Schicht [54].....	27
Abbildung 17: Systematischer Überblick über Permeationsmessungen von Kunststoffflaschen [61]. .....	29
Abbildung 18: Sauerstoffdurchlässigkeit von Kunststoffflaschen [54] .....	31
Abbildung 19: Vorgang beim gasdichten Verschließen der Flaschen mit einem Induktionssiegelgerät (Capsealer).....	39
Abbildung 20: Schema des Messprinzips der Wasserstoffmessung [61] .....	40
Abbildung 21: Schema der Feuchtigkeitsaufnahme und -durchdringung (links) sowie der messung (rechts).....	41
Abbildung 22: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung .....	42
Abbildung 23: Schema der Probenahme aus der Gasphase des Inkubationsbehälters .....	46
Abbildung 24: Absolute Sauerstoffaufnahme diverser Kunststoffflaschen in Abhängigkeit von der Zeit .....	47

Abbildung 25: Absolute Sauerstoffaufnahme von Kunststoffschraubverschlüssen 1, 2 und 3 in Abhängigkeit von der Zeit .....	48
Abbildung 26: Absolute Kohlendioxidabnahme von Kunststoffflaschen in Abhängigkeit der Zeit .....	49
Abbildung 27: Absolute Kohlendioxidabnahme verschiedener Kunstsraubverschlüsse in Abhängigkeit der Zeit .....	50
Abbildung 28: Absolute Sauerstoffaufnahme und sensorische Untersuchungen des Geruchs bewertet mit VLB Alterungsnoten von verschiedenen Kunststoffflaschen im Verlauf der Zeit .....	51
Abbildung 29: Absolute Sauerstoffaufnahme und sensorische Untersuchungen des Geschmacks bewertet mit VLB Alterungsnoten von verschiedenen Kunststoffflaschen im Verlauf der Zeit .....	52
Abbildung 30: Absolute Kohlendioxidabnahme und sensorische Untersuchungen der Rezenz bewertet mit VLB Alterungsnoten von verschiedenen Kunststoffflaschen im Verlauf der Zeit .....	53
Abbildung 31: Permeation von Wasserstoff durch eine Multilayerflasche 3 in Abhängigkeit der Zeit .....	54
Abbildung 32: Boxplot der Wasserstoff-Permeationsmessung der Monolayerflasche 1 .....	55
Abbildung 33: Temperatureinfluss auf die Permeation von Wasserstoff durch eine Monolayerflasche 1 bei unterschiedlichen Inkubationszeiträumen .....	57
Abbildung 34: Wasserstoffpermeation durch Mono-, Multilayer- und Coating- Flaschen.....	57
Abbildung 35: Korrelation zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffmessung von verschiedenen Kunststoffflaschen.....	58
Abbildung 36: Korrelation zwischen der Wasserstoff- und Kohlendioxidmessung von verschiedenen Kunststoffflaschen.....	59
Abbildung 37: Feuchtigkeitsmessung innerhalb einer 0,5 Liter NRW Glasflasche .....	60
Abbildung 38: Messung der Feuchte innerhalb einer innenbeschichteten Kunststoffflasche .	61
Abbildung 39: Boxplot der Wasserdampf-Permeationsmessung der Coating 2-Flasche .....	62
Abbildung 40: Einfluss des Konditionierungsparameter relative Feuchte in Abhängigkeit der Messzeit.....	62
Abbildung 41: Einfluss des Konditionierungsparameter Temperatur in Abhängigkeit der Messzeit.....	63
Abbildung 42: Einfluss des Konditionierungsparameter Temperatur und relative Feuchte in Abhängigkeit der Messzeit.....	63

