

# INAUGURAL DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Rupprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin

Alexandra Elisabeth Ehrhardt-Schmerder

aus Weißenstadt

Tag der mündlichen Prüfung 29. November 2004

Einfluß von hohem hydrostatischen Druck  
auf die Material-  
und  
Permeationseigenschaften  
von Polymer-Folien

Gutachter: Prof. Dr. Horst Ludwig  
Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte

Selbst eine Reise von tausend Meilen beginnt mit dem ersten Schritt.

Laotse

für Martin

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Horst Ludwig für die interessante Aufgabenstellung, die fundierte fachliche Betreuung, seine Bereitschaft mit Rat und unterstützender Hilfe neue Denkanstöße zugeben und bei der Lösung von Problemen mitzuwirken. Seine fachliche Kompetenz und seine freundliche Art werden mir in Erinnerung bleiben und mich gerne zurückblicken lassen.

Bei Herrn Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte bedanke ich mich für die Zweitkorrektur dieser Arbeit und die Vermittlung an den Arbeitskreis Ludwig vor zweieinhalb Jahren.

Frau Dr. Anca Gassmann danke ich ganz speziell für die außerordentlich gute Zusammenarbeit, die netten Gespräche und für ihre Hilfsbereitschaft. Ihre angenehme Art ließ Stress und Probleme schnell vergessen. An der Versorgung mit frischer Luft zu etlichen Tassen Kaffee war sie grundlegend beteiligt. Meine volle Bewunderung gilt ihrer positiven Einstellung und ihrem Durchhaltevermögen fern der Heimat.

Für die Entwicklung der Berechnungssysteme und für alle weiteren tatkräftigen Unterstützungen danke ich Herrn Mattias Schmuck. Der sich darüberhinaus um Ordnung und Sauberkeit besonders verdient gemacht hat. Auch bei Platzproblemen war er mit Entsorgungsaktionen stets zur Stelle und bewahrte so unser Labor vor dem Untergang in Schmutz, Chaos und alten Utensilien.

Weiterer Dank gilt den Mitarbeitern der Fa. Clariant, die die DSC- und Zugfestigkeitsmessungen durchgeführt haben.

Für die geistig-mentale Unterstützung danke ich meiner Familie und meinen Eltern: meinem Vater für die chemisch-fachlichen Ratschläge, meiner Mutter für die „Seelen-Pflege“, meinem Mann für die Beseitigung aller computer-technischen Schwierigkeiten und die Verarbeitung von Frustphasen mit Zuwendung und Verständnis. Und ganz besonders meinem Sohn Martin, der mich durch reizende Komplimente („du bist ja gar nicht so unintelligent“) zum Durchhalten motiviert hat.

Ein letztes Dankeschön an alle, die sich durch Korrekturlesen oder kreative Anregungen verdient gemacht haben.

## Kurzfassung

Das Aromaprofil von Lebensmitteln kann sowohl durch technologische Einflüsse als auch bei der Lagerung verändert werden. Hierbei spielen v.a. die Wechselwirkungen mit der Verpackung eine entscheidende Rolle.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag dazu, die Veränderungen von Kunststoff-Verpackungsmaterialien sowie ihre Interaktionen mit dem umschlossenen Inhalt unter dem Einfluß von hohem hydrostatischem Druck zu erfassen.

Die Untersuchungen der Permeationseigenschaften verschiedener Polymere zusammen mit Modellsubstanzen unterschiedlicher Polarität ergaben, daß sich die Permeationsraten mit steigendem Druck verringern. Dieses Phänomen konnte für alle Kombinationen an Modellsubstanzen und gewählten Folien erkannt werden. Weiterhin wurde festgestellt, daß Drücke ab 60 MPa bei 22 °C die Permeation fast komplett unterbinden.

Ergänzende Versuche zeigten, daß diese druckinduzierten Effekte in den meisten Fällen reversibel sind. Die verminderte Durchlässigkeit der Polymer-Folien gleicht sich nach Druckentspannung wieder der ursprünglichen Durchlässigkeit unter Normaldruck an. Dabei sind weder Druckhöhe noch Druckhaltezeit ausschlaggebend.

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Steigerung der Durchgangsraten. Die Zunahme ist abhängig von der Druckhöhe – je kleiner der Druck, desto größer die Permeationserhöhung.

Die Versuche mit Modellsubstanzen und Polymeren gleicher Polarität (unpolare) zeigen einen besonders großen Substanzeintrag in die Folie, der auch geruchlich erkennbar war. Schon während der „Vorlaufzeit“ (Zeit die benötigt wird, den Versuch vorzubereiten und den gewünschten Enddruck aufzubauen) wird sehr viel Substanz von der Folie sorbiert. Durch eine entsprechende Versuchsdurchführung war es möglich auch diese Vorgänge mitzuerfassen.

Aus den erhaltenen Meßergebnissen konnten anhand eines theoretischen Rechenmodells die Permeations- und Verteilungskoeffizienten errechnet werden. Entsprechend der geminderten Stoffdurchgänge unter Druck verkleinert sich auch der zugehörige Permeationskoeffizient.

Analoge Studien zum Einfluß des Lösungsmittels auf das Permeationsverhalten zeigten, daß durch Senken der Polarität durch Zugabe von Ethanol zu Wasser der Substanzdurchgang gesteigert wird. Dies läßt sich mit der Veränderung des Verteilungskoeffizienten begründen.

Messungen der mechanischen Festigkeit (Zugfestigkeit) und der strukturellen Eigenschaften (Kristallinität) der Polymere mit und ohne Druckbehandlung ergaben keine wesentlichen Veränderungen.

## **Abstract**

Flavour profiles of food may vary with respect to technological treatment and storage. Here, the interactions with the packaging material play an important role.

This work investigates the effect of high pressure processing on the permeability and the mechanical properties of polymer films for food packaging.

The results obtained for different substances in combination with different polymer films show that permeation decreases with an increase of pressure. All examined material combinations (model substance solutions of different polarity and polymer films) behave this way. At a temperature of 22 °C and pressure of 60 MPa permeation is reduced almost to zero. Additional experiments show that these pressure induced effects are reversible in most cases . After release of the pressure the permeation rate increase from nearly zero to the same value as the control that has been kept at atmospheric pressure. There is no difference whether the treatment is performed at high or low pressures and whether the time of pressurizing is short or long.

With increasing temperature permeation rates will increase. The permeation under low pressure will be more affected by the increasing temperature than the permeation under higher pressure.

Experiments with unpolar model substances and unpolar polymers exhibit a significant intake of substance into the polymeric material. We noticed that the intake of substance in the material during the „come-up-time“ (time it takes until the bags are filled and the desired pressure is reached) is very large. A modified arrangement allows to observing these processes.

By theoretical modelling we were able to calculate the permeation and the distribution coefficients. The permeation coefficients decrease with increasing pressure, too.

Analogous studies prove solvent effects on the permeation rates: a change in solvent polarity by addition of ethanol increases the permeation rate. This is due to variations of the distribution coefficient.

Mechanical (tensile strength) and structural properties (crystalline fraction) are not affected by high pressure treatment.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	<b>Mikroorganismen – nützlich oder bedrohlich?.....</b>	<b>1</b>
1.2	<b>Vermeidung von Verderb .....</b>	<b>2</b>
1.3	<b>Hochdruckbehandlung – eine neue Alternative.....</b>	<b>3</b>
1.4	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>4</b>
2	Physikalische Grundlagen.....	6
2.1	<b>Druckaufbau.....</b>	<b>6</b>
2.2	<b>Allgemeine chemisch-physikalische Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.2.1	Temperaturabhängigkeit eines chemischen Gleichgewichts.....	7
2.2.2	Druckabhängigkeit eines chemischen Gleichgewichts.....	8
2.2.3	Druckeinfluß auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung.....	9
2.2.4	Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.....	9
2.3	<b>Spezielle chemisch-physikalische Grundlagen zum Versuchssystem.....</b>	<b>10</b>
2.3.1	Sorption – Permeation – Migration.....	10
2.3.2	Auswirkungen auf die Verpackungen.....	12
2.3.3	Auswirkungen auf den Inhalt .....	13
3	Grundlagen – Polymere.....	16
3.1	<b>Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung.....</b>	<b>16</b>
3.2	<b>Makromolekularer Aufbau .....</b>	<b>17</b>
3.2.1	Aufbau – allgemein.....	17
3.2.2	Klassifizierung – die einzelnen Kunststoffe.....	19
3.2.2.1	Polyethylen – PE.....	20
3.2.2.2	Polyamide – PA.....	21
3.2.2.3	Verbund PE/PA/PA/PP.....	21
3.2.3	Strukturspezifische Polymer-Eigenschaften.....	22
3.2.4	Additivbedingte Polymer-Eigenschaften.....	24
3.3	<b>Verpackungen.....</b>	<b>25</b>
4	Material und Methoden.....	26
4.1	<b>Hochdruckbehandlung.....</b>	<b>26</b>
4.2	<b>Versuchsaufbau und Durchführung.....</b>	<b>28</b>
4.2.1	Permeationsversuche.....	28
4.2.2	Sorptionsversuche.....	30

<b>4.3</b>	<b>Differenz-Scanning-Calorimetrie – (DSC) Messungen.....</b>	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>Zugfestigkeitsmessungen.....</b>	<b>31</b>
<b>4.5</b>	<b>Mikroskopische Aufnahmen.....</b>	<b>31</b>
<b>4.6</b>	<b>Materialien.....</b>	<b>31</b>
4.6.1	Folienkenndaten.....	31
4.6.2	Modellsubstanzen.....	33
<b>4.7</b>	<b>UV-Messungen.....</b>	<b>33</b>
4.7.1	Spektren.....	34
4.7.2	Eichgeraden.....	34
<b>4.8</b>	<b>Berechnungen aus den Meßdaten.....</b>	<b>34</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Folienuntersuchungen zum Kristallanteil.....</b>	<b>37</b>
<b>5.2</b>	<b>Zugfestigkeitsmessungen.....</b>	<b>37</b>
<b>5.3</b>	<b>Versuche mit Himbeerketon.....</b>	<b>41</b>
5.3.1	Permeationsversuche mit <b>Polyamid 6</b> bei 22 °C.....	42
5.3.1.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte.....	45
5.3.2	Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 40 °C.....	47
5.3.3	Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C.....	50
5.3.3.1	Vergleich zwischen Normaldruck, 200 und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C....	52
5.3.4	Berechnungen.....	53
5.3.5	Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß.....	56
5.3.6	Weitere Versuche.....	61
<b>5.4</b>	<b>Versuche mit Benzoesäure.....</b>	<b>62</b>
5.4.1	Permeationsversuche mit <b>Polyamid 6</b> bei 22 °C.....	63
5.4.1.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte .....	66
5.4.2	Permeationsversuche von Polyamid 6 bei 40 °C.....	68
5.4.3	Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C.....	72
5.4.3.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C.....	76
5.4.4	Weitere Untersuchungen.....	77
<b>5.5</b>	<b>Versuche mit <math>\beta</math>-Ionon.....</b>	<b>78</b>
5.5.1	Permeationsversuche mit <b>Polyamid 6</b> bei 22 °C.....	79
5.5.1.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte .....	83
5.5.2	Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 40 °C.....	85
5.5.3	Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C.....	89
5.5.3.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C.....	93

5.5.4	Berechnungen.....	94
5.5.5	Vergleichsversuche zum Lösungsmiteleinfluß.....	94
5.5.6	Permeationsversuche mit <b>Low-density-Polyethylen</b> bei 22 °C.....	98
5.5.6.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte.....	102
5.5.7	Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 40 °C.....	103
5.5.8	Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 60 °C.....	107
5.5.8.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C.....	111
5.5.9	Berechnungen.....	112
5.5.10	Vergleichsversuche zum Lösungsmiteleinfluß.....	112
5.5.11	Permeationsversuche mit <b>Medium-density-Polyethylen</b> bei 22 °C.....	115
5.5.11.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte.....	119
5.5.12	Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 40 °C.....	120
5.5.13	Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 60 °C.....	124
5.5.13.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C....	128
5.5.14	Berechnungen.....	129
5.5.15	Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß.....	129
5.5.16	Permeationsversuche mit <b>High-density-Polyethylen</b> bei 22 °C.....	132
5.5.16.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte.....	136
5.5.17	Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 40 °C.....	138
5.5.18	Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 60 °C.....	142
5.5.18.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C....	146
5.5.19	Berechnungen.....	146
5.5.20	Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß.....	147
<b>5.6</b>	<b>Versuche mit 1-Octen-3-on.....</b>	<b>150</b>
5.6.1	Permeationsversuche mit <b>Polyamid 6</b> bei 22 °C.....	151
5.6.1.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte .....	156
5.6.2	Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 40 °C.....	157
5.6.3	Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C.....	162
5.6.3.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C.....	166
5.6.4	Berechnungen.....	166
5.6.5	Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß.....	167
5.6.6	Permeationsversuche mit <b>Low-density-Polyethylen</b> bei 22 °C.....	170
5.6.6.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte.....	174
5.6.7	Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 40 °C.....	176
5.6.8	Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 60 °C.....	179
5.6.8.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C.....	184
5.6.9	Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß.....	184

5.6.10	Permeationsversuche mit <b>Medium-density-Polyethylen</b> bei 22 °C.....	187
5.6.10.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte.....	191
5.6.11	Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 40 °C.....	193
5.6.12	Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 60 °C.....	197
5.6.12.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C....	201
5.6.13	Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß.....	201
5.6.14	Permeationsversuche mit <b>High-density-Polyethylen</b> bei 22 °C.....	204
5.6.14.1	Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte.....	208
5.6.15	Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 40 °C.....	209
5.6.16	Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 60 °C.....	214
5.6.16.1	Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C....	218
5.6.17	Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß.....	218
6	Diskussion.....	221
6.1	<b>Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.....</b>	<b>221</b>
6.2	<b>Permeationsraten unter Druck.....</b>	<b>223</b>
6.2.1	Permeationsraten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.....	224
6.2.2	Einfluß der molekularen Strukturen (Permeants & Polymeraufbau) auf die Durchgangsraten.....	228
6.2.3	Weitere Erkenntnisse zu Druckeffekten und deren Beeinflussung.....	230
7	Reproduzierbarkeit und Fehlerbetrachtung.....	233
8	Ausblick.....	235
9	Literaturverzeichnis.....	236
10	Abkürzungen.....	244
	Datenanhang.....	CD

# 1 Einleitung

In der modernen Gesellschaft wird besonders auf Produktqualität und Verbraucherefreundlichkeit geachtet. Viele Lebensmittel werden in verarbeiteter oder zubereiteter Form angeboten. Dabei ist es wichtig, entsprechende Hygiene-Aspekte einzuhalten und die Haltbarkeit durch verschiedene Methoden zu verlängern. Eine Möglichkeit zur Verminderung von Mikroorganismen, die für den Verderb verantwortlich sind, ist die Behandlung von Produkten (hierbei muß es sich nicht immer um Lebensmittel handeln) mit Hochdruck.

## ***1.1 Mikroorganismen – nützlich oder bedrohlich?***

„Im Zahnbelag kommen mehr Mikroorganismen vor, als Menschen in einem Königreich“, so die überraschte Feststellung von Leeuwenhoek, einem niederländischen Tuchmacher (1632 - 1723) der durch die Erfindung des Mikroskops Einblick in die Welt der Kleinstlebewesen erhielt.

In der Folgezeit erkannte man, daß Bakterien an der Milchsäuregärung und Hefen an der alkoholischen Gärung (1837) beteiligt sind. Durch die Arbeiten von Pasteur konnten die Bakterien durch Hitze inaktiviert und so die Haltbarkeit von Milch erhöht werden.

In dieser Zeit starben viele Frauen und Neugeborene bei der Geburt, was auf die damals schlechten hygienischen Zustände zurückzuführen war. Diese versuchte Lord Lister (1827 – 1912), der eine Professur am Lehrstuhl für Chirurgie in Glasgow innehatte, durch Desinfektion zu verbessern. Er propagierte den Einsatz von Karbolsäure zur Zerstörung der infektiösen Keime. Durch diese Maßnahmen konnte die Zahl der Kindbettfieber- und Wundbrandinfektionen deutlich gesenkt werden.

Robert Koch (1843 – 1910) erkannte, daß Krankheiten wie Milzbrand (1876) und Tuberkulose (1882) durch Krankheitserreger hervorgerufen werden. Von da an wurde begonnen, Impfstoffe und antibiotische Wirkstoffe zu entwickeln. So fand Fleming im Jahr 1928 den bakterientötenden Wirkstoff Penicillin. Sein Versuch wurde später von Chain und Florey aufgegriffen, um dann Penicillin im industriellen Maßstab produzieren zu können.

Mikroorganismen verbreiten nicht mehr nur Angst und Schrecken, sie sind auch nützliche Helfer, die die Produktion lebenswichtiger Substanzen – wie Insulin (1978) und Interferon (1980) übernehmen. Unser Speiseplan wäre ohne die Hilfe dieser „Winzlinge“ um viele Produkte (Bier, Wein, Brot, Käse, Joghurt u.v.m) ärmer. Schon im Alten Ägypten, vor etwa 6000 Jahren verwendeten die Menschen für die Produktion von Bier und einem weinähnlichen Getränk *Saccharomyces cerevisiae*. Auch die Verwendung von Hefen und Sauerteig zur Brotlockerung war lange bekannt.

### 1.2 Vermeidung von Verderb

In den letzten Jahrzehnten wurde die industrielle Verarbeitung von Lebensmitteln immer wichtiger. Dabei ist eine Kontamination durch mikrobielle Verunreinigung möglichst auszuschließen. Hierfür stehen verschiedenste Techniken zur Verfügung. Lebensmittel zu trocknen (Trockenobst und getrockneter Fisch), sie einzusäuern (Milchsäuregärung bei Sauerkraut, saures Einlegen von Gemüsen) oder mit hohen Konzentrationen Zucker oder Salz zu versehen, sind relativ alte Haltbarmachungsmethoden, die noch vor der Einführung des Kühlschranks angewandt wurden. Auch eine Behandlung mit Wärme führt zur Zerstörung von Mikroorganismen, die Lebensmittel (aber auch Kosmetika und Arzneimittel) verderben können.

Bei der Sterilisation z.B. werden Mikroorganismen durch trockene oder feuchte Hitze (zwischen 121-180 °C) abgetötet. Unzureichende Erhitzung führt bei Konserven zum Verderb des Inhalts durch sporenbildende Keime, u.a. *Bacillus cereus*, der ein hitzestabiles Toxin bildet und damit der Verursacher einer Lebensmittelvergiftung ist.

Beim Pasteurisieren wird bei Temperaturen unter 100 °C gearbeitet, um Keime abzutöten. Die thermische Haltbarmachung bringt auch Nachteile mit sich. Es können wichtige, physiologisch relevante Inhaltsstoffe (u.a. Vitamine) zerstört und der Geschmack verändert werden. Die Maillard-Reaktion führt zu sog. „Röstaromen“, aber auch zu unerwünschten Reaktionsprodukten z.B. Acrylamid.

Die Behandlung von Lebensmitteln ist nicht nur hinsichtlich ihrer Haltbarmachung nötig. Auch die Inaktivierung von Enzymen zur Verminderung oder Vermeidung von Fehlparomen ist ein wichtiger Bestandteil der technologischen Verfahren. Lipidperoxidase (LOX I) kann Linolen- und Linolsäure oxidativ über ein 9- oder 13- Hydroperoxid zu einem (E,Z)-Dien umsetzen. Die daraus entstehenden Aldehyde ((E,Z)-2,4-Nonadienal, (E,Z)-2,4-Decadienal) vermitteln einen unerwünschten „grasig-grünen“ Aromaeindruck. Braunfärbung bei Kartoffel- oder Apfelprodukten (enzymatische Bräunung) durch Phenoloxidasen wird durch den Zusatz von Schwefeldioxid oder Ascorbinsäure unterbunden [Luo96] [FDA86].

Alle diese Verfahren werden angewendet, damit der Verbraucher ein Produkt erhält, das sowohl in seinem Aussehen in Geschmack und Mouthfeel seinen Erwartungen entspricht, sich lange hält und auch eine gesundheitliche Gefährdung ausschließt.

Um die Nachteile der thermischen Entkeimung/Pasteurisierung auszuschließen, wurden und werden alternative Verfahren entwickelt:

- Die Bestrahlung mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen. Diese Methode ist sehr umstritten.
- Abfüllung unter Schutzgas-Atmosphäre

- Zusatz von Konservierungsstoffen z.B. Benzoesäure

Einen Überblick über Verfahrenstechniken zur Haltbarmachung gibt die Literatur [Ohl94].

Der Einsatz der jeweiligen Methode besitzt Vor- und Nachteile und ist von verschiedensten Parametern abhängig:

- vom zu behandelnden Produkt
- der erwarteten Inaktivierung der Keime
- der Abwägung möglicher „Nebenwirkungen“; also Strahlen- oder Temperaturbelastung

Es gibt noch keine Technik, die alle Wünsche ohne nachteilige Wirkungen erfüllt.

### ***1.3 Hochdruckbehandlung – eine neue Alternative***

Als ein nicht-thermischer Prozess findet die Hochdrucksterilisation vor allem in Japan und Amerika Anwendung. Hier werden durch hohen hydrostatischen Druck physikalisch Bakterien, Sporen und Pilze inaktiviert.

Die Auswirkungen von Druck auf Mikroorganismen sind schon sehr lange bekannt [Chl03]. Nicht nur Mikroorganismen, sondern auch Enzyme und Proteine werden bei der Anwendung dieser Behandlung beeinflusst [Here82]. Praktische Beispiele zeigen die Forschungen von Hite: druckbehandelte Milch zeigt durch Reduktion der natürlichen Milchsäureflora eine erhöhte Haltbarkeit [Hit1899]. Auch auf Obst und Gemüse konnte die Keimzahl dezimiert [Hit14] werden.

Aber nicht nur hinsichtlich der Vernichtung von Keimen ist eine Hochdruckbehandlung (**H**igh **P**ressure **P**rocessing; HPP) vorteilhaft. Durch Druck können auch Enzyme in ihrer Aktivität verändert werden. So haben Navaro et al. die Aromaveränderung von Erdbeeren durch Lipoxidasen und Peroxidasen nach Hochdruckbehandlung untersucht [Nav02]. Hier konnte gezeigt werden, daß die Peroxidase vollständig und Lipoxygenase teilweise inaktiviert wird. Die Aromaveränderung ist dabei aber wesentlich geringer als bei einer unbehandelten gelagerten Probe. Damit zeigt sich ein Weg die verlängerte Lagerung von empfindlichen Lebensmitteln mit möglichst geringer Aromaveränderung zu ermöglichen. Die Untersuchungen von Daoudi et al. [Dao02] zeigten keine Veränderungen von Traubensaft durch HPP hinsichtlich des Aromas und der Farbgebung.

In der Praxis angewendet wird dieses Verfahren in Amerika unter anderem zur Behandlung von Avocadocreme [Tau00]. In Japan wird dieses Verfahren ebenfalls forciert, in Frankreich bereits praktiziert, aber in Deutschland ist es bisher nicht zugelassen.

## ***1.4 Aufgabenstellung***

Ludwig et al. berichteten ebenfalls über Hochdruckbehandlung und deren Auswirkungen auf biologische Systeme. Nicht nur die Inaktivierung von Bakterien [Lud90], Pilzen [Eich98] und ihren Sporen [Alm97] war Grundlage der Forschung; es wurden auch Versuche an Enzymen [Hei95], Viren [Lud91] und Bakteriophagen [Brau90] durchgeführt.

Damit wurde die Grundlage geschaffen, diese Methode in der Pharmazie, Lebensmitteltechnologie und Kosmetik anzuwenden. Die Fragen, die es zu beantworten gilt, sind vielfältig. So steht nicht nur die Wirksamkeit der Methode im Fokus der Forschung, sondern auch eventuelle nachteilige Auswirkungen.

Es sind auch Untersuchungen bekannt geworden, die den Einfluß von Hochdruck auf Polymere und ihre Permeationseigenschaften bezüglich Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit [Mer93][Can00][Mou97][Lam00] zeigen. Weiterhin sind auch Ergebnisse zu den Wechselwirkungen von Lebensmitteln und den Verpackungsfolien unter Normaldruck bekannt [Gou00][Ban92][Cas88][Ino01][Kla82][Beg97][Ram01].

Polymere setzen sich, mit Ausnahme von PVC, mehr und mehr als Verpackungsmaterialien durch. Weiterhin ist es für das HPP Verfahren wichtig, daß bereits verpackte Materialien diesem Verfahren unterzogen werden können.

Die Wechselwirkungen von Verpackung und Inhalt sind vielfältig. Es finden nicht nur Stofftransporte von der Verpackung in den Inhalt, sondern auch Diffusions- und Sorptionsprozesse nach außen statt. Einige Arbeiten im Bereich der Aromasorption und -permeation wurden im Laufe der Jahre erstellt [Lass87][Her00][Her99][Lan87][Hir88].

Diese Versuche beziehen sich auf die Wechselwirkungen unter speziellen Bedingungen (meistens Normalbedingungen, Polymerveränderungen oder Lebensmittelwechselwirkungen). Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden erste Ergebnisse zur Permeation im Bereich Hochdruck erzielt [Küb96].

Ziel dieser Arbeit war es nun, allgemein anwendbare Kriterien der Wechselwirkungen zu erarbeiten, die zwischen Polymer (Verpackung) und den Inhaltsstoffen (Schwerpunkt Aromastoffe) stattfinden. Dabei wurden bestimmte Polymere und modellartig verschiedene Aromastoffe ausgewählt und unter den entsprechenden Bedingungen untersucht.

- Polymerfolien mit unterschiedlicher Polarität
  - polarer Kunststoff
  - unpolarer Kunststoff
  - Verbundkunststoff

- Aromastoffe unterschiedlicher Polarität
  - polar, aromatisch
  - polar, aliphatisch/aromatisch
  - unpolar, cyclisch
  - unpolar, linear
- Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität
  - unter Variation von
    - Druck
    - Temperatur
    - Verweilzeit

Schwerpunkte der Untersuchungen sollten sein:

- Permeationsunterschiede
  - bei erhöhtem Druck und unter Normalbedingungen
  - bei verschiedenen Temperaturen
  - bei verschiedenen Lösungsmitteln
- Reversibilität der druckinduzierten Effekte
- Abgleich der experimentellen Befunde mit einem theoretischen Rechenmodell, bezüglich Permeations- und Verteilungskoeffizienten

## 2 Physikalische Grundlagen

### 2.1 Druckaufbau

Für High pressure processing (HPP) ist ein System notwendig, das den von außen erzeugten Druck optimal auf die zu behandelnde Probe überträgt. Die Kraft pro Fläche ( $F/A$ ), die an einer Stelle des Systems angewendet wird, wird über das Druckmedium in alle Bereiche des Systems übertragen. Somit muß die Druckerzeugung nicht unmittelbar an einem Probengefäß stattfinden, sondern kann über Leitungen übertragen werden (Abb. 2.1.1).

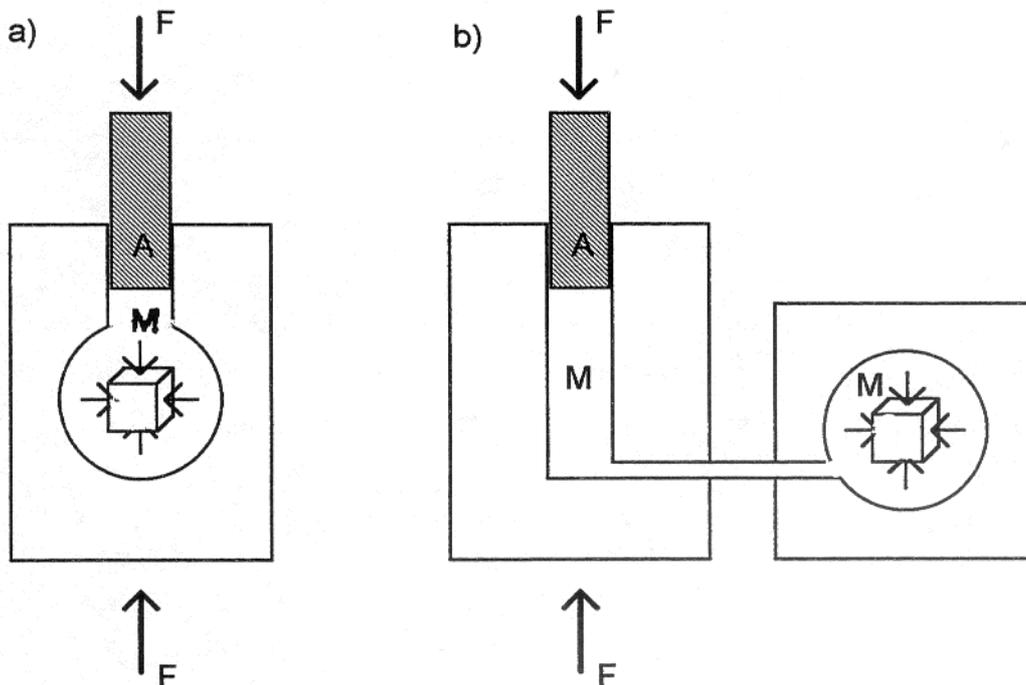


Abbildung 2.1.1 Druckaufbaumethoden nach [Lud00]

Als druckübertragende Medien sind vor allem Flüssigkeiten geeignet, deren Viskosität sich wenig mit dem steigenden Druck ändert. Als Mittel der Wahl stellt sich in diesem Fall Wasser dar, welches sich nicht nur durch eine geringe Viskositätsänderung auszeichnet, sondern auch keine chemischen Verunreinigungen – sowohl im System, als auch durch den Kontakt mit den zu behandelnden Proben – bewirkt. Auch zeichnet es sich aus durch geringe Kompressibilität und eine gute Wärmeleitfähigkeit, wodurch die bei der adiabatischen Kompression hervorgerufene Temperaturerhöhung schnell ausgeglichen werden kann (u.u. bei Druckausgleich). Bei Entspannung des Systems ist es wichtig, daß bei der plötzlichen Temperaturerniedrigung nichts einfriert.

Die bei der Komprimierung auftretenden Temperaturveränderungen werden von dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten bestimmt. Für das Medium ergibt sich aus Gleichung 2.1 der maximale Temperatureffekt, der durch den Druckaufbau verursacht wird.

$$\frac{dT}{dp_{ad.}} = \frac{\alpha T}{\rho c_p}$$

Gleichung 2.1

$\alpha$  – thermischer Ausdehnungskoeffizient  
 $T$  – absolute Temperatur  
 $\rho$  – Dichte  
 $c_p$  – Wärmekapazität bei konstantem Druck

Bei einer Druckerhöhung wird dem System eine innere Ordnung „aufgezwungen“ (siehe auch Heremanns „Prinzip der mikroskopischen Ordnung“ [Her92]), was aber dem Bestreben nach möglichst großer Unordnung/Entropie entgegen steht. Da in einem System ohne irreversible Veränderung die Entropie konstant bleibt, muß bei einer Druckerhöhung die Temperatur steigen.

Bei der adiabatischen Kompression ist die Temperaturerhöhung abhängig von der Ausgangstemperatur (siehe [Mak92]). Bei einer Ausgangstemperatur von 10 °C steigt diese um 2 K pro 100 MPa Druckerhöhung in Wasser. In anderen Systemen ist der Temperatureffekt wesentlich deutlicher ausgeprägt. Bei n-Hexan steigt die Temperatur, ausgehend von 18 °C, um etwa 40 K pro 100 MPa. Einen genauen Einblick in die Temperaturveränderung während Hochdruckbehandlungen gibt die Veröffentlichung von Ting et al. [Tin02].

## 2.2 Allgemeine chemisch-physikalische Grundlagen

Die Triebfeder aller chemischen Reaktionen ist das Bestreben nach möglichst geringer freier Enthalpie (mit gegebenem Druck und Temperatur). Ist das Minimum erreicht, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Substrat und Produkt ein. Dieses ist nach dem Prinzip von Le Chatelier beeinflussbar durch äußere Faktoren, wie Druck und/oder Temperatur [Atk01].

### 2.2.1 Temperaturabhängigkeit eines chemischen Gleichgewichts

Die freie Standardreaktionsenthalpie ist definiert als:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Gleichung 2.2

oder

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

Gleichung 2.3

$G^\circ$  – freie Standardreaktionsenthalpie  
 $R$  – allgemeine Gaskonstante  
 $T$  – absolute Temperatur  
 $K$  – Gleichgewichtskonstante

Um den Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante zu erhalten, muß Gleichung 2.3 nach der Temperatur abgeleitet werden:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_p}{\partial T} \quad \text{mit}$$

Gleichung 2.4

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)_p}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

Gleichung 2.5

ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Gleichung 2.6

Damit wird bei Temperaturerhöhung (aus Gleichung 2.6 zu ersehen):

- das Gleichgewicht exothermer Reaktionen ( $\Delta H < 0$ ) auf die Seite der Ausgangsstoffe verschoben.
- das Gleichgewicht endothermer Reaktionen ( $\Delta H > 0$ ) auf die Seite der Reaktionsprodukte verschoben.

### 2.2.2 Druckabhängigkeit eines chemischen Gleichgewichts

Zur Ermittlung der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wird Gleichung 2.3 nach dem Druck abgeleitet.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial p} \quad \text{mit}$$

Gleichung 2.7

$$\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial p} = \Delta V$$

Gleichung 2.8

ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Gleichung 2.9

Das Reaktionsvolumen  $\Delta V$  ist die Differenz der partiellen molaren Volumina von Produkten und Edukten.

Damit werden durch Druck:

- Reaktionen mit negativen Reaktionsvolumina hinsichtlich der Produktbildung gefördert.
- Reaktionen mit positiven Reaktionsvolumina hinsichtlich der Produktbildung gehemmt.

So wird z.B. die Ionenbildung von Wasser, bei einem Reaktionsvolumen von  $-22 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , mit steigendem Druck gefördert.

### 2.2.3 Druckeinfluß auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung

Nicht nur die Lage des chemischen Gleichgewichts, sondern auch seine Einstellung wird durch Druck beeinflusst. Durch das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  kann die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  beschrieben werden. Das Aktivierungsvolumen gibt die Volumenveränderung bis zum Übergangszustand an (Gleichung 2.10). Bei einem negativen Aktivierungsvolumen ( $\Delta V^\ddagger < 0$ ) wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch steigenden Druck erhöht.

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

Gleichung 2.10

### 2.2.4 Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Zur Auslösung einer Reaktion kann es (nach Arrhenius, Gleichung 2.11) nur kommen, wenn den an der Reaktion beteiligten Teilchen eine gewisse Energie (Aktivierungsenergie  $E_a$ ) zugeführt wird. Wird nun die Temperatur gesteigert, so erhalten mehr Teilchen die nötige Energie; damit steigt auch (bei den meisten Reaktionen) die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Geschwindigkeitskonstante. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt exponentiell mit der Temperatur (siehe Gleichungen 2.11 bis 2.13) an.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Gleichung 2.11

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Gleichung 2.12

oder

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{const.}$$

Gleichung 2.13

Stellt man nun die Arrhenius-Gleichung graphisch dar (Auftragung  $\ln k$  gegen  $1/T$ ), erhält man als Steigung  $-E_a/R$ . Je größer die Aktivierungsenergie einer Reaktion, desto größer ist der Einfluß der Temperatursteigerung.

## 2.3 Spezielle chemisch-physikalische Grundlagen zum Versuchssystem

### 2.3.1 Sorption – Permeation – Migration

Welche Wechselwirkungen Verpackung/Inhalt gibt es? Nachfolgend sollen die physikalischen Vorgänge die mit Hilfe der gewählten Versuchsanordnung ermittelt werden dargestellt werden. In Abbildung 2.3.1 ist übersichtsweise dargestellt, welche Vorgänge ein kunststoffverpacktes Produkt beeinflussen.

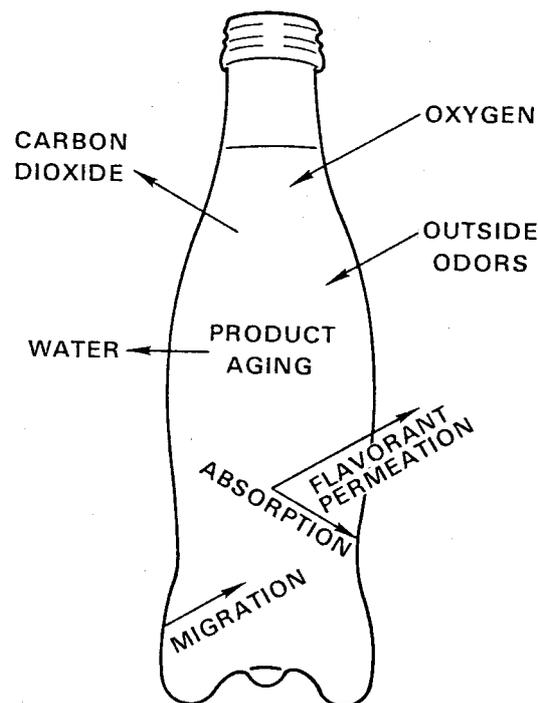


Abbildung 2.3.1 Geschmack/Geruch beeinflussende Faktoren (nach [Sal74])

Kunststoffe sind aufgrund ihrer geringen Dichte gegenüber Gasen und Flüssigkeiten durchlässig. Man kann den Stofftransport in mehrere Teilprozesse unterteilen (siehe Abbildung 2.3.2):

- Stofftransport an die Grenzfläche und Aufnahme
- Lösung und/oder Diffusion des Stoffes im Polymer
- Abgabe und Konzentrationsausgleich des permeierten Stoffes

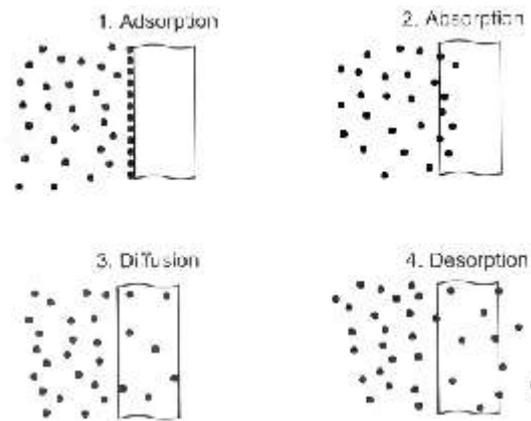


Abbildung 2.3.2 Ablaufende Prozesse –  
schematisch nach [Men02]

Der Stoffdurchgang wird bewirkt durch verschiedenste Diffusionsvorgänge:

- Bei der Fick'schen Diffusion (Gleichungen 2.14 und 2.15) kann durch Poren im Packstoff Wasserdampf eindringen. Die Größe der Poren muß die der freien Weglänge eines Wasserdampfmoleküls überschreiten ( $>10^{-7}$  cm, bei Normbedingungen). Das Fick'sche Gesetz ist nicht nur für Gase anwendbar; auch Konzentrationsunterschiede gelöster Substanzen und Dichteunterschiede gleichen sich auf Grund der Fick'schen Diffusion aus [Atk01] [Fig78][Vie91<sub>1</sub>].

$$\frac{dn}{dt} = A \cdot D \frac{dc}{dx}$$

Gleichung 2.14  
für stationären Zustand

$c$  – Konzentration

$D$  – Konzentrations unabhängiger Diffusionskoeffizient

$t$  – Kontaktzeit

$x$  – Eindringtiefe

$n$  – Stoffmenge

$$\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Gleichung 2.15

- Knudsen-Diffusion: findet in Poren statt, die einen kleineren Durchmesser als o.g. besitzen [Vie91<sub>2</sub>].
- Permeation: diese erfolgt im porenfreien Verpackungsmaterial (Kunststoffen, Kunststoffbeschichtungen)

Nicht nur Stoffdurchgänge finden an Polymeroberflächen statt, sondern auch Sorptionsvorgänge. Diese werden durch die Theorien von Langmuir und Freundlich beschrieben. Hierbei werden Stoffe in der Polymermatrix sowohl adsorbiert, als auch desorbiert. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeit der Adsorption Gleichung 2.16 und für die Desorption Gleichung 2.17.

$$\frac{dc_s}{dt} = k_s \cdot c_l \cdot (1 - \delta) \{S\}_m$$

Gleichung 2.16

$$\frac{dc_s}{dt} = -k_d \cdot \delta \cdot \{S\}_m$$

Gleichung 2.17

*t* – Zeit  
*c<sub>s</sub>* – Konz. d. sorbierten Stoffs [mol/kg]  
*c<sub>l</sub>* – Konz. d. gelösten Stoffs [mol/l]  
*{S}<sub>m</sub>* – Sorptionskapazität [mol/kg]  
*δ* – Beladungsgrad  
*k<sub>s</sub>/k<sub>d</sub>* – Geschwindigkeitskonstanten

Befindet sich nun das System im Gleichgewicht, so erhält man aus den oberen die nachfolgende Gleichung 2.18:

$$k_d \cdot \delta \cdot \{S\}_m = k_s \cdot c_l \cdot (1 - \delta) \cdot \{S\}_m$$

Gleichung 2.18

mit  $k = k_s / k_d$

Gleichung 2.19

erhält man:

$$\delta = \frac{k \cdot c_l}{(1 + k \cdot c_l)}$$

Gleichung 2.20

oder  $c_s = \delta \cdot \{S\}_m = \frac{k \cdot c_l \cdot \{S\}_m}{(1 + k \cdot c_l)}$

Gleichung 2.21

### 2.3.2 Auswirkungen auf die Verpackungen

Die Aufnahme von Stoffen bewirkt Veränderungen in den Kunststoffverpackungen. So verändern sich die Barriereigenschaften der Kunststoffe durch Aufnahme von Substanzen. Die Arbeit von G.W. Halek [Hal88] zeigt die physikalischen Wechselwirkungen zwischen Lebensmitteln und Polymeren unter dem Gesichtspunkt der physikalisch-chemischen Struktur auf. Grundlegend kann man Polymere nach ihrer Polarität einteilen – polare (Polyamide, Polyvinylalkohole) und unpolare (Polyethylene). Eine weitere wichtige Rolle hinsichtlich der Wechselwirkungen spielt das Verhältnis der amorphen und kristallinen Bereiche (siehe auch Kapitel 3.2.3).

Wird ein Stoff an einem teilkristallinen Polymer sorbiert, so führt dies zu einer Entspannung des Kunststoffs. Durch diesen Vorgang wird wiederum die Durchlässigkeit des Polymers erhöht, somit steigert sich die diffundierende und sorbierte Menge – ein sich selbst steigerndes System. Desweiteren können eindringende Stoffe die Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander vermindern und so eine erhöhte Mobilität derselben bewirken. Durch diese Vorgänge wird die Zug- und Druckfestigkeit verringert – die aufgenommenen Stoffe wirken wie Weichmacher.

Die Anbindung von Wassermolekülen an Hydroxylgruppen im Kunststoff bewirkt eine Quellung des Polymers und damit eine Vergrößerung des freien Volumens innerhalb der Polymermatrix.

Generell finden Diffusionsvorgänge nur in amorphen Bereichen der Polymere statt [Hal88] [Hof77].

Wie wechselwirken nun Polymere mit Stoffen? Es besteht die Möglichkeit einer Stoff/Polymer-Komplexbildung, oder aber der Stoff wird vom Verpackungsmaterial absorbiert. Welche Vorgänge ablaufen ist abhängig von den Polaritätseigenschaften Stoff und Polymer (siehe auch Tabelle 2.3.1).

Tabelle 2.3.1  $O_2$ -,  $CO_2$ -,  $H_2O$ -Permeationskoeffizienten verschiedener Polymere (auszugsweise aus [Sal74])

<b>Polymer</b>	<b><math>O_2</math></b>	<b><math>CO_2</math></b>	<b><math>H_2O</math></b>	
Polyvinylalkohol	~ 0,002	~ 0,006	~ 1200,00	für $O_2/CO_2$ $\left[ \frac{cm^3 \cdot \mu m}{m^2 \cdot Tag \cdot bar} \right]$
Polyamid (Nylon)	1,03	4,00	4,70	
Polyester (PET)	7,00	30,50	0,77	für $H_2O$ $\left[ \frac{g \cdot \mu m}{m^2 \cdot Tag} \right]$
Polyethylen	180,00	1500,00	0,20	

### 2.3.3 Auswirkungen auf den Inhalt

Durch die ablaufenden Prozesse (Abbildung 2.3.1) werden auch die Verpackungsinhalte beeinflusst. So kann eindringender Sauerstoff u.a. eine Aromaveränderung bewirken. Ausschlaggebend ist dies v.a. bei oxidationsempfindlichen Inhaltsstoffen, wie z.B. in Orangensaft die Umsetzung von Limonen zu Cravon (Kümmelaroma) und Valencen zu Nootkaton (nach Grapefruit); die Lipidperoxidation (LOX II, wie in Kapitel 1 angesprochen) ist eine weitere Quelle möglicher Fehlparfums. Auch der Verlust von Aromen und die Aufnahme von migrierenden Kunststoffbestandteilen oder Fremdgerüchen kann zu einem verschobenen Aromaprofil führen. Nicht nur geschmackliche Veränderungen sind hierbei ausschlaggebend, auch das „Mouthfeel“ (Verlust von  $CO_2$  bei Limonaden entspricht nicht der Verbrauchererwartung) und die gesundheitlichen Aspekte (Migration von Weichmachern) kennzeichnen die Güte eines Produkts. Der Übergang von PVC-Weichmachern in Lebensmittel in Abhängigkeit von ihrer Polarität wurde von Feigenbaum et al. untersucht. Hier wird auch ein Überblick über den Konzentrationsverlauf innerhalb der Verpackungs- und Inhaltsmatrix gegeben (siehe Abbildung 2.3.3).

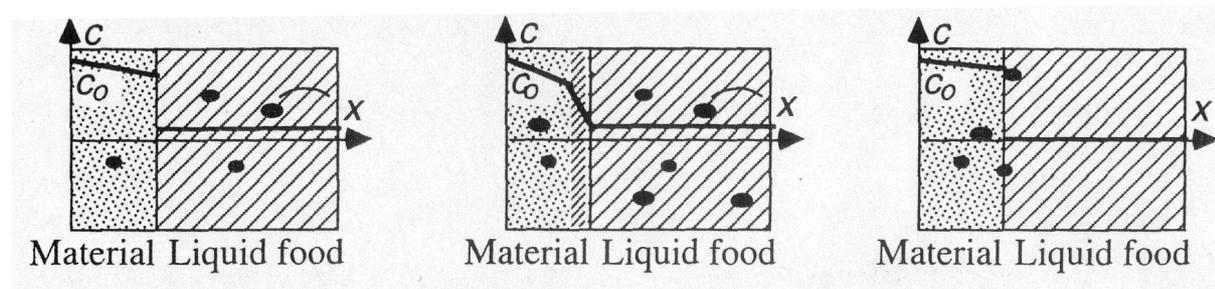


Abbildung 2.3.3 Konzentrationsverläufe innerhalb der in Kontakt stehenden Matrices [Feig97]

Links: deutliche Stoffmigration in das Lebensmittel

Mitte: Stoffmigration und Aufnahme von Lebensmittelbestandteilen

Rechts: minimalste Stoffmigration

Diffusionsvorgänge finden im System Verpackung/Füllstoff in beiden Richtungen statt, auch die Substanz-Diffusion in den Füllstoff folgt dem in 2.3.1 angesprochenen Fick'schen Gesetz [Fig78][Ban92]. In dem hier zitierten Artikel [Fig78] wurden Diffusionsvorgänge experimentell nachvollzogen, um diese theoretisch-physikalisch zu beschreiben.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, sind in der Literatur schon viele wissenschaftliche Arbeiten über Migrationsprozesse und Aroma-Sorption an Verpackungen zu finden. In Tabelle 2.3.2 soll ein Überblick über die entsprechende Literatur gegeben werden.

Tabelle 2.3.2 Überblick über veröffentlichte Daten hinsichtlich Migration, Sorption und Permeation

Thema	Literaturstelle
Migration von:	
Weichmachern in Käse u.a. Lebensmittel	[Cas88]
Styrol (Monomer-Rest); hinsichtlich der Theorie des „freien-Volumens“	[Ram01]
Antioxidantien in Lebensmittel/-simulantien (unterschiedlicher Polarität)	[Ban92]
4-Nonylphenol aus PVC in Lebensmittel/-simulantien, bei Erhitzung	[Ino01]
Weichmachern in Weich-/Hartkäse	[Gou00]
Druckfarbe („UV-Tinte“) in Lebensmittelsimulantien	[Pap02]
Weichmachern; Möglichkeit der Berechnung	[Beg97]
Weichmachern; Möglichkeit der Berechnung	[Bran02]
Weichmachern, Einfluß der Lösungsmittelabsorption darauf	[Helm02]
Anorganischen Rückständen in Lebensmittelsimulantien	[For95]

## Tabellenfortsetzung 2.3.2

<i>Sorption von:</i>	
Aromastoffen; Bestimmung des Verteilungskoeffizienten	[Her00]
Aromen an Metallocen-Copolymere	[Her98]
Aromen an Polymere; Analyseverfahren: Inverse-Gaschromatographie	[Gav97]
Aromen (im Dampfraum) an biaxial-orientierte Polypropylen-Filme	[Nie94]
Aromen in Lebensmittelsimulantien (fettig)	[Her01]
Aromen und die Auswirkung auf O <sub>2</sub> -Permeation	[Wil02]
Aromen an verschiedene Polymere; Beeinflussung durch Öl-Sorption	[Her99]
Limonen; Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Polymere	[Hir88]
<i>Permeation von:</i>	
Ethylester, abhängig von Konzentration, Molargewicht und Feuchtigkeit	[Lan87]
Apfelaromen durch verschiedene Polymere	[Lass87]
Orangensaft-Aromen durch laminierte Verpackungen	[Man88]

### 3 Grundlagen – Polymere

#### 3.1 Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Polymere – auch als Kunststoffe bezeichnet – begegnen uns auf Schritt und Tritt. Sie haben als vielseitig verwendbare Materialien nicht nur Einzug in den Verpackungssektor gehalten, sondern werden auch in vielen anderen Bereichen (z.B. Autoinnenverkleidungen, Spielzeug, Stifte usw.) verwendet. Ihre Stärke liegt in ihrer materialspezifischen Variabilität. Für fast jede Anwendung gibt es den passenden Kunststoff. Und immer neue Entwicklungen lassen die Produktpalette breiter werden. Ganz neu ist in diesem Bereich der Einsatz von Metallocen-katalysatoren zur Polymerisation. Die Vorteile von Kunststoffen liegen auf der Hand: sie sind leicht, flexibel, benötigen eine niedrige Verarbeitungstemperatur und zeigen eine hohe chemische Beständigkeit.

Großer Zuwachs in der Erzeugung von Kunststoffen war erst ab den 60er Jahren zu verzeichnen. Aber schon Mitte des 19. Jahrhunderts wurden die ersten Polymerwerkstoffe (Gummi aus Naturkautschuk) industriell gefertigt. Vor allem im Bereich der Elektroindustrie, als Isolationsmaterial, war der Bedarf an Polymeren groß, die Autoindustrie gab weitere Impulse.

Als Mitte der dreißiger Jahre synthetische Thermoplaste entwickelt wurden, begann der Aufschwung der Kunststoffindustrie erst recht. Der Rohstoff wurde von Kohle auf Öl umgestellt, das die wichtigsten Monomere in ausreichender Menge lieferte. Inzwischen werden viele verschiedene Polymere produziert.