Abbildung 43: Einfluss des Konditionierungsparameter Zeit in Abhängigkeit der Messzeit .	64
Abbildung 44: Ergebnisse der Permeation von Wasserdampf durch Kunststoffflaschen und Bestimmung der Korrelation zur Sauerstoff- oder Kohlendioxidmessung.....	66
Abbildung 45: Toluolkonzentration in der Kunststoffflasche bei unterschiedlicher Inkubationskonzentration.....	67
Abbildung 46: Toluolkonzentration im Füllgut der verschiedenen Kunststoffflaschen in Abhängigkeit von der Inkubationszeit .....	68
Abbildung 47: Einfluss eines HDPE- Schraubverschlusses auf die Durchlässigkeit gegenüber Toluol bei einer Inkubationsdauer von 336 Stunden und einer Toluolkonzentration im Inkubationsbehälter von 21 g/l.....	69
Abbildung 48: Vergleich der Citronellokonzentration im Füllgut von diversen Kunststoffvarianten mit und ohne Verschlusseinfluss bei verschiedener Inkubationsdauer und -konzentration .....	69
Abbildung 49: Vergleich der Citronellokonzentration im Füllgut von diversen Kunststoffflaschen bei verschiedener Inkubationsdauer und -konzentration .....	70
Abbildung 50: Vergleich der Kunststoffflaschen bei unterschiedlicher Hexanolkonzentration des Inkubationsbehälters .....	71
Abbildung 51: Vergleich der Kunststoffflaschen und der Einfluss von einteiligen Kunststoffschraubverschlüssen auf die Permeation von Hexanol in Abhängigkeit der Inkubationszeit des Behälters.....	72
Abbildung 52: Systematik der Permeationsmesssysteme von Kunststoffflaschen im Überblick .....	77
Abbildung 53: Versuchaufbau zur Bestimmung der Permeation von Wasserstoff durch Kunststoffflaschen.....	102
Abbildung 54: Versuchaufbau zur Bestimmung der Permeation von Wasserstoff durch Kunststoffflaschen.....	102
Abbildung 55: Inkubationsbehälter zur Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen.....	103
Abbildung 56: Kalibriergerade zur Quantifizierung des Toluols .....	103
Abbildung 57: Kalibriergerade zur Quantifizierung von Citronellol.....	104
Abbildung 58: Kalibriergerade zur Quantifizierung von Hexanol .....	104

### 8.3 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Permeationskoeffizient $P$ ( $\text{g mm m}^{-2} \text{d}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ) von organischen Verbindungen durch LDPE (Salame 1961) .....	26
Tabelle 2: Ergebnisse der Untersuchung von PET-Flaschen, bei einer Inkubationszeit von einer Woche in der Naphthalinatmosphäre bei einer Temperatur von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [52].....	32
Tabelle 3: Partitionskoeffizienten von organischen Verbindungen mit verschiedenen Polaritäten zwischen Polyolefinen und Ethanol [64].....	34
Tabelle 4: Kunststoffflaschen und Verschlüsse als Untersuchungsproben.....	38
Tabelle 5: Chemikalien und Analysengeräte .....	44
Tabelle 6: Einflussgrößen und deren Schwankungen auf die Messung der Wasserstoffpermeation.....	56
Tabelle 7: Einflussgrößen und deren Ausmaß auf die Messung und das –ergebnis, angegeben in Konfidenzgrenze und -intervall .....	56
Tabelle 8: Einflussgrößen und deren Schwankungen auf die Messung der Wasserstoffpermeation.....	65
Tabelle 9: Einflussgrößen und deren Ausmaß auf die Messung und das –ergebnis, angegeben in Konfidenzgrenze und -interval.....	65

### 8.4 Literaturverzeichnis

- 1 Al-Ati, T., Garza J., Hotchkiss, J.H.  
Simple Universal Permeation Apparatus  
Packaging Technology and Science **16**, 249-257, 2003
- 2 European Brewery Convention  
Analytica-EBC 14.1, 1998
- 3 Andersen, A.  
Plasmaxx-Innenbeschichtung  
VLB-Fachtagung Getränkeverpackung, Lahnstein, 2005
- 4 Appel, O., Achhammer, K.-H.  
Bier für PET oder PET für Bier ?- Ein Überblick über das „High-Tech-System“  
Bierflasche.  
Brauindustrie **4**, 196–200, 1999