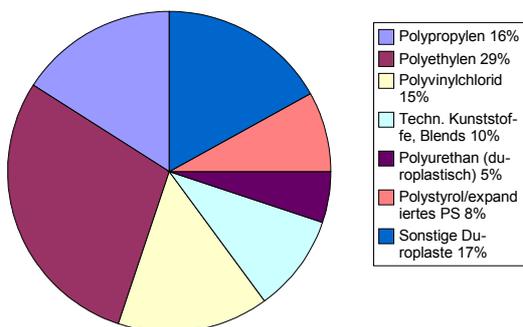


Abbildung 3.1.1 Weltproduktion von Kunststoffen (1998) \*

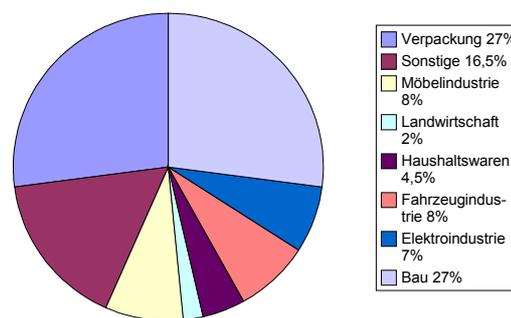


Abbildung 3.1.2 Verwendung von Kunststoffen (Deutschland, 2000) \*

\* jeweils nach [Men02]

## 3.2 Makromolekularer Aufbau

### 3.2.1 Aufbau – allgemein

Polymere sind Makromoleküle, die aus Monomereinheiten aufgebaut sind. Die Molekularmassen liegen bei  $> 10^4$  g/mol.

a) *Lineare Polymere*: Bei der Polymerisation entstehen aus Monomeren strikt lineare Makromoleküle.

b) *Verzweigte Polymere*: Je nach Monomer/Comonomer und Herstellungsbedingungen können Verzweigungen im Polymer entstehen, man spricht dabei von Kurzketten oder Langkettenverzweigungen.

c) *Vernetzte Polymere*: Reagieren tri- oder multifunktionelle Monomereinheiten miteinander, so entsteht ein dreidimensionales Netzwerk mit hohen Molmassen. Eine solche Vernetzung ist kennzeichnend für Elastomere, Duromere besitzen eine engmaschige Vernetzung (siehe Abbildung 3.2.1).

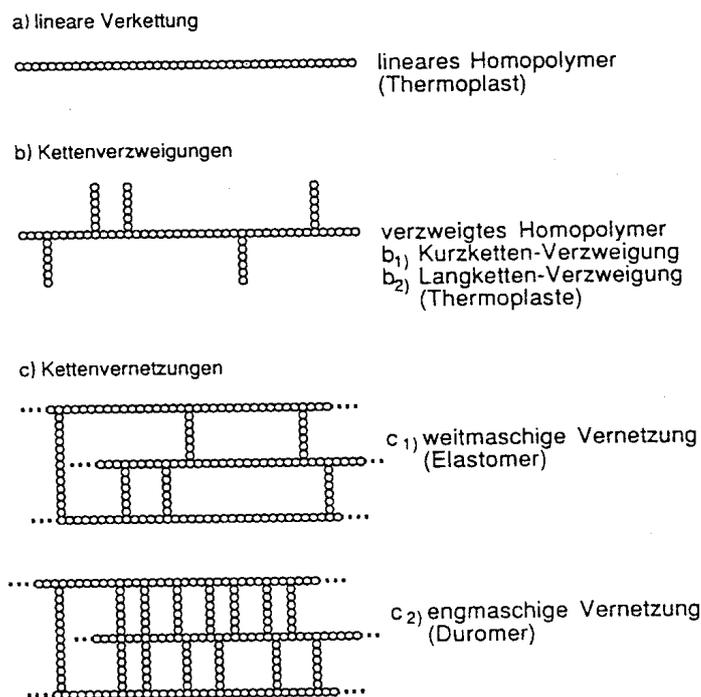


Abbildung 3.2.1 Aufbau von Polymeren (nach [Käm96])

*Homopolymere*: sind aus einer einzigen Monomerenart aufgebaut.

*Copolymere*: sind aus verschiedenen Monomerenarten aufgebaut. Zu unterscheiden gilt es:

- *Random-Copolymere*, statistische Verteilung der Monomeren
- *alternierende Copolymere*
- *Block-Copolymere*, mit längeren Abschnitten, gleichartiger Polymereinheiten

- *Pfropf-Copolymere*, mit einer einheitlichen Grundkette und Seitenketten aus anderen Monomeren z.B. Maleinsäureanhydrid (siehe Abbildung 3.2.2)
- *Polymerblends*: Mischung aus Homo- und/oder Copolymeren;

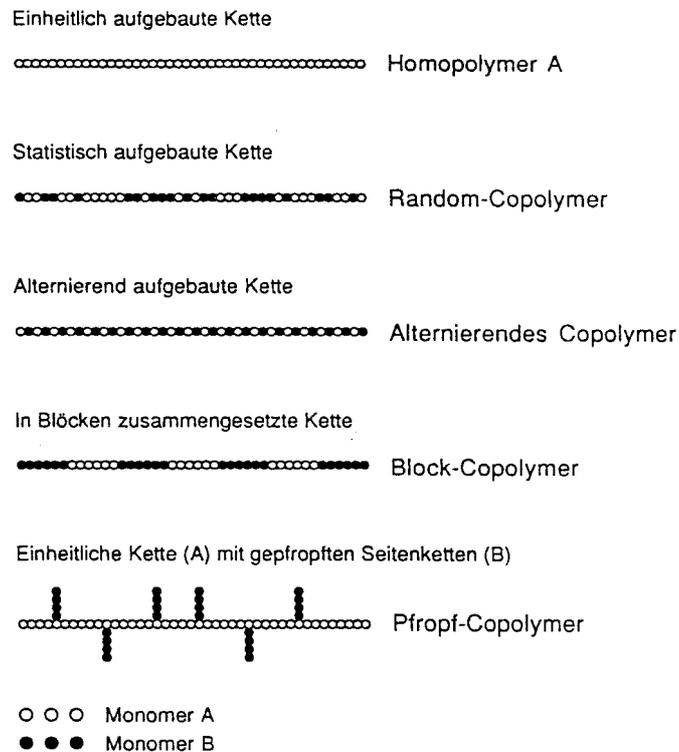


Abbildung 3.2.2 Aufbau von Polymeren (nach [Käm96])

Polymere sind nicht nur hinsichtlich ihres Aufbaus äußerst vielseitig, auch innerhalb eines Moleküls ergibt sich eine Vielzahl an möglichen Konstitutionen (Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-Verknüpfung; Abb. 3.2.3) und Konfigurationen (Taktizität; Abb. 3.2.3). Damit erhält man entweder eine regelmäßige oder unregelmäßige Struktur, die wiederum die physikalischen Eigenschaften beeinflusst (siehe Kapitel 2.3.2).

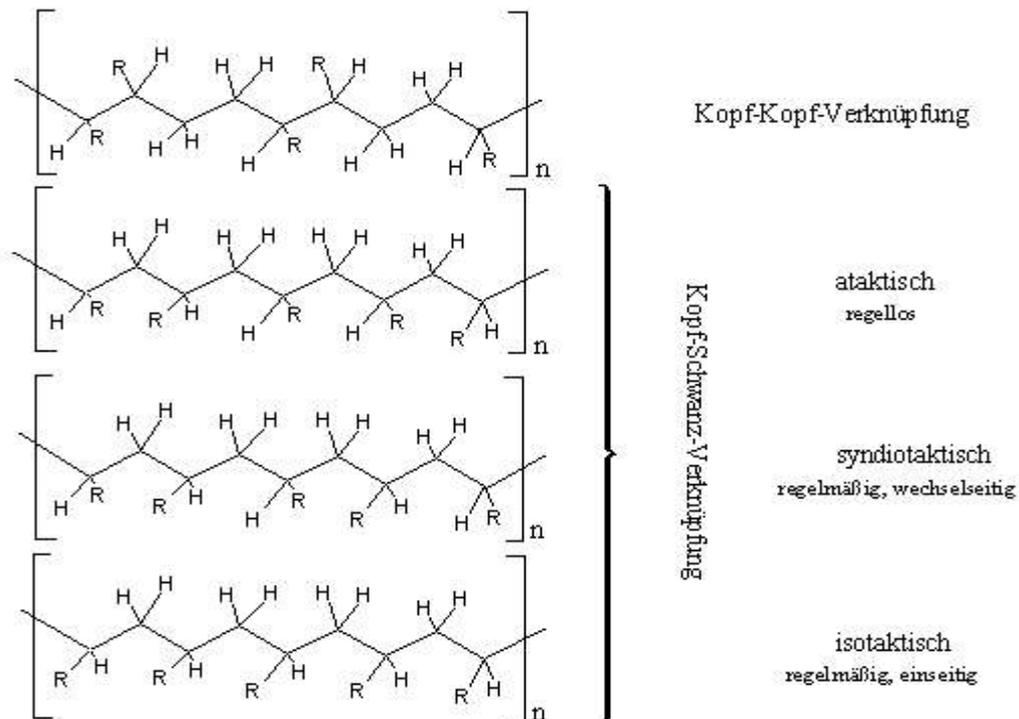


Abbildung 3.2.3 Konstitution, Konfiguration von Polymeren

### 3.2.2 Klassifizierung – die einzelnen Kunststoffe

Um einen ersten Überblick über die Vielzahl an verschiedenen Polymeren zu bekommen, kann man eine erste Einteilung nach ihren Entstehungsreaktionen vornehmen.

*Polymerisation:* Hier werden Mehrfachbindungen einzelner Monomere aufgebrochen und das entstehende reaktive Molekül reagiert weiter mit anderen Monomeren. Initiiert wird eine solche Reaktion durch radikalische (z.B. Polyethylen), kationische oder anionische (z.B. Polystyrol) Startermoleküle. Desweiteren gibt es noch die katalytische Polymerisation, hierzu gehören die Reaktionen mit einem Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysator.

*Polyaddition:* Besitzen die Monomerenbausteine zwei oder mehr reaktive Endgruppen, können diese miteinander reagieren (z.B. Polyurethan). Kennzeichnend für eine solche Reaktion ist, daß keine Nebenprodukte entstehen.

*Polykondensation:* Entstehen bei einer wie vorangehend beschriebenen Reaktion Nebenprodukte (meist Wasser), so spricht man von einer Polykondensation (z.B. Polyamid).

*Nachträgliches Vernetzen:* Dies ist sowohl bei ungesättigten Polymeren möglich (z.B. Vulkanisieren von Kautschuk), als auch bei Polymeren mit reaktiven Gruppen (z.B. Aufschäumen von Polyurethan). Aus all diesen Reaktionen kann man Elastomere, Duroplaste und (amorphe oder teilkristalline) Thermoplaste erhalten.

Überblicksweise soll hier nur auf die in der Arbeit verwendeten Kunststoffe (HDPE, MDPE, LDPE, PA6 und Verbundfolie PE/PA/PA/PP) eingegangen werden.

#### 3.2.2.1 Polyethylen – PE

Wie aus Abbildung 3.1.1 zu entnehmen ist, ist Polyethylen der weltweit meist verbrauchte Kunststoff (46 Mio. t pro Jahr, 1998; 52 Mio. t pro Jahr 2000; einen Überblick über den Verbrauch bezogen auf Land und Polymersorte gibt [Bal01]). Mit der Entwicklung von metallocen-katalysierten Polyethylenen wird diese Tendenz noch weiter gefördert. Dabei entsteht Polyethylen höherer Dichte und daraus sind dünnere Verpackungsmaterialien herstellbar [Bal00]. Die Hauptanwendungsgebiete für Polyethylene sind (Verpackungs-)Folien, Behälter und Rohre [Ul02]. Nach internationalem Standard werden Polyethylene nach ihrer Dichte eingeteilt.

- High Density Polyethylen ( $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] = 0,96 bis 0,94) hierfür wird Ethylen im Niederdruckverfahren, unter Zusatz von Comonomeren (Buten oder Hexen), katalytisch polymerisiert.
- Medium Density Polyethylen ( $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] = 0,94 bis 0,93) wird wie HDPE hergestellt. Man erhält je nach Zusatz des Comonomers das entsprechende Polymer.

Bei diesen beiden Polymertypen sind im fertigen Produkt noch geringe Reste an Katalysatoren enthalten, die zur Weiterverarbeitung einen Zusatz an Stabilisatoren (phenolische/phosphitische Antioxidantien) nötig machen.

- Low Density Polyethylen ( $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>] = 0,93 bis 0,91) wird in Hochdruckreaktoren durch radikalische Polymerisation hergestellt. Zusätze sind hier nur bei Verwendung für besondere Ansprüche (Antioxidantien gegen thermische Oxidation  $\geq 40$  °C) notwendig.

Die chemische Beständigkeit von Polyethylenen hängt zusammen mit dem unpolaren Charakter, der Kristallinität und der molaren Masse. PE ist beständig gegen Wasser, Laugen, Salzlösungen und anorganische Säuren. Polare Flüssigkeiten verursachen kaum, aliphatische/aromatische Kohlenwasserstoffe erhebliche und fette Öle und Wachse eine dauerhafte Quellung. Damit verbunden ist eine Abnahme der Festigkeit. Gelöste Substanzen werden in amorphe Bereiche gedrängt. Bei einer Übersättigung werden sie wieder ausgeschieden.

Polyethylen zeigt hohe Durchlässigkeit für Gase, aber eine geringe Durchlässigkeit für Wasserdampf (im Gegensatz dazu siehe PA), weiterhin ist es wasserabweisend (Wasseraufnahmevermögen < 0,01%). Bei Anwendungen für Verpackungen, bei denen es zu einer Aufnahme von Aromen/Gasen kommt, sind für die Beibehaltung der Materialeigenschaften permeationsmindernde Maßnahmen nötig.

### 3.2.2.2 Polyamide – PA

Für Polyamide gibt es zwei große Anwendungsbereiche: Faserherstellung und technische Nutzung. Die Nachfrage nach diesem Polymer lag im Jahr 2001 bei 6 Mio. t, wovon zwei Drittel in die Faserherstellung flossen. Der Verbrauch an technischen Polyamiden wird durch den Einsatz von glasfaserverstärkten Polyamiden in der Autoindustrie weiter gesteigert werden. Für spezielle Anwendungen entwickelt wurden sog. Hochleistungspolyamide und teil-aromatische Polyamide [Ul02].

Unterteilen kann man die Polyamide in zwei Typklassen:

- Polyamid 6 wird erhalten durch Polykondensation von  $\epsilon$ -Caprolactam, nach Ringöffnung. Es zeichnet sich durch eine hohe Formbeständigkeit in der Wärme, Steifigkeit und Verschleißfestigkeit aus.
- Polyamid 66 entsteht durch Polykondensation von Adipinsäure und Hexamethyldiamin. Eigenschaften s.o., mit geringen Abweichungen der physikalischen Daten.

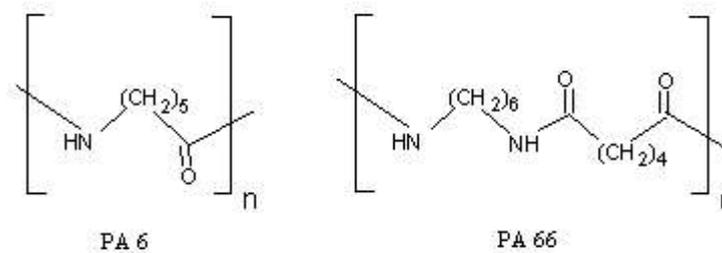


Abbildung 3.2.4 Struktur der Polyamide

Die Sauerstoffdurchlässigkeit von Polyamid 6 ist im Gegensatz zu PE wesentlich geringer. PA 6 läßt aber mehr als das zehnfache an Wasserdampf durch.

Will man nun ein Verpackungsmaterial herstellen, welches gute Sperreigenschaften hinsichtlich Gasen und Feuchtigkeit hat, so kombiniert man im einfachsten Fall Folieneigenschaften durch Coextrudieren von Verbundfolien.

### 3.2.2.3 Verbund PE/PA/PA/PP

In der Verbundfolie verbindet man die positiven Eigenschaften einzelner Polymere: Polyamid mit seiner guten Sperrwirkung gegen Gase und die unpolaren Polymere (PE & PP) als Sperren gegen Wasser und Wasserdampf. Damit sich die einzelnen Folienschichten gut verbinden, sind zwischen den jeweiligen Lagen noch sog. Haftvermittler einzubringen. Im Fall der verwendeten Verbundfolie wird hierfür Ethylvinylalkohol (EVOH) benutzt. Der Haftvermittler wird genau wie die einzelnen Kunststoffschichten mitextrudiert.

### 3.2.3 Strukturspezifische Polymer-Eigenschaften

Die speziellen Eigenschaften eines Polymers knüpfen an ihre jeweilige Konformation, Konstitution, Konfiguration und räumliche Anordnung an. Am häufigsten liegt isotaktischer Aufbau vor. Syndiotaktisch aufgebaute Polymere unterscheiden sich hierzu in einem höheren Kristallisationsgrad. Ataktische Polymere sind durch ihre völlig unregelmäßige Anordnung ausschließlich amorph aufgebaut.

Auch die Konfiguration an noch vorhandenen Doppelbindungen beeinflusst das physikalische Verhalten, v.a. den Schmelzpunkt. Dieser ändert sich auch durch die Verzweigungen im Kunststoff. Als Beispiel sei hier das Polyethylen angesprochen. Strukturell sind alle Polyethylene gleich. Sie unterscheiden sich nur in ihrer Dichte und damit in ihren Eigenschaften: PE hoher Dichte (HDPE) besitzt wenige, kurze Seitenketten, während PE niedriger Dichte (LDPE) lange Seitenketten trägt, lineares PE niedriger Dichte (LLDPE) besitzt viele, kurze Seitenketten. Deutlich zu unterscheiden sind diese Polyethylen-Arten an ihrem Schmelzpunkt, was man sich dann auch zur Charakterisierung mittels DSC zunutze macht. Die Beeinflussung ihrer Eigenschaften und die Verwendung sind Tabelle 3.2.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.2.1 *Einfluß der Verzweigung von LDPE auf Eignung und Verwendung (nach [Men 02])*

<b>Verwendungszweck</b>	<b>Anzahl kurze Seitenketten</b>	<b>Anzahl lange Seitenketten</b>
transparente Folien	mittel	wenig
zähe Folien	wenig	viel
leicht fließendes Spritzgußmaterial	viel	viel
steife Spritzgußteile	wenig	wenig
Blasformteile	mittel	viel
Extrusionsbeschichten	mittel	viel

Eine Steigerung der Molekülmasse erhöht die Viskosität der Schmelze, daher wird die Herstellungsführung so gewählt, daß Polymere mittlerer Molekülmassen erhalten werden.

Bei geradlinigen Polymeren ist eine regelmäßige Anordnung in einem Kristallverband möglich. Im Normalfall lagern sich aber nur Teilbereiche zu Kristallen zusammen (sog. Lamellen); es entsteht ein teilkristalliner Kunststoff.

Tragen Polymere Substituenten (z.B. Polystyrol) so wird ihr Verhalten durch die sterischen Wechselwirkungen zusätzlich beeinflusst. Diese Hinderung erschwert eine kristalline Anordnung oder macht sie unmöglich, so daß solche Kunststoffe amorph/glasartig erstarren. Folglich sind sie teilweise hart, spröde und klar. Die Temperatur unterhalb der ihre Kettenbeweglichkeit stark vermindert ist, ist als Glasatemperatur ( $T_g$ ) definiert.

Die innere Struktur wirkt sich nicht nur auf das äußere Erscheinungsbild aus, auch die Permeationseigenschaften werden dadurch bestimmt. Durch die molekulare Struktur der Polymere werden die Diffusionsbewegungen gelöster Teilchen mehr oder weniger stark gehemmt. Aber auch die Wärmebewegung der Polymerketten erlaubt durch Bildung von intra- und intermolekularen Zwischenräumen, in die der Permeant eindringen kann eine Diffusion. Diese gegenseitige Hemmung ist nicht nur von der Kunststoffart, sondern auch von dem permeierenden Stoff/seiner Größe abhängig. Wie aus Abbildung 3.2.5 zu ersehen ist, haben verschiedene Polymere unterschiedliche Sperreigenschaften.

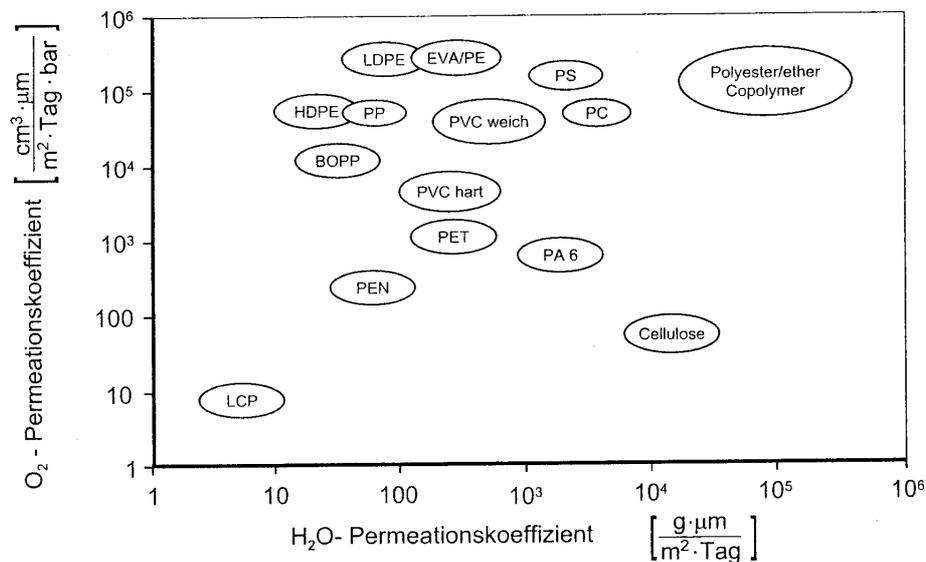


Abbildung 3.2.5 Permeationskoeffizienten, abhängig von Polymer und Medium (nach [Men02])

Sowohl die Aufnahme von Stoffen, als auch eine Wasseraufnahme beeinflusst die Diffusion (siehe auch Kapitel 2.3.2).

Dabei gilt es zu unterscheiden, ob es sich um einen polaren oder unpolaren Kunststoff handelt. Die Aufnahme von Fremdmolekülen ist bei polaren Kunststoffen abhängig von den molekularen Wechselwirkungen – z.B. Anbindung von Wasser an Hydroxylgruppen im Polymer. Durch diese Wasseraufnahme wird dem gelösten Stoff ein „Weg gebnet“ durch den er diffundieren kann.

Im Gegensatz dazu bilden sich bei unpolaren Polymeren innerhalb ihres Gefüges Wasseransammlungen (Cluster), die die Beweglichkeit der Wassermoleküle einschränken und damit die Diffusion mindern.

Die Permeation findet nicht in Bereichen großer Ordnung und hoher Dichte, sondern nur in amorphen Bereichen des Polymers statt. Damit ist die Löslichkeit eines Stoffes im Polymer direkt vom Kristallisationsgrad abhängig (Gleichung 3.1).

$$S = (1 - \alpha) \cdot S^a$$

Gleichung 3.1

$\alpha$  – Kristallisationsgrad  
 $S^a$  – Löslichkeit des völlig amorphen Polymers  
 $S$  – Löslichkeit

Durch Erhöhung der Kristallinität (z.B. durch Verstrecken) kann die Permeabilität gemindert werden.

#### 3.2.4 Additivbedingte Polymer-Eigenschaften

Für den Verarbeitungsprozess wichtige Zusätze sollen hier kurz erläutert werden [Mon97].

*Stabilisatoren/Antioxidantien*: Solche Zusätze sollen Oxidationsvorgänge im Polymer vermindern oder Reaktionen, die dies begünstigen, hemmen. Eingesetzt werden z.B. UV-Absorber, um Abbaureaktionen des Kunststoffes zu verhindern – besonders bei thermooxidativem Abbau.

*Gleitmittel*: Sie werden zugesetzt, um die rheologischen Eigenschaften der Polymerschmelze positiv zu beeinflussen. Zu unterscheiden sind: *innere* Gleitmittel, die der Schmelze zugemischt werden und *äußere*, die einen Gleitfilm zwischen Schmelze und technischem Gerät bilden.

*Antistatika*: vermindern den elektrischen Widerstand und erleichtern damit die Ableitung der elektrostatischen Aufladung. Auch hier können die Zusätze eingearbeitet oder oberflächlich aufgetragen werden.

*Weichmacher*: Durch Weichmacher werden die Flexibilität erhöht und die Glas temperatur erniedrigt. Die *äußeren* Weichmacher werden durch van-der-Waal-Kräfte an die Polymermoleküle gebunden und funktionieren dadurch wie „Lösungsmittel“. Hier gibt es eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten. *Innere* Weichmacher besitzen nur eine enge Variationsbreite, beeinflussen stark die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften und werden in den Polymerverband eingebaut.

*Sonstige Additive*: Füllstoffe (Kreide, Talkum usw.), Farbstoffe/Pigmente, Antibeschlagmittel, Treibmittel und Flammschutzmittel.

### 3.3 Verpackungen

Daß bei Kontakt von Lebensmitteln und Verpackungen Stoffübergänge stattfinden, wurde vorangehend schon erläutert. Hier soll dargestellt werden, welche Kunststoffe für welche Verpackung verwendet werden und was für Anforderungen erfüllt sein müssen. Zu beachten sind dabei: die Zusammensetzung des Lebensmittels und der physikalische Zustand.

Die Prüfung der Thermostabilität und Kältefestigkeit eines Kunststoffs gibt Aufschluß über die Eignung für Mikrowellen- oder Tiefkühlprodukte. Die Lagertemperatur muß oberhalb der Glasübergangstemperatur liegen, da sonst das Packmaterial spröde wird.

Die mechanischen Eigenschaften sind Kriterien für den Einsatz als Kunststoffgeschirr oder Maschinenteile (Bestimmung nach DIN-Vorschriften). Auch der Gebrauch und die Reinigung (hier ist Chemikalienbeständigkeit wichtig) dürfen nicht außer Acht gelassen werden.

Sollen lichtempfindliche Lebensmittel o.ä. verpackt werden, ist die Lichtdurchlässigkeit eine wichtige Kenngröße. Desweiteren müssen für Lebensmittel, die aus hygienischen Gesichtspunkten einer Bestrahlung unterzogen werden, entsprechend stabile Polymere eingesetzt werden.

Betrachtet man die hygienischen und gesundheitlichen Aspekte von Verpackungen, so sind die Vorschriften hierfür in der Bedarfsgegenstände-Verordnung des Lebensmittelbedarfsgegenstände-Gesetzes (LmBG) geregelt. Es werden Stoffe berücksichtigt, deren Anwendung verboten ist. Bei Kunststoffen, die zur Verwendung als Lebensmittelbedarfsgegenstand (eine Verpackung, aber auch Haushaltsschüsseln, Tüten, Folien usw. fallen unter diese Bezeichnung) zugelassen sind, ist die Zusammensetzung der Monomeren-Grundstoffe und deren Restgehalte geregelt. Für zugesetzte Additive (im speziellen migrationsempfindliche Weichmacher; z.B. Phthalate, Bisphenol A) sind Höchstmengenbegrenzungen angegeben. Verwendung finden die Polymerfolien v.a. als (Vakuum)-Verpackung (Abb. 3.3.1).



Abbildung 3.3.1 Anwendungsbeispiel – Verpackung

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Hochdruckbehandlung

Die für die Versuche verwendete Hochdruckanlage wurde von der Firma „Dunze Hochdrucktechnik“ (Bad Homburg) nach eigenen Angaben gebaut und ist für Drücke bis 700 MPa ausgelegt.

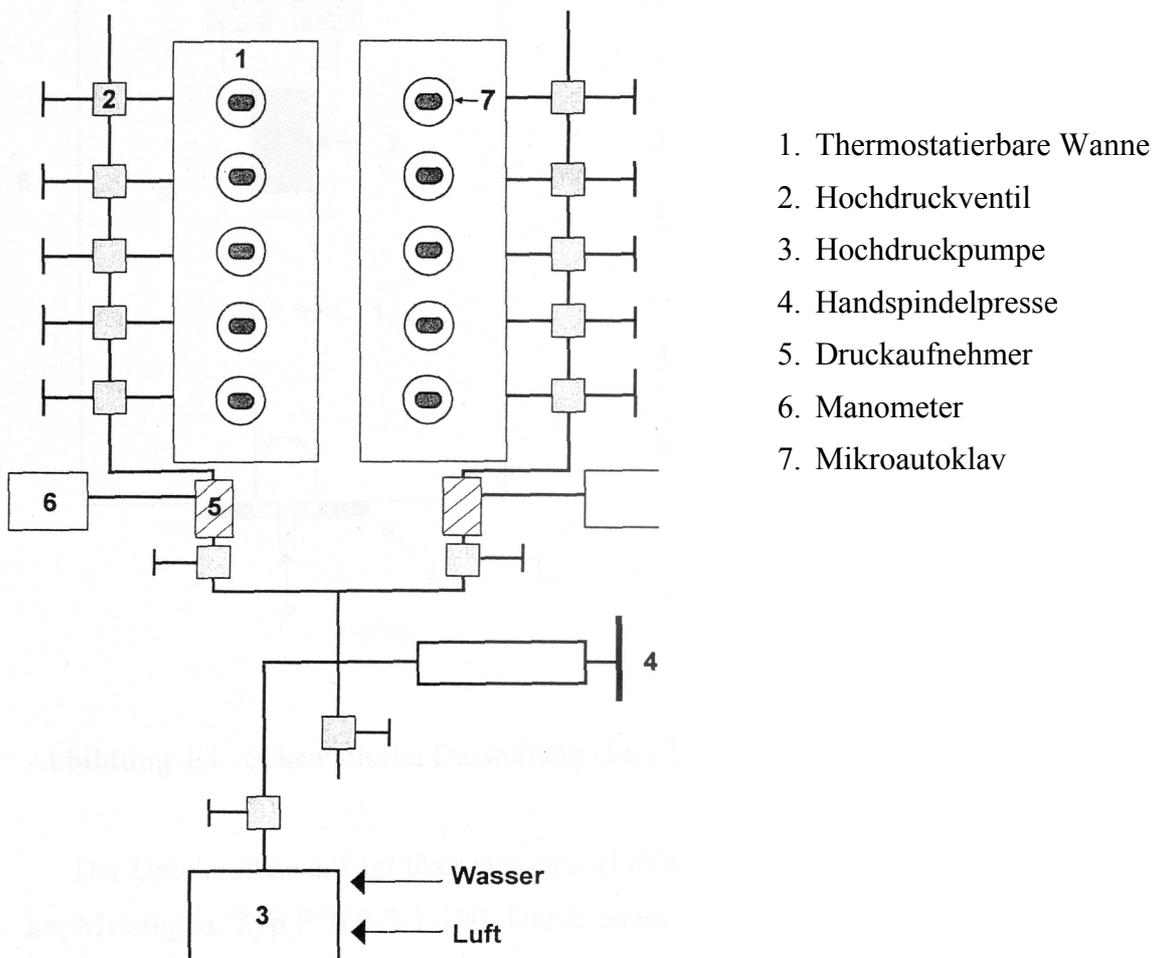
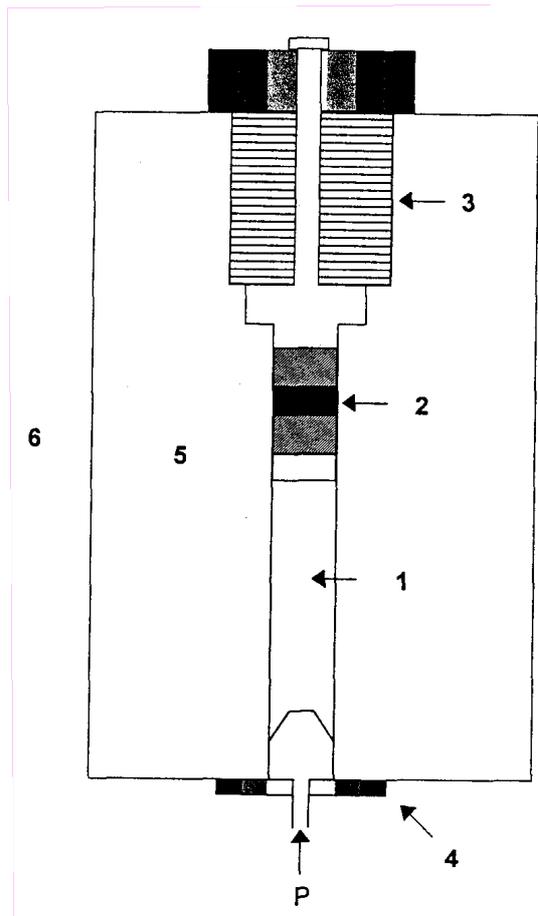


Abbildung 4.1.1 Schematische Darstellung der Hochdruckapparatur nach [Mer01]

Wie in Abbildung 4.1.1 zu sehen ist, besteht die Hochdruckapparatur aus zwei getrennt temperierbaren Kammern, die mit jeweils fünf Mikroautoklaven bestückt sind. Die Einstellung der Temperatur erfolgt mit Haake-Kryostaten (Typ D8 und F3), die mit Wasser betrieben werden.

Zwischen den einzelnen Mikroautoklaven (Detailabbildung 4.1.2) sitzen Absperrventile, die es ermöglichen, die Proben unterschiedlich lange unter Druck zu halten.



1. Probenraum
2. Bridgman-Dichtung aus zwei Cu/Be-Ringen mit einem dazwischenliegenden Teflonring
3. Verschlussschraube
4. Anschlußschraube für Druckzufuhr und -abfuhr
5. Autoklavenwand
6. Temperierflüssigkeit

Abbildung 4.1.2 Detailansicht eines Mikroautoklaven (nach [Mer01])

Eine druckluftbetriebene Hydraulikpumpe der Firma Wepuko, Metzingen, Typ P 160-5-1-100 baut den nötigen Arbeitsdruck auf. Der Druck wird erzeugt von einem Differentialkolben, der den Preßluft-Vordruck von 0,7 MPa bei einer Verstärkung von 1:1000 auf bis zu 700 MPa erhöht. Als Druckmedium wird ein Wasser/Glycol-Gemisch (9:1) verwendet, das durch die Vordruckpumpe (Fa. Yamada, Typ NDP-5-FPD/VT, Hengelo, Niederlande) in die Hochdruckpumpe gelangt. Der so erzeugte Druck kann mittels einer Handspindelpresse (Spezialanfertigung der Firma aad, Bad Homburg) zur Feineinstellung nachreguliert werden. Kontrolliert werden können die Drücke über die eingebauten Druckabnehmer der Firma Dunze, Typ S402-70-1, Bad Homburg (Abb. 4.1.1 Nr.5) und über ein Zusatzmanometer (Abb. 4.1.1 Nr. 6) der Firma Heise.

### 4.2 Versuchsaufbau und Durchführung

#### 4.2.1 Permeationsversuche

Für die Permeationsversuche wurden Teflonröhrchen, mit passendem Stopfen, als Versuchsgefäße verwendet (Abb. 4.2.1). Diese Röhrchen haben eine Länge von 85 mm, einen Außendurchmesser von 10 mm, Wandstärke 1 mm, bei einem Innenvolumen von ca. 3,5 ml. In die massiven Stopfen wurde zur Entlüftung beim Verschließen eine Kerbe eingearbeitet und entsprechend dazu ein kleines Loch am oberen Röhrchenrand. Durch Verdrehen der Bohrung und der Kerbe ist ein dichter Verschluss ohne störende Lufteinschlüsse im System möglich. Diese Anordnung gewährleistet durch den gängigen Stopfen im Röhrchenhals einen guten Ausgleich des sich verändernden Volumens während des Druckauf- und abbaus. Vorversuche zeigten, daß die verwendeten Substanzen keine meßbare Wechselwirkung mit der Teflonwand aufwiesen.

In diese Gefäße wurden Beutel (4 x 6 cm; halb-gefaltet mit einer Endgröße von 2 x 6 cm; siehe Abb. 4.2.1 und 4.2.2) mit 1 ml Lösung befüllt eingesteckt und mit 2,4 ml Wasser aufgefüllt. Die Folienbeutel wurden mit einer Handschweißzange „Polystar 100 GE“ (Firma Rische & Herfurth GmbH, Hamburg) hergestellt.

Zusätzlich wurden zur Feststellung des Lösungsmiteleinflusses auf die Permeationsrate exemplarisch Versuche (bei 200 MPa/22 °C, 200 MPa/60 °C und Normaldruck/22 °C/60 °C) durchgeführt, bei denen nicht wie oben beschrieben mit Wasser, sondern mit der jeweils entsprechenden Ethanol-Wasser-Mischung aufgefüllt wurde. Die genaue Kontaktfläche (da ja beim Schweißen ein kleiner Rand entsteht) zur Lösung wurde nach Versuchsbeendigung vermessen.



Abbildung 4.2.1 Vorbereitung der Beutelversuche

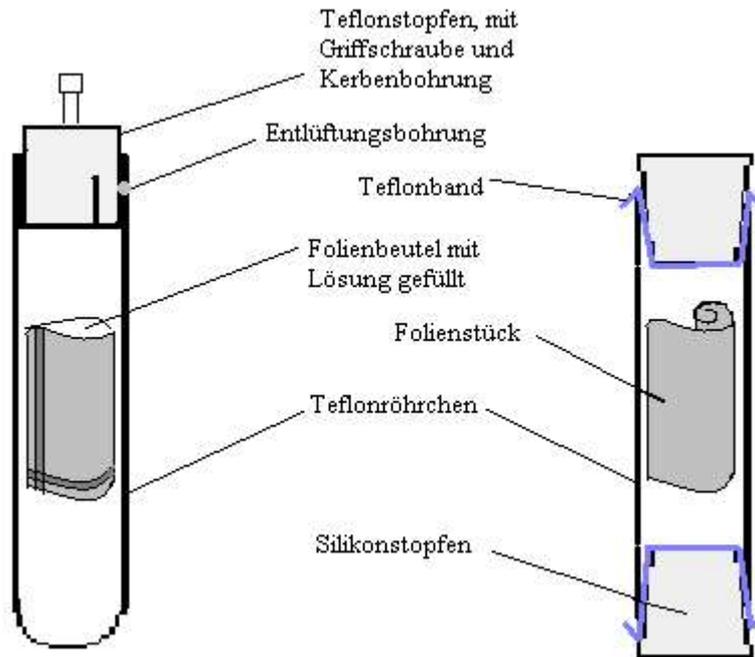


Abbildung 4.2.2 Versuchsaufbau schematisch; links Permeations(Beutel)-Versuch, rechts Sorptionsversuch

### Durchführung

Während der Vorbereitungs- (Beutel befüllen und verschweißen) und der Druckaufbauzeit vergehen im Durchschnitt zehn Minuten. Um die in diesem Zeitintervall ablaufenden Permeationsraten zu erfassen, wurden jeweils zwei Beutel zusätzlich befüllt (siehe Abb. 4.2.3). Sobald der gewünschte Enddruck (Zeitpunkt „Null“) erreicht ist wurden der erste Beutel ( $B_1$ ) und der letzte ( $B_7$ ), die unter Normaldruck standen, aus dem Gefäß entnommen, der Beutelinhalt entleert und damit der Versuch abgebrochen.

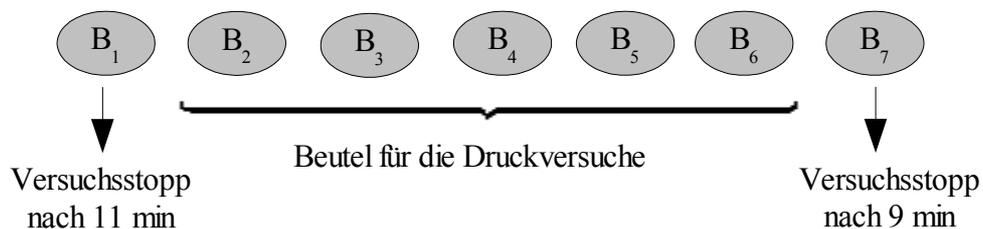


Abbildung 4.2.3 Versuchsschema Beutelversuche

### 4.2.2 Sorptionsversuche

Für die Sorptionsversuche wurden wegen des kleineren Volumens flexible Teflonschlauchstücke (Länge 35 mm, Außendurchmesser von 10 mm, Wandstärke 1 mm, Fa. Migge) mit zwei mit Teflonband (Fa. Aldrich) überzogenen Silikonstopfen (Fa. Migge) verschlossen. Zur sicheren Abdichtung wurden diese außen an den Stopfenenden mit Parafilm umwickelt (hier nicht dargestellt). Darin wurden Folienstücke von 7,5 x 2,5 cm (entspr. 18,75 cm<sup>2</sup>), die vor Versuchsbeginn gewogen wurden, eingesteckt und mit je 1,2 ml Lösung aufgefüllt. Nach Druckbehandlung wurden die Folienstücke abgespült, kurz trockengetupft und nach einer halben Stunde erneut gewogen. Die Konzentrationsänderungen der Lösungen wurden UV-spektroskopisch gemessen und der Gehalt über eine Eichgerade berechnet. Damit konnte dann die aufgenommene absolute Substanzmenge berechnet und auf die Folieneinwaage bezogen werden. Zur Bestimmung der Gesamtaufnahme (Substanz und Lösungsmittel) wurde gravimetrisch die prozentuale Aufnahme (bezüglich des Ausgangsgewichtes) ermittelt.

#### Druckaufbau

Die Zeiten bis zum Erreichen des gewünschten Enddrucks sind in nachfolgender Tabelle dargestellt. Während des Druckaufbaus wurde darauf geachtet, daß die Temperaturerhöhung durch die adiabatische Kompression nicht größer als 4 °C ist.

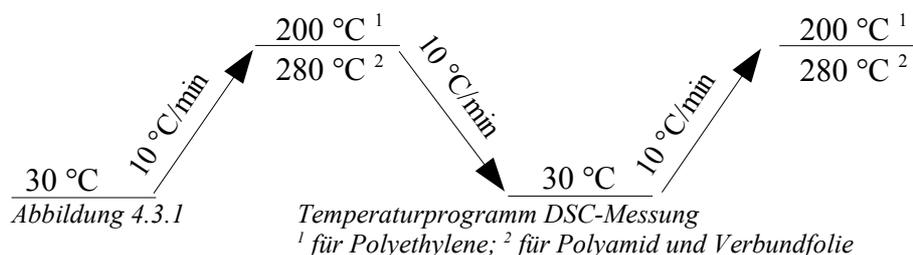
Tabelle 4.2.1 Druckaufbauzeiten

Druck [MPa]	Zeit [s] <sup>1</sup>
60	18
100	27
200	43
300	57
400	71

<sup>1</sup> Durchschnitt aus 4 Messungen

### 4.3 Differenz-Scanning-Calorimetrie – (DSC) Messungen

Zur Bestimmung des kristallinen Anteils in den Kunststoffen wurden DSC-Messungen (Fa. Clariant) durchgeführt. Die Versuchparameter hierfür sind in nachfolgendem Schema (Abb. 4.3.1) zusammengefasst. Gerät: Typ DSC 7, Hersteller Perkin Elmer; Al-Pfännchen mit perforiertem Deckel.



#### 4.4 Zugfestigkeitsmessungen

Die Messung der Zugfestigkeit vor und nach Druckbehandlung (bei 60 und 400 MPa) wurde freundlicher Weise von der Fa. Clariant Gersthofen übernommen:

- Prüfnorm: Zugversuch nach DIN EN ISO 527
- Material: Folienknochen
- Kraftaufnehmer: 0,1 KN
- Wegaufnehmer: Traverse
- Probenhalter: 8197 1KN
- Meßumfang: je 10 Proben
- Prüfmaschine Z 010/TN2S der Fa. Zwick (Ulm); PC und Zwick Prüfsoftware testXpert

#### 4.5 Mikroskopische Aufnahmen

Am Institut für Lebensmittelverpackungstechnik der TU München, Weihenstephan, konnten von der Verbundfolie zur Bestimmung der Einzelschichtdicken mikroskopische Aufnahmen gemacht werden, da der Hersteller die Dicke der Verbund-Lagen nicht bekannt geben wollte.

#### 4.6 Materialien

Die Folien und Modellsbstanzten wurden entsprechend der Aufgabenstellung gewählt. Bei den Polymeren handelt es sich um häufig in der Industrie eingesetzte Polyolefine, Polyamid und eine Verbundfolie. Bei den Modellsbstanzten wurden gewählt: Benzoesäure, Himbeerketon,  $\beta$ -Ionon und 1-Octen-3-on.

##### 4.6.1 Folienkenndaten

Table 4.6.1 verwendete Polymer-Folien und ihre Materialkenndaten

<i>Polymer</i>	<i>Abkürzung</i>	<i>Herstellung</i>	<i>Dichte [mg/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>Dicke [µm]</i>
Polyamid 6	PA	Polykondensation von $\epsilon$ -Caprolactam	1124	55,13
Polyethylen niedriger Dichte	LDPE	radikalische Polyaddition von Ethylen	927	55,00
Polyethylen mittlerer Dichte	MDPE	katalytische Polyaddition von Ethylen unter Zusatz von Spuren Co-Polymeren	937	25,57
Polyethylen hoher Dichte	HDPE	katalytische Polyaddition von Ethylen	950	29,86
Polyethylen-Polyamid-Polypropylen-Verbund	PE/PA/PA/PP	s.o.	990	100,00

Die verwendeten Polyethylen-Folien (LDPE, MDPE und HDPE; ohne Additive) wurden von der Fa. Basell, die Polyamid-Folie von der Fa. BASF - beide Ludwigshafen - zur Verfügung gestellt. Die Verbund-Folie stammte aus der Produktion der Fa. Bürgofol (Siegenburg). Die Schichtdicken der einzelnen Folien wurden mit der Mikrometer-Schraube bestimmt. Die Einzelschichtdicken der Verbund-Folie sind aus den Mikroaufnahmen (Abb. 4.6.1) zu ersehen.

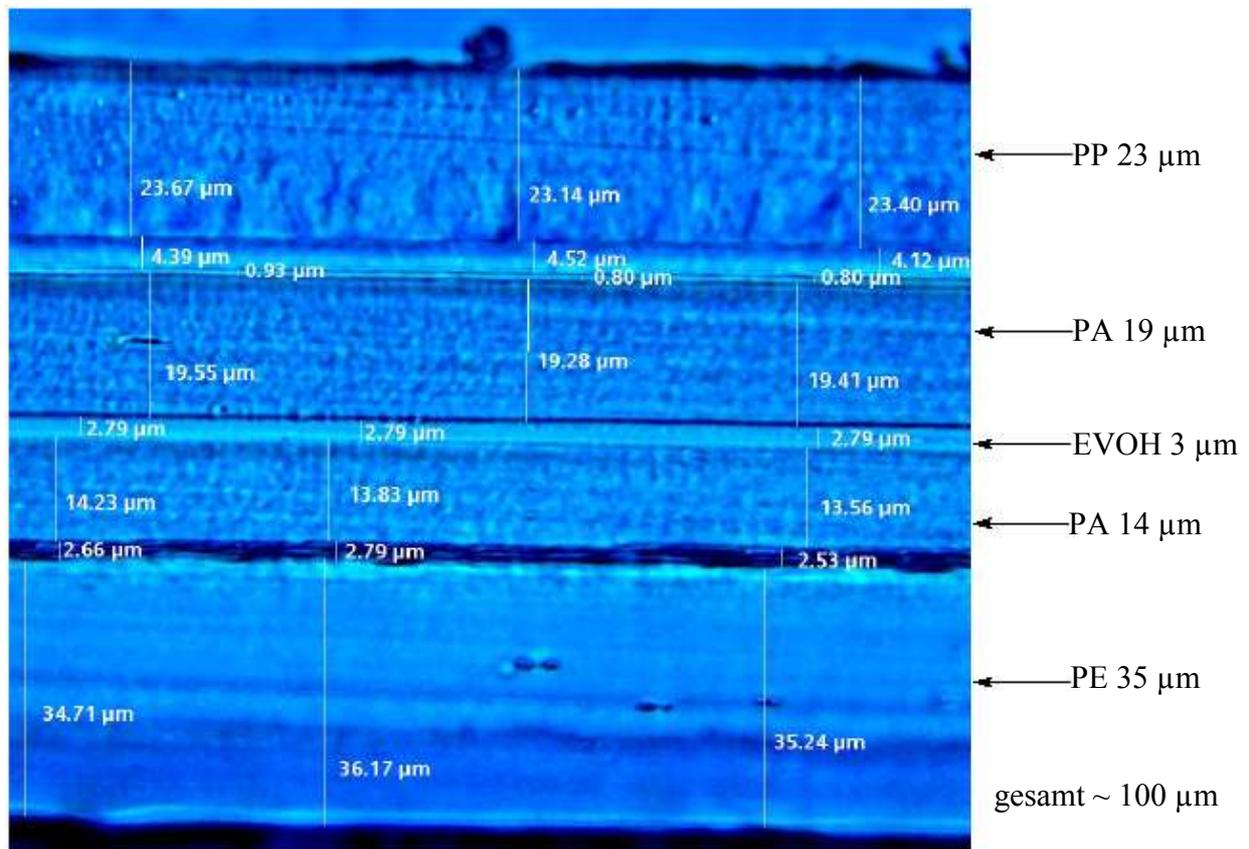
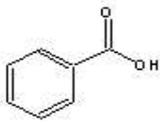
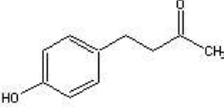
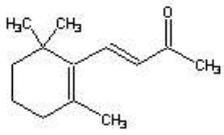
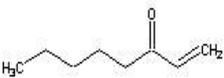


Abbildung 4.6.1 Mikroaufnahmen der Verbundfolie (durch TU München)

## 4.6.2 Modellsubstanzen

Tabelle 4.6.2 verwendete Substanzen, Konzentrationen, Lösungsmittel und Strukturen

Substanz	Struktur	Summenformel	M	Konzentration [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Lösungsmittel
<b>Benzoessäure</b>		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,12	~ 2420	Wasser
<b>Himbeerketon</b> 4-(4-Hydroxyphenylbutan-2-on)		$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	164,20	~ 400	Ethanol 10% vol. – Wasser
<b><math>\beta</math>-Ionon</b> (4-[2,6,6-Trimethylcyclohexenyl]-3-buten-2-on)		$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	192,30	~ 60	Ethanol 5,2% vol. – Wasser
<b>1-Octen-3-on</b>		$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	126,20	~ 400	Ethanol 40% vol. – Wasser

Bei den gewählten Modellsubstanzen handelt es sich, bis auf Benzoessäure, um Aromastoffe. Man findet Himbeerketon als Impact-Verbindung in Himbeeren und anderen Früchten.  $\beta$ -Ionon ist auch in Früchten zu finden und als Veilchenaroma bekannt. Man findet 1-Octen-3-on (mit einem pilzigen Aromaeindruck) als Lipidperoxidationsprodukt in der Brotkruste [Kir00] und in Pilzen als Impact-Verbindung.

*Chemikalien-Herkunft*

Benzoessäure, Aldrich GmbH, Steinheim, 99,5%, CAS 65-85-0

Himbeerketon, Aldrich GmbH, Steinheim, 99,0%, CAS 5471-51-2

$\beta$ -Ionon, Aldrich GmbH, Steinheim, 96,0%, CAS 14901-07-6

1-Octen-3-on, Lancaster, Mühlheim, 97,0%, CAS 4312-99-6

Ethanol abs., Sigma-Aldrich, Seelze, CAS 64-17-5

Vanillin<sup>1</sup>, Aldrich GmbH, Steinheim, 99,0%, CAS 121-33-5

**4.7 UV-Messungen**

Die quantitativen Messungen wurden mit einem UV/Vis-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer, Rodgau-Jügesheim, Typ Lambda 14 P durchgeführt.

<sup>1</sup> Konnte aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Aldehydgruppe nicht für Versuche eingesetzt werden.

### 4.7.1 Spektren

Zur Überprüfung der Eignung der Substanzen wurden zu Beginn Spektren vermessen. Dementsprechend wurden die Quantifizierungen bei den Wellenlängen der entsprechenden Maximas durchgeführt. Die Geräteeinstellungen dafür:

- Aufnahmegeschwindigkeit: 240 nm/min
- Spalteinstellung: 2 nm
- Datenintervall: 2 nm

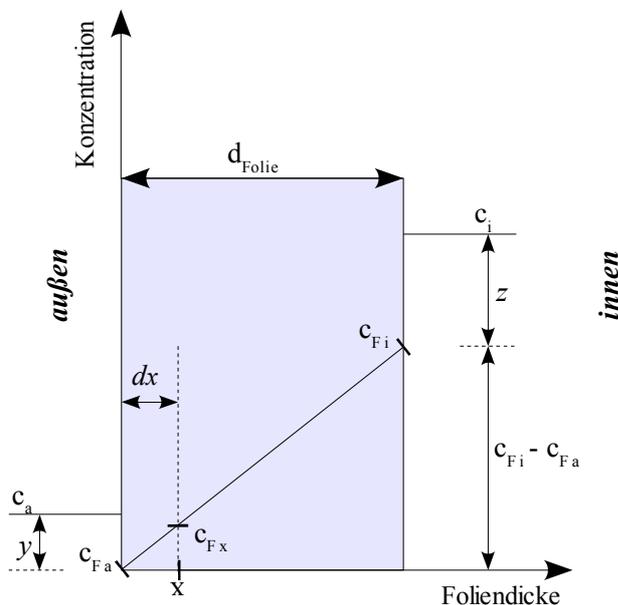
### 4.7.2 Eichgeraden

Die Gehaltsbestimmung der Lösungen erfolgte über eine Eichgerade, die zu den jeweiligen Substanzen in geeigneten Konzentrationsbereichen erstellt wurde.

## 4.8 Berechnungen aus den Meßdaten

### Rechnerische Grundlagen

Der Versuchsaufbau ist so gewählt, daß der zeitliche Verlauf der Substanzmengenänderungen deutlich wird. Die Verwendung von dünnen Folien erlaubt die Annahme eines quasistationären Zustandes und damit die Anwendung des 1. Fick'schen Gesetzes. Wie in Abbildung 4.8.1 dargestellt ist, ändert sich der Konzentrationsgradient innerhalb der Folie linear (Abb. 4.8.1).



- $c_i$  – Konzentration, Beutel innen
- $c_a$  – Konzentration, Beutel außen
- $c_{Fi}$  – Konzentration in der Folie, innere Kontaktfläche
- $c_{Fa}$  – Konzentration in der Folie, äußere Kontaktfläche
- $c_{Fx}$  – Konzentration in der Folie, an der Stelle  $x$
- $d$  – Foliendicke
- $A$  – Foliensfläche

Abbildung 4.8.1 Konzentrationsverlauf des Permeanten innerhalb der Folie

Nachfolgende Berechnungen ermöglichen die Bestimmung von  $c_{Fi}$  (Gl. 4.2) und  $c_{Fa}$  (Gl. 4.3) aus den Meßwerten. Der Verteilungskoeffizient  $K_i = c_{Fi}/c_i$  läßt sich somit als Verhältnis zur entsprechenden Konzentration der Lösung innen ( $c_i$ ) bestimmen.

$$\begin{aligned}
 m_F &= \int_{x=0}^{x=d} A \cdot c_{Fx} \cdot dx && m_F - \text{Substanzanteil in der Folie } [\mu\text{g}] \\
 &= A \cdot \int_{x=0}^{x=d} c_{Fx} \, dx \\
 &= A \cdot \int_{x=0}^{x=d} \left( \frac{c_{Fi} - c_{Fa}}{d} \cdot x + c_{Fa} \right) dx \\
 &= A \cdot \left( \int_0^d \frac{c_{Fi} - c_{Fa}}{d} x \, dx + \int_0^d c_{Fa} \, dx \right) \\
 &= A \cdot \left( \left[ \frac{c_{Fi} - c_{Fa}}{d} \cdot \frac{x^2}{2} \right]_0^d + [c_{Fa} \cdot x]_0^d \right) \\
 &= A \cdot \left( \left[ \frac{c_{Fi} - c_{Fa}}{d} \cdot \frac{d^2}{2} \right] + [c_{Fa} \cdot d] \right) \\
 &= A \cdot \left( \frac{c_{Fi} - c_{Fa}}{2} \cdot d + c_{Fa} \cdot d \right) \\
 &= A \cdot d \cdot \left( \frac{c_{Fi} - c_{Fa}}{2} + c_{Fa} \right) \\
 &\Rightarrow m_F = \frac{c_{Fi} + c_{Fa}}{2} \cdot A \cdot d \\
 &\hspace{15em} \text{Gleichung 4.1}
 \end{aligned}$$

Die Konzentrationen in der Folie an der Beutelinnen- und an der Beutelaußenseite ( $c_{Fi}$  und  $c_{Fa}$ ) verhalten sich zueinander, wie die Konzentrationen ( $c_i$  und  $c_a$ ) an den entsprechenden Kontaktflächen.

$$\begin{aligned}
 \frac{c_{Fi}}{c_{Fa}} &= \frac{c_i}{c_a} && \Rightarrow c_{Fi} = c_{Fa} \cdot \frac{c_i}{c_a} \\
 &&& \text{Gleichung 4.2}
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.2 in Gleichung 4.1 erhält man:

$$\begin{aligned}
 \frac{2 \cdot m_F}{A \cdot d} &= \frac{c_{Fa} \cdot c_i}{c_a} + c_{Fa} && \Rightarrow c_{Fa} = \frac{2 \cdot m_F}{A \cdot d \cdot \left( \frac{c_i}{c_a} + 1 \right)} \\
 &&& \text{Gleichung 4.3}
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Permeationskoeffizienten P wird nach dem 1. Fick'schen Gesetz angenommen:

$$-\frac{dm}{dt} = P \cdot A \cdot \frac{c_i - c_a}{d_{\text{Folie}}} \quad \Rightarrow \quad P_{m_i} = \frac{-\frac{dm_i}{dt} \cdot d_{\text{Folie}}}{(c_i - c_a)}$$

Gleichung 4.4

$$\Rightarrow \quad P_{m_a} = \frac{\frac{dm_a}{dt} \cdot d_{\text{Folie}}}{(c_i - c_a)}$$

Gleichung 4.5

Der Permeationskoeffizient  $P_{m_a}$  (der mit der äußeren Stoffmenge berechnet wurde; Gl. 4.5) kennzeichnet die tatsächlich permeierte Stoffmenge, während  $P_{m_i}$  nur die, in die Folie eingewanderte Menge widerspiegelt (Gl. 4.4). Gleichen sich  $P_{m_a}$  und  $P_{m_i}$  über die Zeit an, so ist der stationäre Zustand erreicht.

#### *Auswerteverfahren*

Mit Hilfe eines mathematischen Rechenprogramms (Origin<sup>TM</sup>) können die Verlaufskurven der Meßdaten für die Stoffmengenabnahme innen (bezogen auf die Folienfläche  $m_i/A$ ) und die Stoffmengen Zunahme außen ( $m_a/A$ ) durch eine Reihenentwicklung über die Zeit optimiert

bestimmt werden.  $m(x) = a_0 + \sum_{i=1}^{\infty} a_i \cdot e^{\left(\frac{-(x-x_0)}{t_i}\right)}$

Über die so erhaltene angenäherte Funktion können die Steigungen (jeweils für  $m_i/A$  und  $m_a/A$ ) in jedem Punkt (0, 30, 60, 90, 120 und 150 min) der Kurve berechnet werden. Wie aus den Gleichungen 4.4 und 4.5 zu entnehmen ist, gehen diese Steigungswerte direkt in die Ermittlung der Permeationswerte ( $P_{m_i}$  und  $P_{m_a}$ ) ein. Beispielkurven und Funktionsgleichungen der mit Origin<sup>TM</sup> angenäherten Funktionen siehe Kap. 5.3.4.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Folienuntersuchungen zum Kristallanteil

Aus den DSC-Kurven (Anhang Abb. 1 bis 4) sind die Werte der Kristallitschmelzwärme  $\Delta H$  zu entnehmen. Die Literatur [Mettler Toledo Applikationssammlung „Thermische Analyse“] weist Polymeren mit einem kristallinen Anteil von 100 % definierte  $\Delta H$ -Werte zu. Damit kann der kristalline Anteil in den vorliegenden Folien berechnet werden.

Tabelle 5.1.1 Kristallanteil der verwendeten Kunststoffe

<i>Polymer</i>	<i><math>\Delta H</math> für 100 % kristallinen Anteil [J/g]</i>	<i><math>\Delta H</math> gemessen [J/g]</i>	<i>Kristallanteil berechnet [%]</i>
PA 6	190	99,93	52,59
LDPE	290	144,79	49,93
MDPE	290	178,83	61,67
HDPE	290	207,28	71,48

### 5.2 Zugfestigkeitsmessungen

Zu den charakteristischen Folien-Eigenschaften gehören ihre Flexibilität und Elastizität. Bei Zugfestigkeitsmessungen nach DIN-Vorschrift werden die mögliche/maximale Ausdehnung und die während des Zugversuches wirkenden Kräfte bestimmt (Abb. 5.2.1).

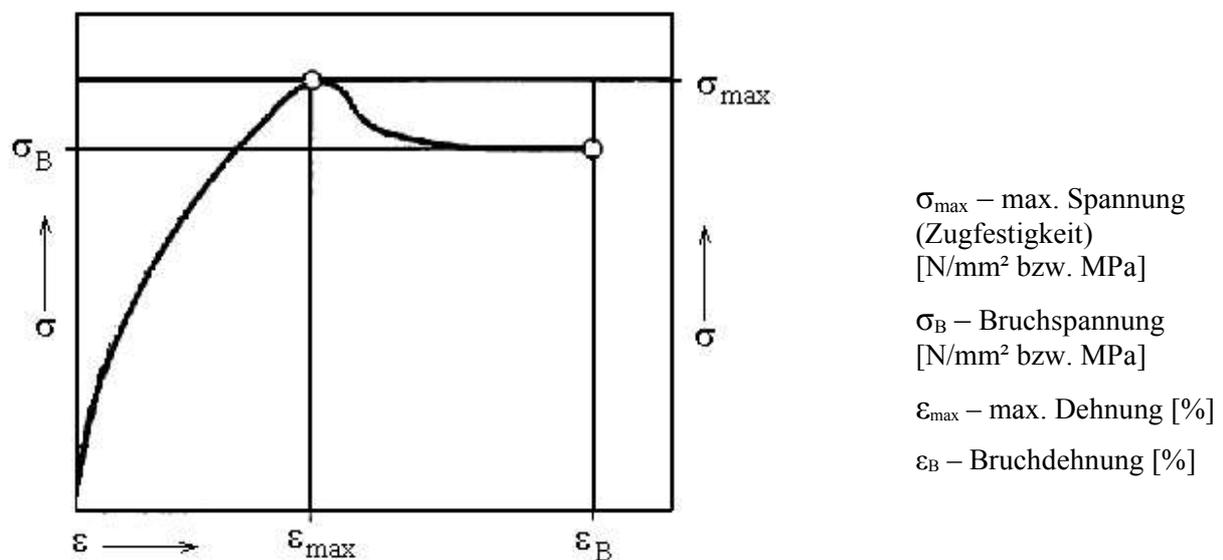


Abbildung 5.2.1 Kraft-Dehnungsdiagramm nach DIN-Vorschrift

In den nachfolgenden Abbildungen 5.2.2 bis 5.2.4 ist die Zugspannung  $\sigma_{\max}$ , die die maximale Dehnung  $\varepsilon_{\max}$  bewirkt, dargestellt. Es zeigt sich für:

- *Polyamid 6* eine Abnahme der Zugfestigkeit für beide Druckversuche (60 und 400 MPa für 30 min, bei 22 °C; siehe auch Kap. 4.4)
- *HDPE, LDPE und PE/PA/PA/PP* kaum Veränderung
- *MDPE* bei dem Versuch mit 400 MPa gegenüber der unbehandelten Probe eine deutliche Abnahme der Zugfestigkeit

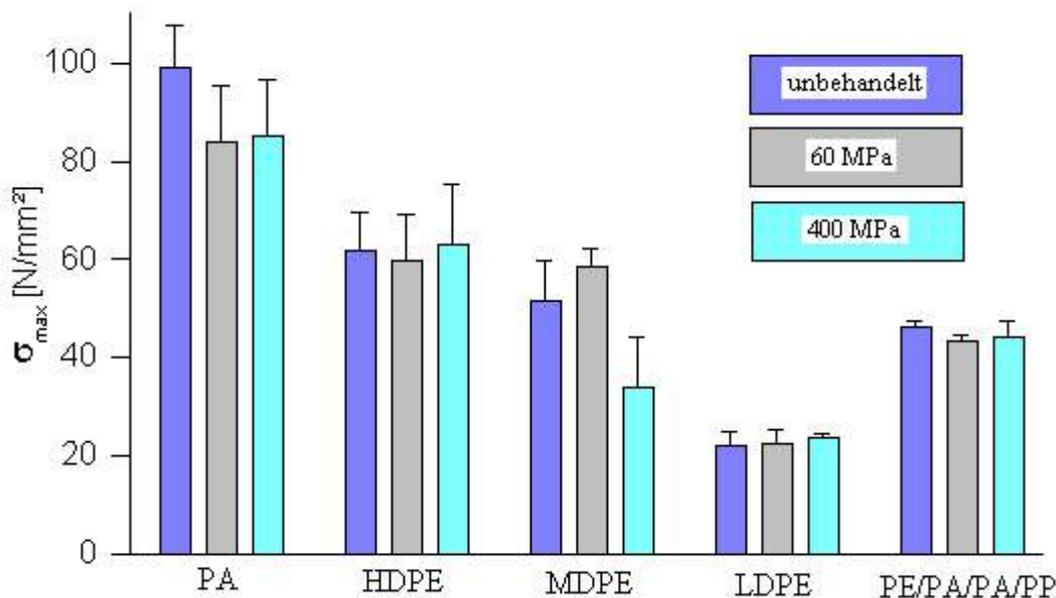


Abbildung 5.2.2

Aufgewendete maximale Zugspannung (Kraft/Fläche) bei Ausdehnung

Die Abnahme in der Zugfestigkeit von Polyamid 6, wie vorangehend beschrieben (Abb.5.2.2), scheint durch den Druckeinfluß bedingt. Die Zugfestigkeit nähert sich nach einer „Lagerzeit“ von 14 Tagen wieder den ursprünglichen Werten an (Abb.5.2.3).

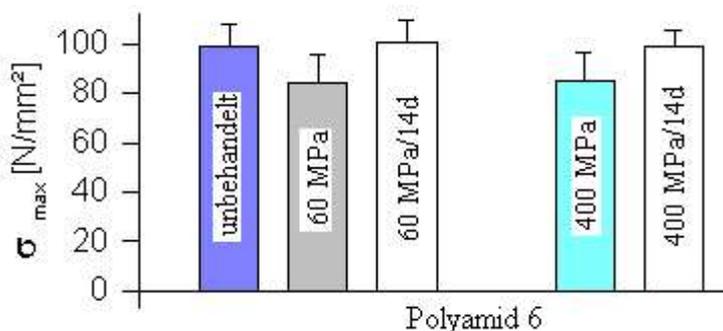


Abbildung 5.2.3 Änderung der max. Zugspannung nach 14 Tagen

Die Zugfestigkeiten der verschiedenen HDPE-Proben weichen kaum von einander ab, so daß hier keine definitive Aussage getroffen werden kann (Abb. 5.2.4).

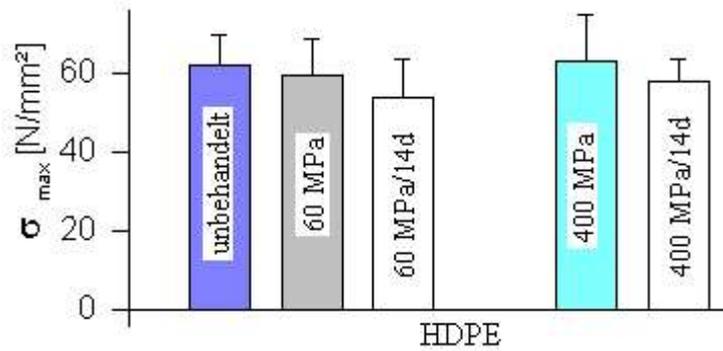


Abbildung 5.2.4 Änderung der max. Zugspannung nach 14 Tagen

Bei der Messung der Ausdehnung der Folien (Abb. 5.3.17) lassen sich gleiche Tendenzen wie bei der Zugfestigkeitsmessung erkennen. Besonders deutlich wird auch hier der Unterschied zwischen unbehauelter und mit 400 MPa behandelte MDPE-Folie.

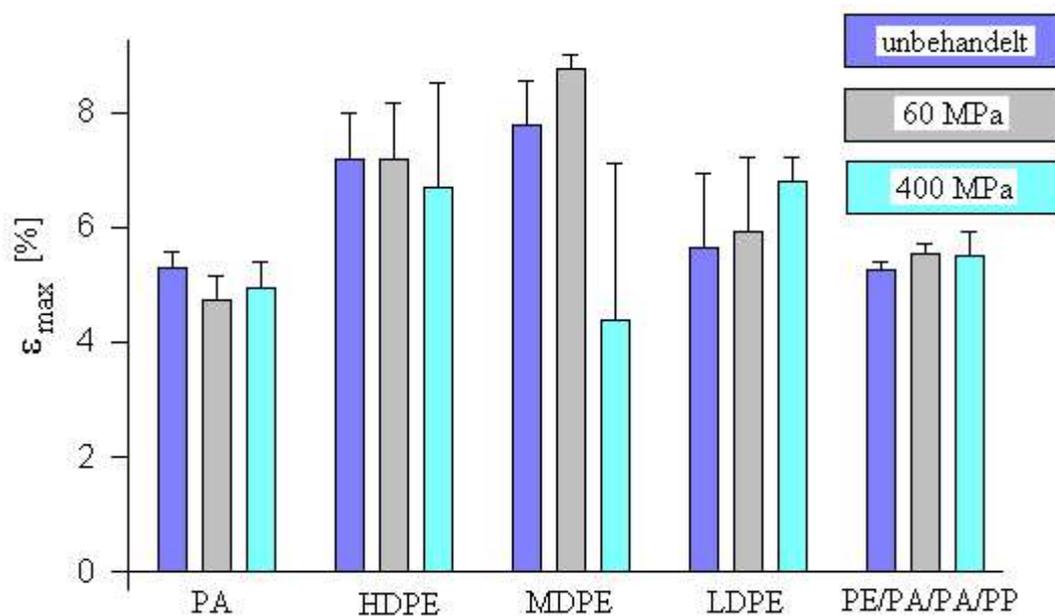


Abbildung 5.2.5 Ausdehnung bei maximaler Kraft

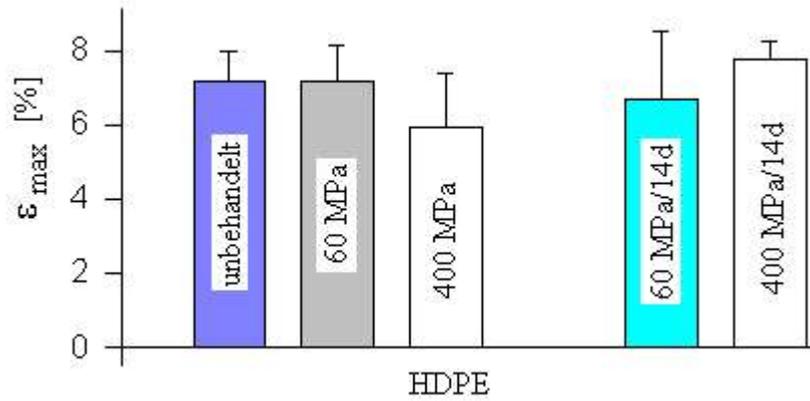


Abbildung 5.2.6 Änderung der Ausdehnung nach 14 Tagen

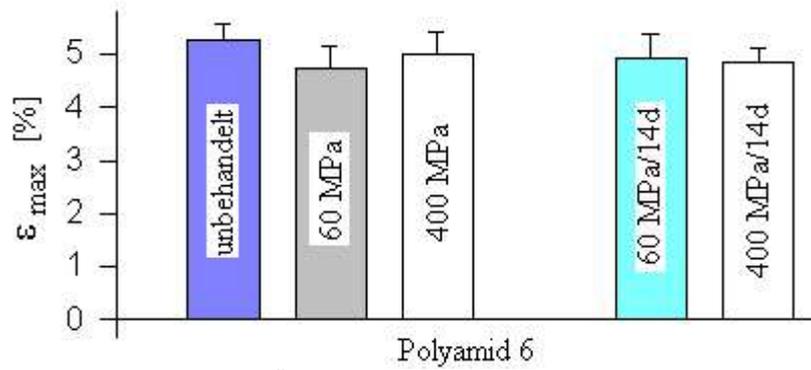


Abbildung 5.2.7 Änderung der Ausdehnung nach 14 Tagen

### 5.3 Versuche mit Himbeerketon

#### Kalibrierung

Zur Gehaltsbestimmung wurde eine Eichgerade für Himbeerketon erstellt. Hierfür wurden Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 100 µg/ml hergestellt und im Absorptionsmaximum bei 276 nm vermessen (dargestellt in Abb. 5.3.1).

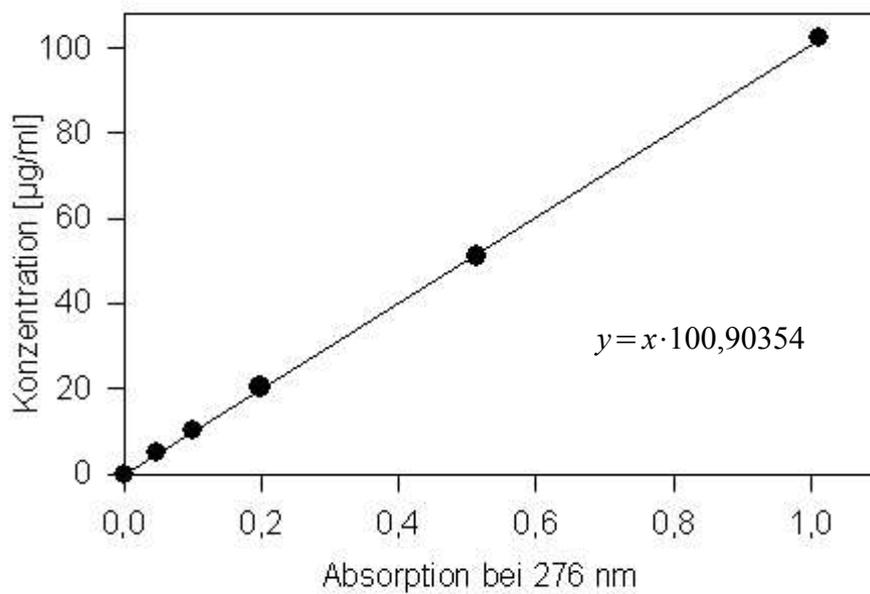


Abbildung 5.3.1 Eichgerade Himbeerketon

Zur Bestimmung des Absorptionsmaximums wurde ein UV-Spektrum (Abb. 5.3.2; in EtOH/H<sub>2</sub>O 10% vol. C<sub>Himbeerketon</sub> 103 µg/ml) aufgenommen.

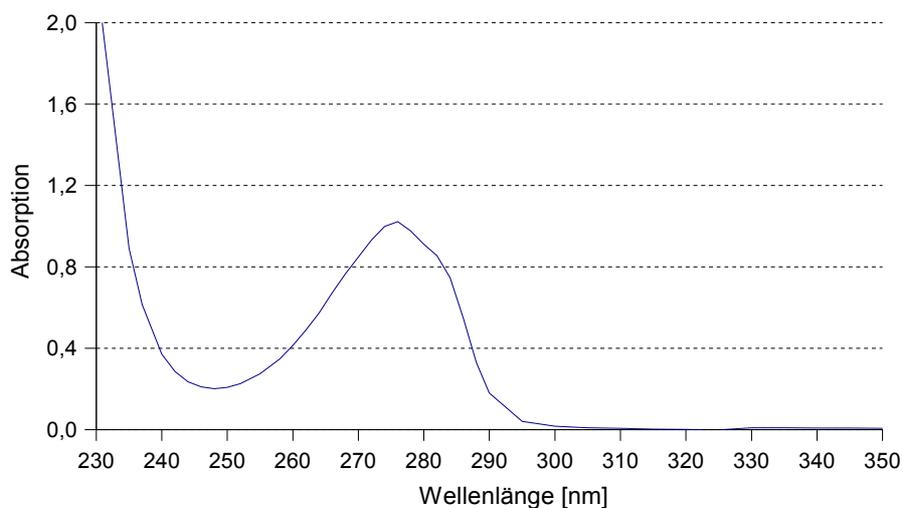


Abbildung 5.3.2 UV-Spektrum Himbeerketon

*Vorversuche*

Zur Absicherung, daß keine Wechselwirkungen zwischen Teflongefäßen und Substanz auftreten, wurden diese mit Himbeerketon-Lösung gefüllt, in einem Zeitabstand von ca. 10 min Proben (100 µl) entnommen, weiterverdünnt und diese UV-spektrometrisch vermessen.

Tabelle 5.3.1 Wechselwirkungsverhalten der Probengefäße

<i>Probe</i>	<i>Absorption</i>	<i>Konzentration [µg/ml]</i>
1	0,238	408,26
2	0,239	409,97
3	0,237	406,54
4	0,237	406,54
5	0,237	406,54

Verdünnungsfaktor 17

Wie aus Tabelle 5.3.1 zu entnehmen ist, verändert sich die Konzentration kaum, somit ist davon auszugehen, daß das Röhrchen-Material keine Substanz adsorbiert.

## 5.3.1 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 22 °C

In allen nachfolgenden Abbildungen bedeuten:

- Zeitpunkt (-10 min) = befüllen der Beutel
- Zeitpunkt (0 min) = vollständiger Druckaufbau

Wie aus Abbildung 5.3.3 zu entnehmen ist, sind die Permeationsraten unter Druck reduziert. Die Permeation bei den verschiedenen Drücken pendelt sich auf einem ähnlichen Niveau ein, im Gegensatz dazu steigt die Permeationsrate unter Normaldruck schnell und deutlich an.

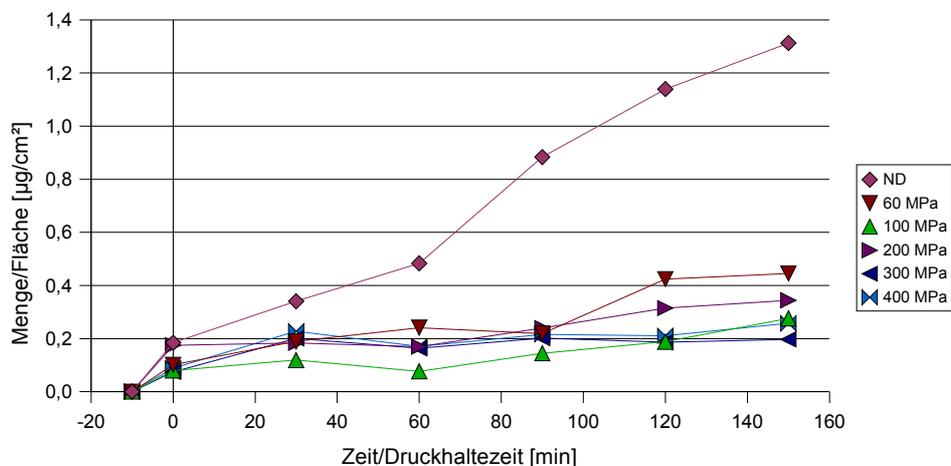


Abbildung 5.3.3 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

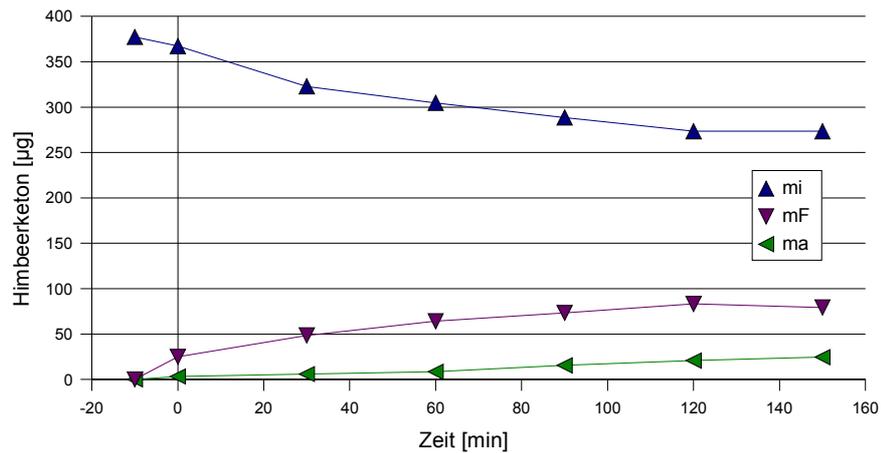


Abbildung 5.3.4 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

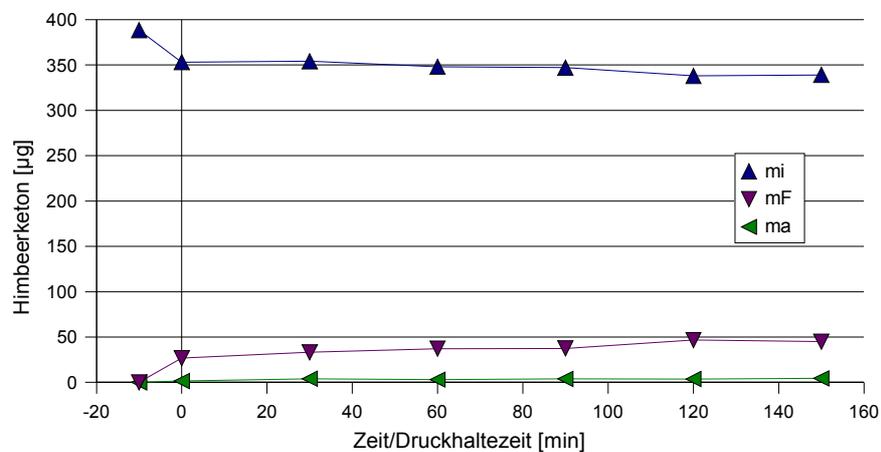


Abbildung 5.3.5 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Die Veränderung der absoluten Mengen außerhalb ( $m_a$ ) und innerhalb ( $m_i$ ) des Beutels und der daraus resultierenden Menge in der Folie ( $m_F$ ) sind in den Abbildungen 5.3.4 und 5.3.5 zu sehen.

Tabelle 5.3.2 faßt die sich während der Versuchszeit einstellenden Absolutmengen bei Normaldruck und 400 MPa (als „Unter- und Obergrenze“) zusammen. Um die Veränderungen unter Druck (bei konstanten Werten von Druck und Temperatur) zu erfassen, sind die entsprechenden  $\Delta m$ -Werte ebenfalls in die Tabelle eingefügt:

$$\Delta m_F = m_F(\max) - m_F(0 \text{ min})$$

$$\Delta m_a = m_a(\max) - m_a(0 \text{ min})$$

$$\Delta m_i = -m_i(\min) + m_i(0 \text{ min})$$

Tabelle 5.3.2 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.3.4 und 5.3.5

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	80	45
$\Delta m_F$	55	18
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	25	4
$\Delta m_a$	21	3
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	273	339
$\Delta m_i$	94	14

In obigen Abbildungen ist gut zu erkennen, daß nicht nur die Menge außerhalb der Beutelfolie ( $m_a$ ), sondern auch die Aufnahme in die Folie ( $m_F$ ) bei Druckerhöhung vermindert ist – eine Zusammenstellung der Mengenzunahme in der Folie gibt Abbildung 5.3.6. Auch die Abnahme im Beutellinneren ( $m_i$ ) ist unter Druck verringert. Dieser Effekt ist auch sehr gut an den Konzentrationsverläufen innen ( $C_i$ ) und außen ( $C_a$ ) (Abb. 5.3.7 und 5.3.8) erkennbar.

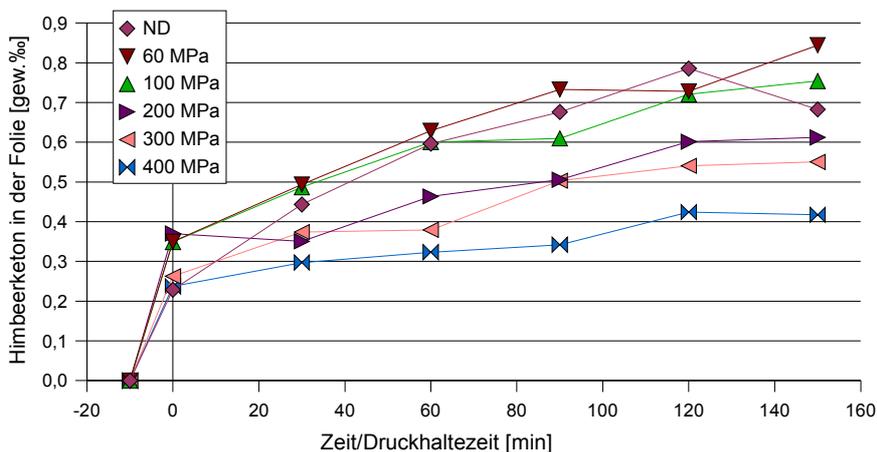
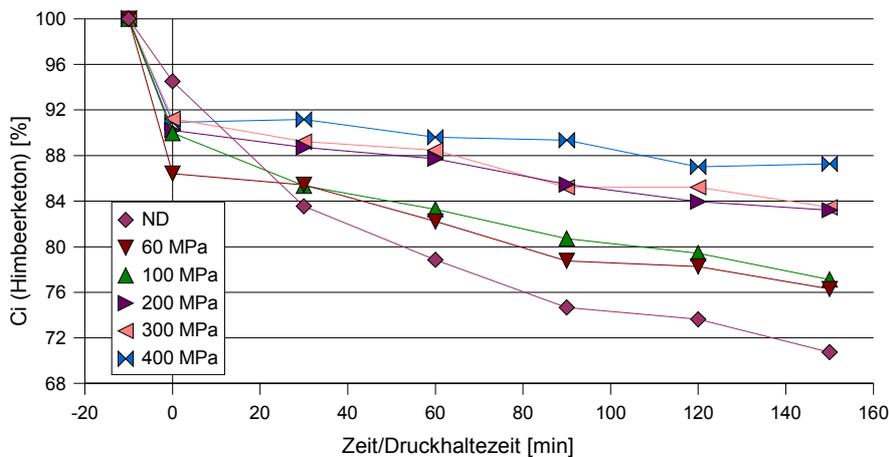


Abbildung 5.3.6 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

Abbildung 5.3.7 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 396,89 \mu\text{g/ml}$

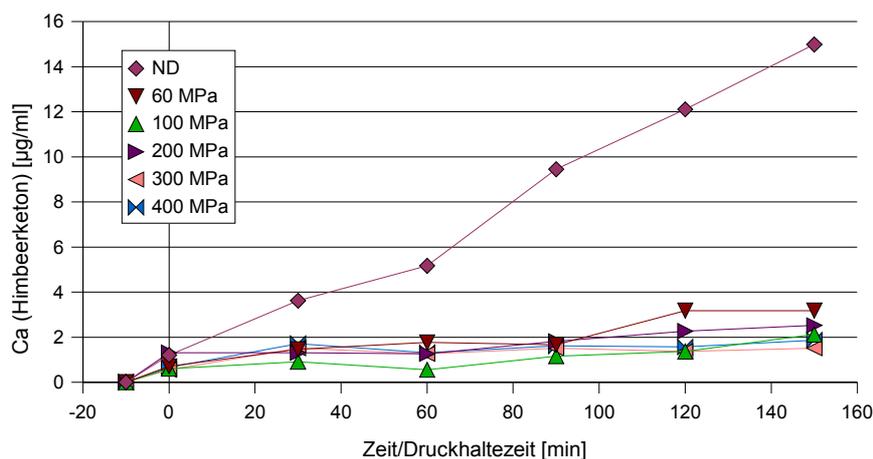


Abbildung 5.3.8 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.3.1.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Zur Feststellung, ob der verringerte Durchgang bei hohem Druck reversibel ist, wurden auch Proben mit niedrigem (60 MPa) und hohem Druck (400 MPa) für 30 und 120 min behandelt und anschließend 30 bis 150 min unter Normalbedingungen belassen. Dabei wurde die Durchlässigkeit bei Normaldruck nach Druckentspannung gemessen.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß sich der Stoffdurchgang nach Beendigung der Druckbehandlung wieder den Werten der Normaldruckversuche anpaßt (siehe Abb. 5.3.9 bis 5.3.12). Während die Permeationswerte des Druckversuches auch nach langer Versuchsdauer auf einem niedrigen Niveau bleiben, steigt der Substanzdurchgang nach Druckbehandlung mit 60 MPa und anschließendem Normaldruck relativ schnell wieder auf Normaldruck-ähnliche Werte (für beide Druckhaltezeiten 30, 120 min; Abb. 5.3.9 und 5.3.10). Die Steigung der Kurven, d.h. die Permeationsrate, ist praktisch dieselbe wie vor der Druckbehandlung.

Bei den Versuchen unter hohem Druck (400 MPa) findet dieser Ausgleich nicht so schnell statt. Die Druck-/Normaldruckpermeationskurve liegt zwischen den anderen beiden Kurven (s. Abb. 5.3.11 und 5.3.12), die Steigung ist aber wieder dieselbe wie bei der Normaldruckkurve.

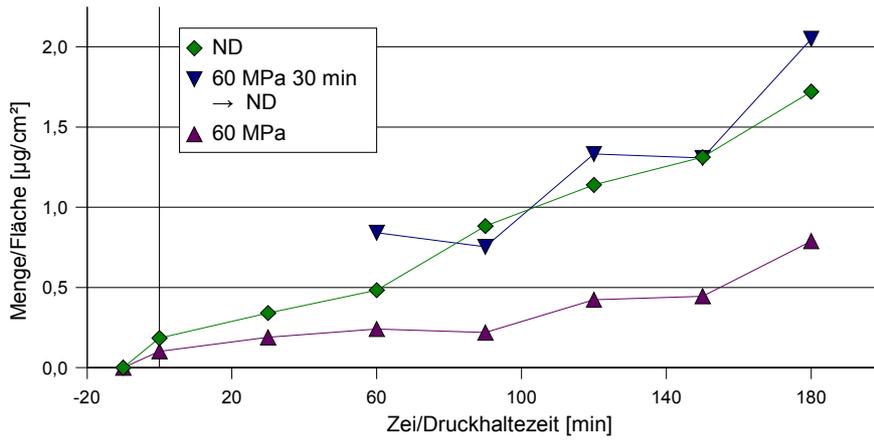


Abbildung 5.3.9 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

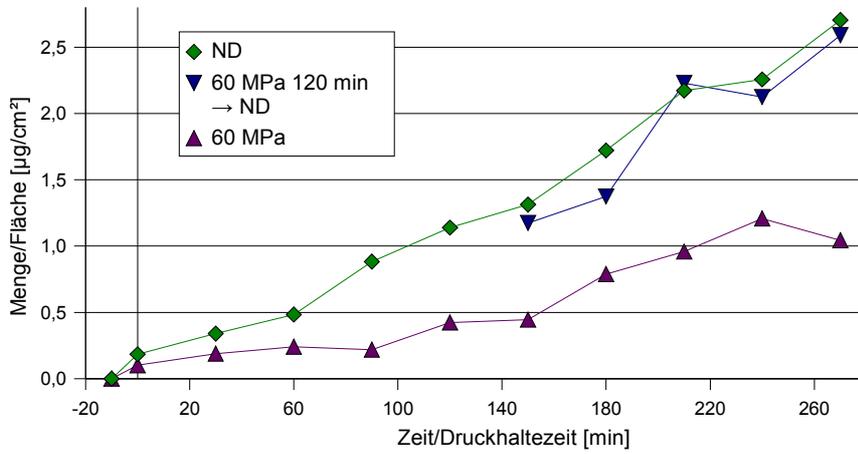


Abbildung 5.3.10 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

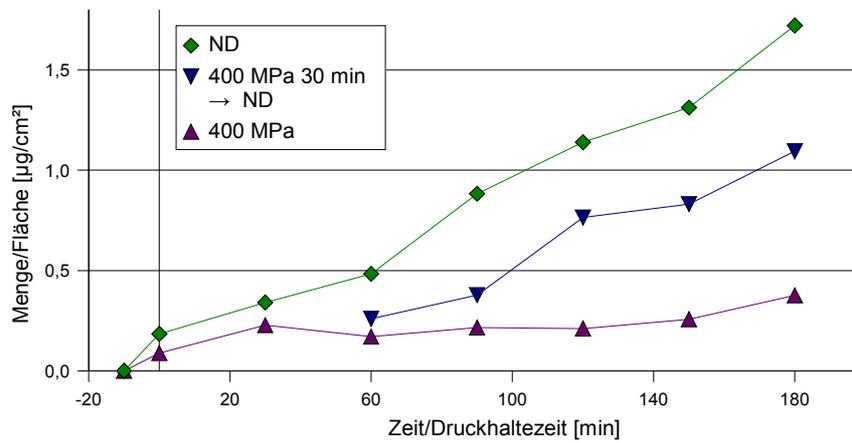


Abbildung 5.3.11 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

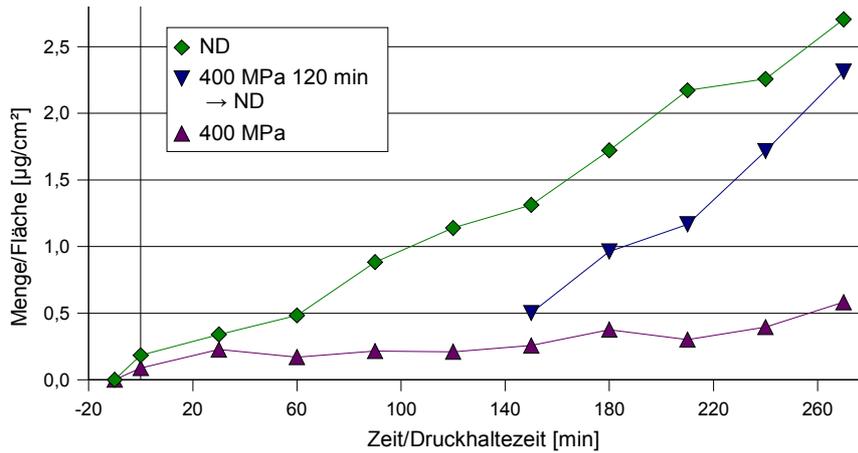


Abbildung 5.3.12 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

### 5.3.2 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 40 °C

Natürlich unterliegt der Stoffdurchgang Temperatureinflüssen, daher wurden die Versuche auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Der in Kapitel 5.3.1 beschriebene verminderte Stoffdurchgang unter Druck wird durch eine Temperaturerhöhung im Gegenzug gefördert. Aber trotzdem ist bei einem Druck von 300 MPa die Permeation sehr stark reduziert (Abb.5.3.13).

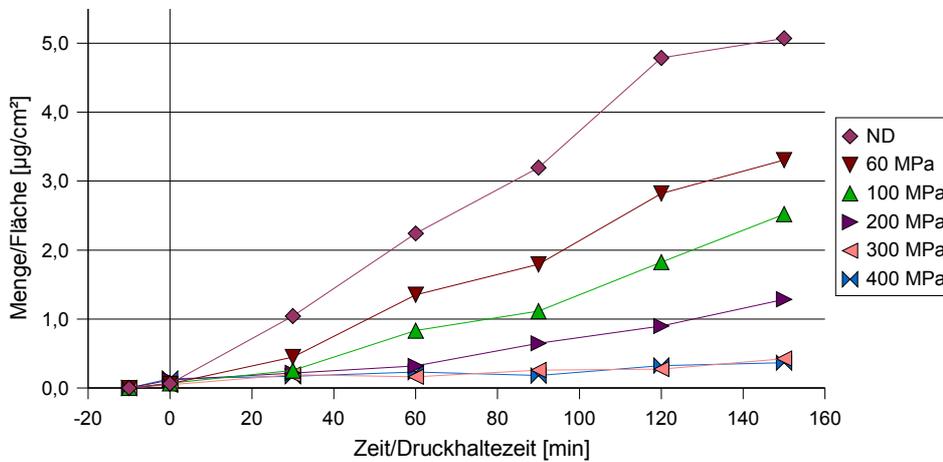


Abbildung 5.3.13 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

In den Abbildungen 5.3.14 und 5.3.15, sind wiederum die Veränderungen der Mengenverhältnisse dargestellt. Es zeigt sich eine sehr rasche Abnahme von  $m_i$  und eine schnelle Zunahme von  $m_a$  unter Einwirkung von 60, 100, 200 MPa und bei Normaldruck. Die Substanzaufnahme in die Folie reduziert sich für 300 und 400 MPa (Abb. 5.3.16).

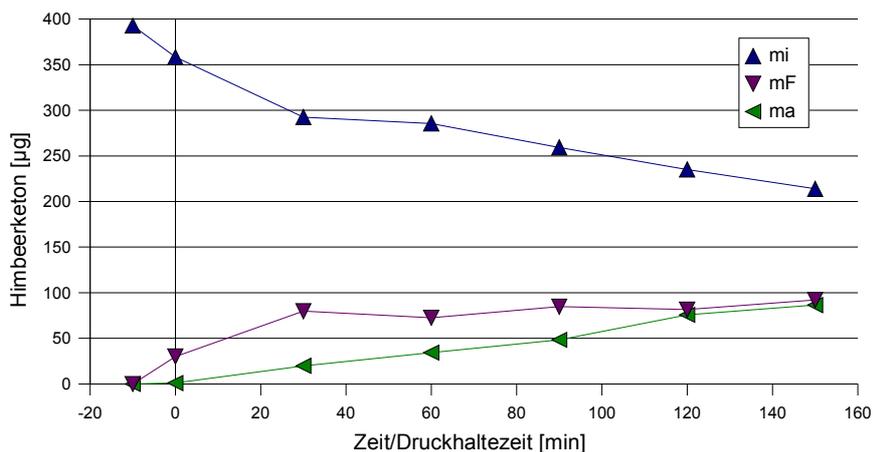


Abbildung 5.3.14 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

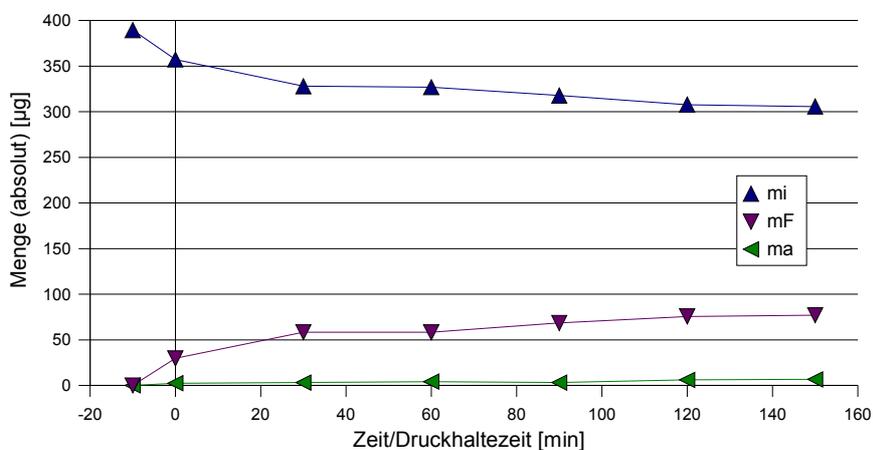


Abbildung 5.3.15 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von Himbeerketon aus den Abbildungen 5.3.14 und 5.3.15 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.3.1).

Tabelle 5.3.3 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.3.14 und 5.3.15

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	92	77
$\Delta m_F$	62	47
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	86	7
$\Delta m_a$	85	4
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	214	306
$\Delta m_i$	144	51

Wie aus Tabelle 5.3.3 und Abbildung 5.3.16 zu entnehmen ist, wird schon während der Vorlaufzeit (bis Zeit „null“) Substanz von der Folie ( $m_F$ ) aufgenommen. Der Eintrag in die Folie ( $m_F$ ) steigert sich weiter, aber unter Druck weniger als unter Normaldruck .

Analog zur geringen Zunahme der Substanzmenge außen bei höheren Drücken nimmt die Menge im Beutelinernen unter Druck weniger stark ab, als unter Normaldruck (vergl. Abb. 5.3.17 und 5.3.18).

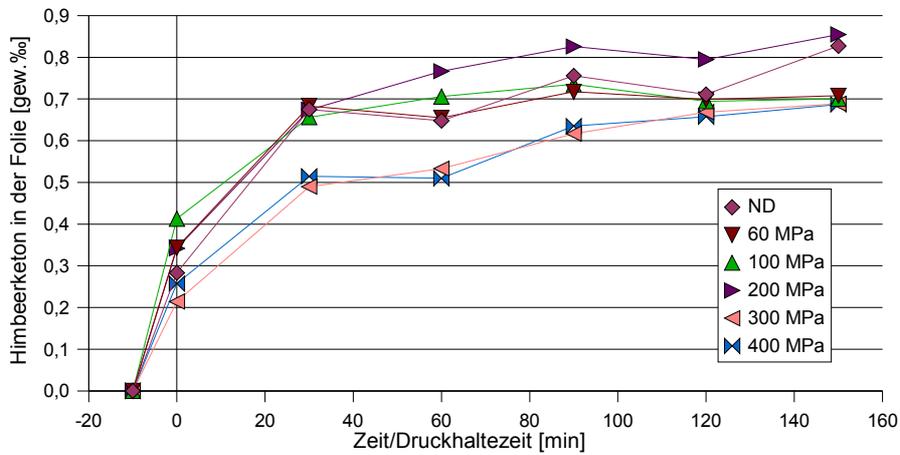


Abbildung 5.3.16 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

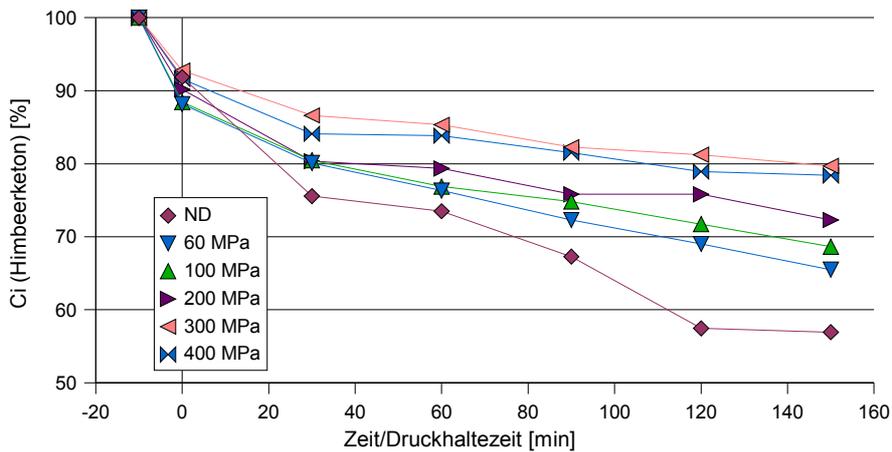


Abbildung 5.3.17 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \varnothing 394,55 \mu\text{g/m}$

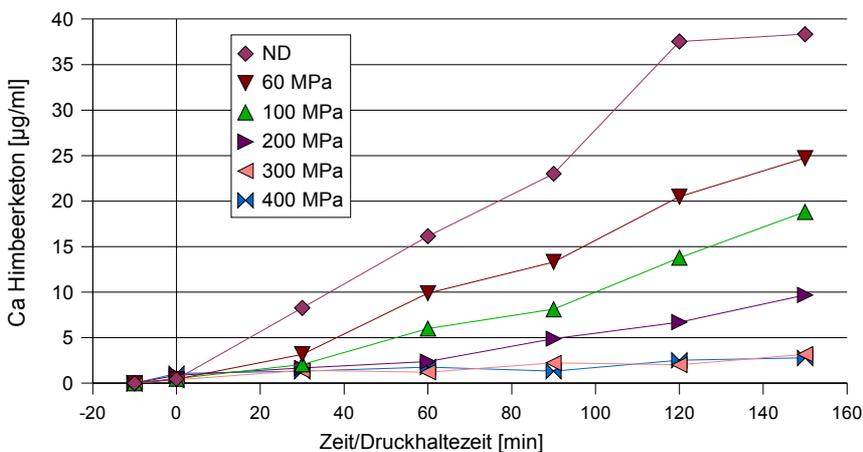


Abbildung 5.3.18 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.3.3 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C

Bei 60 °C werden die Permeationsraten – gegenüber einer Versuchstemperatur von 40 °C – weiter gesteigert. In Abbildung 5.3.19 ist gut erkennbar, daß sich unter hohen Drücken (300 und 400 MPa) die Permeationsraten dennoch reduzieren.