- 5 Besnoin, J.M.; Choi, K.Y.  
Identification and Characterization of Reaction Byproducts in the Polymerisation of Polyethylene Terephthalate.  
Rev. Macromol. Chem. Phys. **29**, 55 – 81, 1989
- 6 Birkenstock, B, Bößendörfer, B.  
Erhalt der Frischequalität von Bier in Kunststoffflaschen- Teil 1 und 2.  
Brauwelt **24/25**, 764 – 765 und **38**, 1170–1172, 2003
- 7 Bock, S.  
Preform-Systeme: Ecken und kanten bei der Auslegung.  
Drinkpack Kongress, Nürnberg, 2003
- 8 Bottenbruch, L; Binsack, R.  
Technische Thermoplaste: Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester.  
Carl Hanser Verlag München, 1992
- 9 Bowden, K.; Heilbron, I.M.; Jones, E.R.H.  
J. Chem. Soc. **39**, 1946
- 10 Brauer, L.  
Innovative Verschlusssysteme für Bier in Kunststoffflaschen.  
Brauerei Forum **10**, 260-263, 2004
- 11 Buchwald, N.F.:  
New PEN-Bottle for beer for Danish Brewery Group.  
Scandinavian Brewers Review, Vol.61, No. 3, 16 – 20, 2004
- 12 Desoutter, L.  
Reviewing the latest developments that Sidel are pioneering in PP – using the same machinery to process PP and PET.  
Congress PP Bottles and Containers, Brussels, 2004
- 13 Detzel, A., Giegrich, J., Krüger, M., Möhler, S., Ostermayer, A.  
IFEU Heidelberg- PET-Einwegsysteme unter Berücksichtigung der Sekundärprodukte – Endbericht.  
Pressekonferenz, Berlin, 2004
- 14 DIN 53380 Teil 3 07.98  
Prüfung von Kunststoffen– Bestimmung der Gasdurchlässigkeit– Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergasverfahren zur Messung an Kunststofffolien und Kunststoffformteilen

- 15 Dörr, Ch.  
Polyesterflaschen für die Bierabfüllung I und II.  
Brauwelt **30**, 1044 – 1048 und **34/35**, 1196 – 1198, 2002
- 16 Dörr, Ch.  
Untersuchung der Eignung von Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung (Diss.).  
TU München, Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel- Verpackungstechnik, 2003.
- 17 Draaijer, A., König, J. W., de Gans, O., Jetten, J., Douma, A.C.  
A novel optical method to determine Oxygen in Beer Bottles.  
EBC Congress, Cannes, France, 1999
- 18 Embs, F.  
Beer in Polyshield – The Monolayer Miracle.  
Proceedings of 17<sup>th</sup> International Congress on PET Containers for Food and Beverages, Nova Pack Europe 2004
- 19 EU Directive 2002/72/EG Der Kommission vom 6. August 2002.
- 20 Fayoux, S.C., Seuvre, A.-M., Voilley, A.J.  
Aroma Transfers in and through Plastic Packagings: Orange Juice and d-Limonene. A Review. Part I: Orange Juice Aroma Sorption.  
Packaging Technology and Science **10**, 69-82, 1997
- 21 Fayoux, S.C., Seuvre, A.-M., Voilley, A.J.  
Aroma Transfers in and through Plastic Packagings: Orange Juice and d-Limonene. A Review. Part II: Overall Sorption Mechanisms and Parameters- a Literature Survey  
Packaging Technology and Science **10**, 14-160, 1997
- 22 Fischer, S.; Blüml, S.  
Handbuch der Fülltechnik-Grundlagen und Praxis für das Abfüllen flüssiger Produkte.  
Behr's Verlag Hamburg, 2004
- 23 Göbel, S.  
Precise evaluation of barrier.  
PETplanet insider **7**, 38-39, **8**, 26-30, 2004
- 24 Hartung, J., Elpelt, B., Klösner, K.-H.  
Statistik. Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik.  
Oldenbourg Verlag Wien, 2002.

- 25 Hernandez, R. J., Gavara R.  
Sorption and transport of water in nylon-6 films,  
Journal of Polymer Science **32**, 2367-2374, 1994
- 26 Hertlein, J., Bornarova, K., Weisser, H.  
Eignung von Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung.  
Brauwelt. **21/22**, 860 – 866, 1997
- 27 Hertlein, J.  
Eigenschaftsprofile von Packstoffen und Verpackungen aus Kunststoff.  
Brauwelt **4**, 140-150, 1995
- 28 Hiendl, H.  
Aseptic Filling: Kronen PET-Asept System with Isolator Technology.  
China Brew & Beverage Conference, 19-23, 2004
- 29 Huang, M.-R., Li, S.-X., Dong, Z.-Q., Feng, W., Wang, X.-Y., Gu, S.-Y., Wu, Y.-  
H., Huang, X.-A.  
Oxygen enrichment from air through multilayer thin low- density polyethylene  
films.  
Packaging Technology and Science **16**, 3013-3021, 2001
- 30 Humele, H.  
What is a scavenger? How does it work?  
PETplanet insider **7**, 38-39, **8**, 26-30, 2004
- 31 Jabarin S.A.  
Crystalization kinetics of poly (ethylene terephthalate). III. Effect of moisture on  
the crystallization behavior of the PET from the glassy state.  
Journal of Applied Polymer Science **34**, 103-108, 1987
- 32 Jabarin S.A.  
Crystalization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallisation  
from the melt.  
Journal of Applied Polymer Science **34**, 85-96, 1987
- 33 Jabarin S.A.  
Crystalization kinetics of polyethylene terephthalate. II Dynamic cryztalisation of  
PET.  
Journal of Applied Polymer Science **34**, 97-102, 1987

- 34 Jetten, J.  
Evaluation of beer packaging.  
EBC Symposium (Monograph 30), Oslo, Norwegen, 2000
- 35 Kessler, H.G.: Lebensmittel-Bioverfahrenstechnik-Molkereitechnologie. München (1996)
- 36 Koehlmann, D.  
Technical Requirements to PET  
Firmenunterlagen Fa. Equipolymers, 2004
- 37 Korros, W.J.  
Barrier Polymers and Structures: Overview.  
American Chemical Society Symposium Series **423**, 1-21, 1990
- 38 Kunz, T., Stephan, A., Methner, F.-J., Kappl, R., Hüttermann, J.  
Grundlegendes zur Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) und Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen oxidativer Bierstabilität und dem SO<sub>2</sub>-Gehalt.  
Mschr.f. Brauwiss **7/8**, 140 – 153, 2002
- 39 Lange, J., Wyser, Y.  
Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging- a review.  
Packaging Technology and Science **16**, 149-158, 2003
- 40 Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch in der Fassung der Bekanntmachung vom 26. April 2006 (BGBl. I S. 945) ([URL: www.gesetze-im-internet.de](http://www.gesetze-im-internet.de))
- 41 Liu, R.Y.F., Hu, Y.S., Schiraldi, D.A., Hiltner, A., Baer, E.  
Crystallinity and Oxygen Transport Properties of PET Bottle Walls.  
Journal of Applied Polymer Science **94**, 671-677, 2004
- 42 Lundquist, L., Pelletier, C., Wyser, Y.  
Oxygen permeability – Oxygen transmission rate measurement using oxygen sensitive fluorescent tracers.  
Verpackungs-Rdsch. **11**, 69–72, 2004
- 43 Mändli, H.: mündliche Übermittlung vom 10.07.2006, Labor Veritas, Zürich (Schweiz)

- 44 Mang, K.-P.  
Sauerstoffmessung -Prinzip, Anforderungen an die Einrichtung, neue Entwicklungen von Meßsystemen.  
Brauindustrie **3**, 26-28, 2003
- 45 Manger, H.-J.  
Die Sauerstoffmessung in der Brauerei und Getränkeindustrie.  
Brauerei Forum **4**, 126 – 128, 2004
- 46 Manger, H.-J.  
Kohlendioxid als Messobjekt in der Getränkeindustrie.  
Brauerei Forum **12**, 337 – 339, 2003 und **1**, 10 – 12, 2004 und **2**, 38 – 40, 2004 und **3**, 70 – 71, 2004
- 47 MEBAK  
Band II, 3. Auflage, 1993
- 48 Methner, F.-J., Fritsch, H., Stephan, A.  
Influence of storage conditions, raw materials and brewing technology on the formation of Strecker aldehydes during beer aging.  
Proceedings of the 29<sup>th</sup> EBC congress, Dublin, 2003
- 49 Methner, F.-J., Peters, U., Mock, K.  
Vergleich verschiedener PET- Flaschen für Bier.  
Brauwelt **29**, 1101 – 1107, 2001
- 50 Mette, M.:  
Stoffaustausch- Ein Beitrag zur Gasdurchlässigkeit permeabler Getränkeflaschen unter dem Aspekt der Haltbarkeit des Füllgutes- Teil 2.  
Brauindustrie **4**, 202 – 208, 2000.
- 51 <http://www.mgc-a.com>  
Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.
- 52 Möller-Hergt, G., Schorn, R., Waterkamp, H.-J., Hoppe, K.-H., Roderfeld, H.-J.  
Untersuchungen über die Durchlässigkeit von Kronkorken und PET-Flaschen für organische Substanzen anhand eines Naphtalinmodells.  
Mschr.Brauwiss. **5/6**, 90 – 92, 2003.
- 53 Müller, K., Weisser, H.  
Gasdurchlässigkeit von Flaschenverschlüssen.  
Brauwelt **17**, 617–619, 2002.