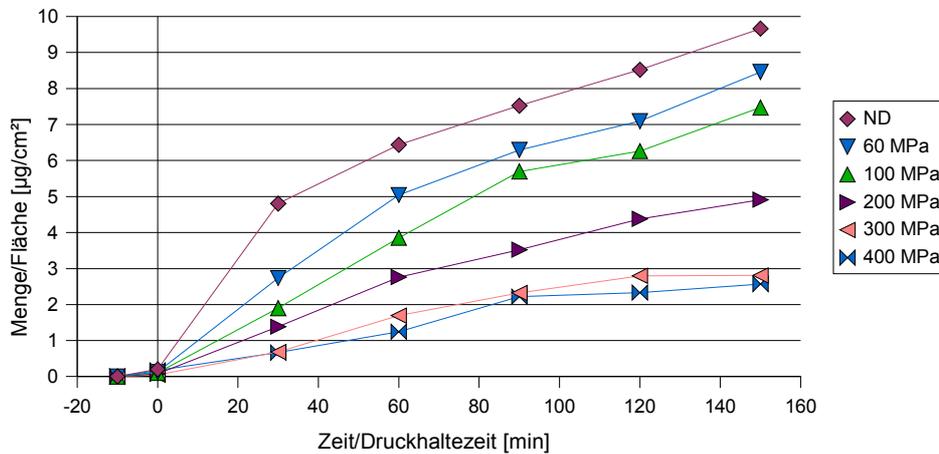


Abbildung 5.3.19 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

Betrachtet man nun die Veränderungen der Mengenverhältnisse in Abbildung 5.3.20 und 5.3.21 bei Normaldruck und 400 MPa, so erkennt man, daß sich die Substanzmenge, die in die Folie ( $m_F$ ) einwandert, beide Male etwa gleich groß ist. Im Gegensatz dazu erreicht die äußere Menge an Substanz ( $m_a$ ) unter Normaldruck einen fast vierfachen Wert gegenüber dem Druckversuch. Die Substanzmenge innen ( $m_i$ ) reduziert sich entsprechend weniger unter Druck.

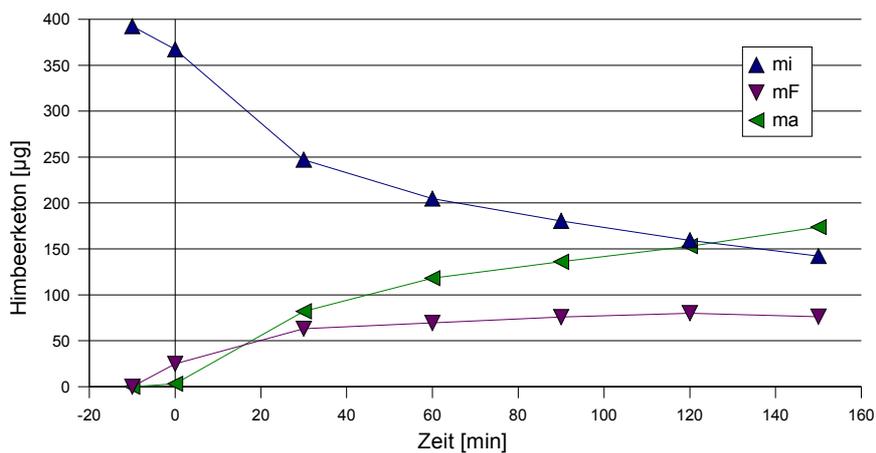


Abbildung 5.3.20 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

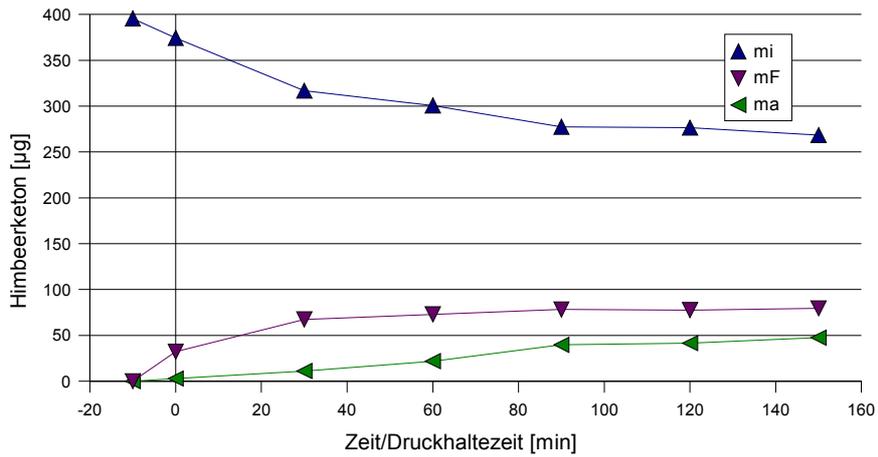


Abbildung 5.3.21 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Die Werte von  $m_a$ ,  $m_i$  und  $m_F$  sind in nachfolgender Tabelle 5.3.4 gegenübergestellt (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.3.1).

Tabelle 5.3.4 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.3.20 und 5.3.21

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [µg]	80	80
$\Delta m_F$	55	47
$m_a$ (max) [µg]	174	48
$\Delta m_a$	171	45
$m_i$ (min) [µg]	142	268
$\Delta m_i$	225	106

Die Veränderungen der Konzentrationen  $C_i$  und  $C_a$  sind in den Abbildungen 5.3.22 und 5.3.23 dargestellt. Gut erkennbar ist die rasche Abnahme  $C_i$  und Zunahme  $C_a$  bei Normaldruck und die bei 300 und 400 MPa verlangsamteten Veränderungen.

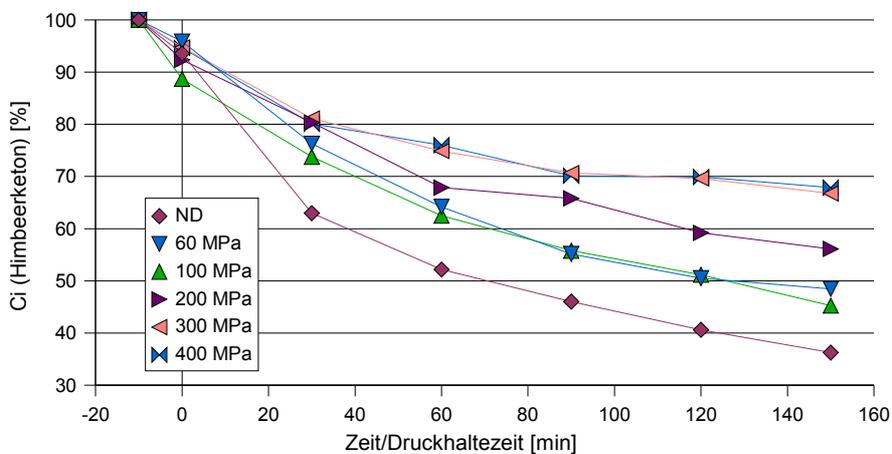


Abbildung 5.3.22 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 392,18 \text{ µg/ml}$

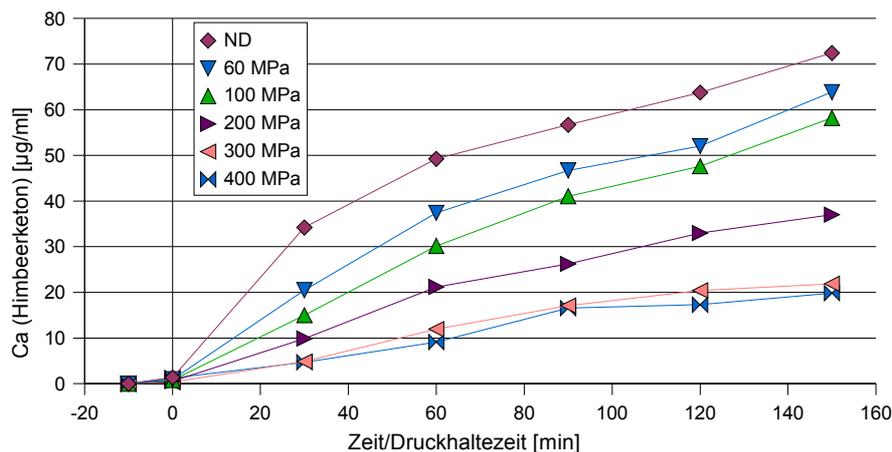


Abbildung 5.3.23 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.3.3.1 Vergleich zwischen Normaldruck, 200 und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.3.5 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	80	45	92	77	80	80
$\Delta m_F$	55	18	62	47	55	47
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	25	4	86	7	174	48
$\Delta m_a$	21	3	85	4	171	45
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	273	339	214	306	142	268
$\Delta m_i$	94	14	144	51	225	106

Aus Tabelle 5.3.5 ist zu entnehmen:

1. Durch die Temperaturerhöhung kann die Folie mehr Substanz aufnehmen. Die Werte von  $m_F$  unter Normaldruck verändern sich kaum, was für eine Sättigung der Folie spricht.
2. Die äußere Substanzmenge ( $m_a$ ) wird durch den Temperatureinfluß deutlich gesteigert – bei 400 MPa, besonders aber bei Normaldruck.
3. Die innere Substanzmenge  $m_i$  nimmt gegengleich unter Druck weniger ab als unter Normaldruck.

In den Abbildungen 5.3.24 und 5.3.25 ist deutlich zu erkennen, daß durch den Druckeinfluß eine temperaturbedingte Permeationssteigerung zurückgedrängt werden kann. Ein Druck von 200 MPa gleicht einen Temperaturunterschied von 20 °C (von 22 °C auf 40 °C und von 40 °C auf 60 °C) aus.

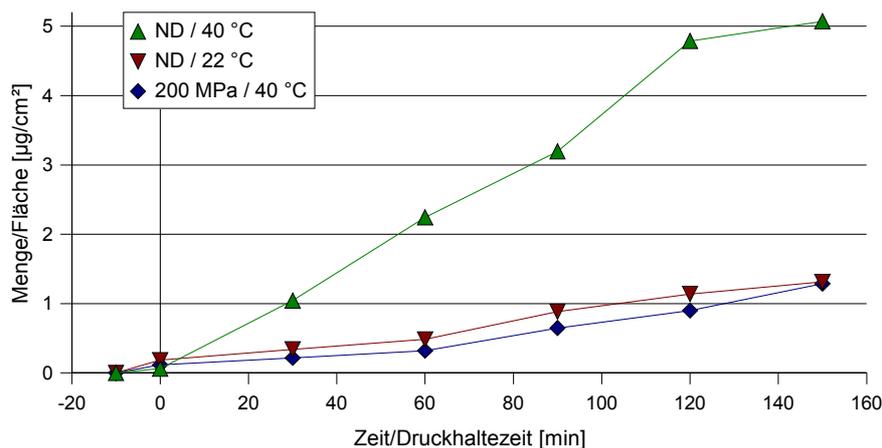


Abbildung 5.3.24 Druck- und Temperaturbeeinflussung der Permeationsraten

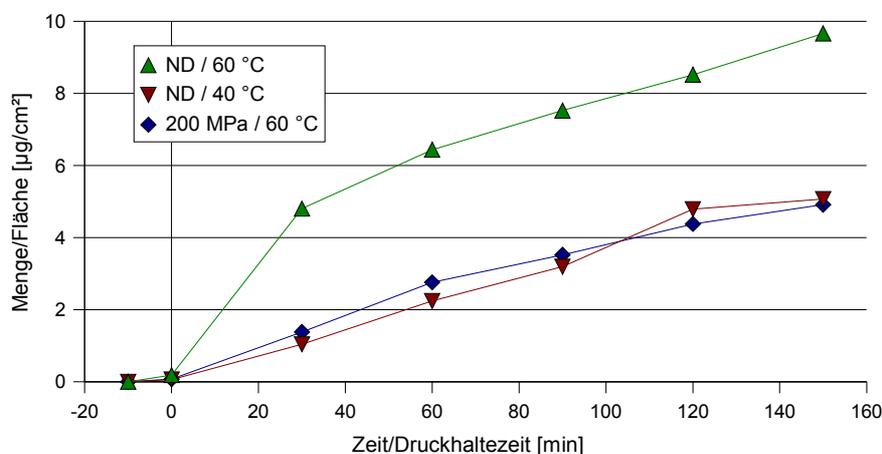


Abbildung 5.3.25 Druck- und Temperaturbeeinflussung der Permeationsraten

### 5.3.4 Berechnungen

Wie in Kapitel 4.8 beschrieben, können aus den Meßwerten der Verteilungskoeffizient  $K_i$  und die Permeationskoeffizienten  $P_{ma}$  und  $P_{mi}$  bestimmt werden.

In den nachfolgenden Abbildungen 5.3.26 bis 5.3.29 sind die Kurven der mathematischen Anpassung mit Origin™ für die Stoffmengen Zunahme außen (bezogen auf die Folienfläche  $m_a/A$ ) und die Stoffmengenabnahme innen ( $m_i/A$ ) dargestellt. Zu sehen sind auch die errechneten Kurvenparameter ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $x_0$ ,  $dx$  der sigmoiden und  $x_0$ ,  $a_1$ ,  $t_1$ ,  $a_2$ ,  $t_2$  der exponentiellen Anpassung), die für die Berechnungen der Steigungen und damit zur Bestimmung der Permeationswerte  $P_{ma}$  und  $P_{mi}$  (nach Gl. 4.4 und 4.5) nötig sind.

Die gewählten Funktionskategorien in Origin™ für (x [min]) :

$m_{a/A}$  sigmoidal

$$m_{a/A}(x) = \frac{a_1 - a_2}{1 + e^{\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}} + a_2$$

$$m_{a/A}'(x) = (a_1 - a_2)(-1) \cdot \left[1 + e^{\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}\right]^{-2} \cdot e^{\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)} \cdot \frac{1}{dx}$$

$$= \frac{-(a_1 - a_2) \cdot e^{\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}}{\left(1 + e^{\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)}\right)^2 dx}$$

$m_{i/A}$  exponentiell

$$m_{i/A}(x) = a_0 + a_1 \cdot e^{\left(\frac{-(x - x_0)}{t_1}\right)} + a_2 \cdot e^{\left(\frac{-(x - x_0)}{t_2}\right)}$$

$$m_{i/A}'(x) = a_1 \cdot e^{\left(\frac{-(x - x_0)}{t_1}\right)} \cdot \left(-\frac{1}{t_1}\right) + a_2 \cdot e^{\left(\frac{-(x - x_0)}{t_2}\right)} \cdot \left(-\frac{1}{t_2}\right)$$

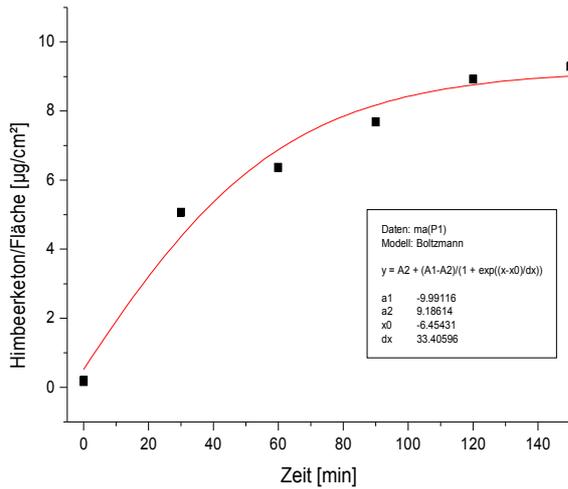


Abbildung 5.3.26 Permeationsrate (PA6) bei 60 °C, Normaldruck; Probe 1

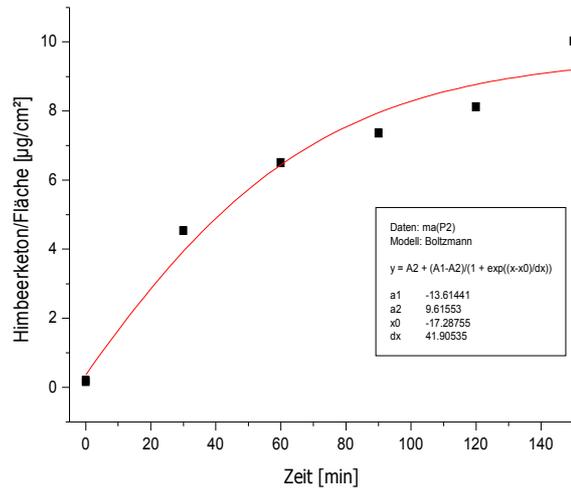


Abbildung 5.3.27 Permeationsrate (PA6) bei 60 °C, Normaldruck; Probe 2

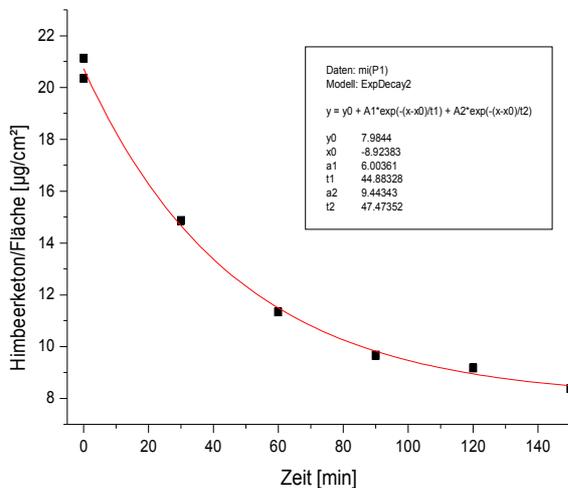


Abbildung 5.3.28 Stoffabnahmerate (PA6) bei 60 °C, Normaldruck; Probe 1

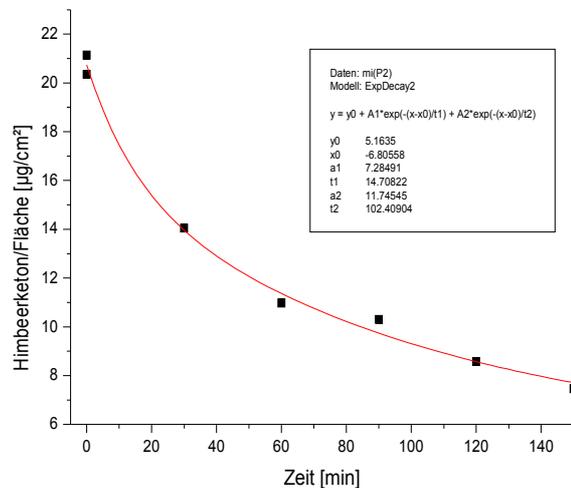


Abbildung 5.3.29 Stoffabnahmerate (PA6) bei 60 °C, Normaldruck; Probe 2

Es lassen sich weiterhin folgende Werte berechnen:

- die Substanzkonzentration in der Folie, äußere Kontaktfläche  $c_{Fa}$  (Gl. 4.3)
- die Substanzkonzentration in der Folie, inneren Kontaktfläche  $c_{Fi}$  (Gl. 4.2)
- der Verteilungskoeffizient  $K_i$  (spiegelt die Verteilung der Stoffe zwischen Polymermatrix und dem (inneren) Lösungsmittel wieder, als  $c_{Fi}/c_i$ )

Die Werte sind in nachfolgender Tabelle 5.3.6 zusammengefaßt.

Tabelle 5.3.6 Konzentrationverläufe in der Folie und der Verteilungskoeffizient ( $K_i$ ); System Himbeerketon/PA6 bei 60 °C, Normaldruck

Zeit [min]	$c_{Fa}$ [µg/ml]		$c_{Fi}$ [µg/ml]		$K_i$ ( $c_{Fi}/c_i$ )	
	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
0	1,90	1,90	573,93	573,93	1,57	1,57
0	1,85	1,85	450,96	450,96	1,22	1,22
30	187,44	141,36	1318,62	1049,64	5,40	4,19
60	238,06	297,76	1016,11	1205,81	4,80	6,10
90	401,01	329,34	1211,39	1105,82	6,90	5,96
120	459,60	464,83	1134,81	1177,17	7,03	7,48
150	519,61	519,75	1124,30	926,15	7,53	6,85

Die in nachfolgender Tabelle 5.3.7 zusammengestellten Werte geben einerseits den Permeationskoeffizienten  $P_{ma}$  (nach Gl.2.4), andererseits den „Abflußkoeffizienten“  $P_{mi}$  (nach Gl. 2.3. Dieser entspricht dem Stoffmengen-Abfluß von innen in die Folie und ist kein „wirklicher“ Permeationskoeffizient) an. Wie zu erkennen ist, ist  $P_{mi}$  stets größer als  $P_{ma}$  – der Unterschied zwischen den beiden Werten entspricht dem in der Folie aufgenommenen Stoffmengenanteil. Nähern sich die Werte der beiden Koeffizienten an, so hat das System seinen Gleichgewichtszustand erreicht.

Tabelle 5.3.7 Berechnete Koeffizienten; System Himbeerketon/PA6 bei 60 °C, Normaldruck

Zeit [min]	$P_{ma}$ (Permeationskoeffizient zu $m_a$ )		$P_{mi}$ („Abflußkoeffizient“ zu $m_i$ )	
	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
0	2,13	2,13	4,10	4,10
30	2,84	2,60	3,78	3,06
60	2,06	2,41	2,56	2,40
90	1,34	1,56	1,85	1,91
120	0,71	1,12	1,19	1,93
150	0,36	0,92	0,75	2,30

Zur Vereinfachung und um einen repräsentativen Überblick zu geben, werden weiterhin nicht diese ausführlichen Tabellen angegeben, sondern ein Mittelwert aus den Werten zu  $t=60$  min

bis  $t=150$  min der Verteilungskoeffizienten  $K_i$ , der Permeationskoeffizienten  $P_{ma}$  und der „Abflußkoeffizienten“  $P_{mi}$ . In Tabelle 5.3.8 sind die Werte

- der Versuche mit Wasser außerhalb des Beutels
- der Versuche mit Lösungsmittelgemisch außerhalb des Beutels (gekennzeichnet mit \*) zusammengefaßt.

Tabelle 5.3.8 Übersicht von  $K_i$ ,  $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ; System Himbeerketon/PA6

Druck [MPa]	22 °C			40 °C			60 °C		
	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$
ND	5	0,2	0,4	6	0,8	0,6	7	1,3	1,9
ND*	4	0,5	0,6	—	—	—	5	2,1	3
60	5	0,03	0,1	5	0,5	0,5	5	1,2	1,3
100	5	0,06	0,2	5	0,4	0,3	6	1,3	1,1
200	4	0,02	0,07	6	0,2	0,1	6	0,6	0,9
200*	4	0,06	0,2	—	—	—	4	0,5	0,8
300	3	0,01	0,06	4	0,04	0,2	5	0,3	0,6
400	2	0,01	0,06	4	0,03	0,1	5	0,3	0,5

\*EtOH/H<sub>2</sub>O außen

$$K_i = c_{Fi} / c_i \quad P / (10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$$

Wie man Tabelle 5.3.8 entnehmen kann, ändert sich der Verteilungskoeffizient  $K_i$  unter dem Einfluß von Druck und Temperatur kaum. Mit steigendem Druck verringern sich die Permeationskoeffizienten  $P_{ma}$ , steigen aber wiederum mit der Temperaturerhöhung. Analog dazu verändern sich die „Abflußkoeffizienten“  $P_{mi}$  mit Druck und Temperatur. Die Unterschiede zwischen  $P_{ma}$  und  $P_{mi}$  sind an sich nicht sehr groß. Der Unterschied bei Normaldruck ist aber deutlich größer als die Differenzen unter Druck.

### 5.3.5 Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß

In den Versuchen der vorangehenden Kapitel wurde der Folienbeutel jeweils mit Wasser umgeben, da bei praktischer, industrieller Anwendung des HPP meist Wasser als druckübertragendes Medium verwendet wird. Um jedoch den Einfluß des Lösungsmittels auf die Permeationsraten zu erfassen, wurden weitere Meßreihen mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch (Ethanol 10 % vol. – Wasser) sowohl außerhalb, als auch innerhalb des Beutels durchgeführt.

Dabei wurde erkannt, daß durch zusätzliches Ethanol außen die Durchgangsraten steigt. In Abbildung 5.3.30 sind die Permeationsraten bei 22 °C dargestellt.

Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

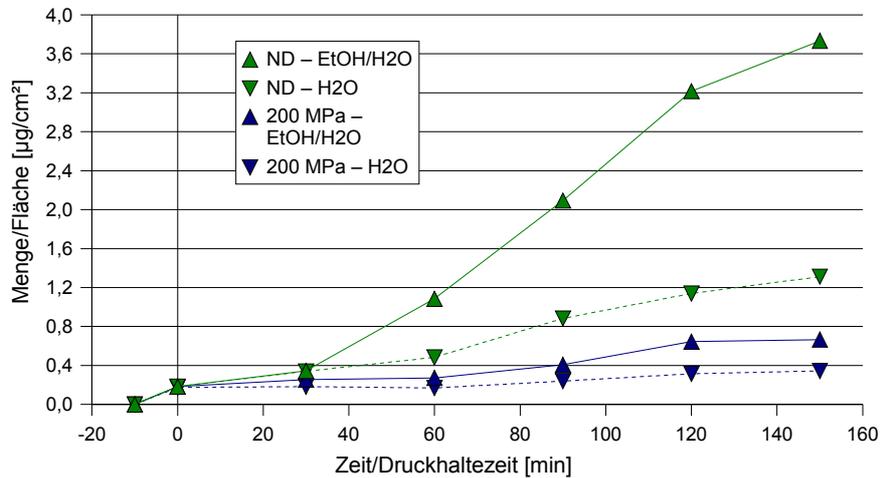


Abbildung 5.3.30 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

Wie aus nachfolgender Abbildung 5.3.31 zu entnehmen ist, wird die Permeation durch eine Erhöhung der Temperatur weiter gesteigert. Es fällt hier auf, daß durch den Druckeinfluß (bei Lösungsmittelgemisch-Versuch; blau, durchgängig) der Stoffdurchgang auf ähnliche Raten wie bei dem Normaldruck/Wasser-Versuch (gestrichelt, grün) reduziert wird.

Für den Gesamtüberblick sind in nachfolgenden Abbildungen (5.3.32 bis 5.3.35) die Mengenveränderungen ( $m_i$ ,  $m_a$  und  $m_F$ ) bei 22 °C und 60 °C dargestellt.

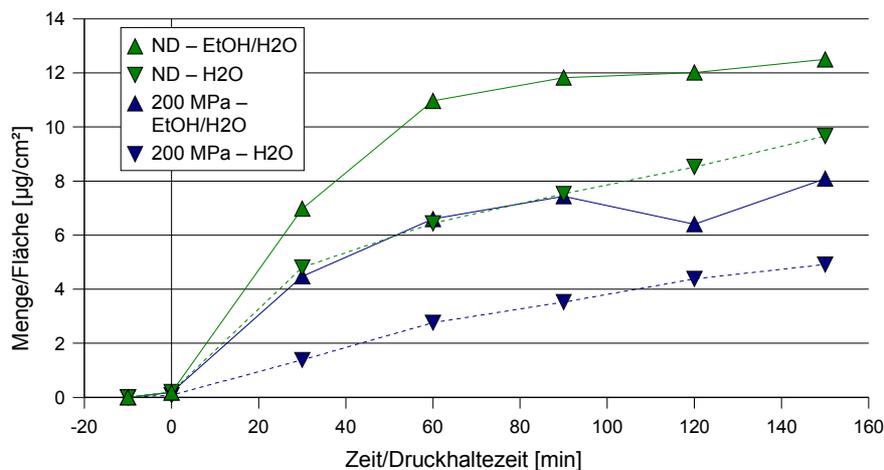


Abbildung 5.3.31 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

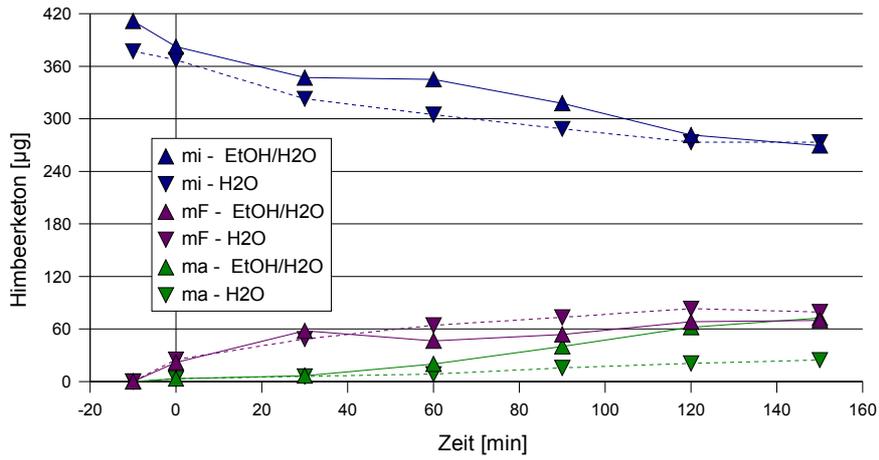


Abbildung 5.3.32 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

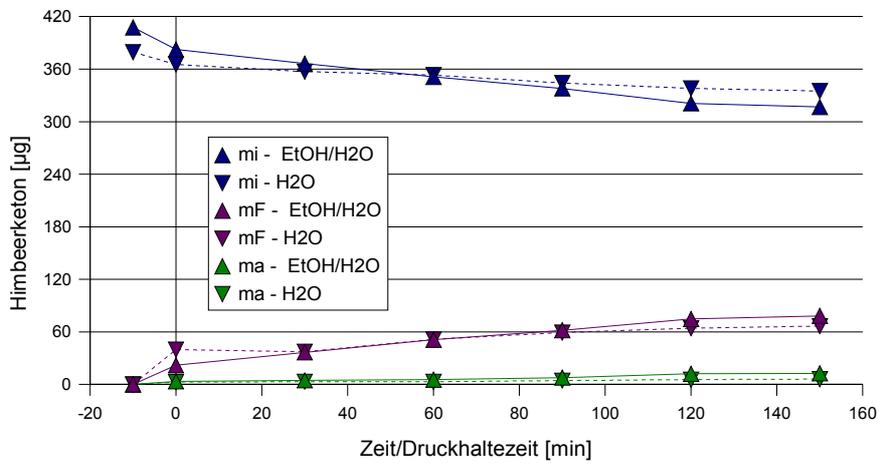


Abbildung 5.3.33 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

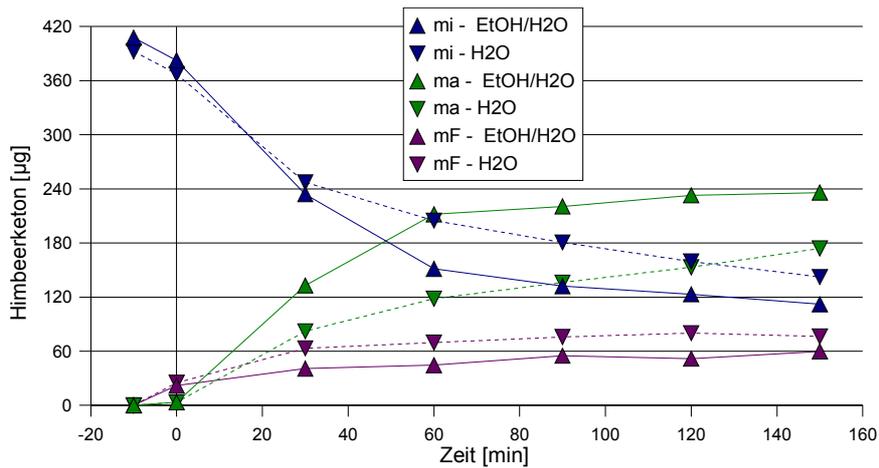


Abbildung 5.3.34 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

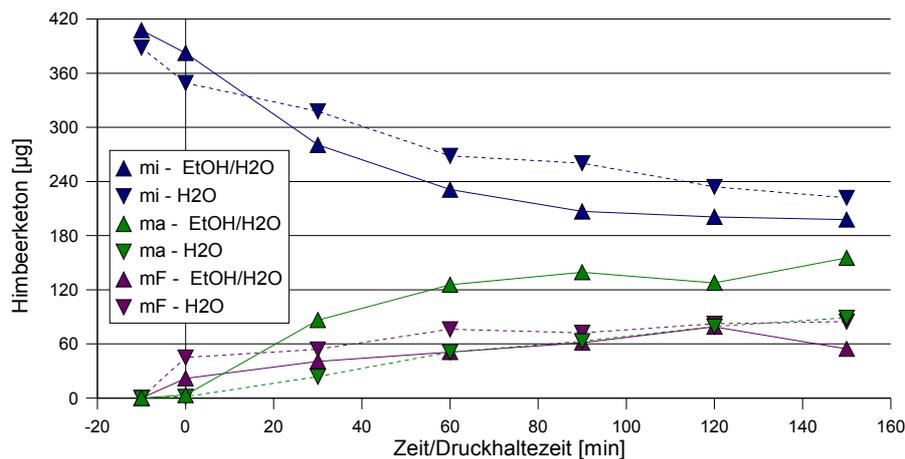


Abbildung 5.3.35 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

Bei 22 °C liegen die Abnahmen innerhalb des Beutels ( $m_i$ ) für das Lösungsmittelgemisch und für den Versuch mit Wasser, sowohl für Normaldruck als auch für 200 MPa, in einem ähnlichen Bereich (siehe Abb. 5.3.32 und 5.3.33). Die Versuche bei 60 °C zeigen sowohl zwischen  $m_i$  (EtOH/H<sub>2</sub>O) und  $m_i$  (H<sub>2</sub>O), als auch zwischen  $m_a$  (EtOH/H<sub>2</sub>O) und  $m_a$  (H<sub>2</sub>O) einen deutlichen Unterschied (siehe Abb. 5.3.34 und 5.3.35). Hier wird der Stoffdurchgang durch den zusätzlichen Alkohol gefördert.

Tabelle 5.3.9 Übersichtstabelle zu Abbildungen 5.3.32 bis 5.3.35

	ND	200 MPa	ND	200 MPa
Versuchstemperatur 22 °C				
	außen H <sub>2</sub> O		außen EtOH/H <sub>2</sub> O	
$m_F$ (max) [µg]	83	67	70	78
$m_a$ (max) [µg]	25	6	70	13
$m_i$ (min) [µg]	273	335	269	317
Versuchstemperatur 60 °C				
	außen H <sub>2</sub> O		außen EtOH/H <sub>2</sub> O	
$m_F$ (max) [µg]	80	98	60	79
$m_a$ (max) [µg]	174	98	236	155
$m_i$ (min) [µg]	142	222	112	198

Mit dem Schema in Abbildung 5.3.36 sollen die Einflüsse von Druck, Temperatur und zusätzlichem Lösungsmittel auf die nach außen permeierte Stoffmenge ( $m_a$ ) verdeutlicht werden. Sowohl ein Temperaturanstieg, als auch zusätzliches Lösungsmittel bewirken eine Stoffmengen Zunahme außerhalb des Beutels. Eine Druckerhöhung hingegen senkt den Stoffdurchgang. Im Falle einer Druckerhöhung und eines Lösungsmittelzusatzes überwiegt der reduzierende Effekt des höheren Druckes.

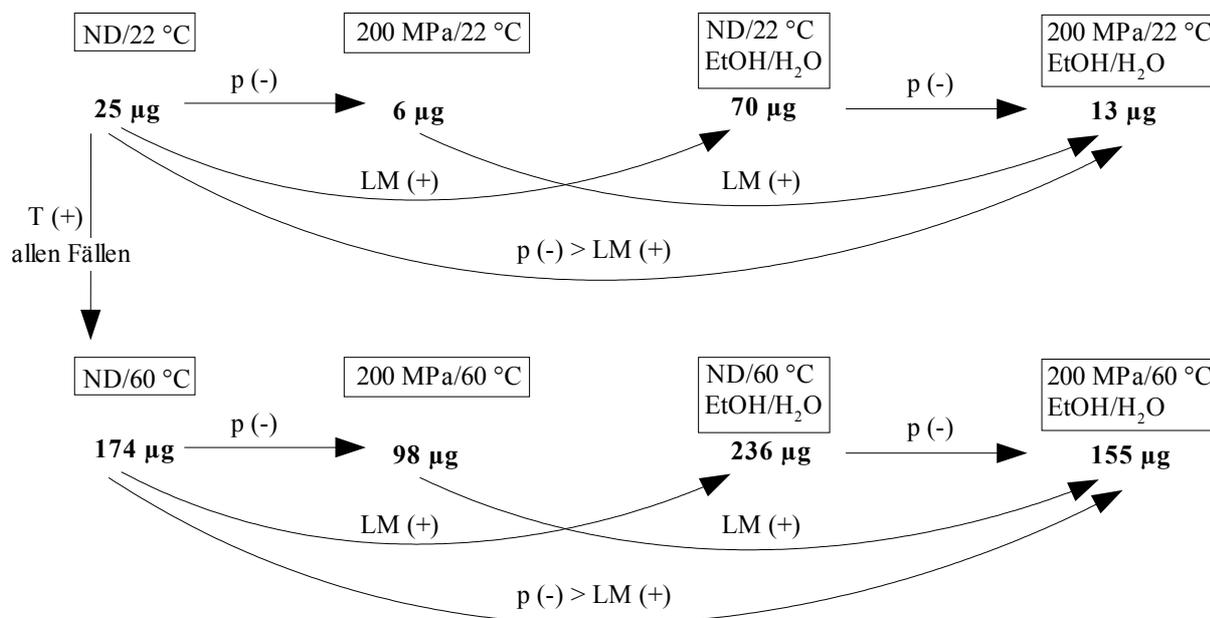


Abbildung 5.3.36

Beeinflussung der absoluten Menge außen ( $m_a$ ) durch Druck, Temperatur und zugesetztes Lösungsmittel  
 ND – Normaldruck; LM – zusätzliches Lösungsmittel; p – Druck; T – Temperatur;  
 (+) – Stoffmengen Zunahme; (-) – Stoffmengenabnahme

### 5.3.6 Weitere Versuche

#### *Permeationsversuche*

Bei entsprechenden Beuterversuchen von Himbeerketon mit unpolaren PE-Folien konnte keine Permeation festgestellt werden. Die Innenkonzentrationen bei verschiedenen Bedingungen sind nachfolgend zusammengestellt ( $\bar{\emptyset}$  gibt den Mittelwert aus den fünf Messungen der Zeitintervalle 30 bis 150 min an):

LDPE, 22 °C:

$\bar{\emptyset} C_i$  (Normaldruck) = 401,60  $\mu\text{g/ml}$  bei  $C_i$  (Ausgang) = 403,61  $\mu\text{g/ml}$

LDPE, 60 °C:

$\bar{\emptyset} C_i$  (Normaldruck) = 401,60  $\mu\text{g/ml}$  bei  $C_i$  (Ausgang) = 401,60  $\mu\text{g/ml}$

MDPE, 22 °C:

$\bar{\emptyset} C_i$  (Normaldruck) = 395,54  $\mu\text{g/ml}$  bei  $C_i$  (Ausgang) = 399,58  $\mu\text{g/ml}$

MDPE, 60 °C:

$\bar{\emptyset} C_i$  (Normaldruck) = 383,43  $\mu\text{g/ml}$  bei  $C_i$  (Ausgang) = 397,56  $\mu\text{g/ml}$

MDPE, 60 °C:

$\bar{\emptyset} C_i$  (300 MPa) = 401,60  $\mu\text{g/ml}$  bei  $C_i$  (Ausgang) = 407,65  $\mu\text{g/ml}$

HDPE, 22 °C:

$\bar{\emptyset} C_i$  (300 MPa) = 398,17  $\mu\text{g/ml}$  bei  $C_i$  (Ausgang) = 405,63  $\mu\text{g/ml}$

Dabei gilt zu beachten, daß die Höhe der Absorption bei diesen Messungen nur um etwa drei Einheiten der letzten/dritten, ablesbaren Stelle des UV-Spektrometers schwanken.

Damit wurde klar, daß die Permeation des etwas polaren Himbeerketons nur bei einem polaren Packstoff stattfindet.

#### *Sorptionsversuche*

Bei diesen Versuchen konnte festgestellt werden, daß die Aufnahme von Himbeerketon (auch Benzoesäure; siehe Kap. 5.4.4) in die Polyethylene gegen Null geht (Tabelle 5.3.10). Es wurden weder Konzentrations-, noch Gewichtsänderungen festgestellt. Dagegen nimmt das Polyamid die Substanz gut auf.

Tabelle 5.3.10 Sorptionsversuche, 22 °C

<b>Kunststoff</b>	<b>Substanz</b>	<b>Konzentrationsänderung der Lösung</b>	<b>Gewichtszunahme der Folie</b>
LDPE; MDPE; HDPE	Himbeerketon	nicht nachgewiesen	nicht nachgewiesen
PA	Himbeerketon	deutlich, bei allen Temperaturen	deutlich, bei allen Temperaturen
PE/PA/PA/PP	Himbeerketon	wenig	wenig

## 5.4 Versuche mit Benzoesäure

### Kalibrierung

Zur Gehaltsbestimmung wurde eine Eichgerade für Benzoesäure in Wasser erstellt (Abb. 5.4.1). Hierfür wurden Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 30 und 120 µg/ml hergestellt und im Absorptionsmaximum bei 273 nm vermessen.

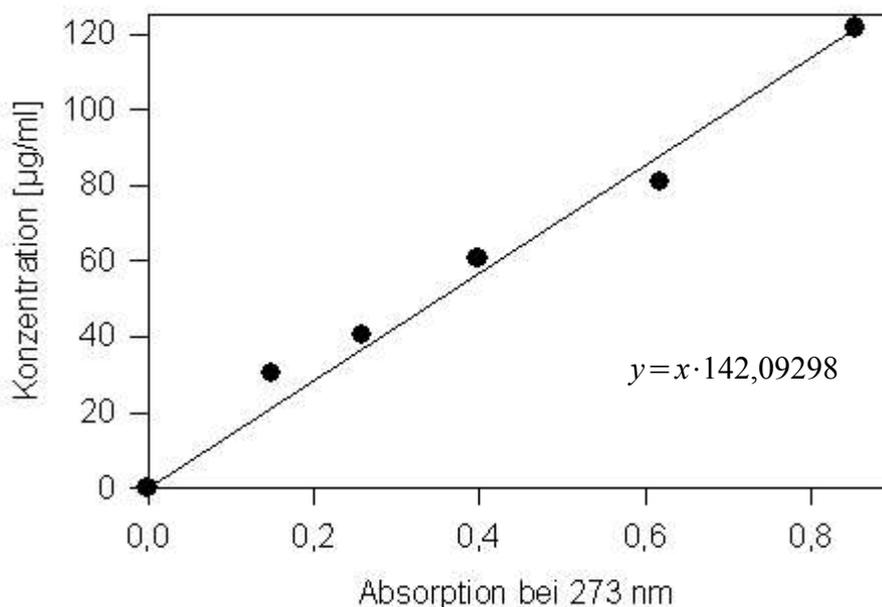


Abbildung 5.4.1 Eichgerade Benzoesäure

Zur Bestimmung des Absorptionsmaximums wurde ein UV-Spektrum (Abb. 5.4.2 bei einer Konzentration von 118 µg/ml in Wasser) aufgenommen.

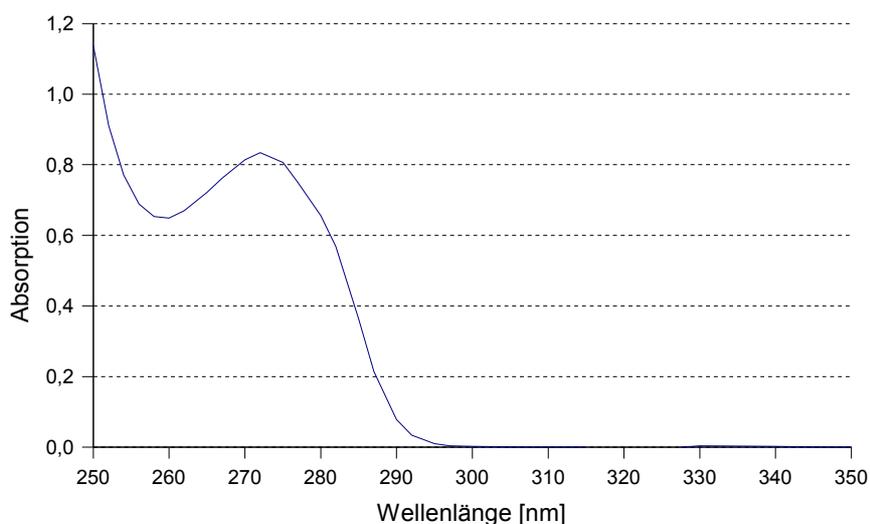


Abbildung 5.4.2 UV-Spektrum Benzoesäure

*Vorversuche*

Zur Absicherung, daß keine Wechselwirkungen zwischen Teflongefäßen und Substanz auftreten, wurden diese mit Benzoesäure-Lösung gefüllt, in einem Zeitabstand von ca. 10 min Proben (50 µl) entnommen, weiterverdünnt und diese UV-spektrometrisch vermessen.

Tabelle 5.4.1 Wechselwirkungsverhalten der Probengefäße

<i>Probe</i>	<i>Absorption</i>	<i>Konzentration [µg/ml]</i>
1	0,414	2353,06
2	0,413	2347,38
3	0,412	2341,69
4	0,414	2353,06
5	0,415	2358,74

*Verdünnungsfaktor 40*

Wie aus Tab. 5.4.1 zu entnehmen ist verändert sich die Konzentration kaum, somit ist davon auszugehen, daß das Röhrchen-Material keine Substanz adsorbiert.

## 5.4.1 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 22 °C

In den nachfolgenden Abbildungen bedeuten:

- Zeitpunkt (-10 min) = Befüllen der Beutel
- Zeitpunkt (0 min) = vollständiger Druckaufbau

Wie in Abbildung 5.4.3 gut zu erkennen ist, verringert der Druck schon ab 60 MPa die Permeationsrate. Anfänglich (bis nach 60 min Versuchszeit) ist weder bei den Druckversuchen noch bei dem Vergleichsversuch eine veränderte Durchgangsrate zu erkennen. Ab 90 min Versuchszeit steigt die Permeation unter Normaldruck rapide an. Die Permeationsraten unter Druck an bleiben über den ganzen Versuchszeitraum unverändert.

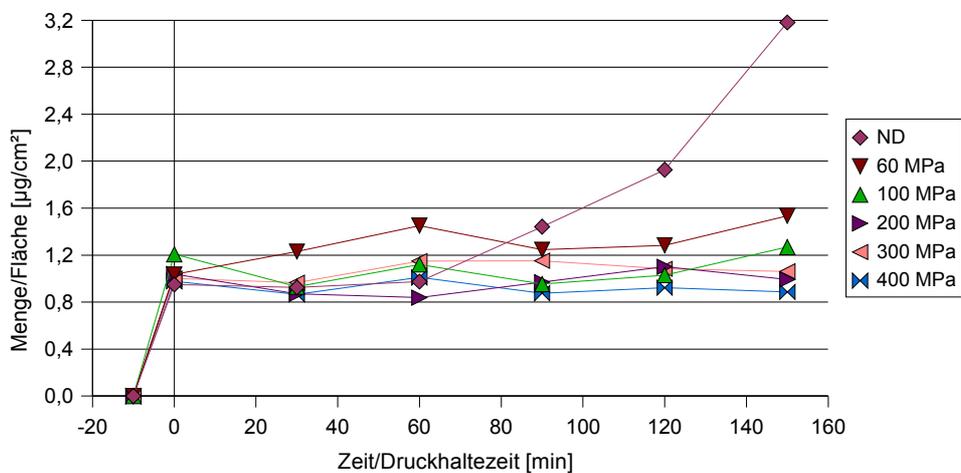


Abbildung 5.4.3 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

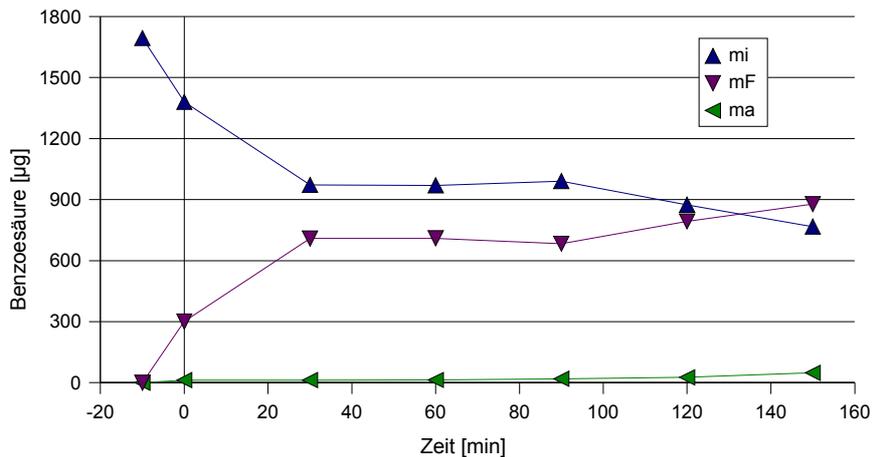


Abbildung 5.4.4 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

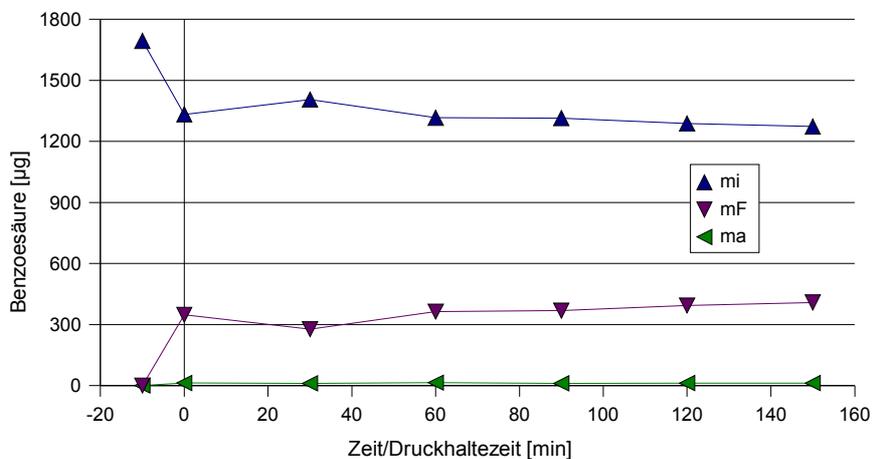


Abbildung 5.4.5 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Tabelle 5.4.2 gibt eine Übersicht zur Massenverteilung von Benzoesäure aus den Abbildungen 5.4.4 und 5.4.5.

Ergänzend eingefügt wurden die Unterschiede der Massen nach 150 Minuten Druckbehandlung ( $m_F$  (max),  $m_a$  (max) und  $m_i$  (min)) und der entsprechenden Werte zum Zeitpunkt  $t = 0$  min:

$$\Delta m_F = m_F (\max) - m_F (0 \text{ min})$$

$$\Delta m_a = m_a (\max) - m_a (0 \text{ min})$$

$$\Delta m_i = -m_i (\min) + m_i (0 \text{ min})$$

Tabelle 5.4.2 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.4.4 und 5.4.5

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	878	409
$\Delta m_F$	577	61
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	49	12
$\Delta m_F$	36	0
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	767	1273
$\Delta m_F$	613	60

Im Vergleich zwischen hohem (400 MPa) und Normaldruck ist erkennbar, daß unter Normaldruck mehr Substanz in der Folie angesammelt wird (Abbildung 5.4.4 und 5.4.5, Tabelle 5.4.2). Die aufgenommene Menge  $m_F$  unter Normaldruck erreicht fast den doppelten Wert, als unter 400 MPa. Einen Überblick über die in die Folie aufgenommene Menge, bei allen Drücken gibt Abbildung 5.4.6. Auch  $m_a$  ist durch den Druckeinfluß sehr stark reduziert. Gegengleich dazu sinkt die Benzoesäure-Menge innen ( $m_i$ ) weniger schnell.

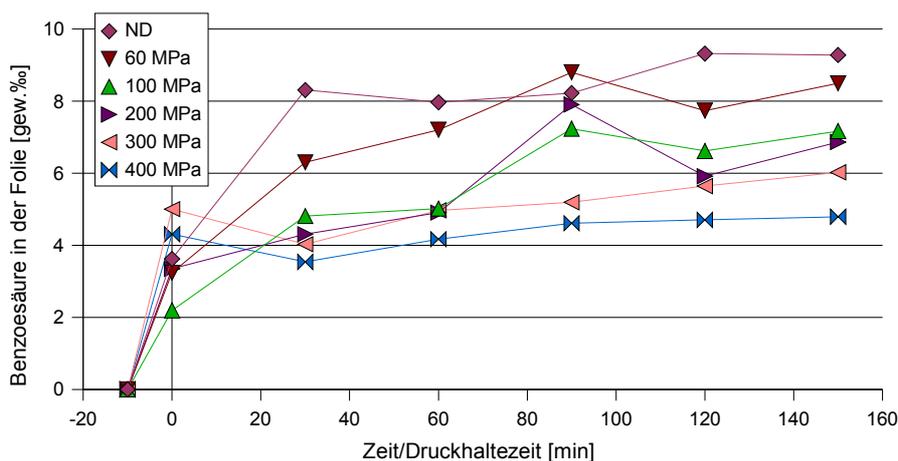


Abbildung 5.4.6 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

Die Aufnahme von Benzoesäure in das Polyamid wird nicht nur bei 400 MPa deutlich gemindert, sondern auch bei einem Druck von 300 MPa (siehe Abbildung 5.4.6). Analog verringert sich die Konzentration im Beutel ( $C_i$ ) bei diesen hohen Drücken weniger (Abb. 5.4.7). Es ist keine Veränderung der äußeren Konzentration ( $C_a$ ) zu erfassen (Abb. 5.4.8).

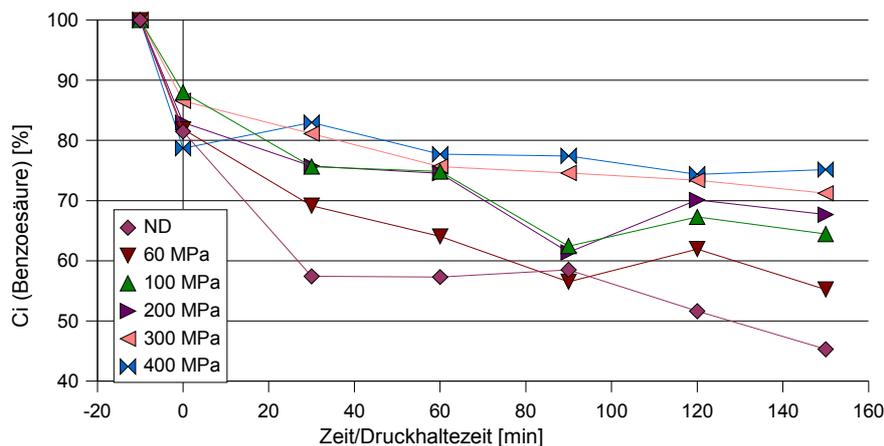


Abbildung 5.4.7 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \varnothing 2420 \text{ } \mu\text{g/ml}$

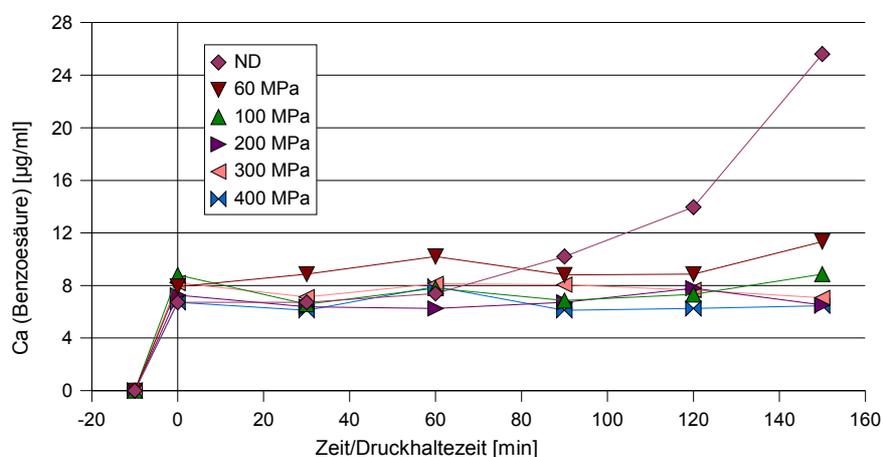


Abbildung 5.4.8 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

#### 5.4.1.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Auch mit diesem Versuchssystem wurde die Reversibilität der verminderten Permeation unter Druck nachgeprüft. Vergleicht man die nachfolgenden Graphen (Abb. 5.4.9 bis 5.4.12), so wird deutlich, daß bei beiden Druck-/Normaldruckversuchen (30 min unter Druck) die Angleichung an die Normaldruck-Permeation schon nach 30 Minuten unter Normaldruck beginnt.

Im Gegensatz dazu erfolgt bei den Druck(120min)-/Normaldruckversuchen der Ausgleich erst später, nach 120 Minuten unter Normaldruck. Sehr gut ist in den Abbildungen auch zu erkennen, daß unter Druck die Permeation über einen langen Zeitraum gemindert ist.

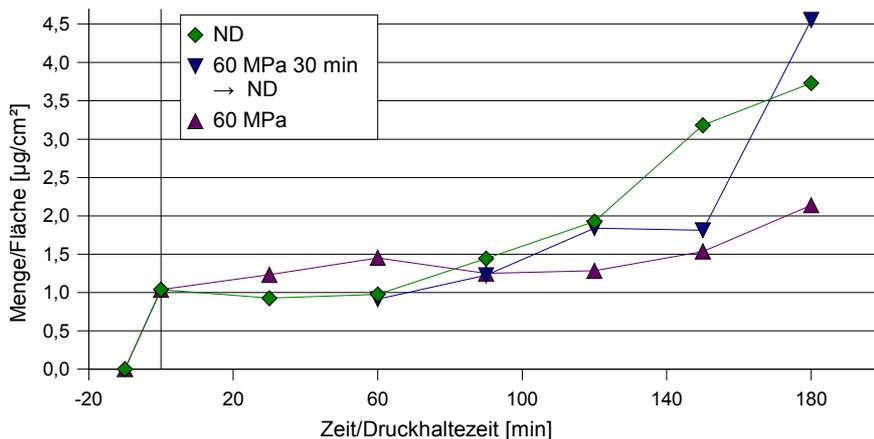


Abbildung 5.4.9 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

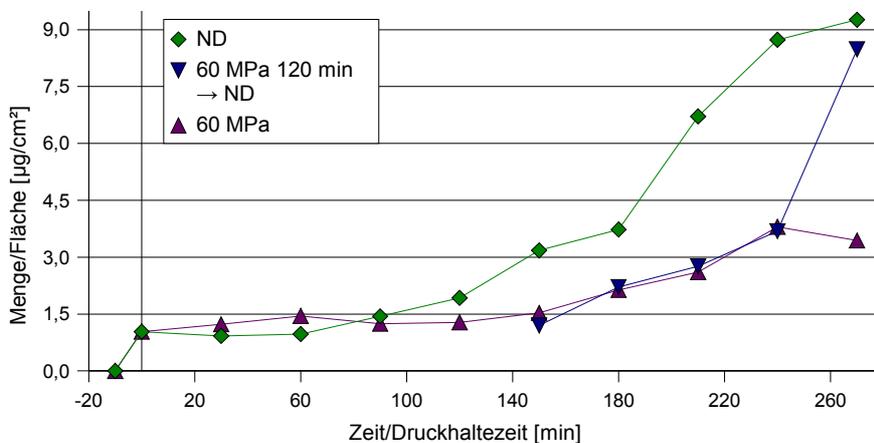


Abbildung 5.4.10 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

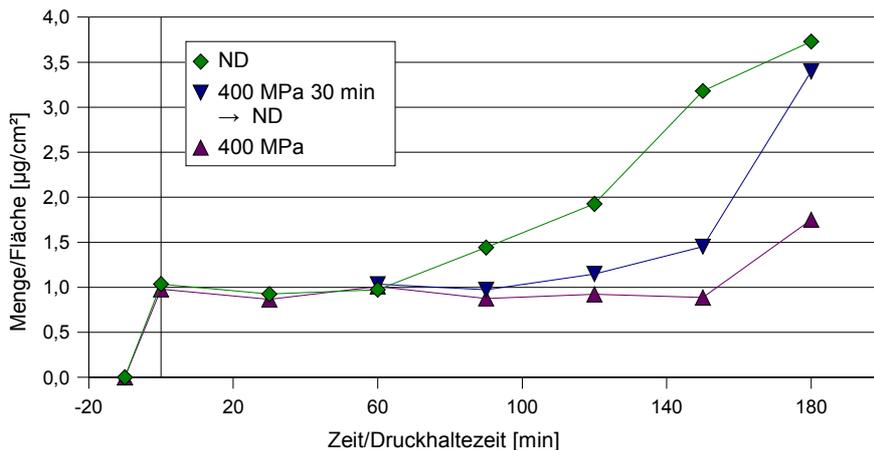


Abbildung 5.4.11 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

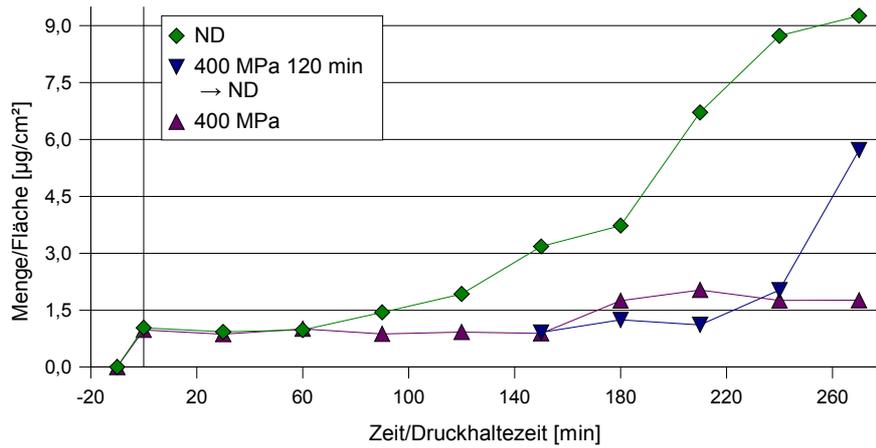


Abbildung 5.4.12 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

### 5.4.2 Permeationsversuche von Polyamid 6 bei 40 °C

Der in Kapitel 5.4.1 beschriebene verminderte Stoffdurchgang wird durch eine Temperaturerhöhung im Gegenzug gefördert. Die Temperaturerhöhung auf 40 °C fördert die Permeationen bei Normaldruck, 60 und 100 MPa. Bei höheren Drücken wird der Stoffdurchgang weiterhin nahezu unterbunden.

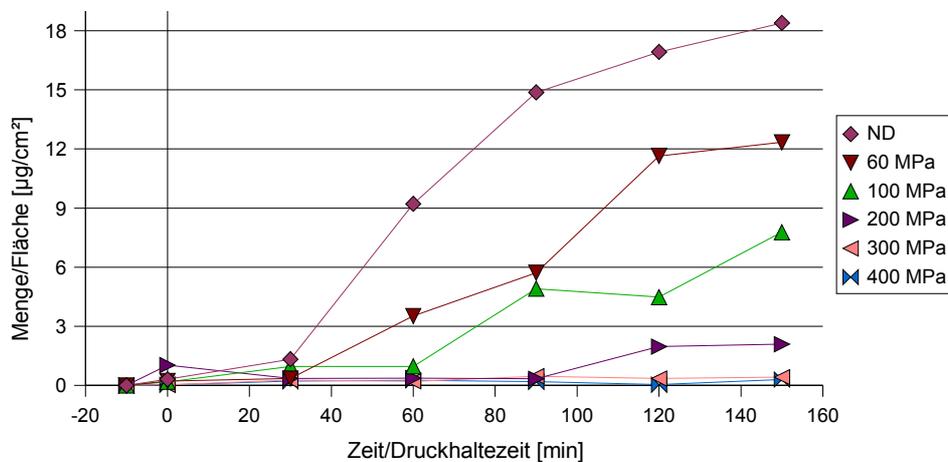


Abbildung 5.4.13 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

Die Veränderungen der absoluten Mengen ( $m_a$ ,  $m_i$  und  $m_F$ ) sind in den Abbildungen 5.4.14 bis 5.4.19 dargestellt. Gut zu erkennen ist der Rückgang der Stoffmenge außen ( $m_a$ ) mit steigendem Druck. Gegengleich nimmt die Substanzmenge im Beutellinneren ( $m_i$ ) weniger stark ab.

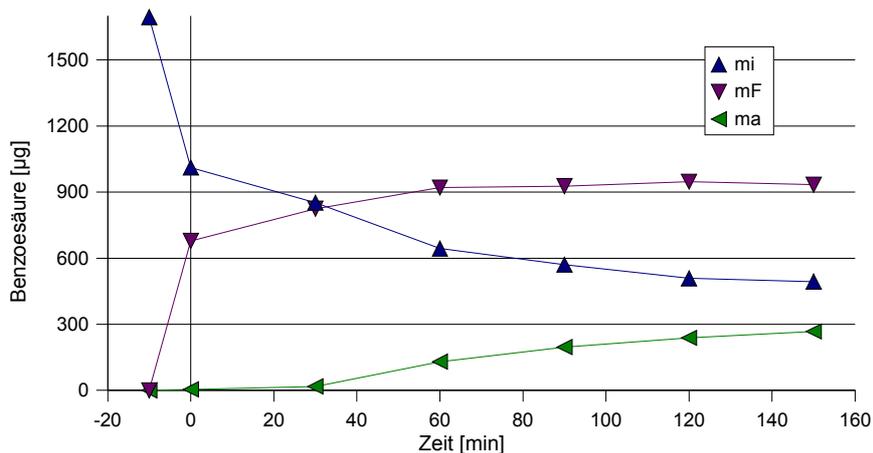


Abbildung 5.4.14 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

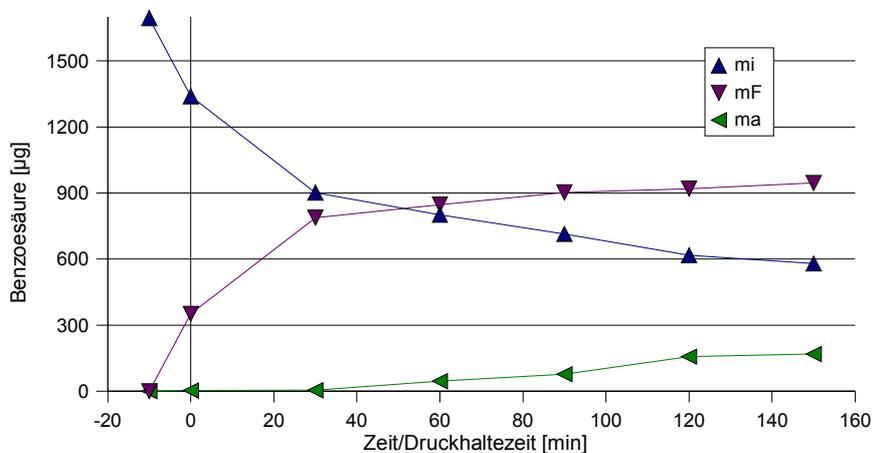


Abbildung 5.4.15 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

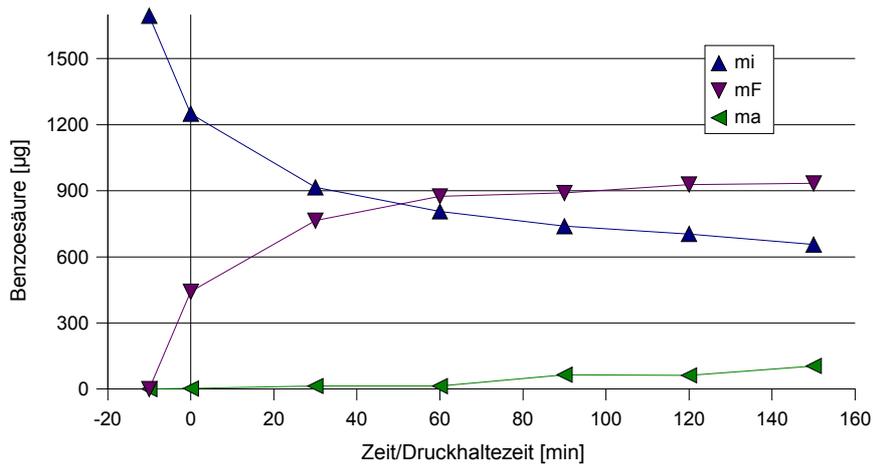


Abbildung 5.4.16 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

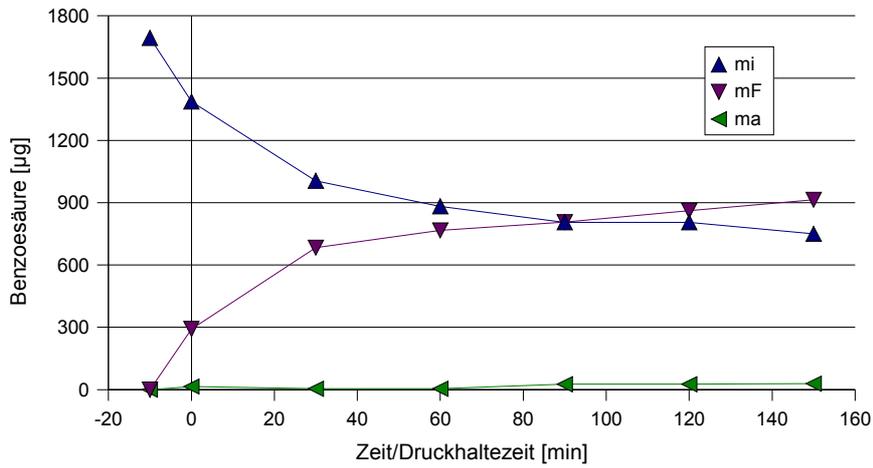


Abbildung 5.4.17 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

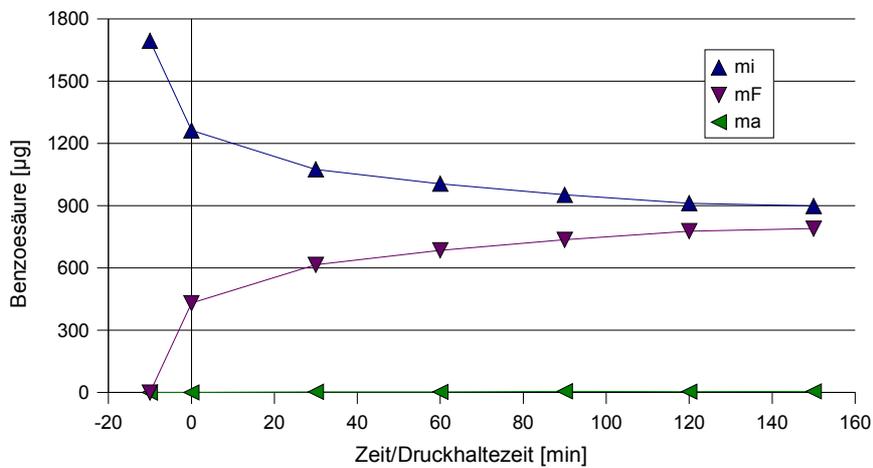


Abbildung 5.4.18 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

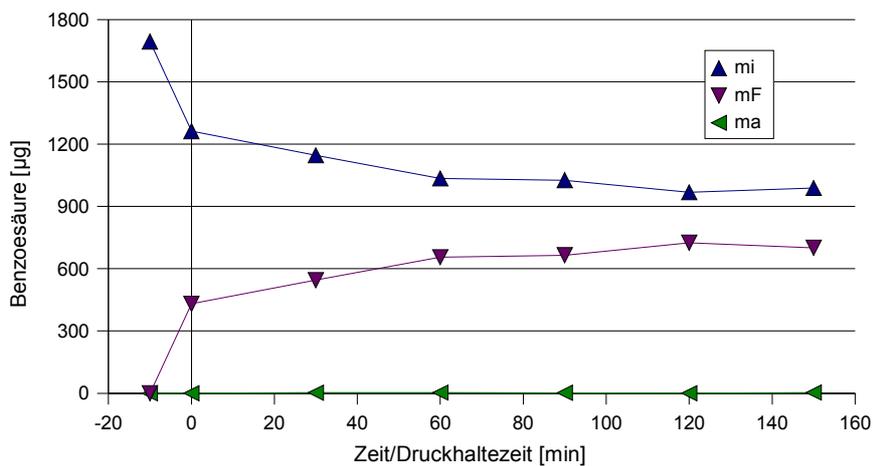


Abbildung 5.4.19 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Die nachfolgende Übersichtstabelle zeigt die Massenverteilung von Benzoesäure aus den Abbildungen 5.4.14 und 5.4.19 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.4.1).

Tabelle 5.4.3 Übersichtstabelle zu Abbildungen 5.4.14 und 5.4.19

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	947	725
$\Delta m_F$	269	294
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	267	4
$\Delta m_a$	263	4
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	494	989
$\Delta m_i$	518	273

Wie aus Tabelle 5.4.3 und Abbildung 5.4.20 zu entnehmen ist, wird unter Druck (v.a. Bei 300 und 400 MPa) weniger Benzoesäure von der Folie ( $m_F$ ) aufgenommen. Die nach außen gedrungene Substanzmenge ( $m_a$ ) ist unter Druckeinfluß äußerst kein (siehe auch Abb. 5.4.22). Gegengleich nimmt  $m_i$  unter Druck weniger ab als unter Normaldruck (auch Abb. 5.4.21).

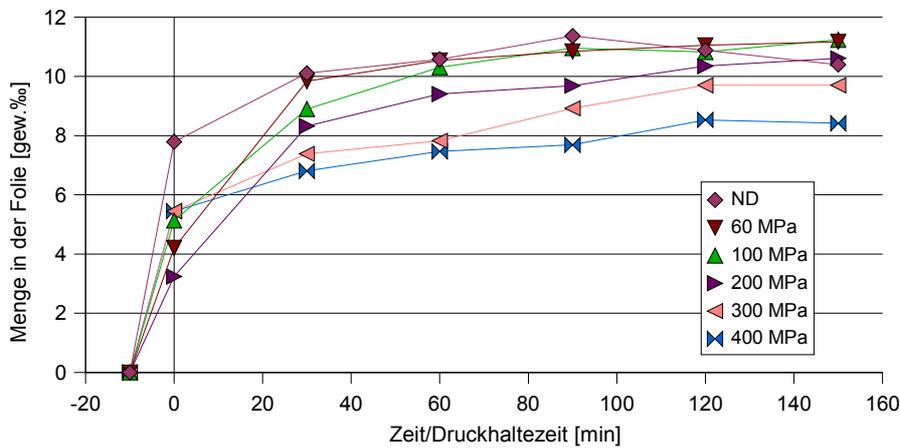


Abbildung 5.4.20 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

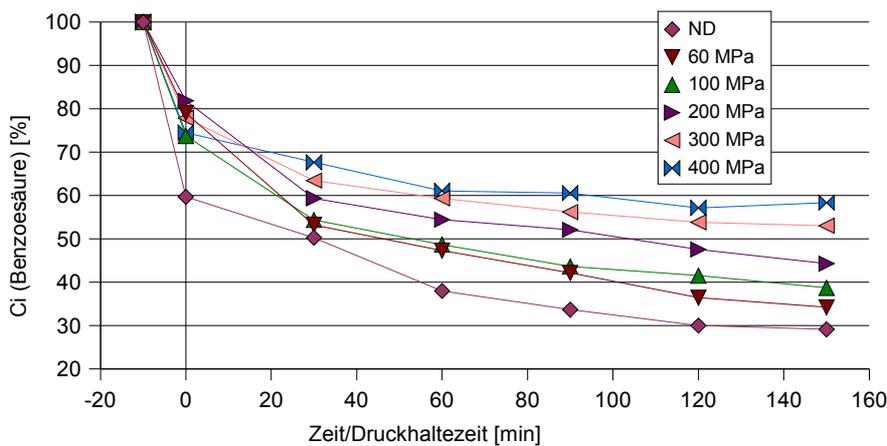


Abbildung 5.4.21 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = 2420 \mu\text{g/ml}$

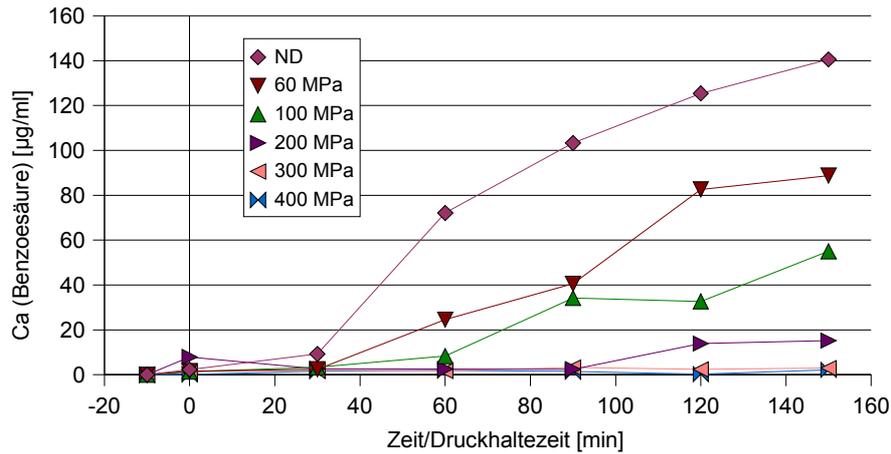


Abbildung 5.4.22 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.4.3 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C

In Abbildung 5.4.23 sind die Permeationsraten bei hoher Temperatur und unter verschiedenen Drücken dargestellt. Hier ist eine weitere Steigerung der Permeation gegenüber den Versuchen bei 22 und 40 °C zu verzeichnen, lediglich bei 200 MPa ist die permeierte Menge klein.

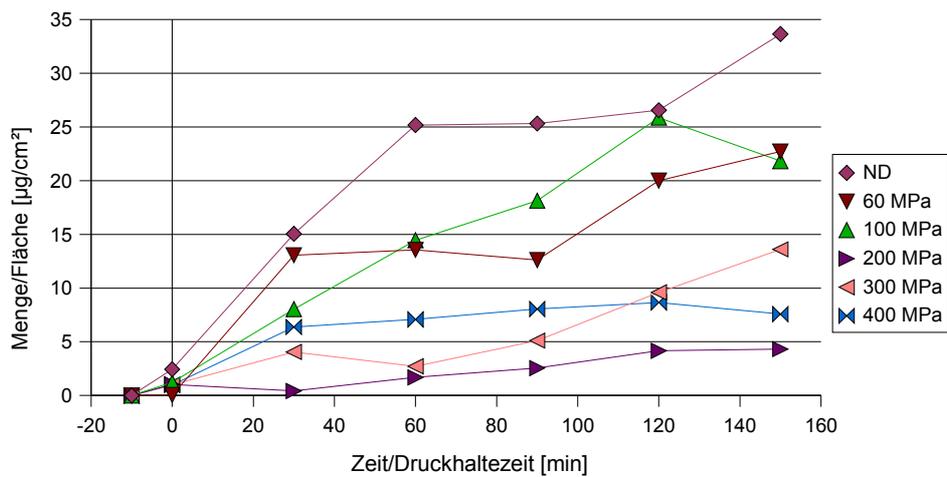


Abbildung 5.4.23 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

In den Abbildungen 5.4.24 bis 5.4.29 ist die zeitliche Veränderung der absoluten Mengen Benzoesäure dargestellt.

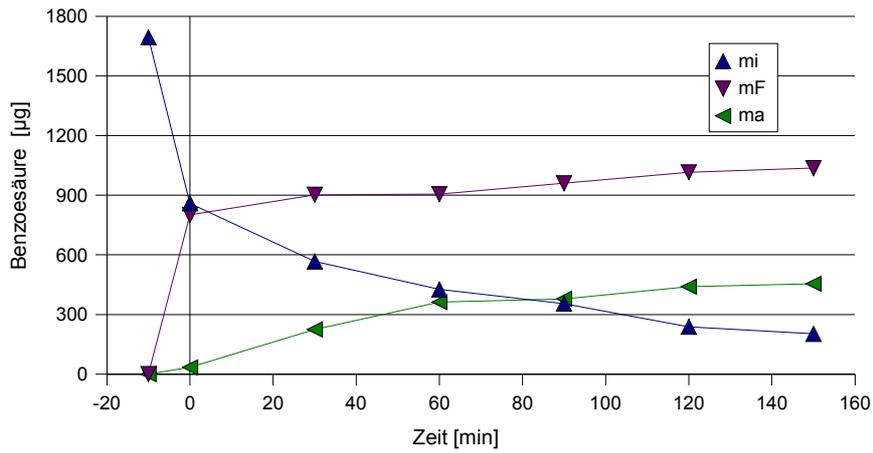


Abbildung 5.4.24 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

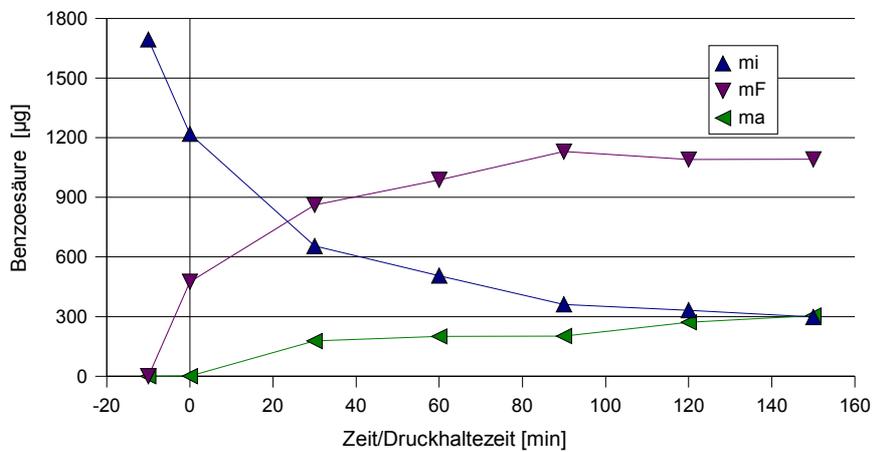


Abbildung 5.4.25 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

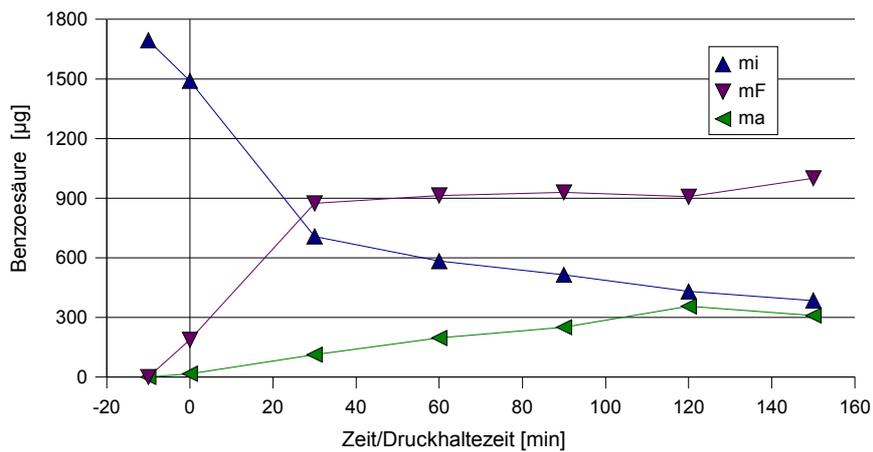


Abbildung 5.4.26 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

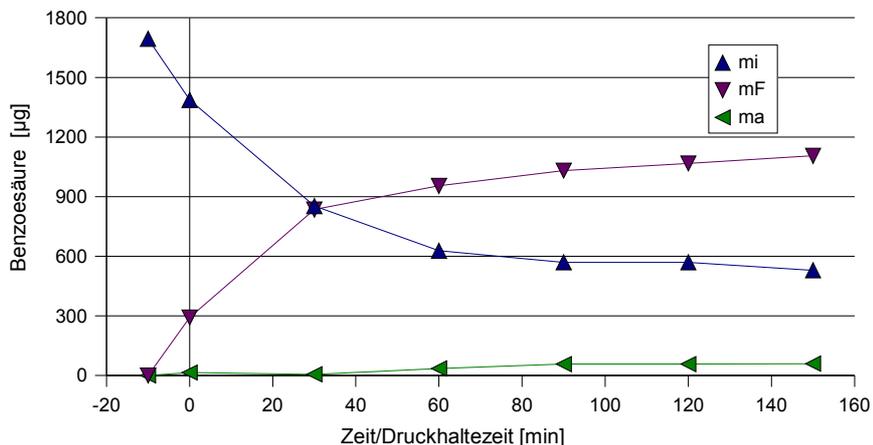


Abbildung 5.4.27 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

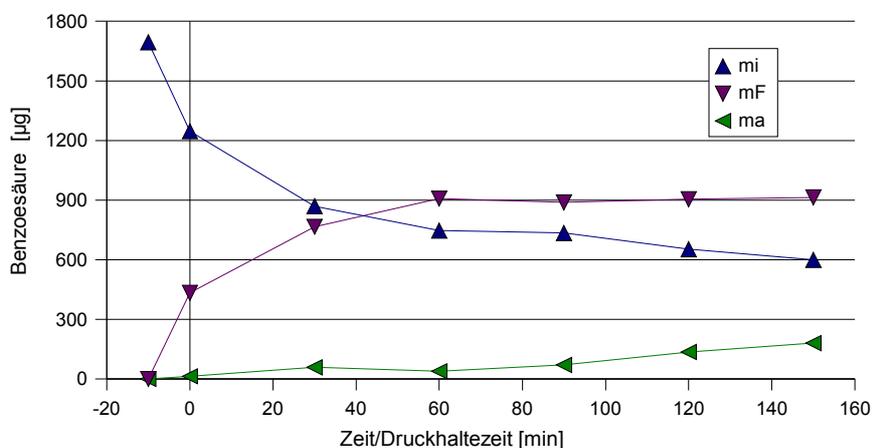


Abbildung 5.4.28 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

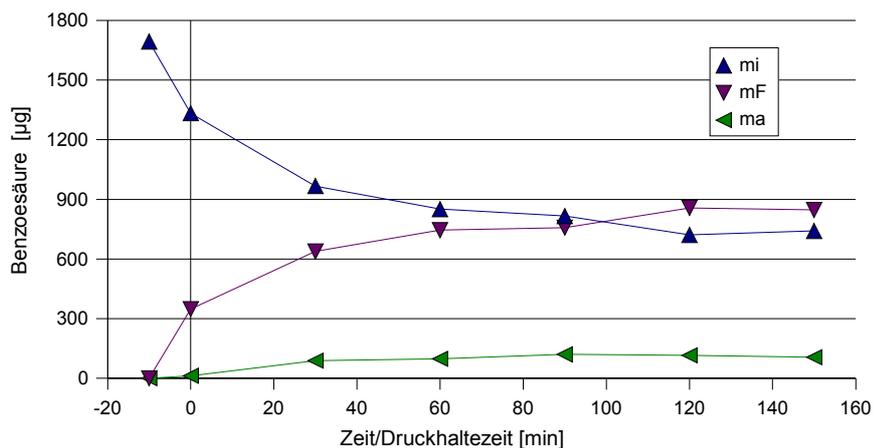


Abbildung 5.4.29 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

In Tabelle 5.4.4 sind Werte aus den Abbildungen 5.4.24 und 5.4.29 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.4.1) zusammengefaßt.

Tabelle 5.4.4 Übersichtstabelle zu den Abbildungen 5.4.24 und 5.4.29

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	1037	857
$\Delta m_F$	236	489
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	455	106
$\Delta m_a$	421	93
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	203	722
$\Delta m_i$	656	611

Wie Tabelle 5.4.4 zu entnehmen ist, ist der Substanzeintrag in die Folie ( $m_F$ ) bei Normaldruck wesentlich größer als bei 400 MPa. Auch der Einfluß von kleineren Drücken vermindert eine Aufnahme (Abb.5.4.30).

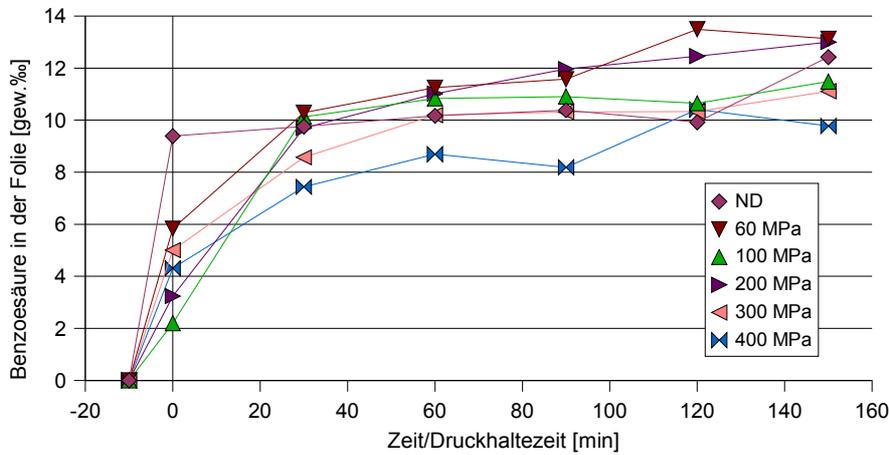


Abbildung 5.4.30 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

Gegengleich zur verminderten Zunahme der äußeren Stoffmenge (Tab.5.4.4 und Abb. 5.4.32) unter Druckeinfluß reduziert sich die Menge innen langsamer (Abb. 5.4.31).

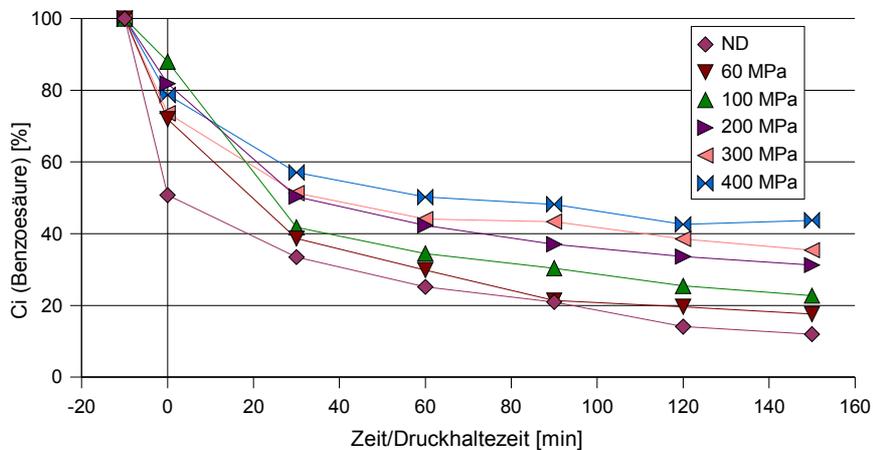


Abbildung 5.4.31 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i$  (-10 min) = 2420  $\mu\text{g}/\text{ml}$

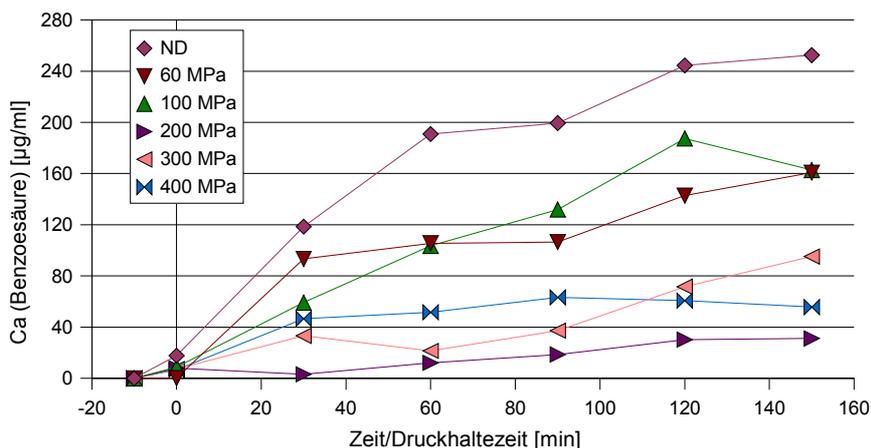


Abbildung 5.4.32 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.4.3.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.4.5 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	878	409	947	725	1037	857
$\Delta m_F$	577	61	269	294	236	489
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	49	12	267	4	455	106
$\Delta m_a$	36	0	263	4	421	93
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	767	1273	494	989	203	722
$\Delta m_i$	613	60	518	273	656	611

Aus Tabelle 5.4.5 ist zu entnehmen:

1. Unter Druck kann die Folie zusammen mit einer Erhöhung der Temperatur mehr Substanz aufnehmen.
2. Die nach außen permeierte Menge Benzoesäure vergrößert sich durch die Temperaturerhöhung bei Normaldruck extrem.
3. Die Stoffmenge im Beutellinneren reduziert sich gegengleich – mehr unter Normaldruck, weniger unter Druck.

#### 5.4.4 Weitere Untersuchungen

##### *Permeationsversuche*

Bei entsprechenden Beutelversuchen von Benzoesäure mit einer unpolaren Folie (LDPE) konnte keine Permeation festgestellt werden. Auch bei einer erhöhten Temperatur von 40 °C veränderte sich die Innenkonzentration kaum;  $\bar{C}_i$  (Normaldruck) = 2447,25 µg/ml und  $\bar{C}_i$  (400 MPa) = 2477,89 µg/ml bei  $C_i$  (Ausgang) = 2489,18 µg/ml. Damit wurde klar, daß die Permeation der polaren Benzoesäure nur mit einem polaren Packstoff möglich war.

##### *Sorptionsversuche*

Bei diesen Versuchen konnte festgestellt werden, daß die Aufnahme von Benzoesäure (auch Himbeerketon; siehe Kap. 5.3.5) in die Polyethylene gegen Null geht (Tabelle 5.4.6). Es wurden weder Konzentrations-, noch Gewichtsänderungen festgestellt. Dagegen nimmt das Polyamid die Substanz gut auf.

Tabelle 5.4.6 Substanzaufnahme bei Sorptionsversuchen

<i>Kunststoff</i>	<i>Substanz</i>	<i>Konzentrationsänderung</i>
LDPE; MDPE; HDPE	Benzoessäure	nicht nachgewiesen
PA	Benzoessäure	deutlich, bei allen Temperaturen
PE/PA/PA/PP	Benzoessäure	wenig

2  $\bar{C}_i$  gibt den Mittelwert aus den fünf Messungen der Zeitintervalle 30 bis 150 min an

## 5.5 Versuche mit $\beta$ -Ionon

### Kalibrierung

Zur Gehaltsbestimmung wurde eine Eichgerade für  $\beta$ -Ionon erstellt. Hierfür wurden Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 30  $\mu\text{g/ml}$  hergestellt und bei 285 nm vermessen (dargestellt im Abb. 5.5.1).

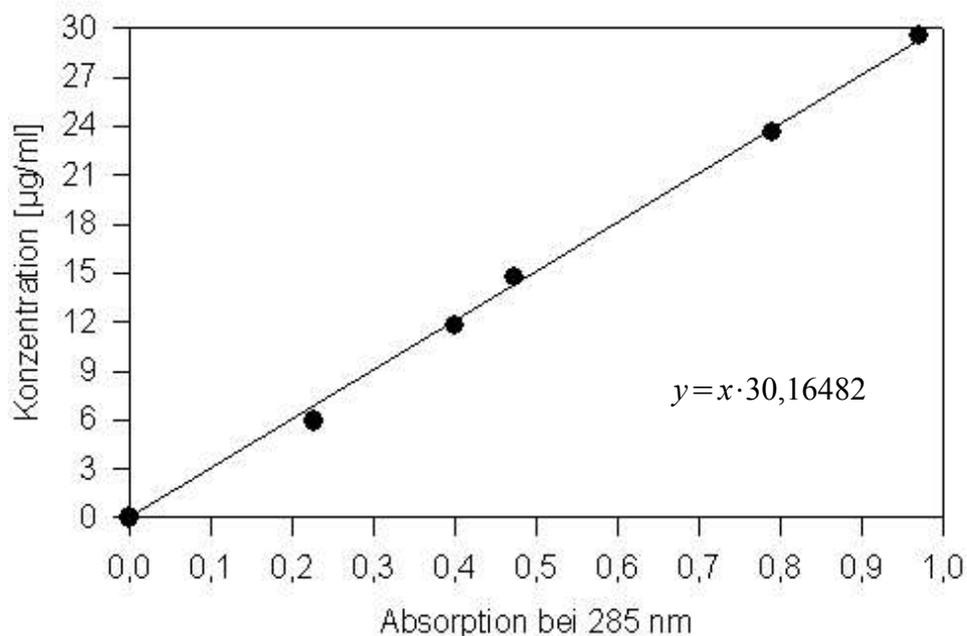


Abbildung 5.5.1 Eichgerade  $\beta$ -Ionon

Zur Bestimmung des Absorptionsmaximums wurde ein UV-Spektrum (Abb. 5.5.2 bei einer Konzentration von 20  $\mu\text{g/ml}$  in EtOH/H<sub>2</sub>O 5,2% vol.) aufgenommen.

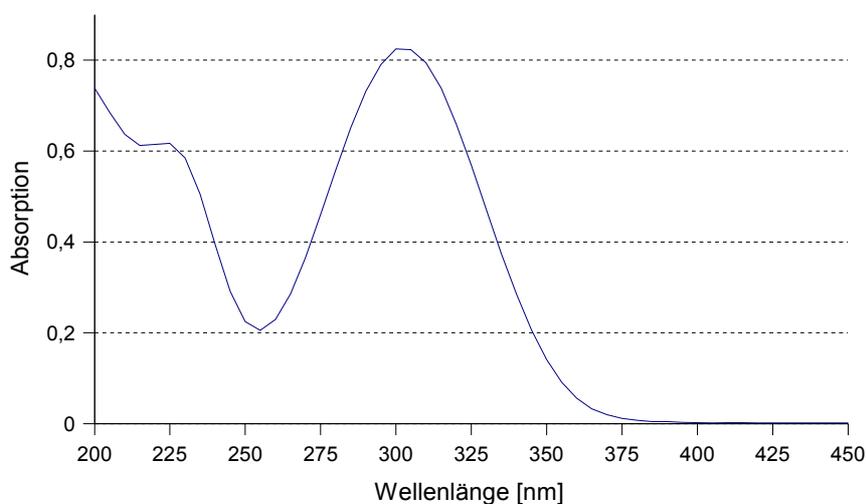


Abbildung 5.5.2 UV-Spektrum  $\beta$ -Ionon

## Vorversuche

Zur Absicherung, daß keine Wechselwirkungen zwischen Teflongefäß und Substanz auftreten wurde dieses mit  $\beta$ -Ionon-Lösung gefüllt, daraus in einem Zeitabstand von ca. 10 min Proben (200  $\mu$ l) entnommen, weiterverdünnt und diese UV-spektrometrisch vermessen.

Tabelle 5.5.1 Wechselwirkungsverhalten der Probengefäße

<i>Probe</i>	<i>Absorption</i>	<i>Konzentration [<math>\mu</math>g/ml]</i>
1	0,235	63,80
2	0,237	64,34
3	0,234	63,53
4	0,234	63,53
5	0,235	63,80

Verdünnungsfaktor 9

Wie aus Tab. 5.5.1 zu entnehmen ist, verändert sich die Konzentration kaum. Somit ist davon auszugehen, daß das Röhrchen-Material keine Substanz adsorbiert.

## 5.5.1 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 22 °C

In allen nachfolgenden Abbildungen bedeuten:

- Zeitpunkt (-10 min) = Befüllen der Beutel
- Zeitpunkt (0 min) = vollständiger Druckaufbau

In Abbildung 5.5.3 sind die Permeationsraten bei einer Versuchstemperatur von 22 °C dargestellt. Für 400 MPa ist die Permeation gut erkennbar reduziert.

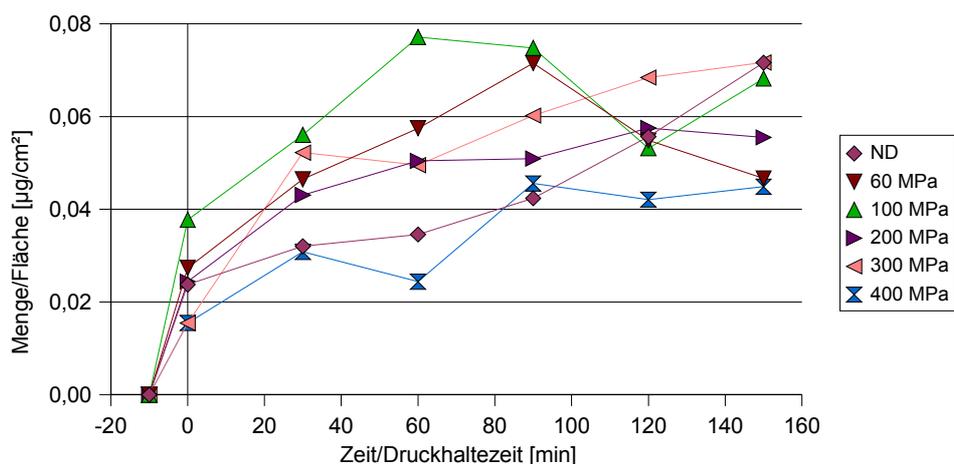


Abbildung 5.5.3 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

Zur Betrachtung der Mengenveränderungen sei auf die Abbildungen 5.5.4 bis 5.5.9 verwiesen.