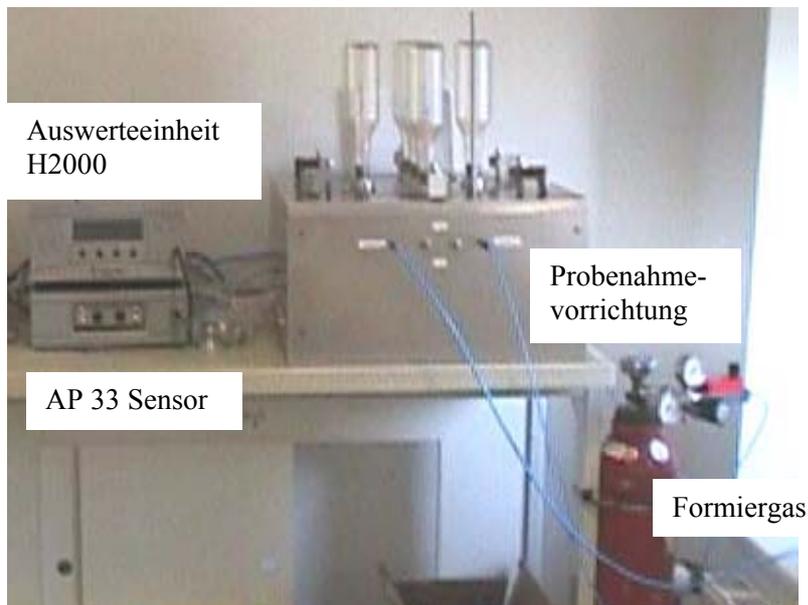
- 54 Müller, K.  
O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen- Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge (Diss.).  
TU München, Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik, 2003.
- 55 Muregard, S.  
Stretch Blow Molding and its influence on bottle quality.  
E2E Workshop VLB Berlin, Berlin, 2005.
- 56 Murer, G., Gautsch, J.  
Selective CO<sub>2</sub> measurement for beverages with the new multiple volume expansion method.  
Brauwelt international **3**, 176–178, 2004
- 57 Murer, G.  
Messung von gelösten Gasen in Getränken.  
Brauwelt **46-47**, 1570–1575, 2004
- 58 Neuhäuser, M.  
Barriere für PET-Flaschen durch SiO<sub>x</sub>-Beschichtung  
SKZ-Fachtagung, Würzburg, 2004
- 59 Nielsen, T.J.  
Development of a modified chemical inertness test method for refillable PET bottle material  
J. Food Sci., 59(1), 227-230 (1994)
- 60 Orzinski, M., Weber, I., Schneider, J.  
Hohe Genauigkeit und gute Reproduzierbarkeit. Permeationsmessung an der VLB Berlin.  
Brauindustrie **11**, 66–71, 2004
- 61 Orzinski, M., Weber, I., Schneider, J.  
New Requirements of the Measurements of Permeation through Plastic Bottles and Closures.  
MBAA TQ **42**. 346-351, 2005