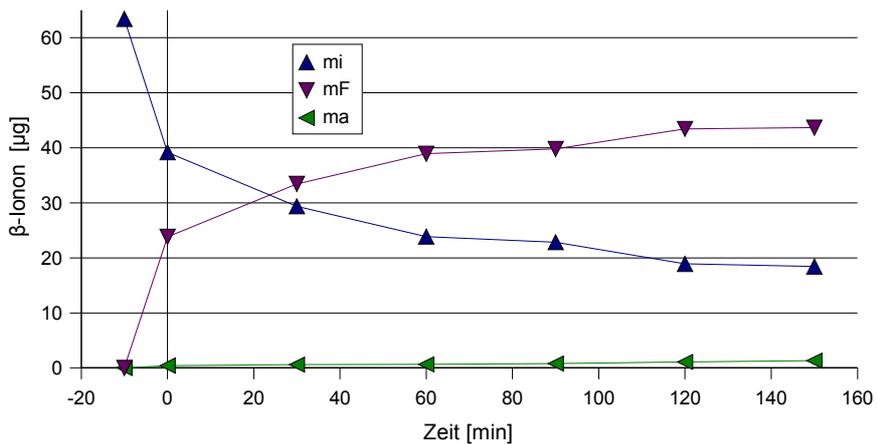


Abbildung 5.5.4 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

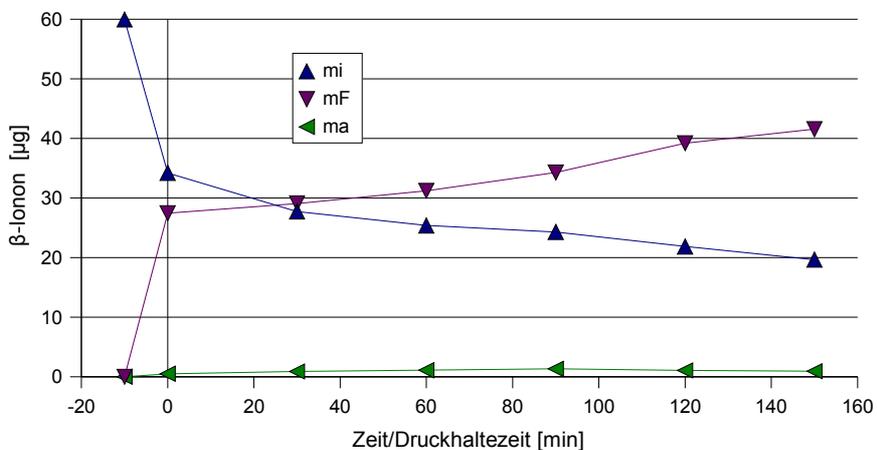


Abbildung 5.5.5 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

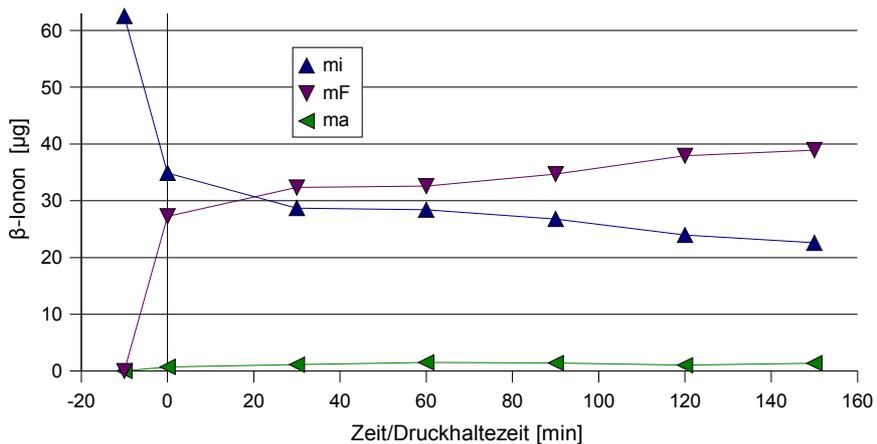


Abbildung 5.5.6 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

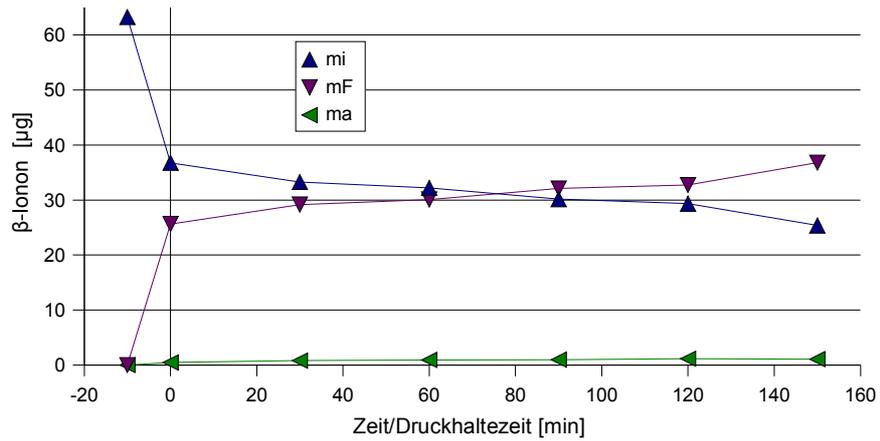


Abbildung 5.5.7 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

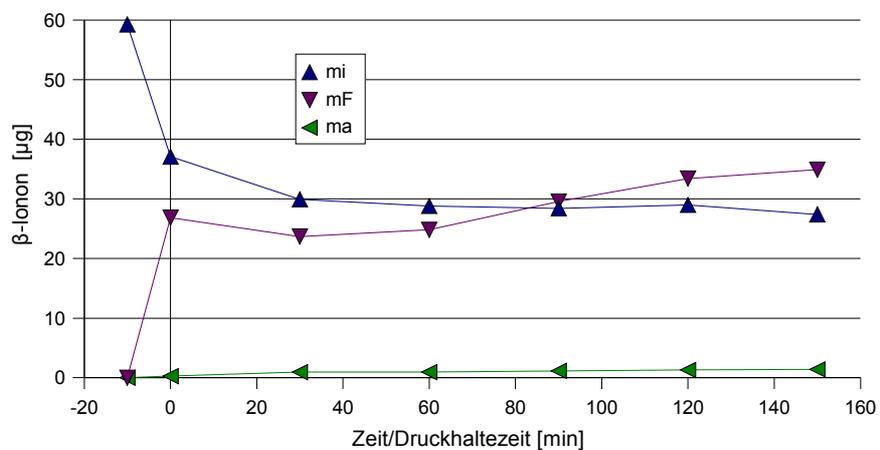


Abbildung 5.5.8 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

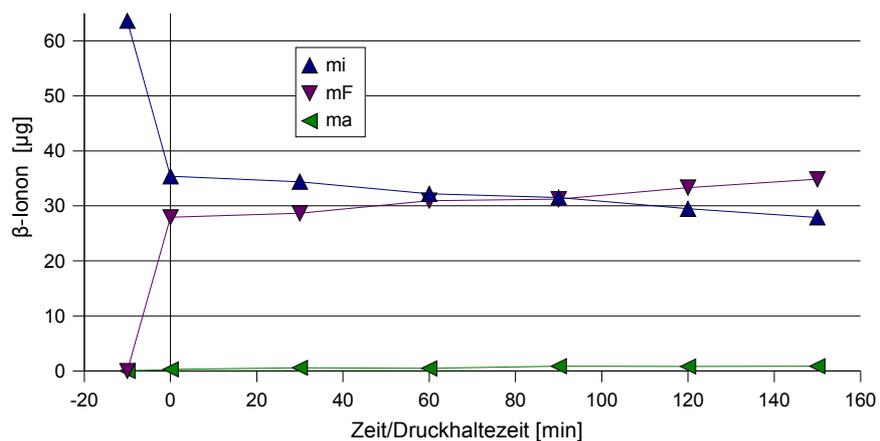


Abbildung 5.5.9 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Vergleicht man die Abbildungen 5.5.4 bis 5.5.9 mit einander, so wird ersichtlich, daß sich die Kurven  $m_i$  und  $m_F$  mit steigendem Druck „auseinanderziehen“, d.h. die Aufnahme in die Folie  $m_F$  wird kleiner und die innere Menge  $m_i$  nimmt ebenso weniger stark ab.

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.4 und 5.5.9.

Ergänzend eingefügt wurden die Unterschiede der Massen nach 150 Minuten Druckbehandlung ( $m_F$  (max),  $m_a$  (max) und  $m_i$  (min)) und der entsprechenden Werte zum Zeitpunkt  $t = 0$  min:

$$\begin{aligned}\Delta m_F &= m_F(\text{max}) - m_F(0 \text{ min}) \\ \Delta m_a &= m_a(\text{max}) - m_a(0 \text{ min}) \\ \Delta m_i &= -m_i(\text{min}) + m_i(0 \text{ min})\end{aligned}$$

Tabelle 5.5.2 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.4 und 5.5.9

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	44	35
$\Delta m_F$	20	7
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	1	1
$\Delta m_a$	1	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	18	28
$\Delta m_i$	21	7

Wie aus Tabelle 5.5.2 zu entnehmen ist, wird von der Folie sehr viel  $\beta$ -Ionon aufgenommen. Schon während der „Vorlaufzeit“ (Zeit bis zum Erreichen des gewünschten Enddrucks) ist eine sprunghafte Zunahme von  $m_F$  zu erkennen. Unter Normaldruck wird dann noch zusätzlich Substanz aufgenommen – ergibt großes  $\Delta m_F$ . Da beide Werte für  $m_a$  bei 1 liegen, entspricht der Eintrag in die Folie (unter Normaldruck) der größeren Abnahme an Substanz innerhalb des Beutels ( $m_i$ ).

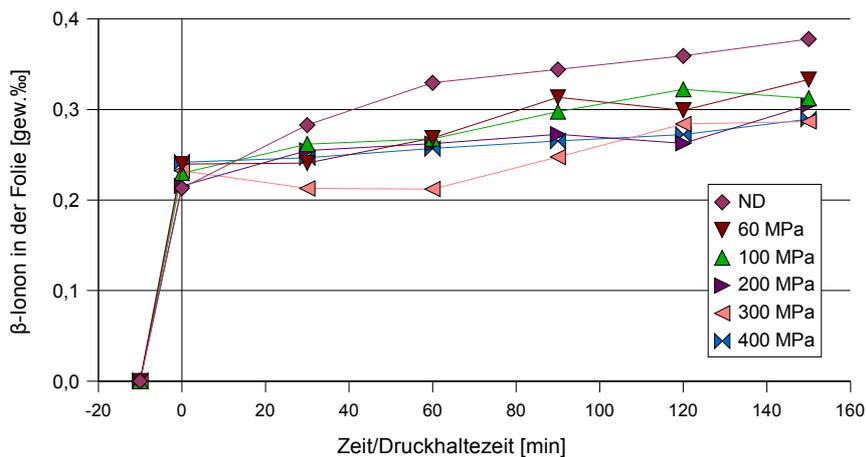


Abbildung 5.5.10 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

Die schnelle Aufnahme von großen Mengen Substanz in die Folie spiegelt sich sowohl in Abbildung 5.5.10, als auch in Abbildung 5.5.11 wieder. Schon während der Vorlaufzeit bis zum

erreichten Enddruck sinkt die Konzentration auf fast die Hälfte der Ursprungskonzentration ab. Während des Versuchsintervalls sinkt  $C_i$  mit steigendem Druck weniger stark ab.

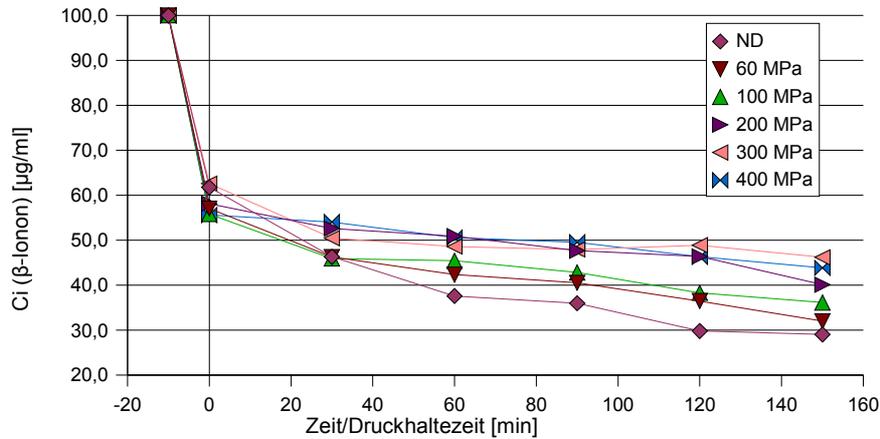


Abbildung 5.5.11 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \bar{\varnothing} 62,01 \mu\text{g/ml}$

Der schnellen Abnahme von  $C_i$  (bis  $t = 0 \text{ min}$ ) steht eine langsame Zunahme von  $C_a$  gegenüber (Abb. 5.5.12), was nochmals die große Aufnahmefähigkeit der Folie bestätigt.

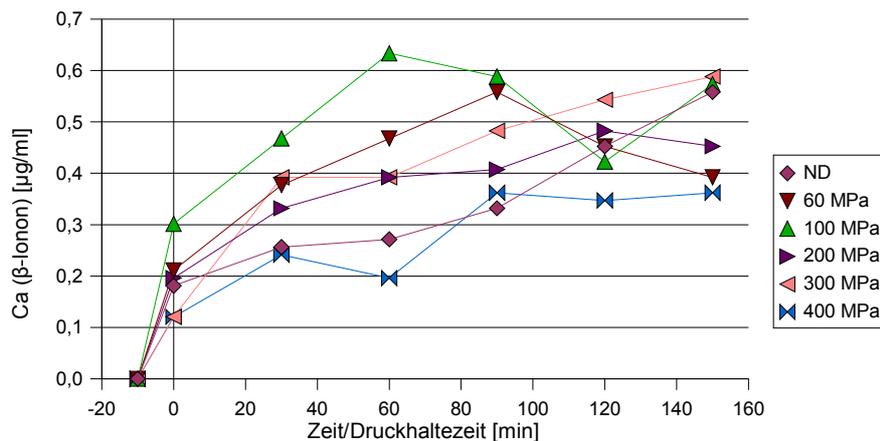


Abbildung 5.5.12 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.5.1.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Aus Abbildung 5.5.13 und 5.5.14 ist zu entnehmen, daß die Kurven der kombinierten Versuche (bei 30 Minuten sowohl bei 60 MPa, als auch bei 400 MPa, mit anschließendem Normaldruck) höher liegen, als die unter Normaldruck. Die Steigungen der Kurven des Reversibilitätsversuchs und des Normaldruck-Versuchs sind sich sehr ähnlich. Die Permeationsraten unter Druckeinfluß bleiben auch über längeren Zeitraum auf einem ähnlichen, niedrigen Niveau.

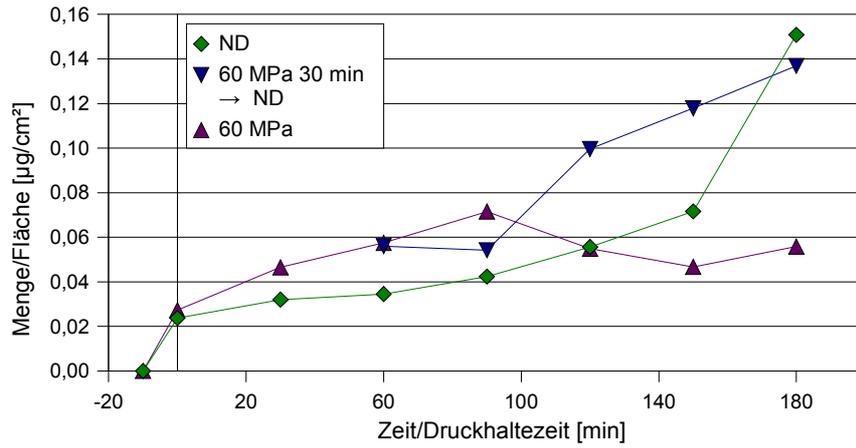


Abbildung 5.5.13 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

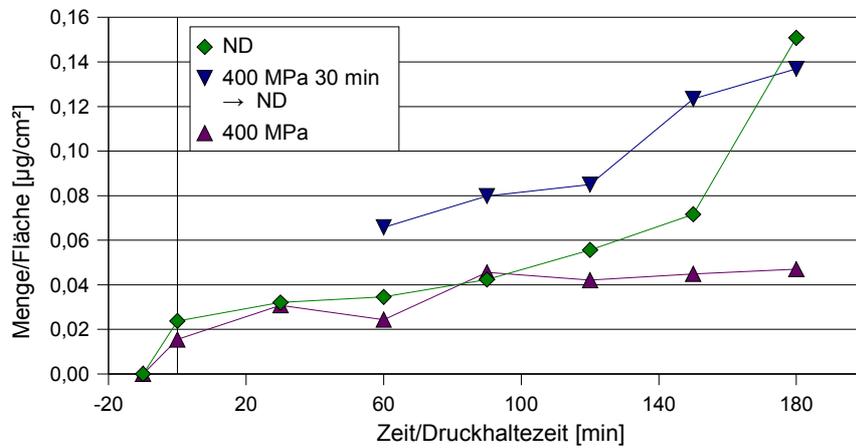


Abbildung 5.5.14 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

Die Durchgangsraten der Reversibilitätsversuche (120 Minuten unter Druck) verändern sich verglichen mit denen der Druckversuche kaum (siehe Abb. 5.5.15 und 5.5.16).

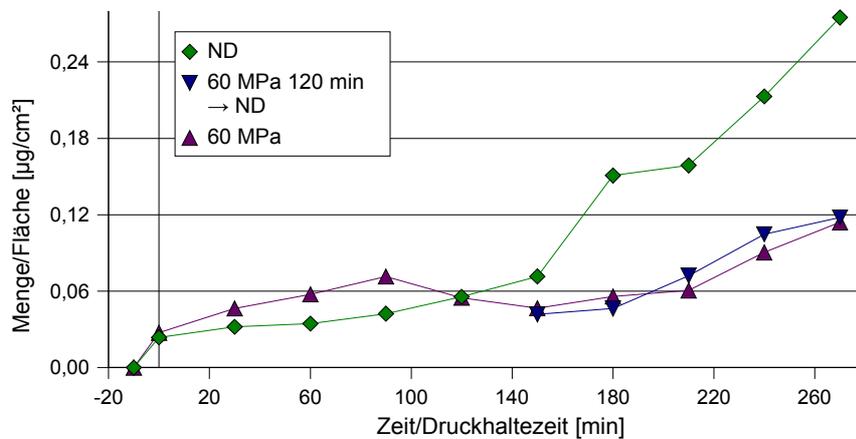


Abbildung 5.5.15 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

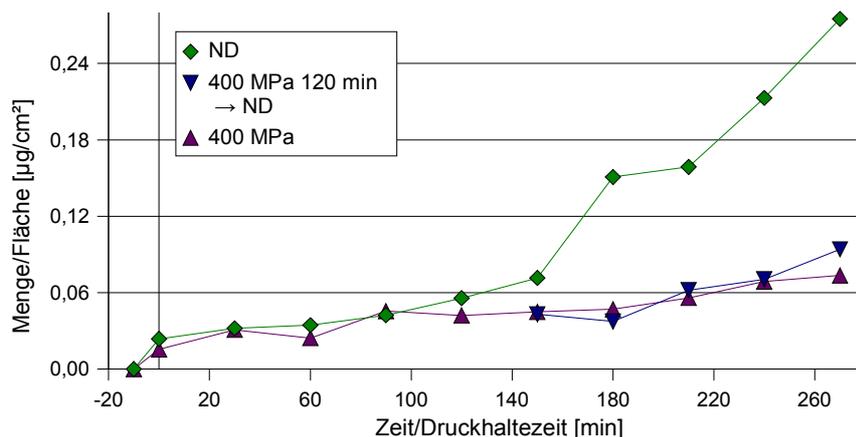


Abbildung 5.5.16 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

### 5.5.2 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 40 °C

In Abbildung 5.5.17 sind die Permeationsraten für 40 °C gezeigt. Für den Versuch unter Normaldruck werden hohe Permeationsraten erhalten, gefolgt von den Versuchen unter 60 und 100 MPa. Ein besonders geringer Durchgang ist für die hohen Drücke (200, 300 und 400 MPa) nachgewiesen.

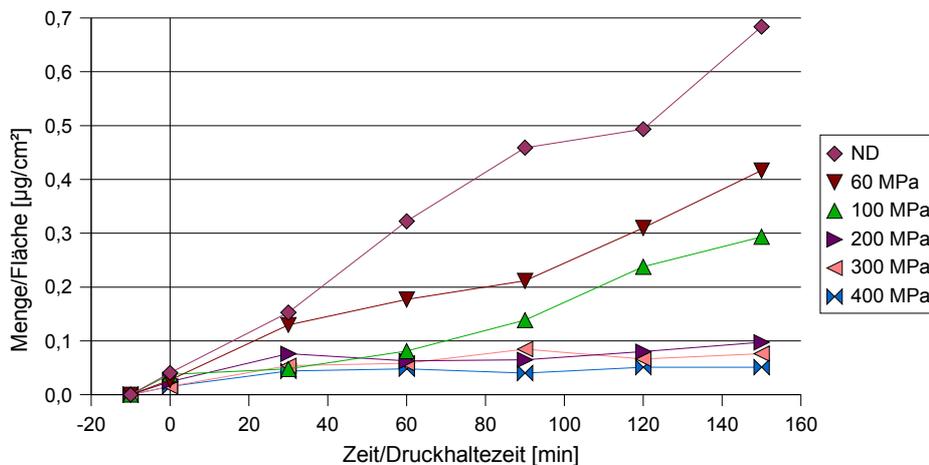


Abbildung 5.5.17 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

Die Veränderung der absoluten Mengen außerhalb ( $m_a$ ) und innerhalb ( $m_i$ ) des Beutels und der daraus resultierenden Menge  $\beta$ -Ionon in der Folie ( $m_F$ ) sind in den Abbildungen 5.5.18 bis 5.5.23 zu sehen.

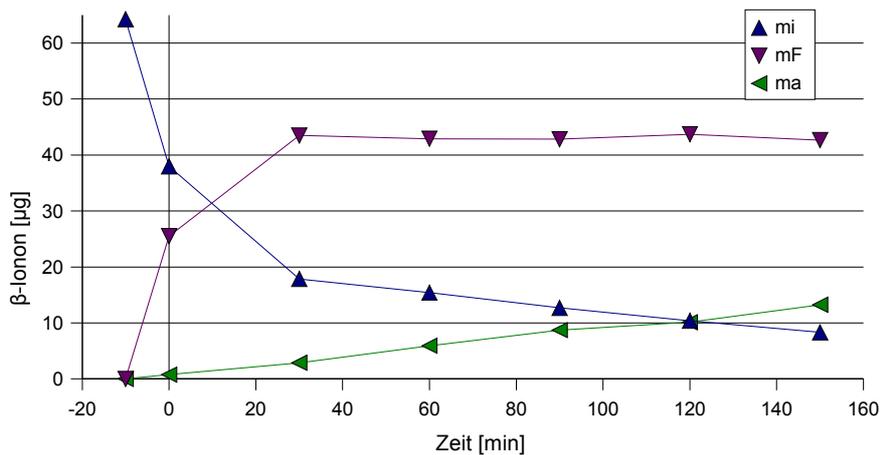


Abbildung 5.5.18 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

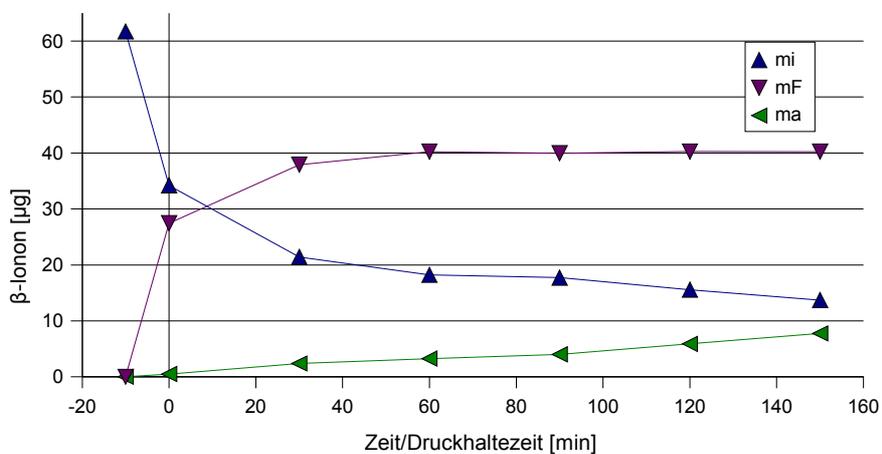


Abbildung 5.5.19 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

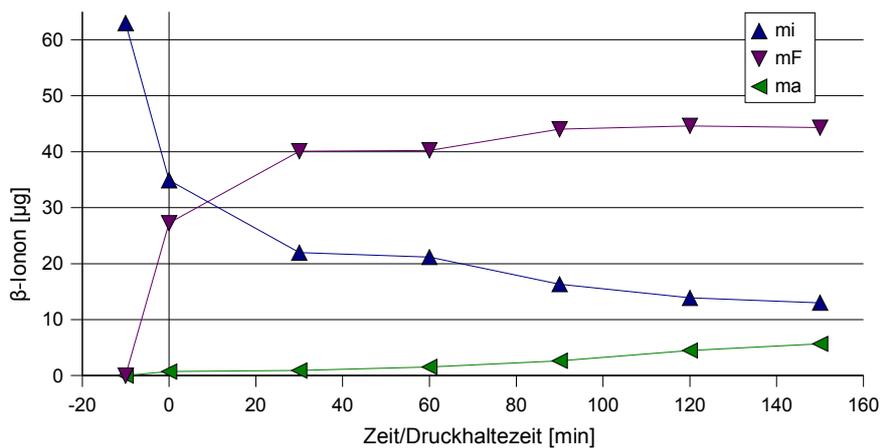


Abbildung 5.5.20 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

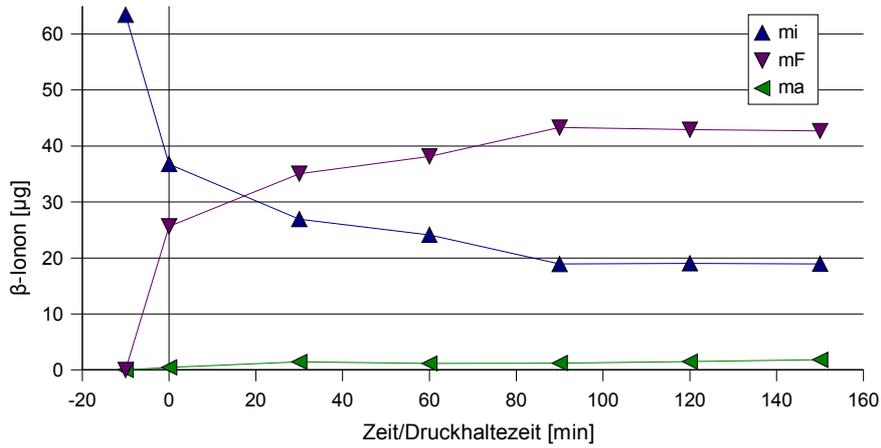


Abbildung 5.5.21 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

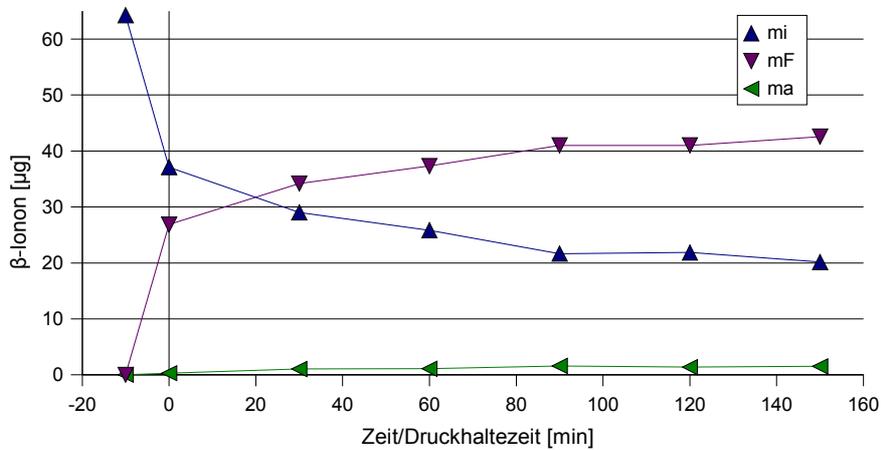


Abbildung 5.5.22 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

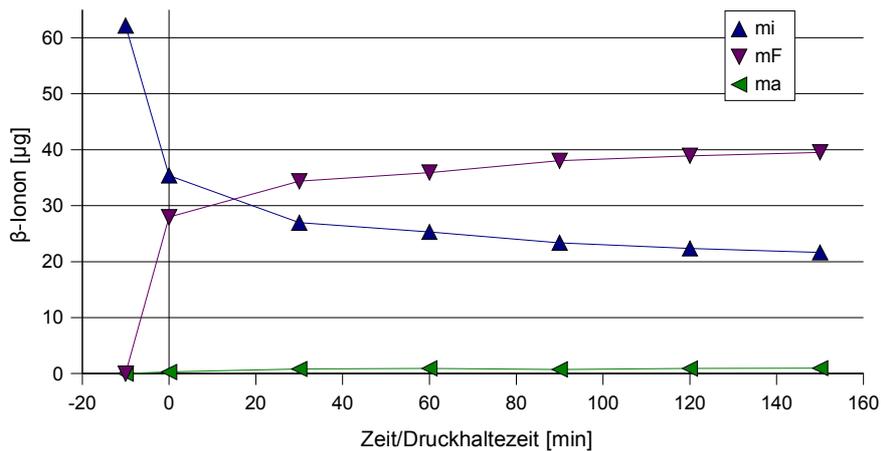


Abbildung 5.5.23 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.18 und 5.5.23 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.3 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.18 und 5.5.23

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	43	40
$\Delta m_F$	17	12
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	13	1
$\Delta m_a$	12	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	8	22
$\Delta m_i$	30	14

Wie aus Tabelle 5.5.3 und Abbildung 5.5.63 zu entnehmen ist, wird schon während der Vorlaufzeit (bis zum Zeitpunkt „null“) eine beträchtliche Stoffmenge in die Folie ( $m_F$ ) aufgenommen (Abb. 5.5.24). Im Laufe der Versuchsdauer steigert sich  $m_F$  weiter. Die äußere Menge  $m_a$  nimmt unter Normaldruck stärker zu als bei 400 MPa. Gegengleich nimmt  $m_i$  unter Druck weniger stark ab.

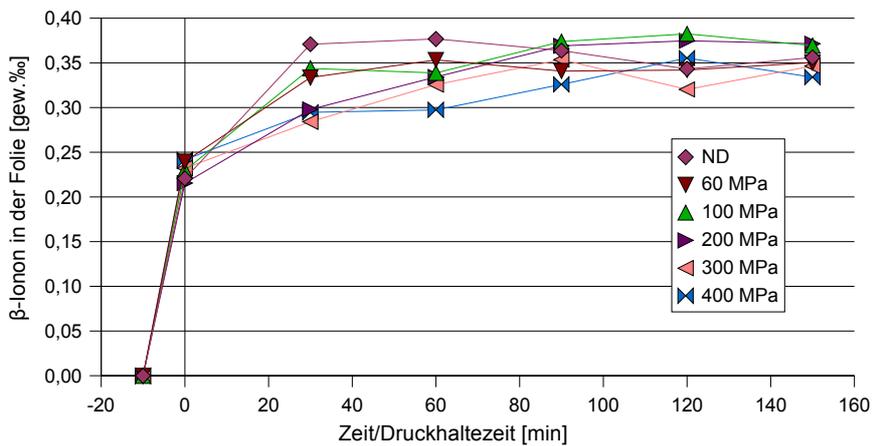


Abbildung 5.5.24 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

Die Veränderungen von  $C_i$  und  $C_a$  sind den Abbildungen 5.5.25 und 5.5.26 zu entnehmen.

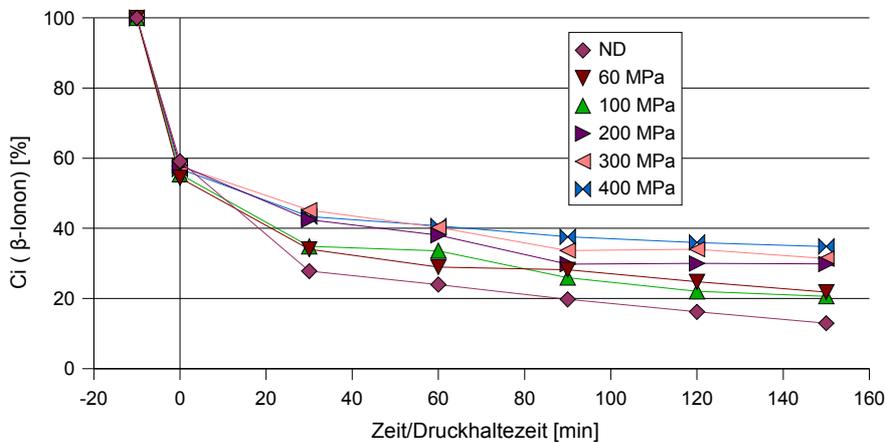


Abbildung 5.5.25 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i$  (-10 min) = Ø 63,33  $\mu\text{g}/\text{ml}$

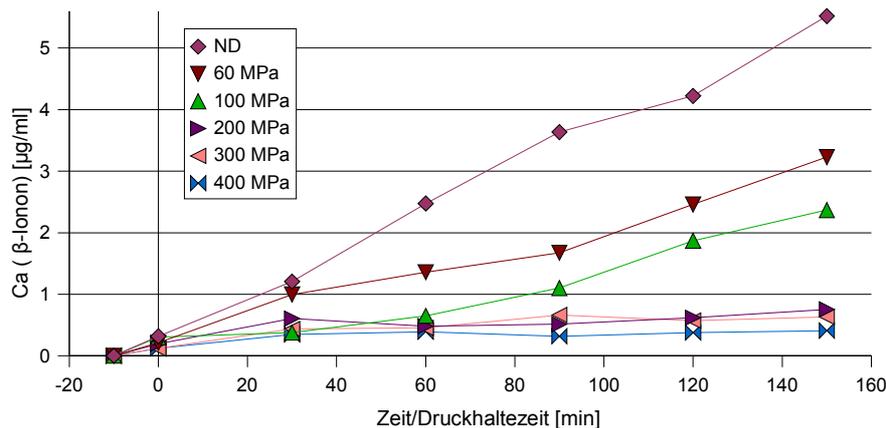


Abbildung 5.5.26 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.5.3 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C

In Abbildung 5.5.27 sind die Permeationsraten bei hoher Temperatur und unter verschiedenen Drücken dargestellt. Hier ist eine weitere Steigerung der Permeation gegenüber den Versuchen bei 22 und 40 °C zu verzeichnen, lediglich bei 400 MPa ist die permeierte Menge klein.

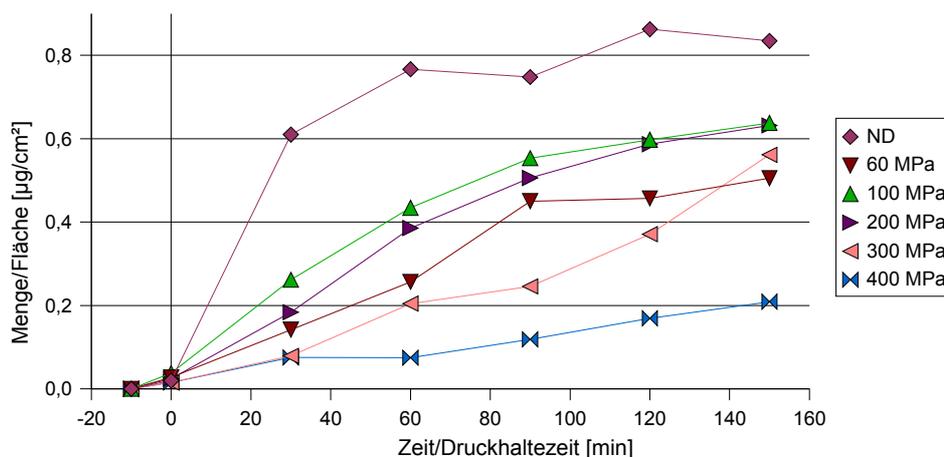


Abbildung 5.5.27 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

Aus den Abbildungen 5.5.28 bis 5.5.33 sind die Veränderungen der absoluten Mengen ( $m_a$ ,  $m_i$  und  $m_F$ ) zu entnehmen.

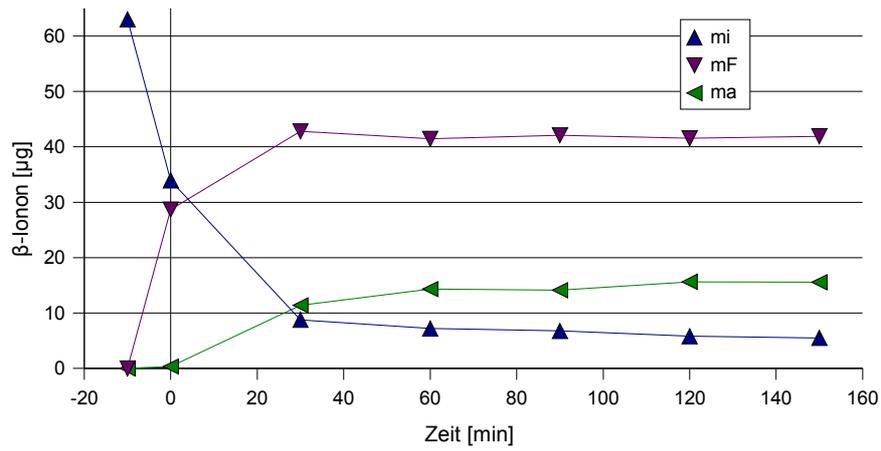


Abbildung 5.5.28 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

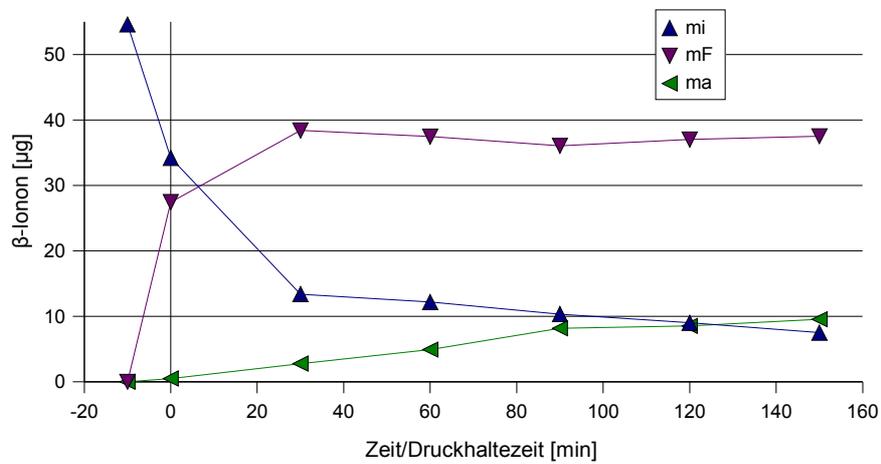


Abbildung 5.5.29 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

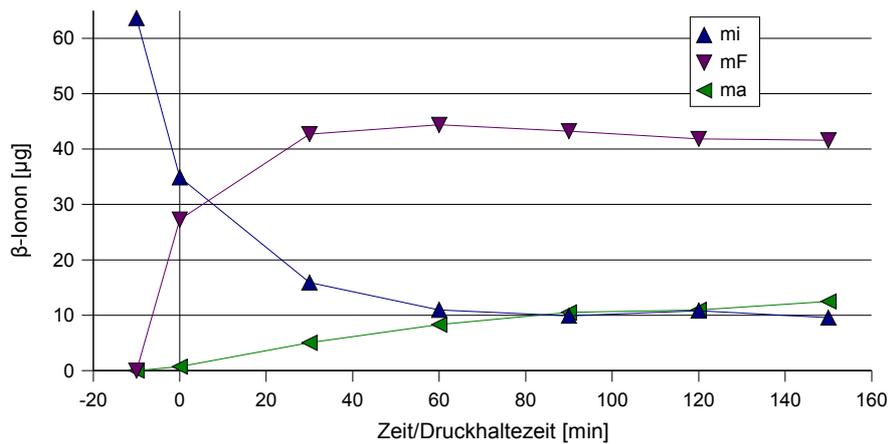


Abbildung 5.5.30 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

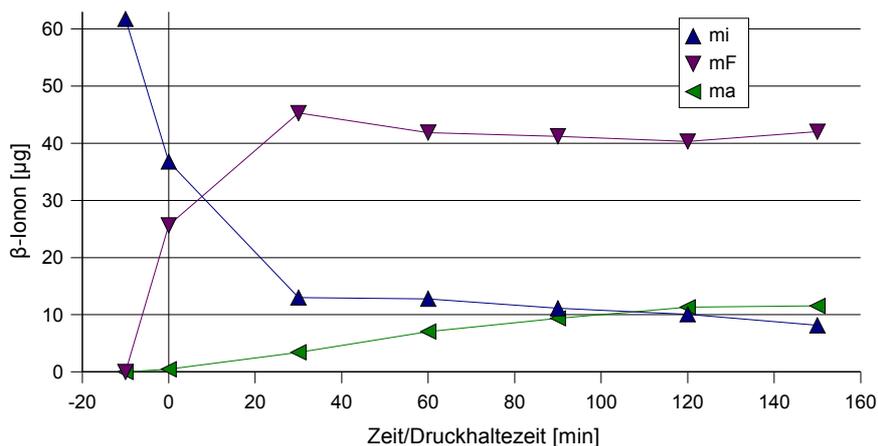


Abbildung 5.5.31 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

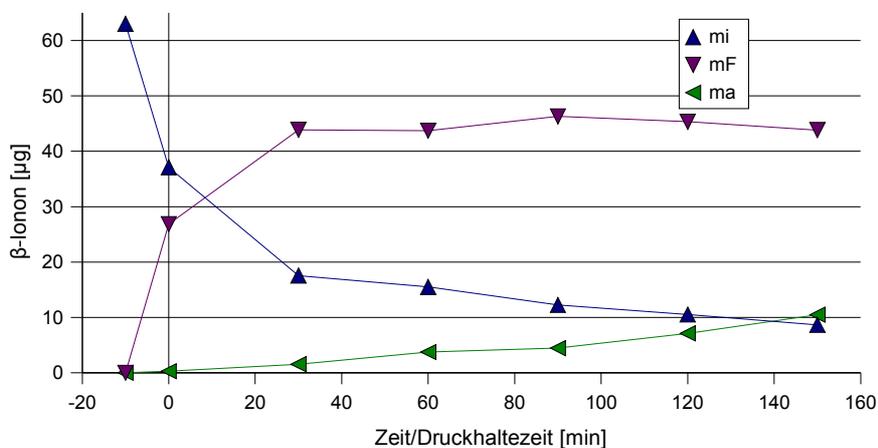


Abbildung 5.5.32 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

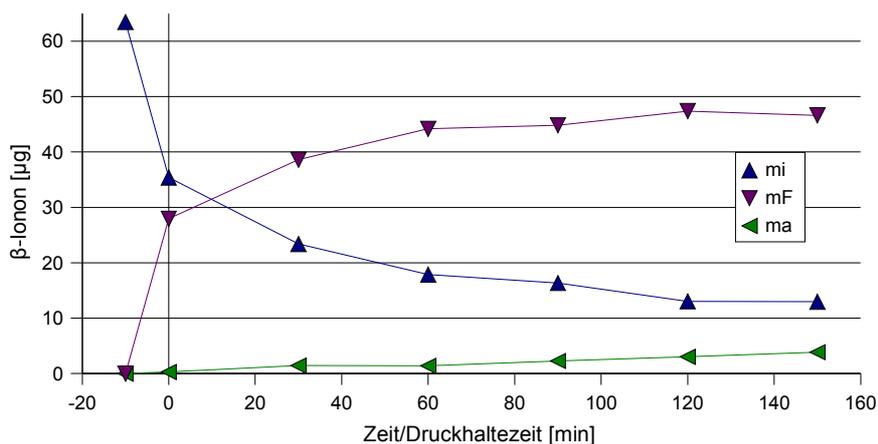


Abbildung 5.5.33 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Zusammengefaßt in Tabelle 5.5.4 sind Werte aus Abbildung 5.5.28 und 5.5.33. Bei Normaldruck hat der Substanzausgleich zwischen Beutel-Inhalt und Beutel-Umgebung bereits stattgefunden. Man erhält gleiche Konzentrationen:  $C_i$  liegt bei 5,5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  und  $C_a$  bei 6,5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

Tabelle 5.5.4 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.28 und 5.5.33

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	42	47
$\Delta m_F$	13	19
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	16	4
$\Delta m_a$	15	4
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	7	13
$\Delta m_i$	28	22

Wie Tabelle 5.5.4 zu entnehmen ist, unterscheiden sich  $m_F$  bei Normaldruck und  $m_F$  bei 400 MPa nicht von einander. Auch unter dem Einfluß von kleineren Drücken ist die Substanzaufnahme in die Folie ähnlich (Abb. 5.5.34).

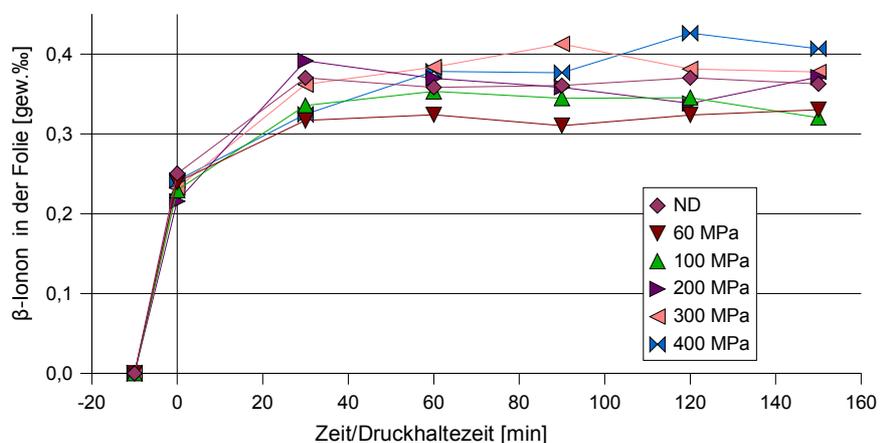
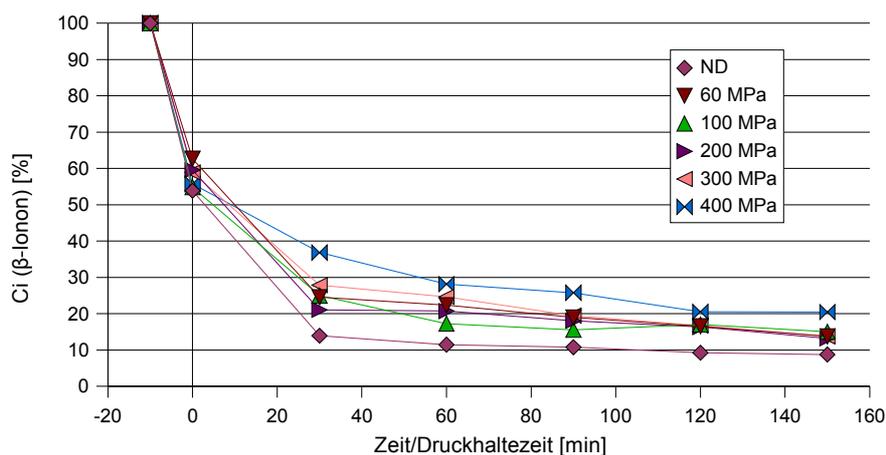
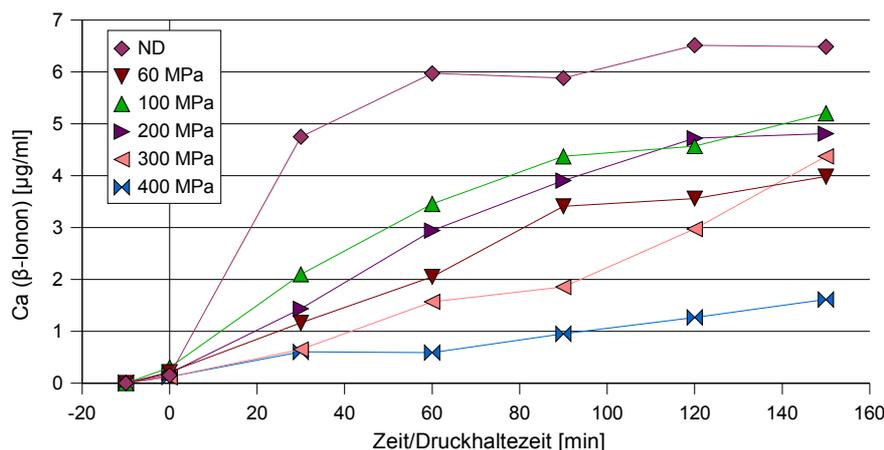


Abbildung 5.5.34 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

Abbildung 5.5.35 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i$  (-10 min) =  $\bar{\varnothing}$  61,55  $\mu\text{g}/\text{ml}$

Abbildung 5.5.36 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.5.3.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.5.5 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	44	35	43	40	42	47
$\Delta m_F$	20	7	17	12	13	19
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	1	1	13	1	16	4
$\Delta m_a$	1	1	12	1	15	4
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	18	28	8	22	7	13
$\Delta m_i$	21	7	30	14	28	22

Aus Tabelle 5.5.5 ist zu entnehmen:

1. Bei dieser Substanz-/Folienkombination zeigen sich nur geringe Unterschiede bei der Substanzaufnahme in die Folie ( $m_F$ ). Es werden für alle Temperaturbereiche bei den verschiedenen Drücken ähnliche Werte erhalten.
2. Die äußere Substanzmenge  $m_a$  wird durch den Temperatureinfluß lediglich bei den Normaldruck-Versuchen erhöht. Bei dem Druckversuch bei 60 °C kommt es zu einer geringen Zunahme der ausgewanderten Substanz.
3. Die innere Substanzmenge  $m_i$  nimmt gegengleich unter Druck weniger ab als unter Normaldruck.

## 5.5.4 Berechnungen

Wie sowohl in Kapitel 4.8, als auch in 5.3.4 ausführlich beschrieben, können aus den Meßdaten die Verteilungskoeffizienten ( $K_i$ ) und die Permeationskoeffizienten ( $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ) berechnet werden. Zusammengefasst sind diese für das System  $\beta$ -Ionon/PA6 in Tabelle 5.5.6.

Tabelle 5.5.6 Übersicht von  $K_i$ ,  $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ; System  $\beta$ -Ionon/PA6

Druck [MPa]	22 °C			40 °C			60 °C		
	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$
<b>ND</b>	34	0,1	1,1	51	2,6	2,4	64	28	4,2
<b>ND*</b>	16	0,3	1	—	—	—	32	5	3
<b>60</b>	28	0,1	0,7	41	1	1,2	55	1,8	1,5
<b>100</b>	25	0,1	0,5	45	0,6	1,5	54	2,2	1,8
<b>200</b>	20	0,1	0,5	37	0,1	1	58	2,7	1,5
<b>200*</b>	9	0,03	0,5	—	—	—	25	1	1,6
<b>300</b>	19	0,04	0,4	31	0,1	1	58	2,9	2,6
<b>400</b>	19	0,02	0,4	30	0,1	0,5	51	9	1,4

\*EtOH/H<sub>2</sub>O außen

$$K_i = c_{Fi} / c_i \quad P / (10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$$

Gut zu erkennen ist die Verringerung der Werte durch den Druckeinfluß. Vergleicht man die Werte von  $K_i$  der Versuche (außen Wasser) mit denen der Versuche (außen Ethanol/Wasser), so wird deutlich, daß sich der Substanzanteil in der Folie ( $m_F$ ) bei Zugabe von Ethanol verringert (siehe auch Kap. 6).

## 5.5.5 Vergleichsversuche zum Lösungsmiteleinfluß

Die Abbildungen 5.5.37 und 5.5.38 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 5,2 % vol. – Wasser). Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

Bei 22 °C sind kaum Unterschiede zu erfassen. Bei einer Temperatur von 60 °C zeigen v.a. die Normaldruck-Versuche hohe Durchgangsraten. Hier erhöht der zusätzliche Alkohol die Permeation noch weiter. Dagegen zeigen sich unter Druckeinfluß in beiden Fällen (H<sub>2</sub>O- und H<sub>2</sub>O/EtOH-Versuche) gleiche Permeationsraten.

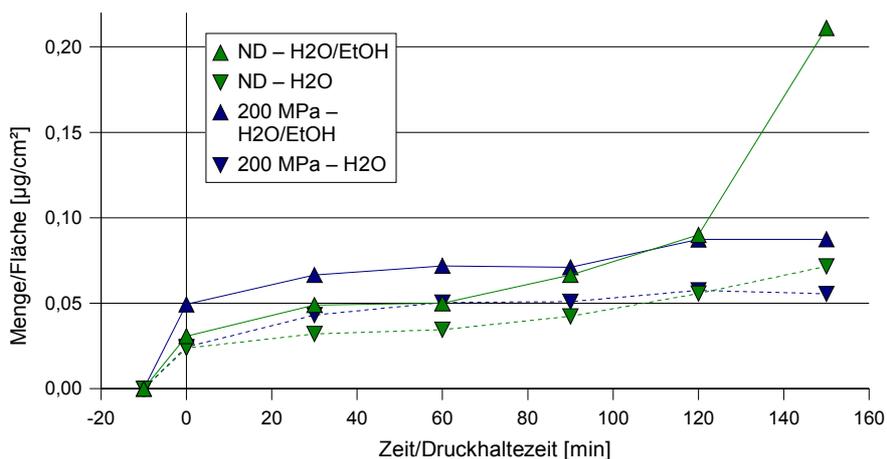


Abbildung 5.5.37 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

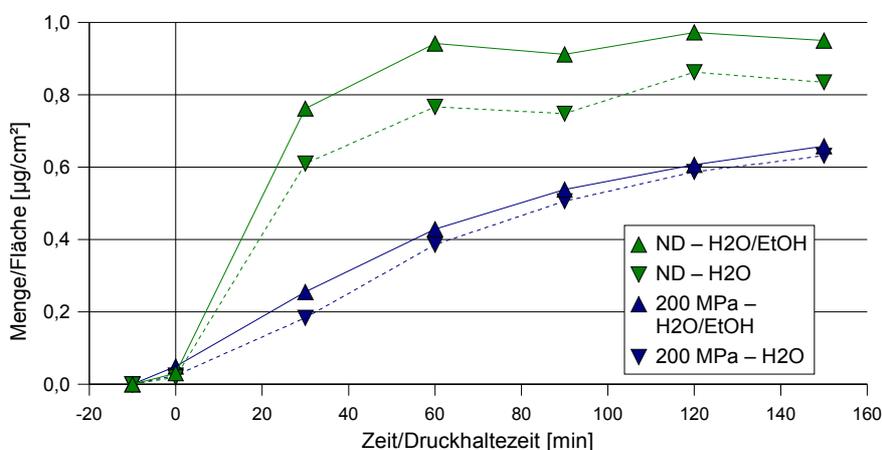


Abbildung 5.5.38 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

Für Vergleiche im Detail sind nachfolgend die Mengenveränderungen  $m_a$ ,  $m_i$  und  $m_f$  dargestellt (Abb. 5.5.39 bis 5.5.42).