- 62 Palzer, G.:  
Establishment of standard test procedure for PET bottle materials with respect to chemical inertness behaviour including the preparation of a certified PET reference material (Diss.).  
TU München, Lehrstuhl für Lebensmittel und Ernährung Fachgebiet Haushalts- und Betriebshygiene, 2001.
- 63 Pettersen, M.K., Gällstedt, M., Eie, T.  
Oxygen barrier properties of thermoformed trays manufactured with different drawing methods and drawing depths.  
Packaging Technologie and science **17**, 43-52, 2004
- 64 Piringer, O.-G., Baner A.L.  
Plastic Packaging Materials for Food. Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance and Legislation.  
Wiley VCH, Weinheim, 2000
- 65 Qureshi, N., Stepanov, E.V., Schiraldi, D., Hiltner, A., Baer, E.  
Oxygen- Barrier properties of oriented and heat-set polyethylene terephthalate,  
Journal of Polymer Science **38**, 1679-1686, 2000
- 66 Rao, R.  
Multi-layer PET Bottles, new technology for an old beverage problem.  
China Brew & Beverage Conference, 3-11, 2004
- 67 Rauschenbach, O.  
Packaging of Beer in PET  
2<sup>nd</sup> PET World Congress München, 2005
- 68 Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 28. Ausgabe, Hanser Verlag München
- 69 Schaper, M.  
Reifeprüfung- Stand der Entwicklung und Zukunftsaspekte von PET-Mehrweg.  
Getränkeindustrie **1**, 8 – 9, 2000
- 70 Schorn, R.  
Untersuchungsmethoden für Kronenkorken – neue Aspekte  
VLB-Fachtagung Getränkeverpackung Bremen, 2003
- 71 Störmer, A., Franz, R., Welle, F.  
New concepts for food law compliance testing of polyethylene terephthalate bottles.  
Dt. Lebensmittel- Rdsch. **2**, 47–52, 2004

- 72 Tsiourvas, D.; Tsartolia, E.; Stassinopoulos, A.; Barrell, M.; Bontemps, J.  
A new approach to reclaimed PET utilization- blends of recycled PET suitable for  
extrusion blow-molding technology.  
Advances in Polymer Technology **14**, No.3, .227-236, 1995
- 73 Varma, P.; Lofgren, E. A.; Jabarin, S. A  
Properties and kinetics of thermally crystallized oriented Poly(Ethylene  
Terephthalate) (PET). I: Kinetics of crystallization.  
Polymer Engineering and Science **38**, No.2, 237-244, 1998
- 74 Vogelpohl H.  
Bierqualität und Verpackung-Teil1: Einfluss der Verpackungsmaterialien und  
Packmittel auf die Bierqualität.  
Brauindustrie **8**, 462-465, 1999
- 75 Vogelpohl, H.  
Flaschenverschlüsse- Qualitative und haftungsrechtliche Aspekte.  
Brauwelt **5**, 195–198, **9/10**, 379–380, **13/14**, 588–589, **18**, 809–810, **21/22**, 998–  
999, 1999
- 76 Wackenbauer K.; Hardt R.  
Radikalreaktionen und die Geschmacksstabilität des Bieres.  
Brauwelt **40/41**, 1880-1888,1996
- 77 Wackenbauer, K.; Zufall, C.; Legrand, J.: Früherkennung der geschmacklichen In-  
stabilität des Bieres-Vergleich der Methoden Chemilumineszenz und Absorptions-  
integral. Brauwelt, 1999 Nr.40/41
- 78 Wackerbauer, K.; Meyna, S.; Pahl, R  
Nonenal potential of wort and beer.  
Brauwelt International **3**, 159-164, 2004
- 79 Walker, M.  
Permeation von Toluol durch plasmapolymerisierte Barrierschichten auf Poly-  
ethylen hoher Dichte (Diss.). Fakultät Elektrotechnik der Universität Stuttgart  
1996.
- 80 Wanner, T., Müller, K.  
Bier ist so gut wie seine Verpackung-O<sub>2</sub>-Scavenger in PET-Flaschen.  
Brauindustrie **9**, 30-33, 2004