Der Zusatz von Ethanol bewirkt bei den, nach außen abgegebenen Mengen ( $m_a$ ) keine Veränderung – sowohl bei 22 °C, als auch bei 60 °C. Betrachtet man die Abnahme der inneren Mengen ( $m_i$ ), so erkennt man bei den „Wasser-Versuchen“ eine stärkere Abnahme als bei den „Ethanol-Wasser-Versuchen“. Damit ist auch der Eintrag in die Folie ( $m_f$ ) größer. Bedingt ist dies wahrscheinlich durch eine Veränderung der Verteilungskoeffizienten (siehe Diskussion, Kapitel 6).

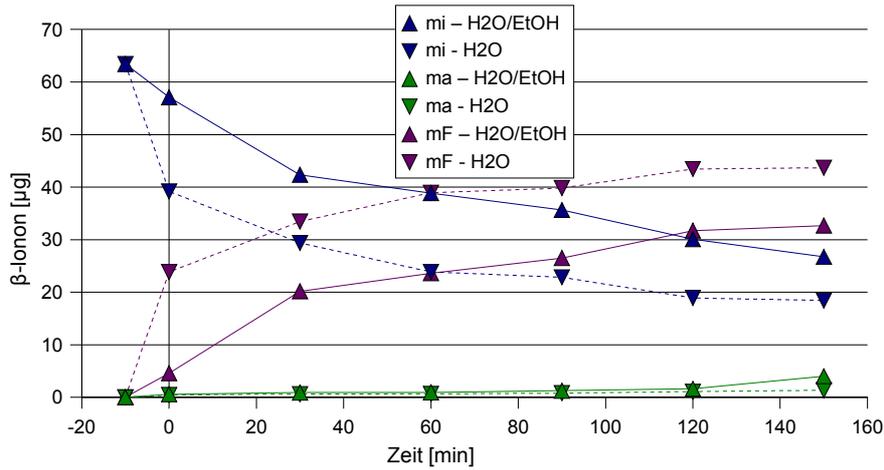


Abbildung 5.5.39 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

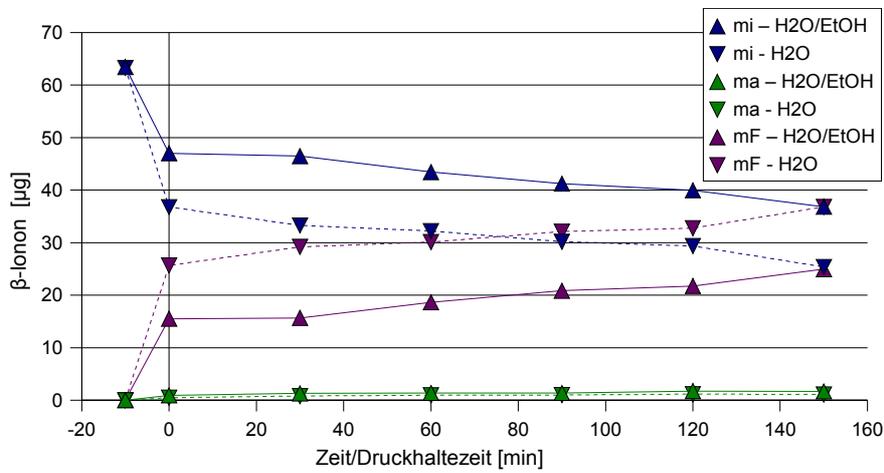


Abbildung 5.5.40 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

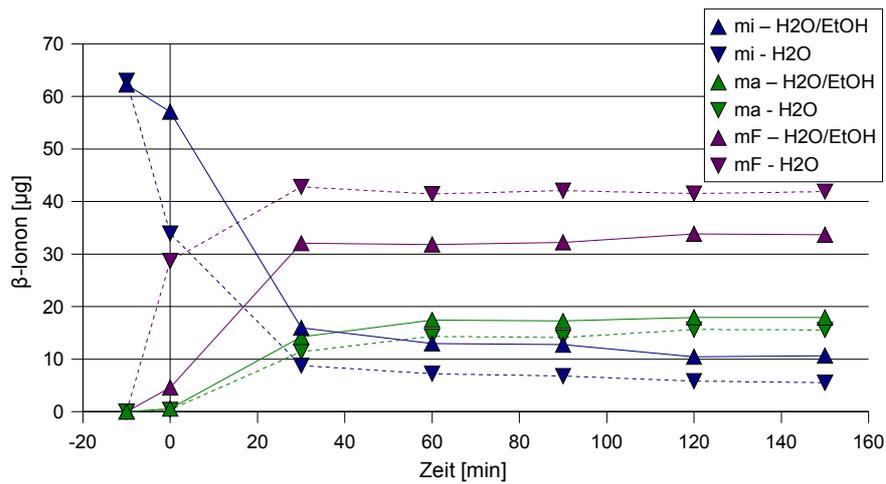


Abbildung 5.5.41 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

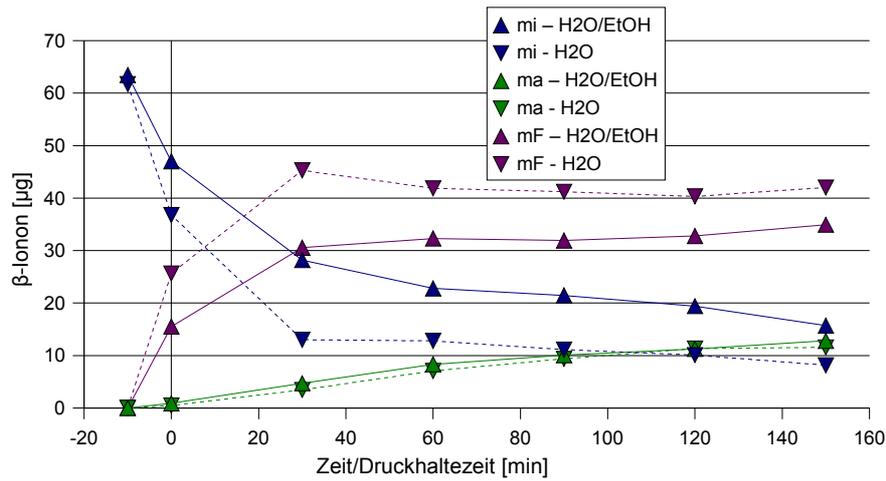


Abbildung 5.5.42 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

Der direkte Vergleich (Tab. 5.5.7) zeigt nochmals die geringen Unterschiede von  $m_a$  bei allen Versuchsbedingungen. Der Eintrag in die Folie ist bei den EtOH/H<sub>2</sub>O-Versuchen geringer als bei den Wasser-Versuchen. Dementsprechend nimmt die innere Menge ( $m_i$ ) des „Wasser-Versuchs“ stärker ab.

Tabelle 5.5.7 Übersichtstabelle zu Abbildungen 5.5.39 bis 5.5.42

	ND	200 MPa	ND	200 MPa
Versuchstemperatur 22 °C				
	außen H <sub>2</sub> O		außen EtOH/H <sub>2</sub> O	
$m_F$ (max) [µg]	44	37	33	25
$m_a$ (max) [µg]	1	1	4	2
$m_i$ (min) [µg]	18	25	26	36
Versuchstemperatur 60 °C				
	außen H <sub>2</sub> O		außen EtOH/H <sub>2</sub> O	
$m_F$ (max) [µg]	42	42	34	35
$m_a$ (max) [µg]	16	12	18	13
$m_i$ (min) [µg]	6	8	11	16

### 5.5.6 Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 22 °C

Die Permeationsraten bei einer Temperatur von 22 °C für LDPE, als eine unpolare Folie, sind in Abbildung 5.5.43 aufgezeigt. Gut erkennbar ist der nahezu lineare Anstieg der Permeationsrate bei Normaldruck und der deutlich reduzierte Durchgang bei 400 MPa. Die Kurven aller anderen Drücke verlaufen im Bereich dazwischen, wobei sich keine deutliche Aufgliederung zeigt.

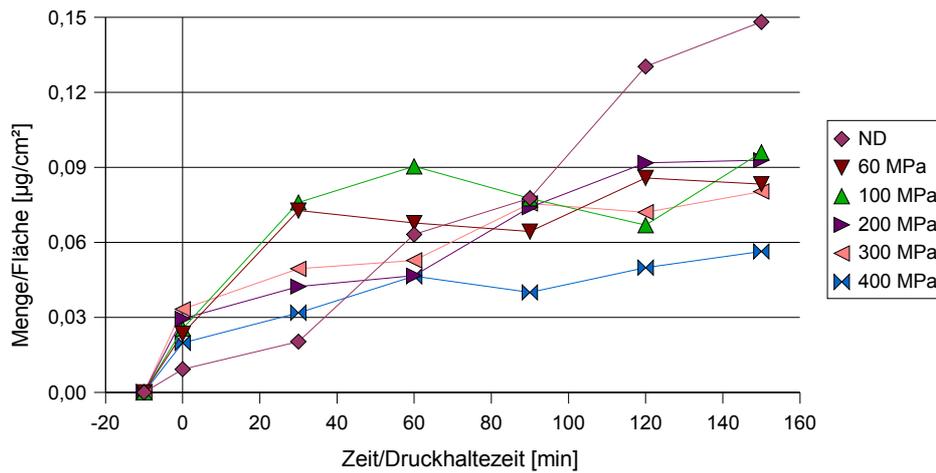


Abbildung 5.5.43 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

Die Veränderung der absoluten Mengen außerhalb ( $m_a$ ) und innerhalb ( $m_i$ ) des Beutels und der daraus resultierenden Menge  $\beta$ -Ionon in der Folie ( $m_F$ ) sind in den Abbildungen 5.5.44 bis 5.5.49 zu sehen.

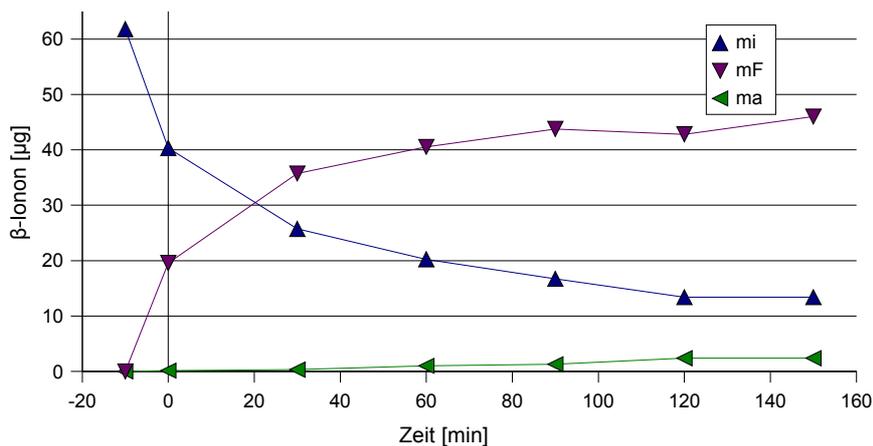


Abbildung 5.5.44 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

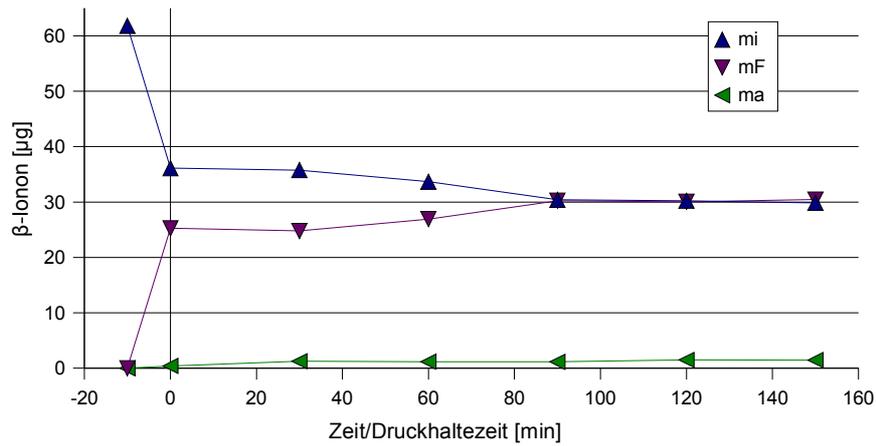


Abbildung 5.5.45 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

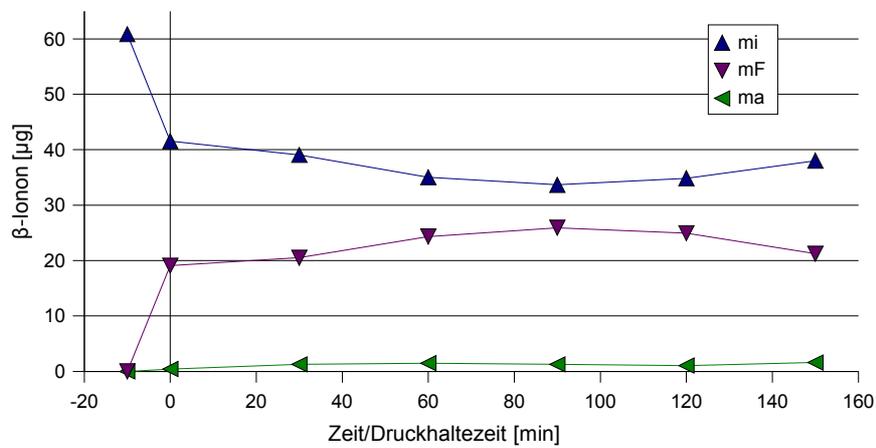


Abbildung 5.5.46 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

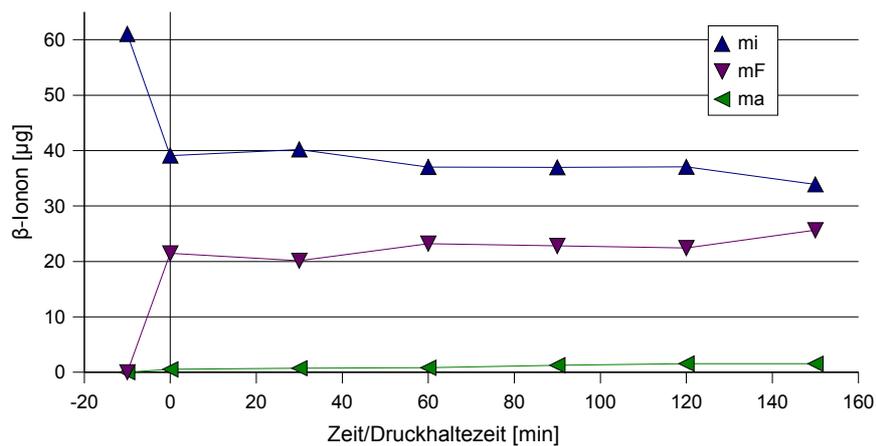


Abbildung 5.5.47 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

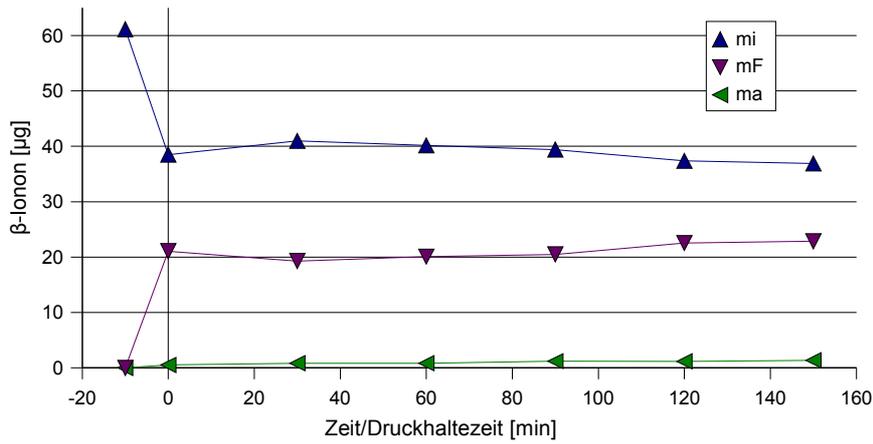


Abbildung 5.5.48 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

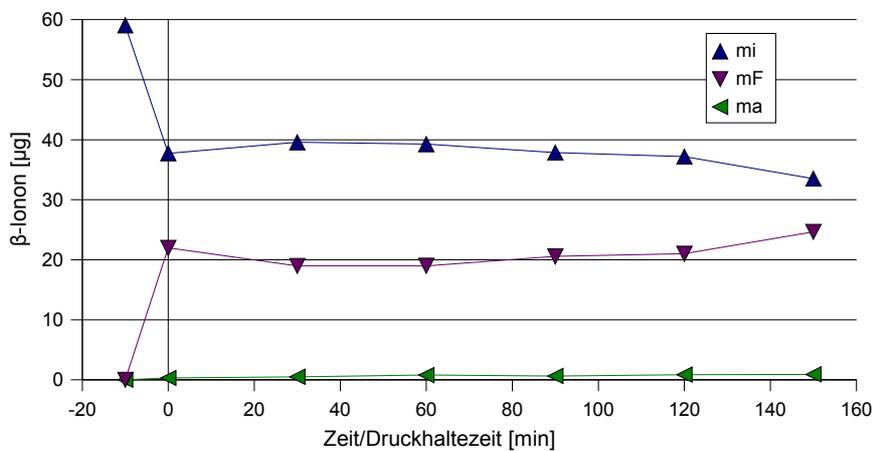


Abbildung 5.5.49 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.45 und 5.5.49 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.8 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.45 und 5.5.49

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	46	25
$\Delta m_F$	26	3
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	2	1
$\Delta m_a$	2	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	13	34
$\Delta m_i$	27	4

Bei diesem Versuchssystem ist unter Normaldruck eine starke Substanzaufnahme in die Folie zu erkennen (siehe Tab. 5.5.8 und Abb. 5.5.50). Schon während der „Vorlaufzeit“ (bis zum Erreichen des gewünschten Enddrucks) nimmt die Folie viel Substanz auf, anschließend ist unter

Druck nur eine kleine weitere Zunahme zu verzeichnen (zu erkennen an kleinem  $\Delta m_F$ -Wert).  
 Unter Normaldruck hingegen wird weiteres  $\beta$ -Ionon von der Folie aufgenommen.

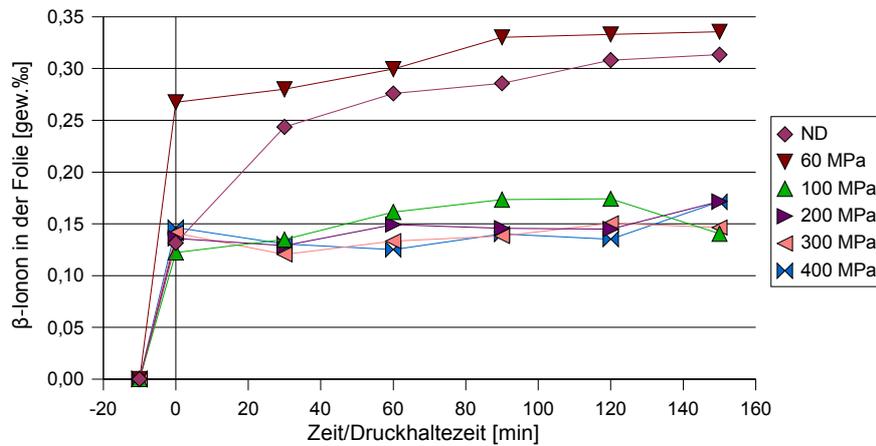


Abbildung 5.5.50 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

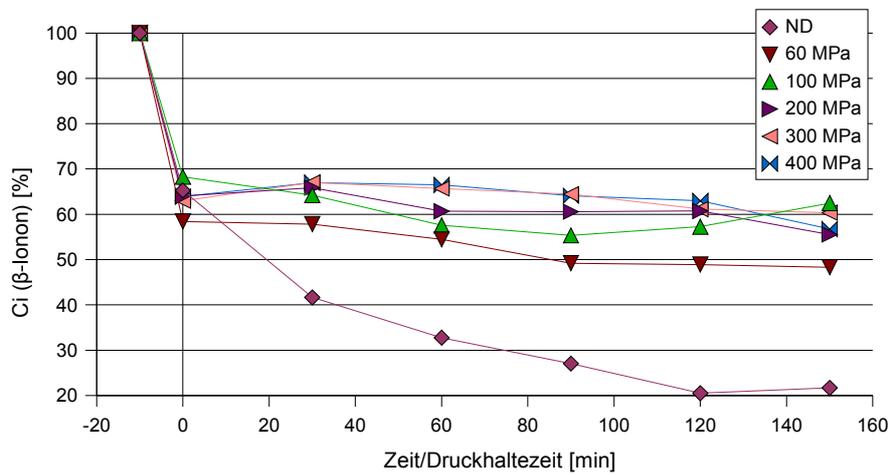


Abbildung 5.5.51 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \varnothing 60,94 \mu\text{g/ml}$

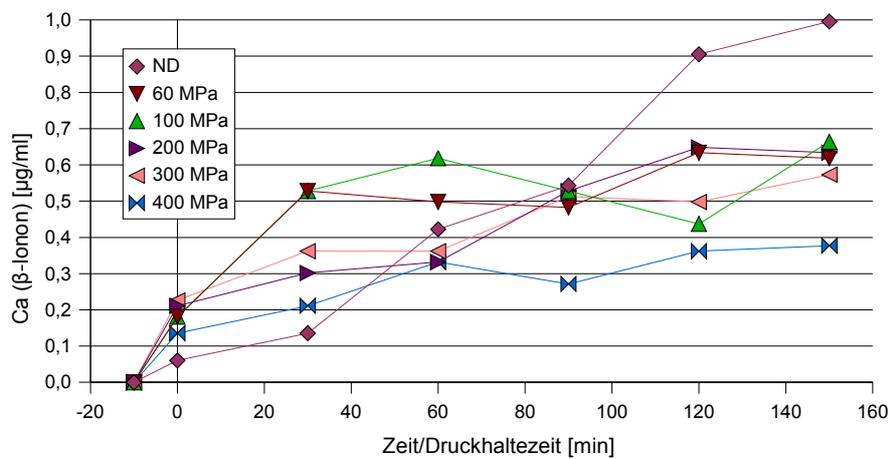


Abbildung 5.5.52 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.5.6.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Wie aus den Abbildungen 5.5.53 und 5.5.54 zu entnehmen ist, liegen die Permeationsraten nach Druckbehandlung (60 MPa) mit anschließendem Normaldruck sogar noch unter den Raten der zugehörigen Druckversuche. Sie zeigen aber eine ähnliche Kurvensteigung wie die Druckversuche. Im Gegensatz dazu steigen die Kurven der Permeationen unter Normaldruck steiler an.

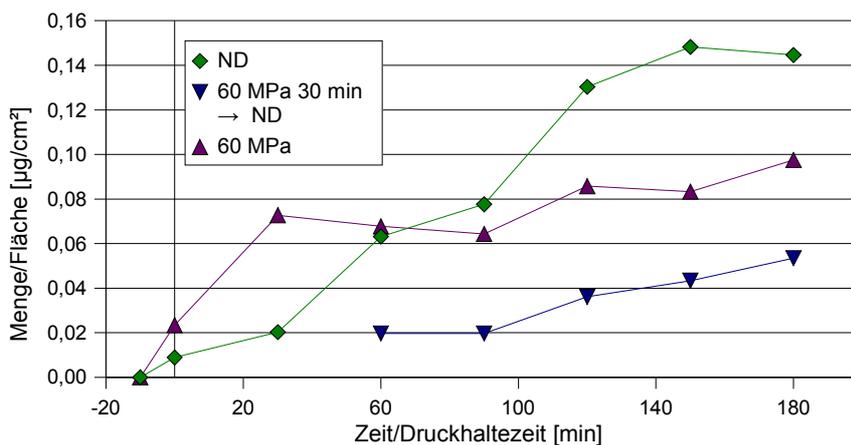


Abbildung 5.5.53 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

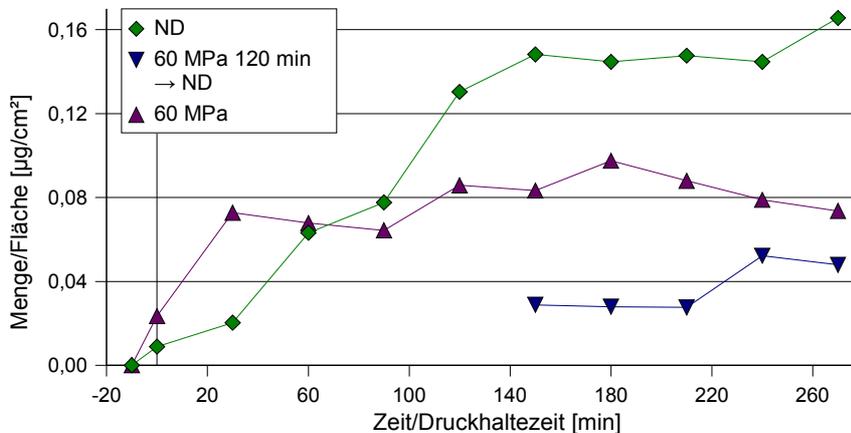


Abbildung 5.5.54 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

Die Permeationen für die Reversibilitätsversuche bei 400 MPa sind in Abbildung 5.5.55 und 5.5.56 dargestellt. Hier liegen die Permeationsraten sowohl der Druck-Versuche, als auch der Druck-/Normaldruck-Versuche auf gleichem Niveau. Die Permeationskurve unter Normaldruck (Abb. 5.5.56) erreicht nach langer Versuchsdauer ein Plateau.

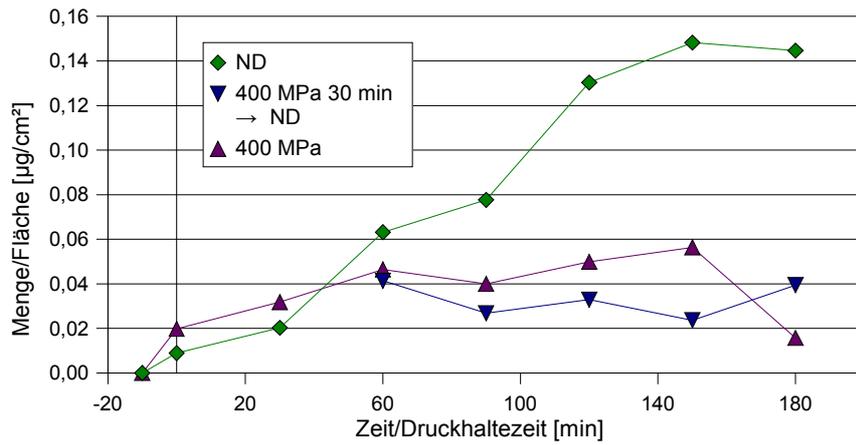


Abbildung 5.5.55 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

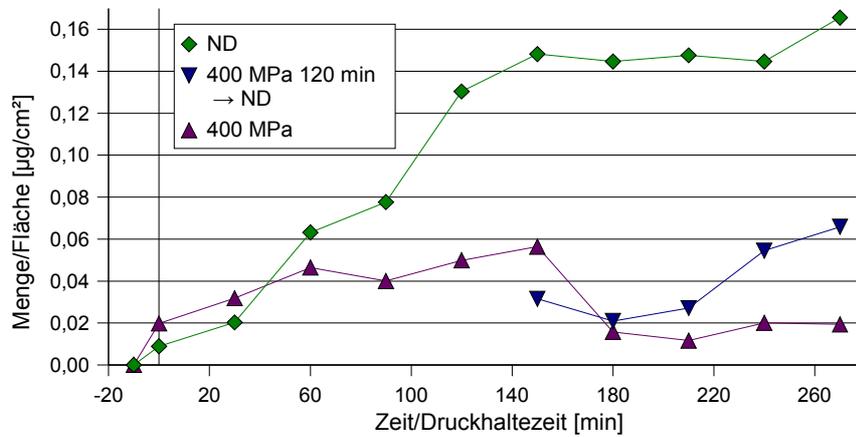


Abbildung 5.5.56 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

### 5.5.7 Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 40 °C

In Abbildung 5.5.57 sind die Durchgangsraten bei 40 °C aufgezeigt. Eine verminderte Permeation wird für die Drücke größer 60 MPa registriert.

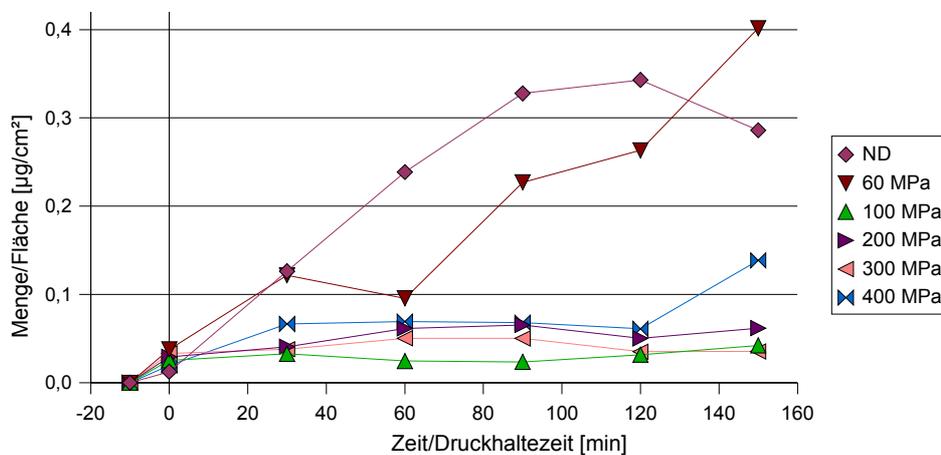


Abbildung 5.5.57 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.5.58 bis 5.5.63) sind die Veränderungen der absoluten Mengen dargestellt. Deutlich wird, daß unter allen Druckbedingungen ein Großteil des  $\beta$ -Ionons von der Folie aufgenommen wird.

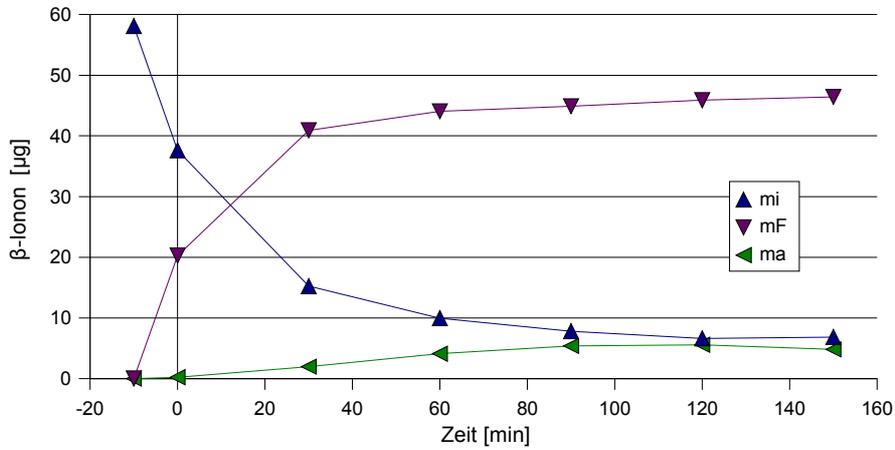


Abbildung 5.5.58 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

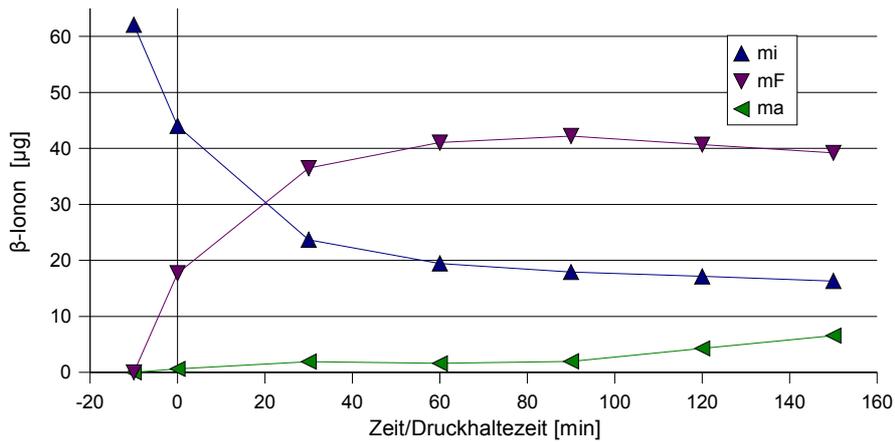


Abbildung 5.5.59 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

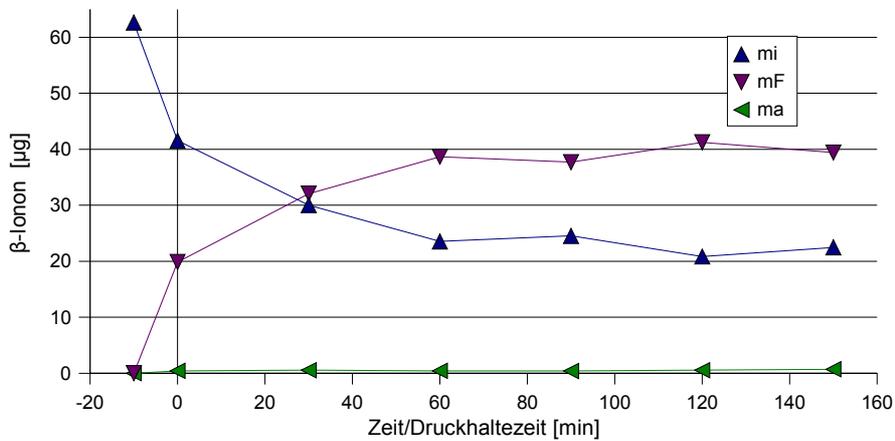


Abbildung 5.5.60 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

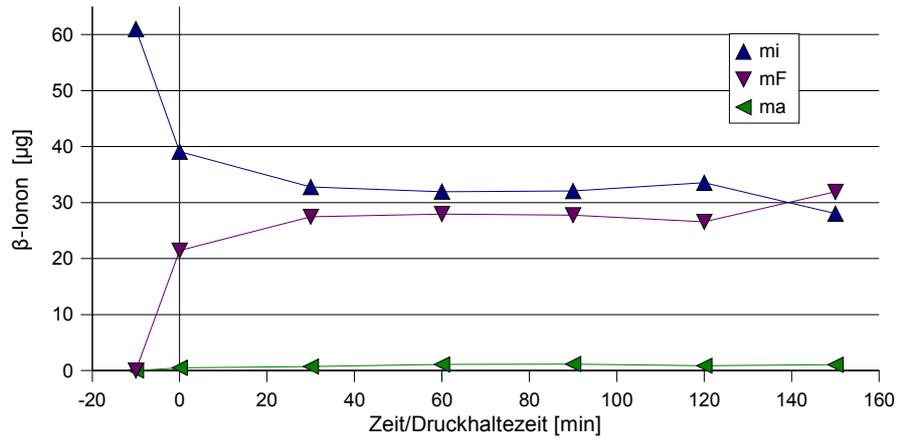


Abbildung 5.5.61 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

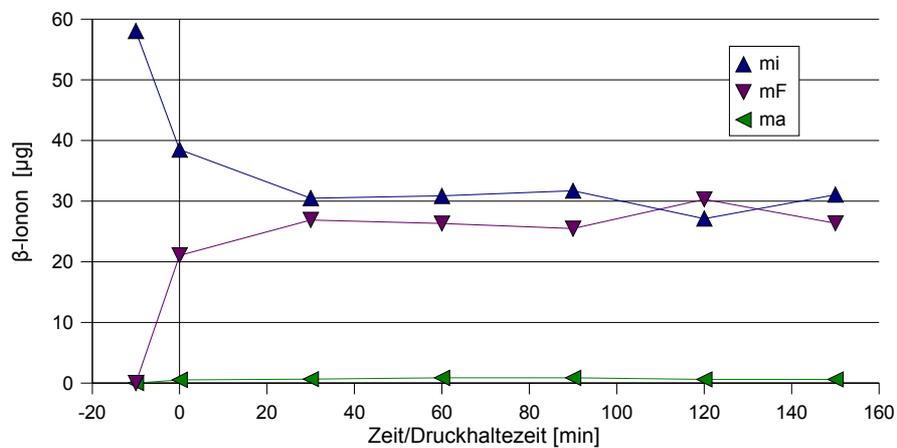


Abbildung 5.5.62 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

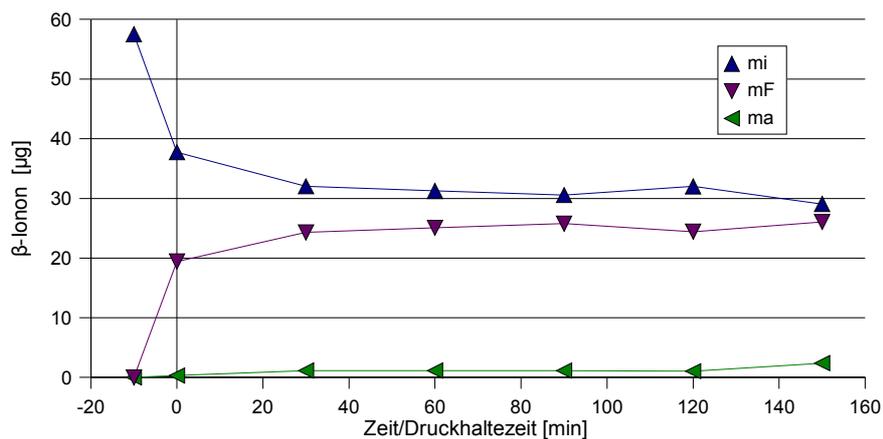


Abbildung 5.5.63 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Wie aus Tabelle 5.5.9 zu entnehmen ist, vermindert der erhöhte Druck auch hier die Permeation (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1). Unter Normaldruck strebt das System dem Konzentrationsausgleich zu –  $C_a$  liegt bei 2,1  $\mu\text{g/ml}$  und  $C_i$  bei 6,6  $\mu\text{g/ml}$ .

Tabelle 5.5.9 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.58 und 5.5.63

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	46	26
$\Delta m_F$	26	7
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	5	2
$\Delta m_a$	5	2
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	7	29
$\Delta m_i$	31	29

Besonders groß ist die Aufnahme von  $\beta$ -Ionon in der Folie unter Normaldruck (siehe Tab. 5.5.9 und Abb. 5.5.64). Schon während der Vorlaufzeit wird viel Substanz aufgenommen – eine weitere Aufnahme ist bei den Versuchen unter 200, 300 und 400 MPa nicht zu verzeichnen. Unter Normaldruck, 60 und 100 MPa wird auch während der Druckbehandlung zusätzliches  $\beta$ -Ionon von der Folie sorbiert.

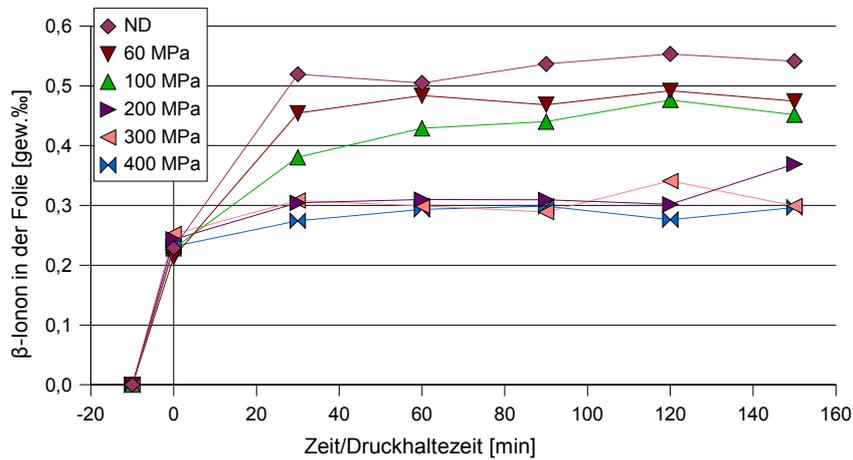


Abbildung 5.5.64 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

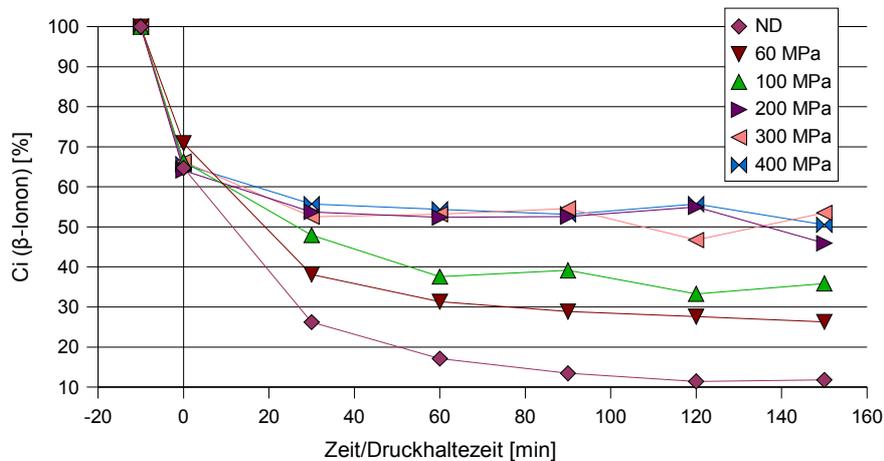


Abbildung 5.5.65 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 59,89 \mu\text{g/ml}$

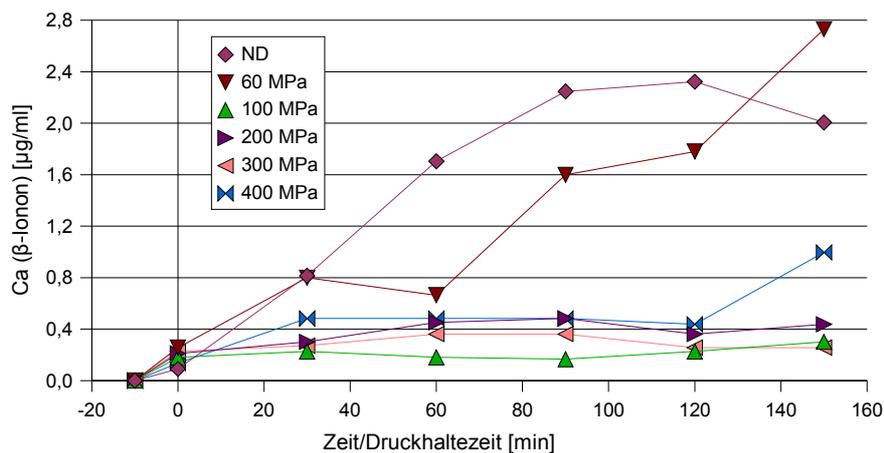


Abbildung 5.5.66 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.5.8 Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 60 °C

Aus Abbildung 5.5.67 ist zu ersehen, daß sich durch den Temperatureinfluß die Permeationsraten der Druckversuche weiter denen unter Normaldruck annähern. Bei 200, 300 und 400 MPa aber wirkt sich der vermindernde Druckeffekt weiterhin aus.

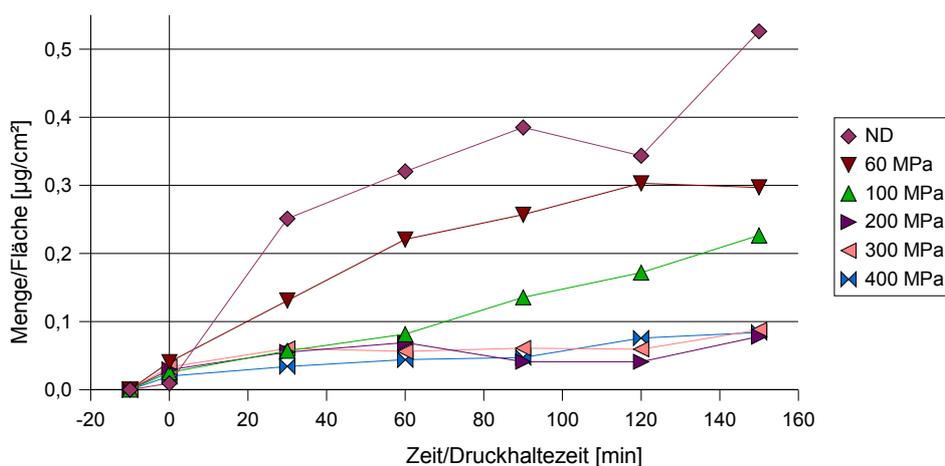


Abbildung 5.5.67 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

In nachfolgenden Abbildungen 5.5.68 bis 5.5.73 sind die Veränderungen der Mengen innen, außen und in der Folie dargestellt.

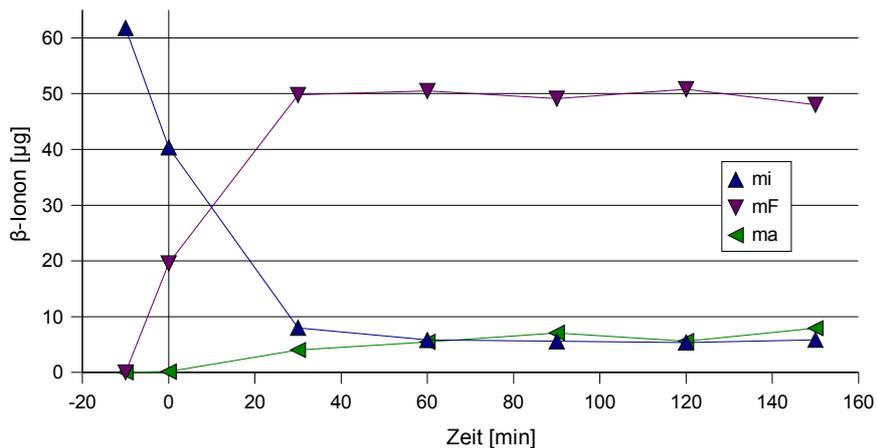


Abbildung 5.5.68 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

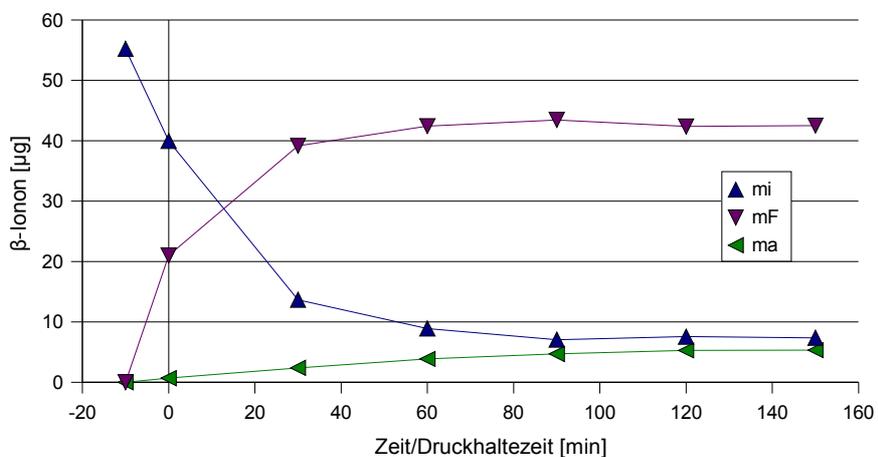


Abbildung 5.5.69 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

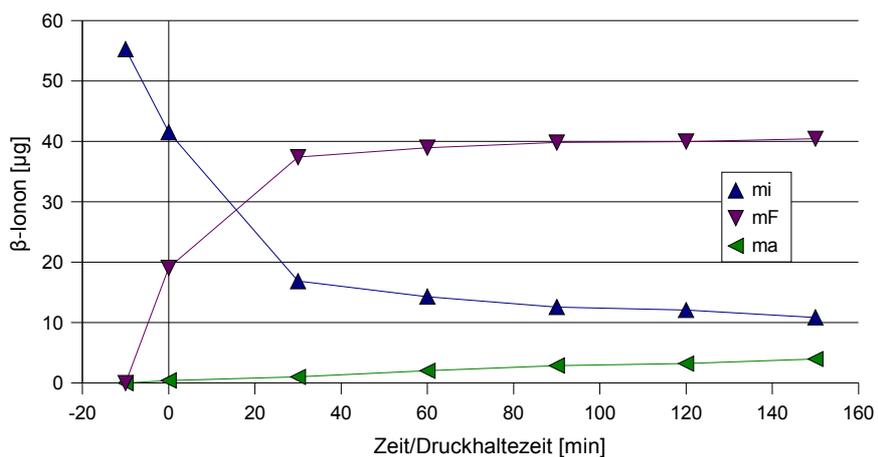


Abbildung 5.5.70 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

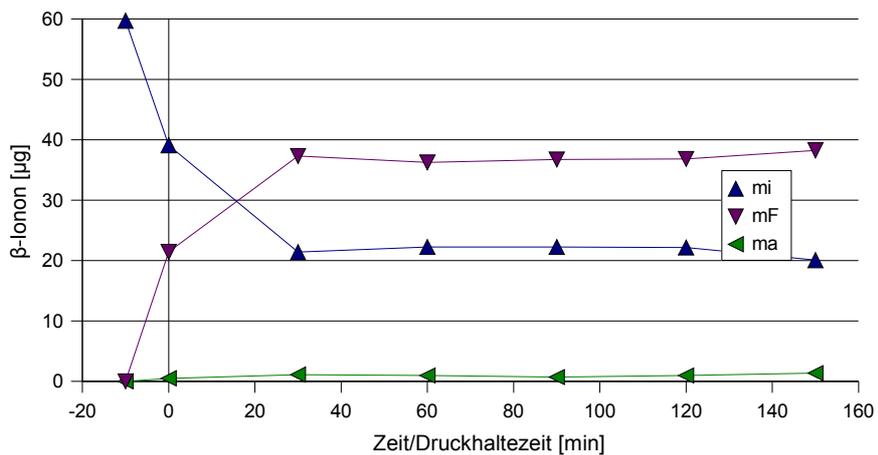


Abbildung 5.5.71 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

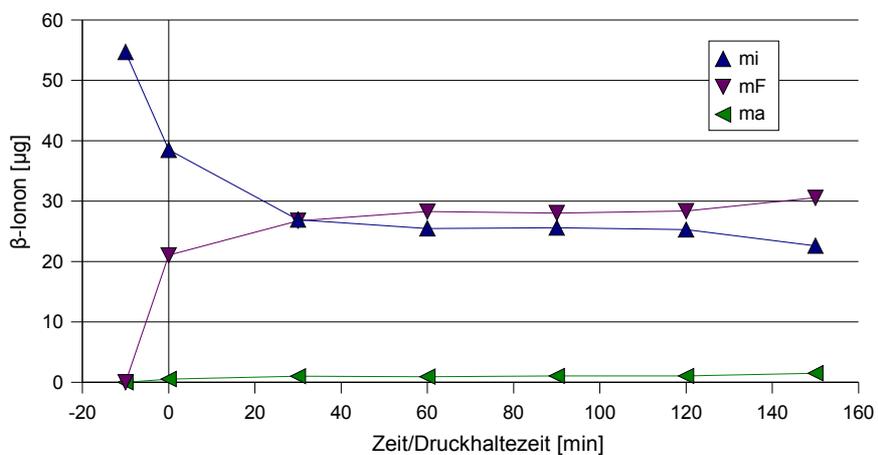


Abbildung 5.5.72 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

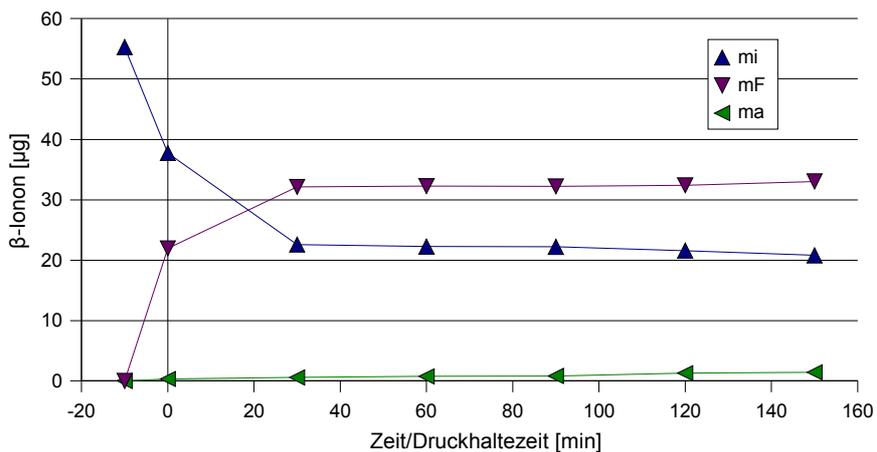


Abbildung 5.5.73 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine tabellarische Zusammenfassung der Mengenveränderungen der Versuche aus den Abbildungen 5.5.68 und 5.5.73 (Definitionen der  $\Delta$ -Werte siehe Kap. 5.5.1).