## 8.5 Abbildungen und Darstellungen

### Messsystem zur Bestimmung der Permeation von Wasserstoff durch Kunststoffflaschen



**Abbildung 53:** Versuchsaufbau zur Bestimmung der Permeation von Wasserstoff durch Kunststoffflaschen

### Messsystem zur Bestimmung der Permeation von Wasserdampf durch Kunststoffflaschen



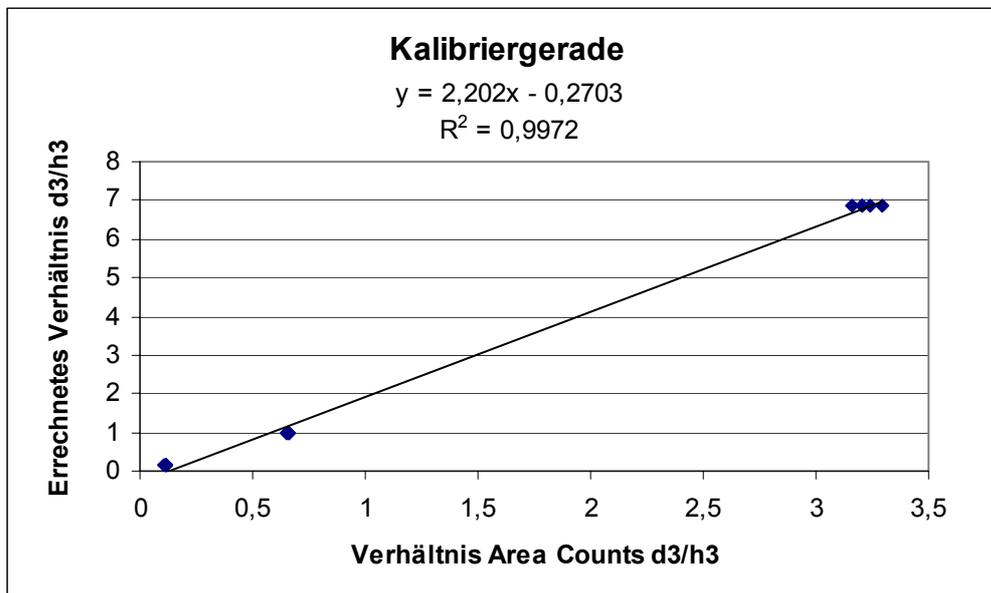
**Abbildung 54:** Versuchsaufbau zur Bestimmung der Permeation von Wasserstoff durch Kunststoffflaschen

## Versuchsapparatur zur Bestimmung von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen



**Abbildung 55:** Inkubationsbehälter zur Bestimmung der Permeation von organischen Verbindungen durch Kunststoffflaschen

## Kalibriergeraden zur Quantifizierung der Permeanden



**Abbildung 56:** Kalibriergerade zur Quantifizierung des Toluols

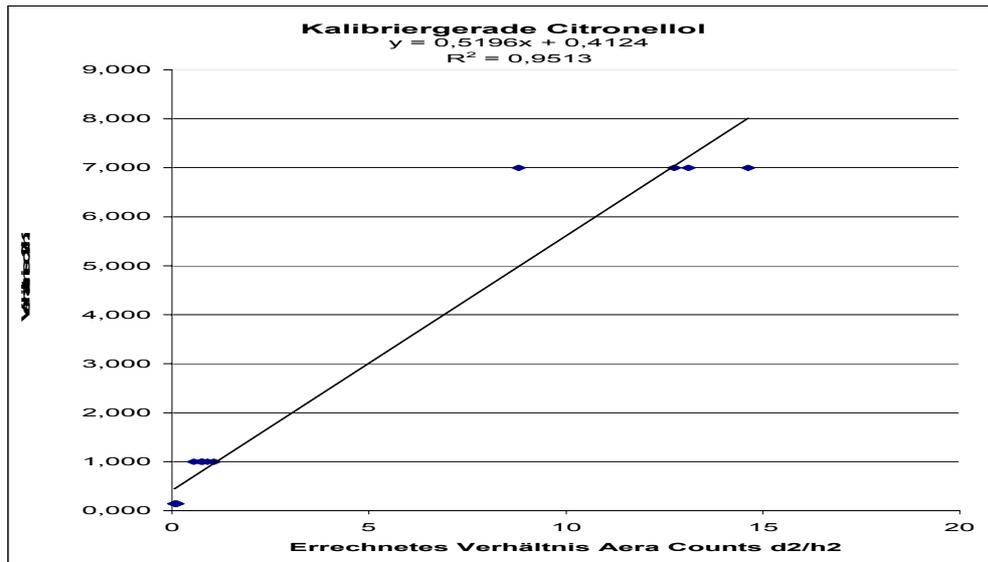


Abbildung 57: Kalibriergerade zur Quantifizierung von Citronellol

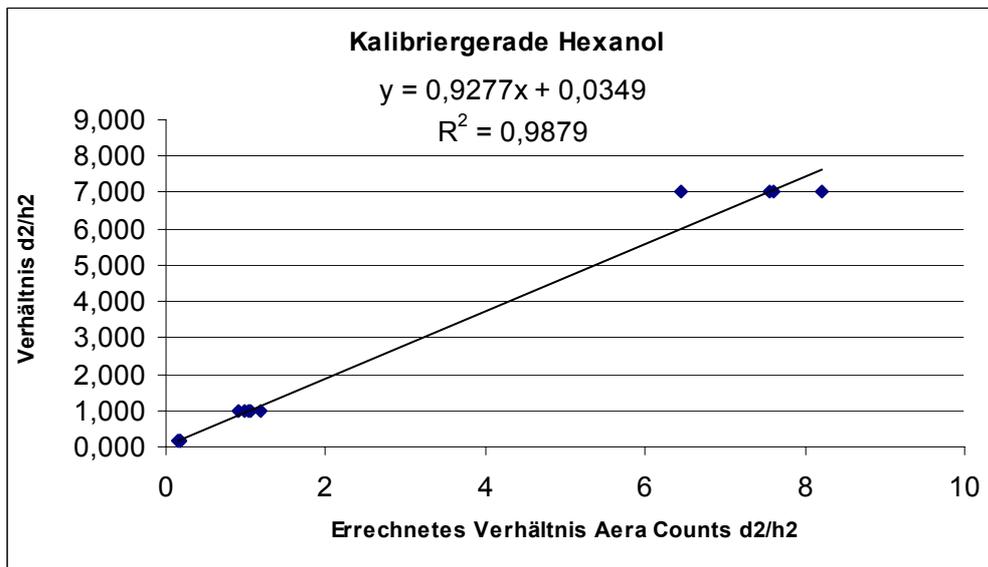


Abbildung 58: Kalibriergerade zur Quantifizierung von Hexanol

## Lebenslauf

<b>Name:</b>	Martin Orzinski	
<b>Geburtsdatum und -ort:</b>	29.11.1971 in Hannover	
<b>Staatsangehörigkeit:</b>	deutsch	
<b>Familienstand:</b>	verheiratet, eine Tochter	
<b>Kontaktdaten:</b>	Seestr. 13, 13353 Berlin T: +49 30 45 80 -238 Email.:orzinski@vlb-berlin.org	
<b>Schulbildung:</b>	08/1985 – 07/1989: Realschule in Hannover 09/1992 – 06/1995: Wirtschaftsgymnasium in Hannover Abschluss: allgemeine Hochschulreife	
<b>Hochschulausbildung:</b>	11/1995 – 10/1999: Studium an der Technischen Universität München: Brauwesen und Getränketechnologie 11/1999 – 06/2003: Studium an der Technischen Universität Berlin: Biotechnologie, Fachrichtung Brauwesen Abschluss: Diplom Ingenieur im Studiengang Biotechnologie	
<b>Berufliche Tätigkeit:</b>	09/1989 – 01/1992: Ausbildung zum Industriekaufmann bei Polygram Record Service GmbH, Hannover Abschluss: Industriekaufmann 05/1995 – 09/1995: Herborner Bärenbräu GmbH in Herborn/ Hessen 07/1999 – 08/1999: Ruppener Brauerei in Konstanz/ Baden-Württemberg 11/2000 – 06/2001: Studentische Hilfskraft in der Verpackungsprüfstelle der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 08/2001 – 09/2001: Abteilung Qualitätswesen der Berliner-Schultheiss-Brauerei GmbH 01/2003 – 12/2005: wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungsinstitut für Maschinen- und Verpackungstechnik der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V. Seit 01/2006: Leiter des Forschungsinstituts für Maschinen- und Verpackungstechnik der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin e.V. Seit dem Wintersemester 2005/ 2006 Lehrbeauftragter für das Fach Maschinen- und Apparate in Mälzerei und Brauerei I + II der Technischen Universität Berlin Seit 10/2005 Lehrauftrag als Zweitgutachter des Fachbereichs V, Studiengang Verpackungstechnik an der Technischen Fachhochschule Berlin	