Tabelle 5.5.10 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.68 und 5.5.73

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	50	33
$\Delta m_F$	30	11
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	8	1
$\Delta m_a$	8	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	6	21
$\Delta m_i$	34	17

Wie sowohl aus Tabelle 5.5.10, als auch aus Abbildung 5.5.74 zu entnehmen ist, sind die aufgenommen Mengen in der Folie unter Druck deutlich geringer. Bei Normaldruck haben sich die Konzentrationen innen und außen aber noch nicht ausgeglichen ( $C_i = 5,9 \mu\text{g/ml}$  und  $C_a = 3,3 \mu\text{g/ml}$  – siehe auch Abb. 5.5.75 und 5.5.76).

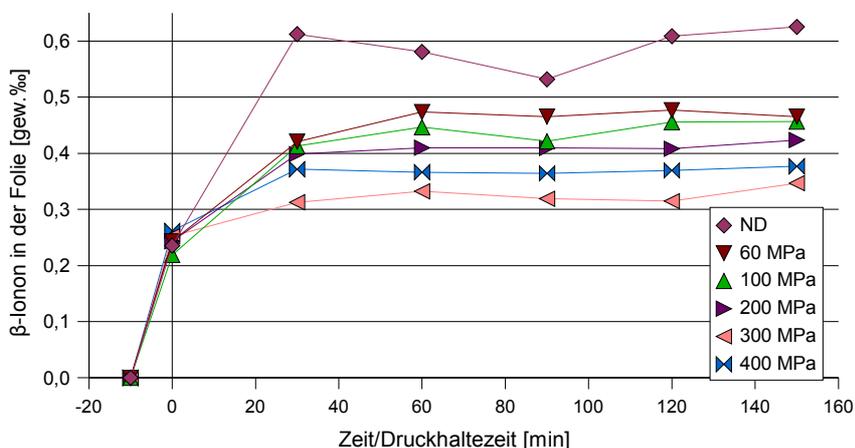


Abbildung 5.5.74 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

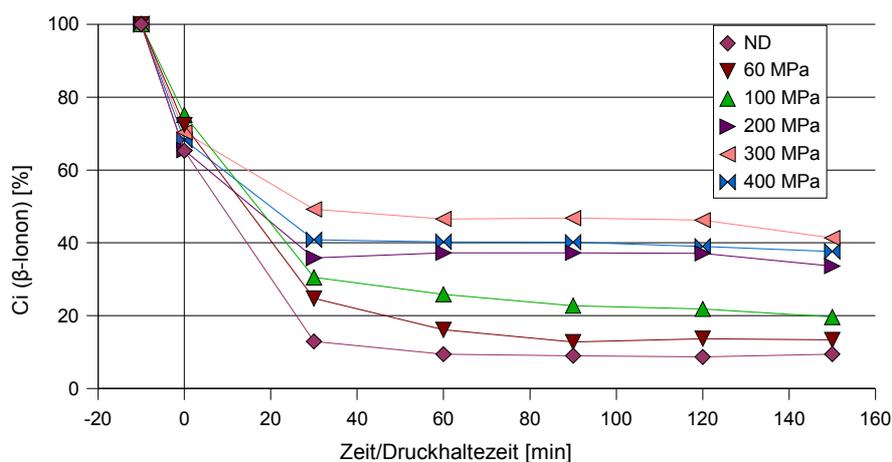
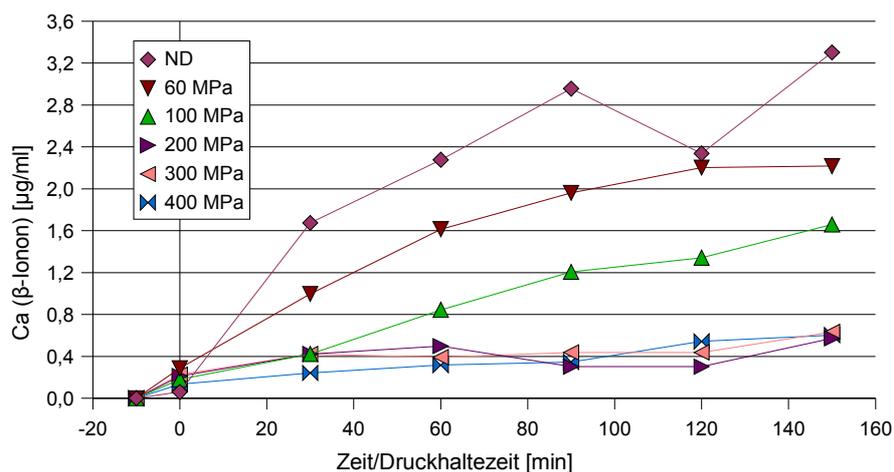


Abbildung 5.5.75 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 57,00 \mu\text{g/ml}$

Abbildung 5.5.76 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.5.8.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.5.11 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [µg]	46	25	46	26	50	33
$\Delta m_F$	26	3	26	7	30	11
$m_a$ (max) [µg]	2	1	5	2	8	1
$\Delta m_a$	2	1	5	2	8	1
$m_i$ (min) [µg]	13	34	7	29	6	21
$\Delta m_i$	27	4	31	9	34	17

Aus Tabelle 5.5.11 ist zu entnehmen:

1. Da bei dieser Substanz-/Folienkombination sofort zu Beginn der Messung eine fast vollständige Sättigung der Folie erreicht wird, zeigen sich nur geringe Unterschiede bei  $m_F$ ; sowohl  $m_F$  bei Normaldruck, als auch  $m_F$  bei 400 MPa werden mit der Temperatur nur wenig gesteigert.
2. Die äußere Substanzmenge  $m_a$  wird durch den Temperatureinfluß lediglich bei den Normaldruck-Versuchen erhöht.
3. Die innere Substanzmenge  $m_i$  nimmt gegengleich unter Druck weniger ab, wird aber durch den Temperatureinfluß leicht gesteigert.

### 5.5.9 Berechnungen

Wie sowohl in Kapitel 4.8, als auch in 5.3.4 ausführlich beschrieben, können aus den Meßdaten die Verteilungskoeffizienten ( $K_i$ ) und die Permeationskoeffizienten ( $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ) berechnet werden. Zusammengefasst sind diese für das System  $\beta$ -Ionon/LDPE in Tabelle 5.5.12.

Tabelle 5.5.12 Übersicht von  $K_i$ ,  $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ; System  $\beta$ -Ionon/LDPE

Druck [MPa]	22 °C			40 °C			60 °C		
	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$
ND	56	2	2	94	1	3,3	129	2,9	2,6
ND*	64	0,1	1,7	—	—	—	152	2,2	4,1
60	18	0,5	0,5	44	0,9	0,8	83	1	2,4
100	14	0,2	0,2	34	0,05	1	58	0,4	1,3
200	13	0,1	0,1	19	0,04	0,3	35	0,06	0,8
200*	24	0,04	0,1	—	—	—	52	0,06	0,8
300	12	0,4	0,4	19	0,02	0,3	24	0,04	0,5
400	13	0,4	0,4	17	0,06	0,4	32	0,1	0,4

\*EtOH/H<sub>2</sub>O außen

$$K_i = c_{Fi} / c_i \quad P / (10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$$

Bei allen Temperaturen kann beobachtet werden, daß alle Koeffizienten ( $K_i$ ,  $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ) mit steigendem Druck sinken. Wie man Tabelle 5.5.12 und Abbildung 5.5.78 entnehmen kann sind sowohl die Durchgangsraten (bei 60 °C), als auch die berechneten Werte von  $P_{ma}$  und  $P_{mi}$ , bei Wasser und Wasser/EtOH außen, gleich.

### 5.5.10 Vergleichsversuche zum Lösungsmittleinfluß

Die Abbildungen 5.5.77 und 5.5.78 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 5,2 % vol. – Wasser) auf die Permeationsraten. Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

Wie in Abbildung 5.5.77 zu erkennen ist, liegen die Permeationsraten bei 22 °C in gleichen Bereichen. Während durch die Temperaturerhöhung eine Durchgangssteigerung bei Normaldruck zu verzeichnen ist, ist unter Druckeinfluß (400 MPa) zwischen den Permeationsraten mit Wasser und mit Lösungsmittelgemisch kein Unterschied zu sehen (Abb. 5.5.78).

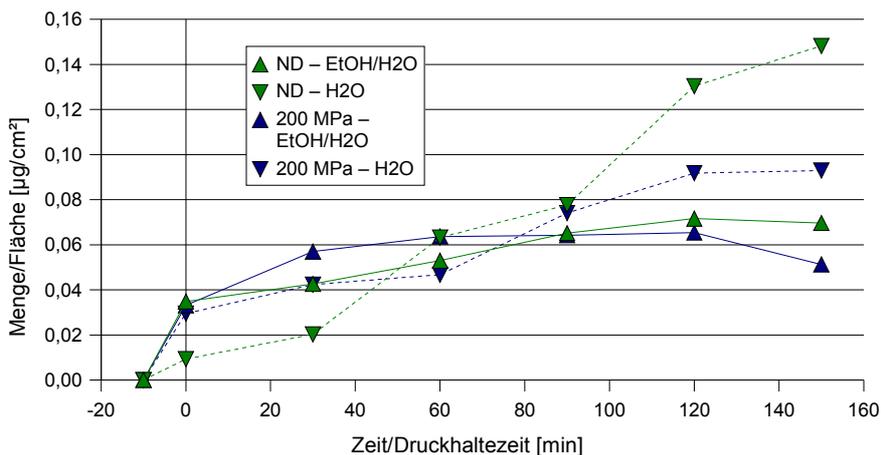


Abbildung 5.5.77 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

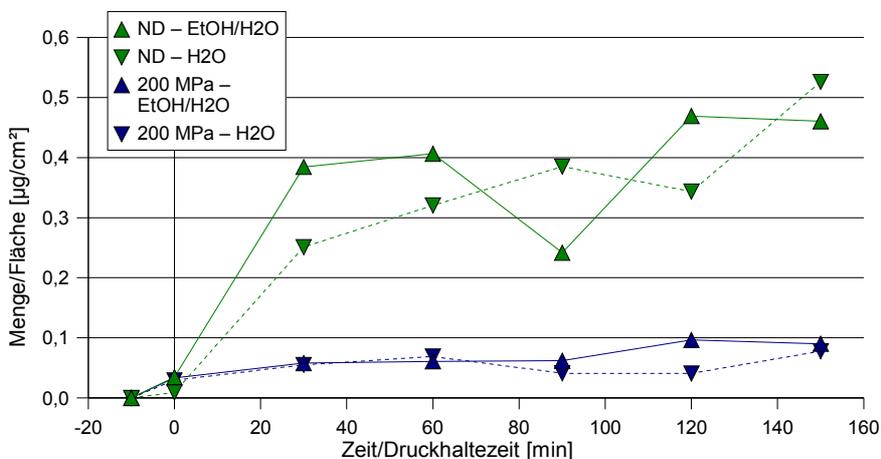


Abbildung 5.5.78 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

Für den Gesamtüberblick sind in nachfolgenden Abbildungen 5.5.79 bis 5.5.82 die Mengenveränderungen ( $m_i$ ,  $m_a$  und  $m_f$ ) bei 22 °C und 60 °C dargestellt.

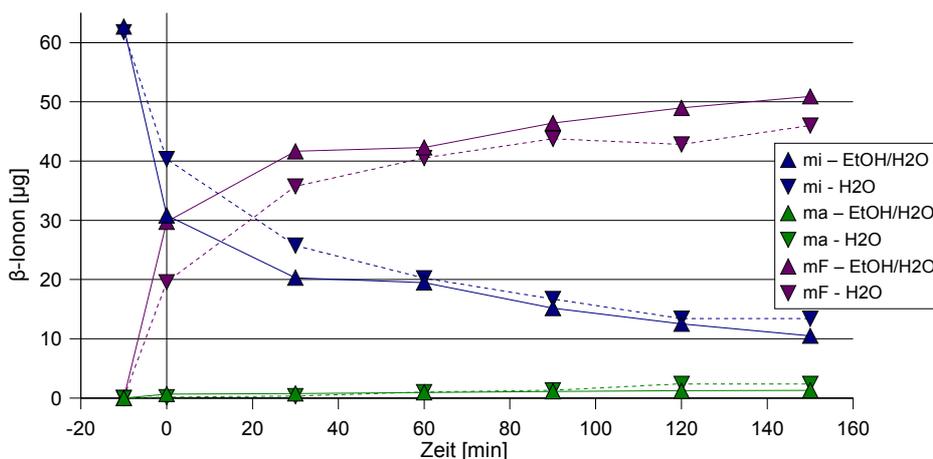


Abbildung 5.5.79 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

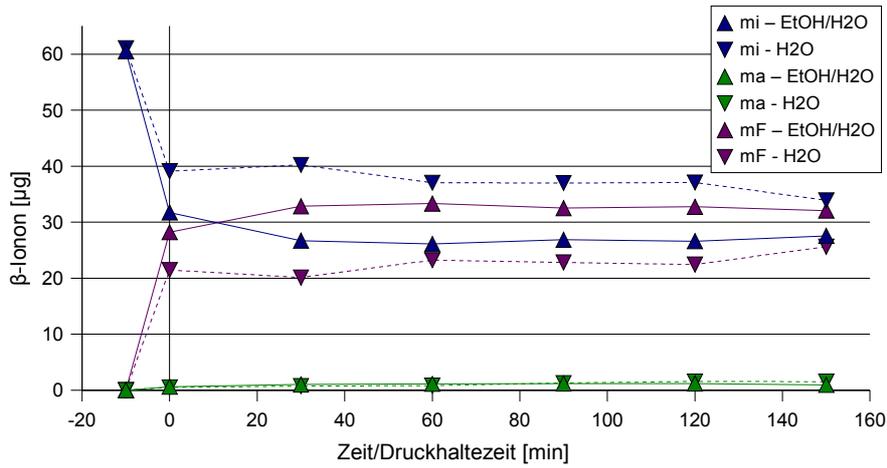


Abbildung 5.5.80 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

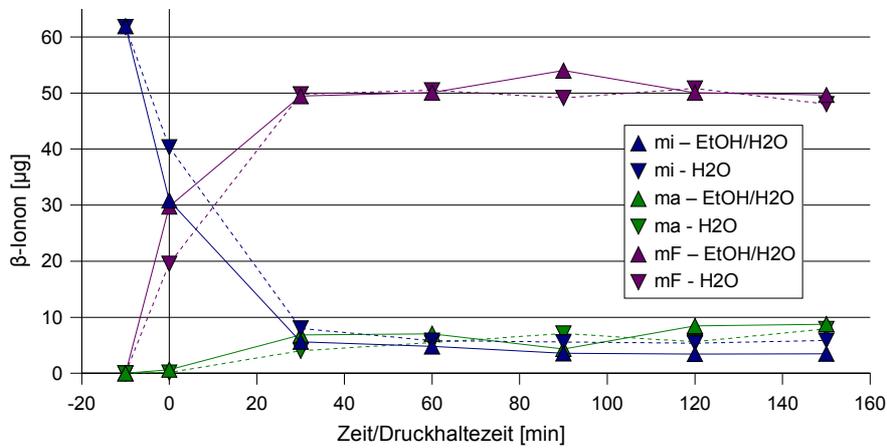


Abbildung 5.5.81 Zeitliche Veränderung der absoluten Menge unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

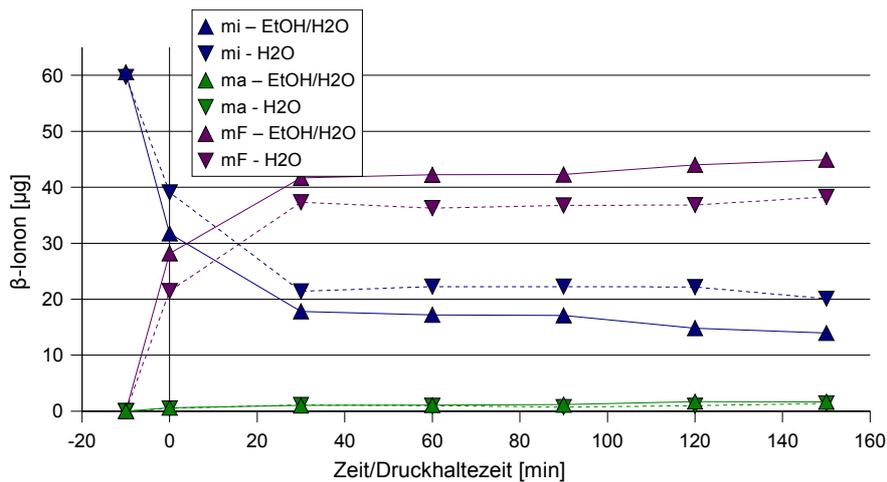


Abbildung 5.5.82 Zeitliche Veränderung der absoluten Menge unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

## 5.5.11 Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 22 °C

In Abbildung 5.5.83 sind die Permeationsraten bei einer Versuchstemperatur von 22 °C dargestellt. Für alle Druckversuche (60 bis 400 MPa) ist die Permeation gut erkennbar reduziert. Dagegen steigt die Kurve der Normaldruck-Permeation steil an.

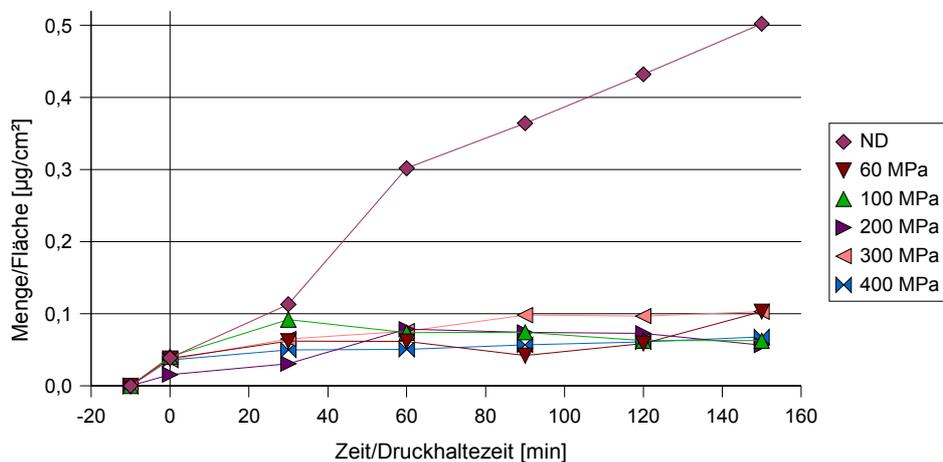


Abbildung 5.5.83 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

Für einen detaillierten Überblick sind in den Abbildungen 5.5.84 bis 5.5.89 die absoluten Mengen innen, außen und in der Folie ( $m_i$ ,  $m_a$  und  $m_F$ ) dargestellt.

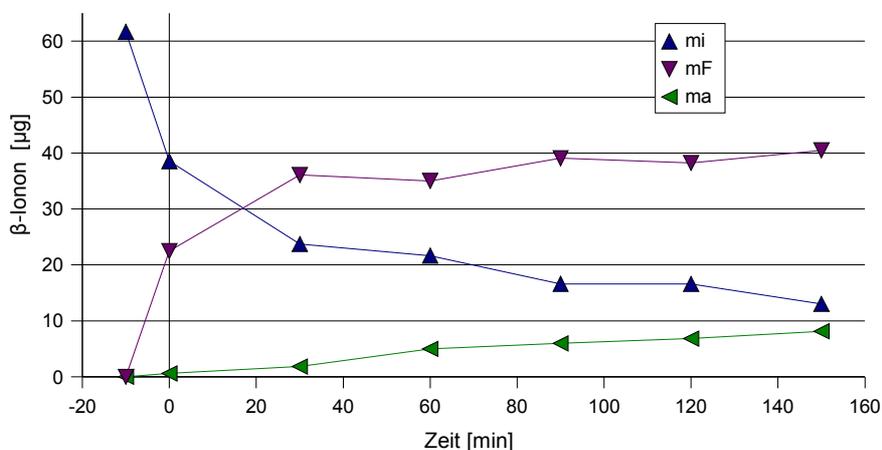


Abbildung 5.5.84 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

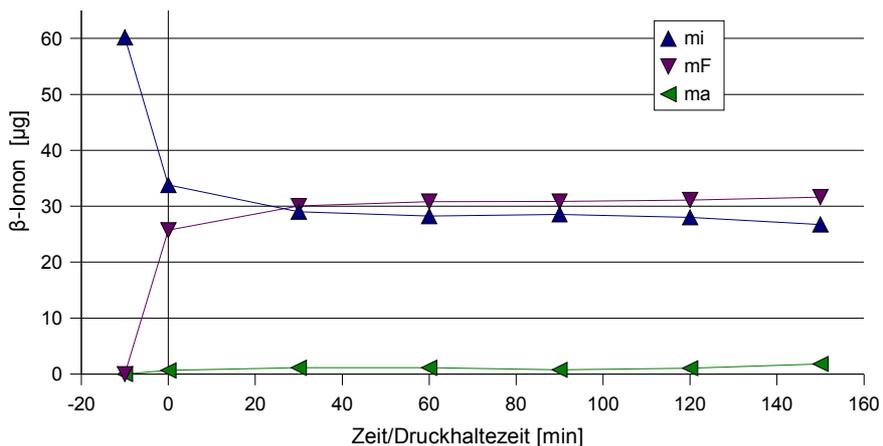


Abbildung 5.5.85      Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

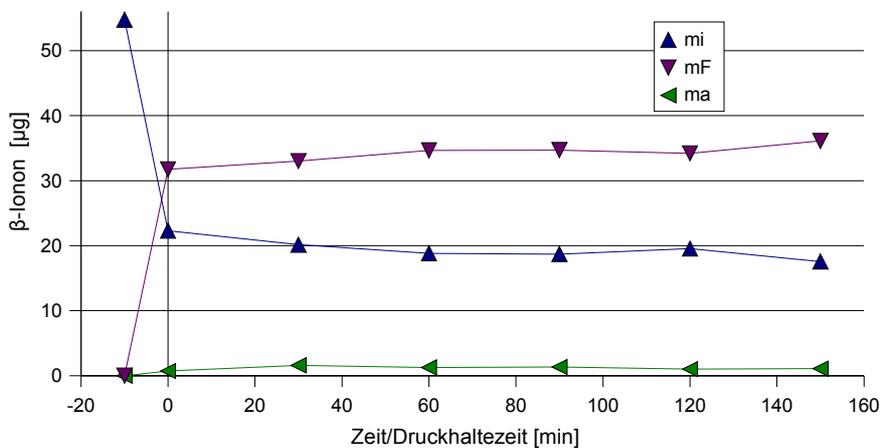


Abbildung 5.5.86      Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

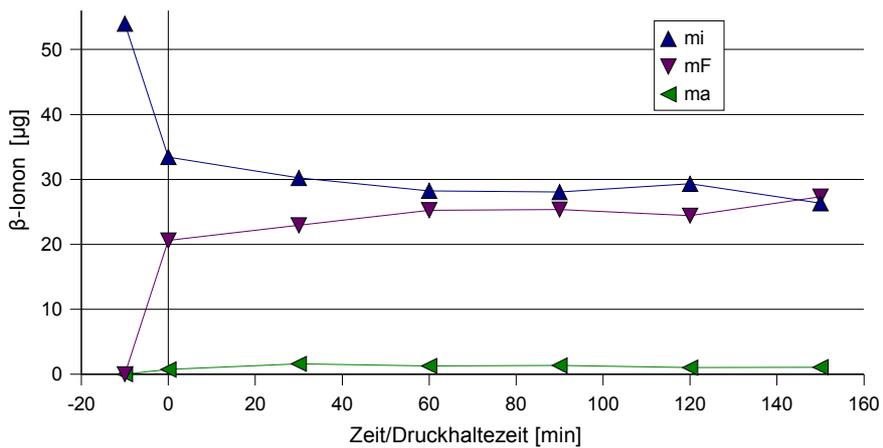


Abbildung 5.5.87      Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

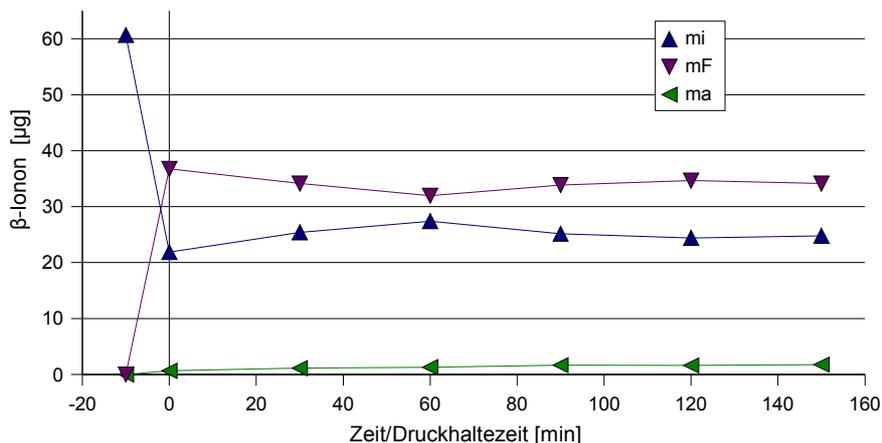


Abbildung 5.5.88 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

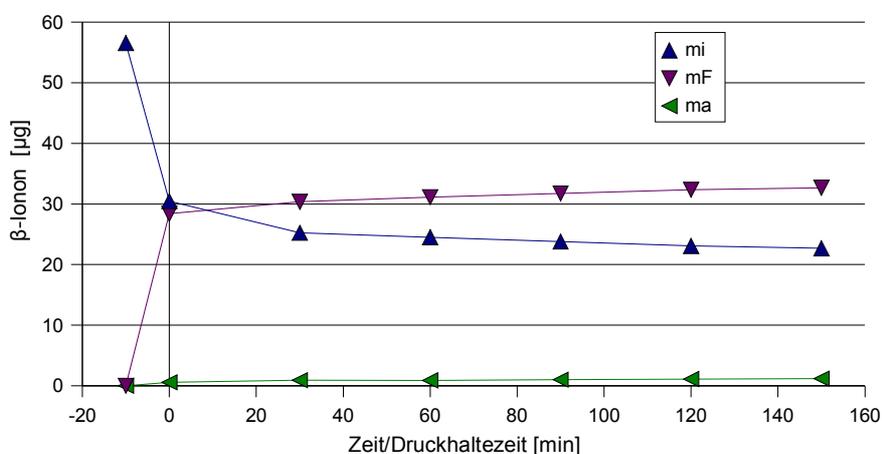


Abbildung 5.5.89 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.84 und 5.5.89 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.13 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.84 bis 5.5.89

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	40	33
$\Delta m_F$	18	4
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	8	1
$\Delta m_a$	8	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	13	23
$\Delta m_i$	26	8

Wie sowohl Tabelle 5.5.13, als auch Abb. 5.5.90 zu entnehmen ist, wird unter Druck weniger Substanz in die Folie aufgenommen. Desweiteren erhält man unter Normaldruck ein größeres  $m_a$ , als bei 400 MPa und umgekehrt für  $m_i$ . Analog dazu verlaufen die Konzentrationen innen ( $C_i$ ) und außen ( $C_a$ ) (siehe Abb. 5.5.91 und 5.5.92).

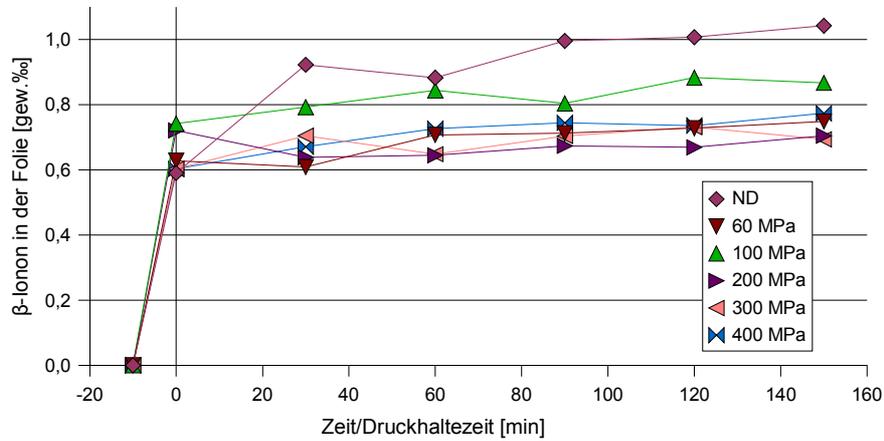


Abbildung 5.5.90 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

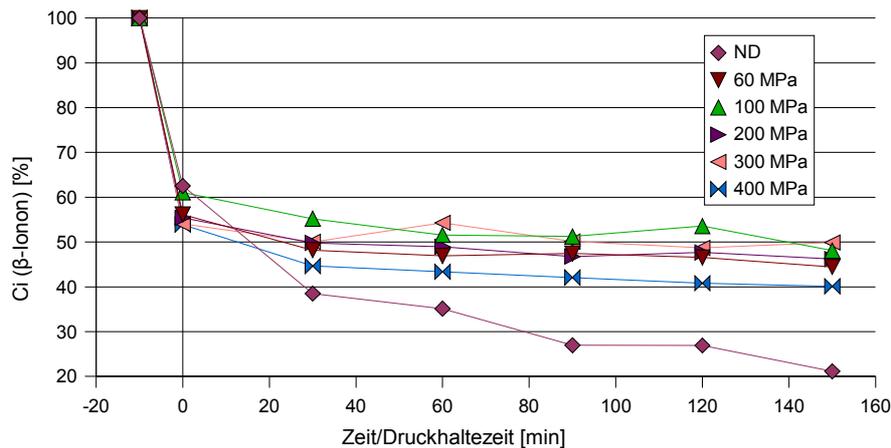


Abbildung 5.5.91 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \varnothing 57,97 \mu\text{g/ml}$

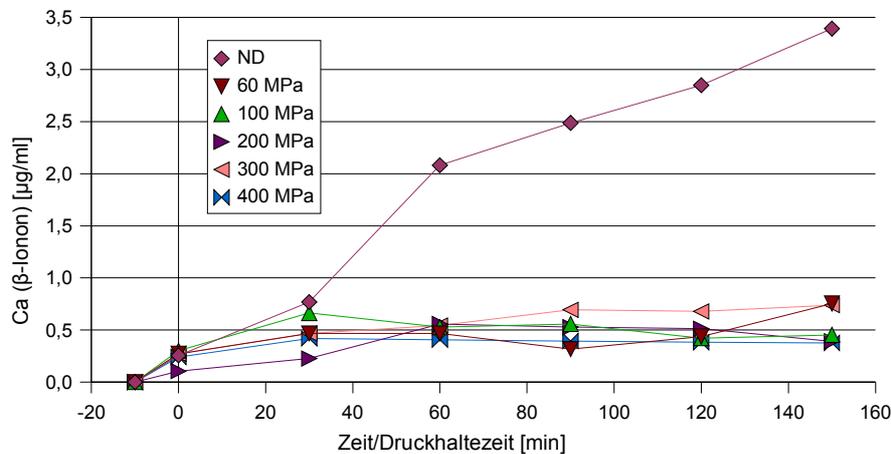


Abbildung 5.5.92 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.5.11.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Die Permeationsraten sowohl für 60 MPa, als auch für 400 MPa pendeln sich auf einem niedrigen Niveau ein (Abb. 5.5.93 bis 5.5.96). Die Durchgangsraten aller Druck-/Normaldruck-Versuche liegen zwar unter denen der Normaldruck-Versuche, sind aber in ihrer Steigung den Normaldruck-Kurven ähnlich.

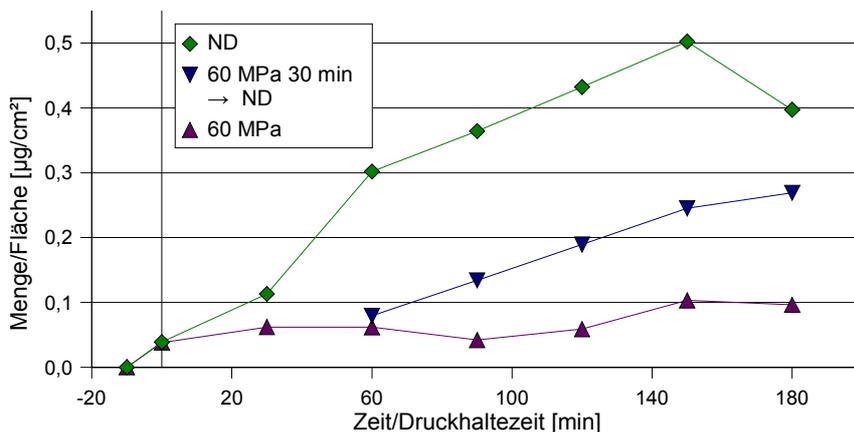


Abbildung 5.5.93 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

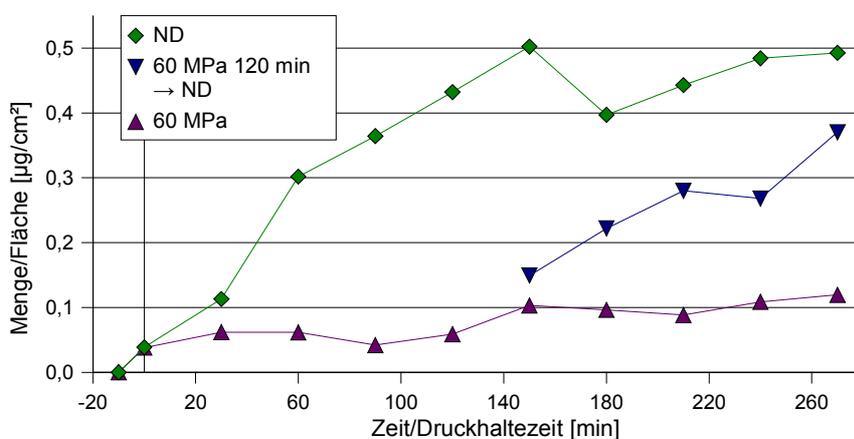


Abbildung 5.5.94 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

Die Länge der Druckbehandlung scheint keine Veränderung des Ausgleichs der Durchgangsmenge zu bewirken. Die Kurvenverläufe für die Versuche bei 400 MPa für 30 min  $\rightarrow$  ND und 400 MPa für 120 min  $\rightarrow$  ND sind fast identisch (Abb. 5.5.95 und 5.5.96). Die Änderung der Steigung (gegenüber den Druckversuch) spricht für eine Reversibilität der Druckeffekte.

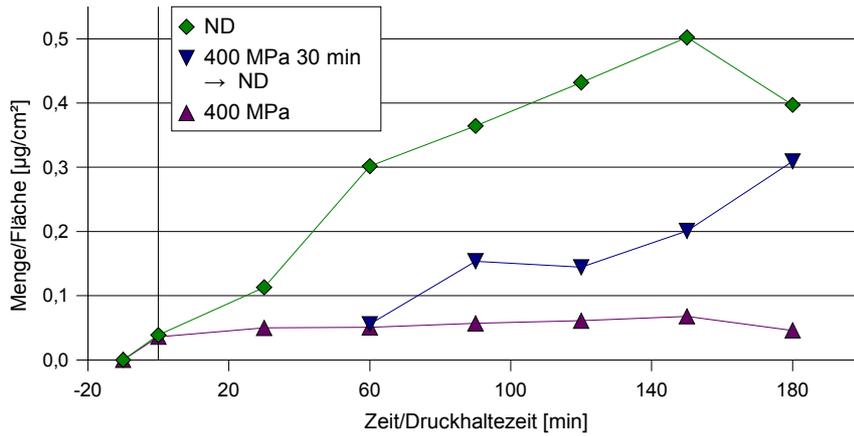


Abbildung 5.5.95 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

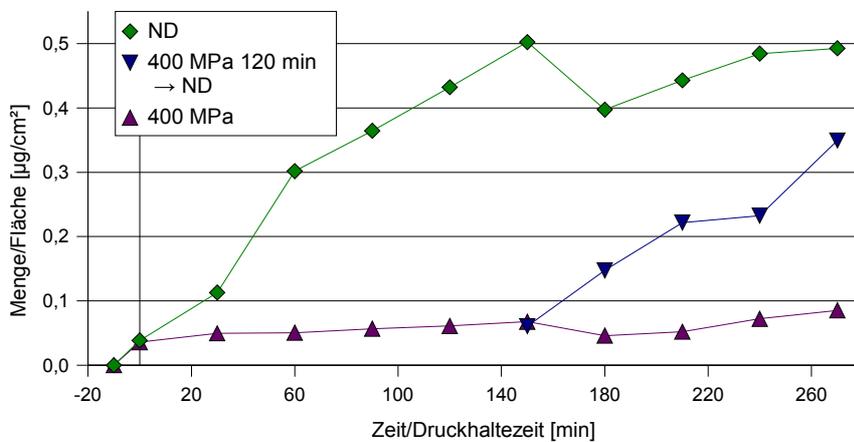


Abbildung 5.5.96 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

### 5.5.12 Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 40 °C

Nachfolgend dargestellt sind die Permeationsraten bei einer Versuchstemperatur von 40 °C. Durch die Temperaturerhöhung steigern sich die Permeationsraten für die Drücke 60 und 100 MPa, höhere Drücke vermögen den Durchgang weiterhin niedrig zu halten (Abb. 5.5.97).

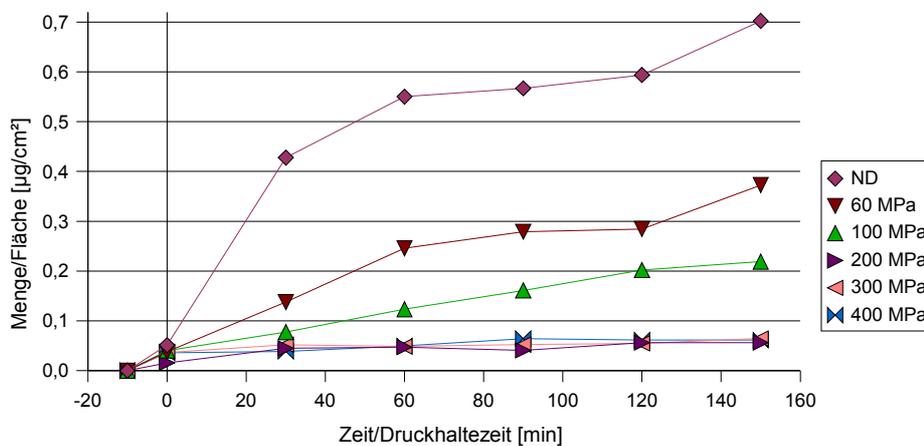


Abbildung 5.5.97 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

Eine Zusammenstellung der Mengenveränderungen bei 40 °C ist in den Abbildungen 5.5.98 bis 5.5.103 gegeben. Bei diesem Folien-/Substanz-System ist der Substanzeintrag in die Folie ( $m_F$ ) sehr hoch.

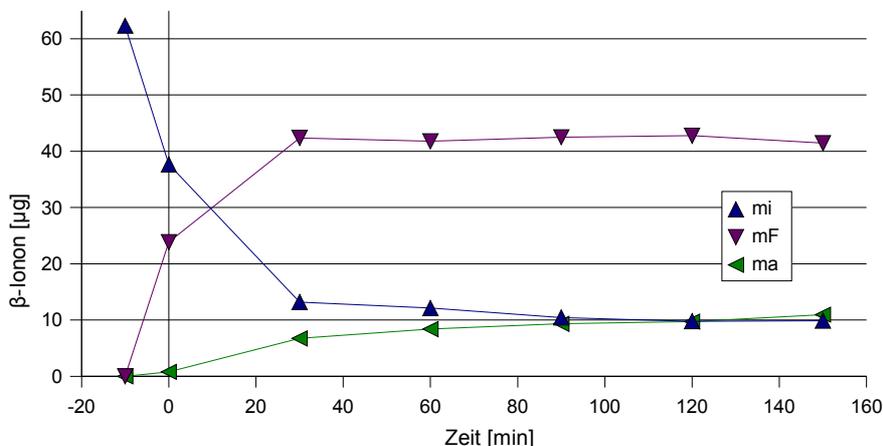


Abbildung 5.5.98 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

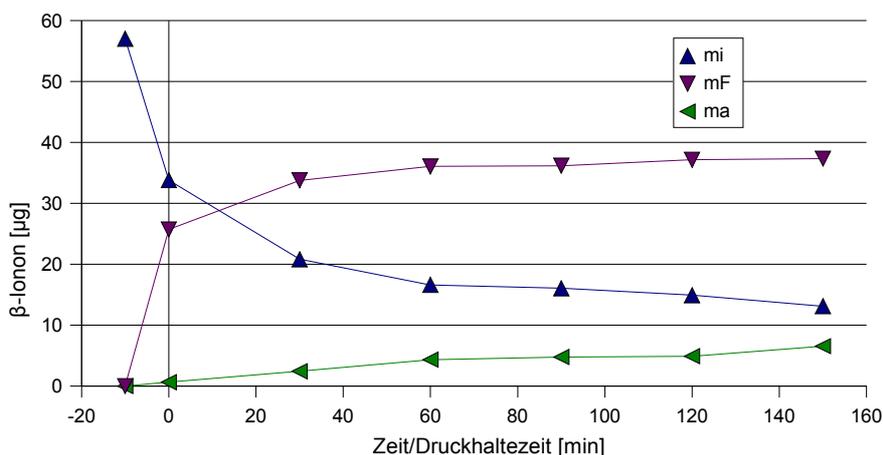


Abbildung 5.5.99 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

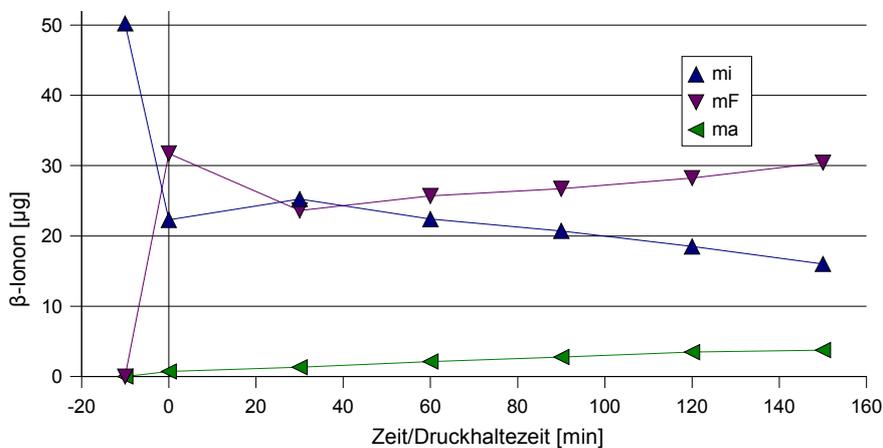


Abbildung 5.5.100 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

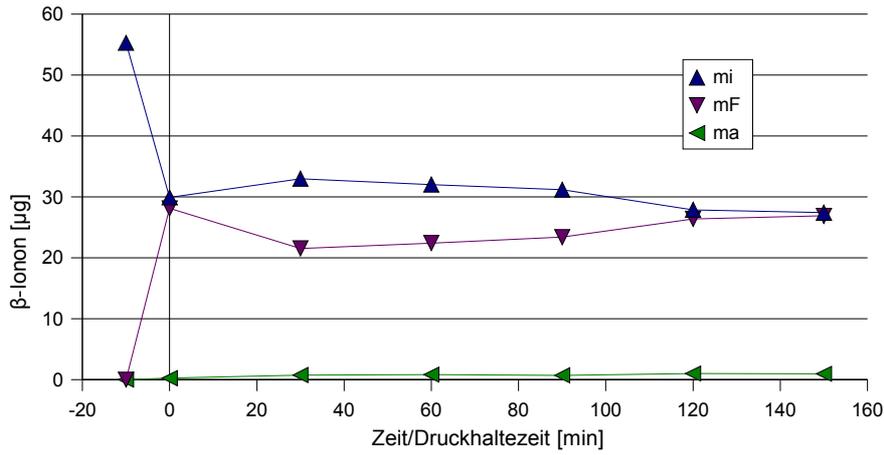


Abbildung 5.5.101 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

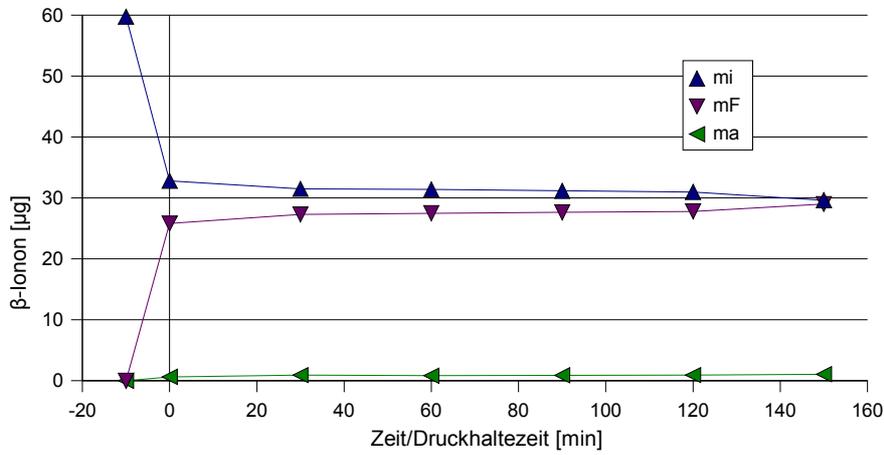


Abbildung 5.5.102 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

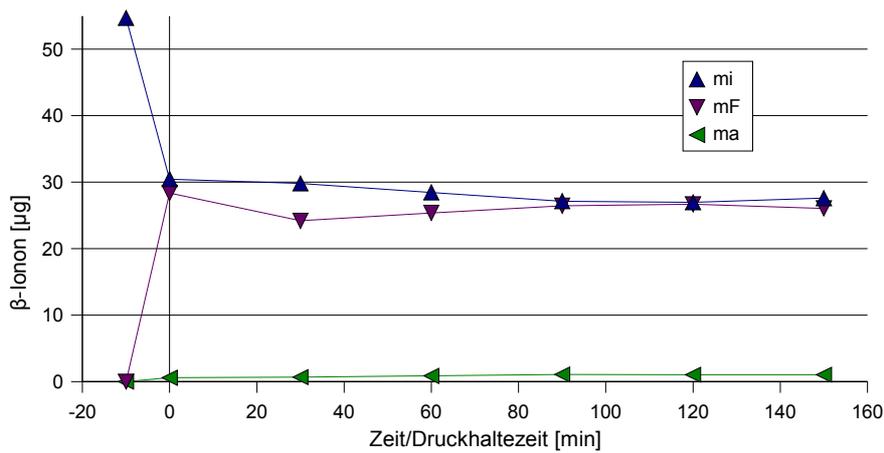


Abbildung 5.5.103 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.98 und 5.5.103 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.14 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.98 und 5.5.103

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	42	28
$\Delta m_F$	18	0
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	11	1
$\Delta m_a$	10	0
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	10	27
$\Delta m_i$	28	4

Aus Tabelle 5.5.14 ist zu entnehmen, daß auch bei einer Temperatur von 40 °C unter 400 MPa die nach außen gewanderte Menge  $m_a$  sehr klein ist. Gegengleich vermindert sich die innere Menge  $m_i$  unter Druck weniger. Nicht nur die nach außen permeierte Menge ist unter Druck geringer, sondern auch der Eintrag in die Folie ( $m_F$ ) (siehe auch Abb. 5.5.104).

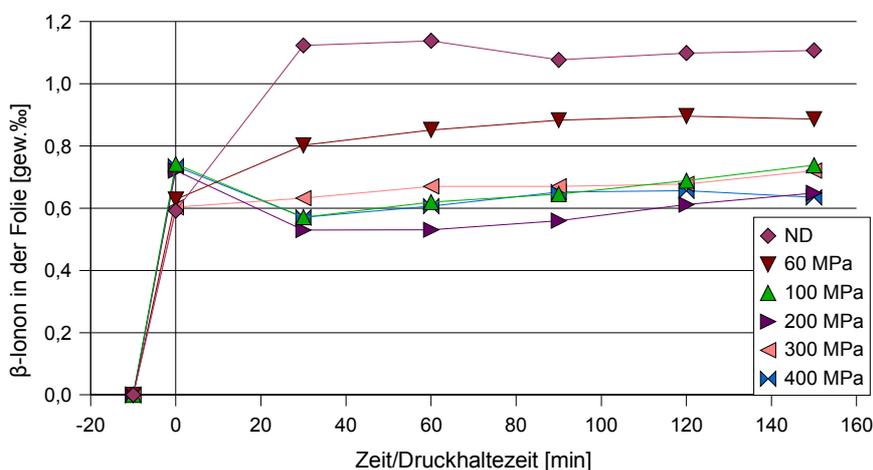


Abbildung 5.5.104 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

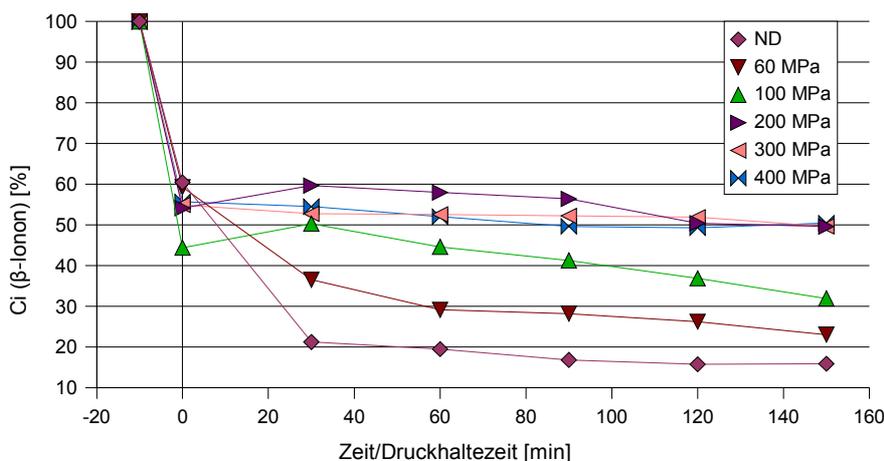


Abbildung 5.5.105 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i$  (-10 min) =  $\emptyset$  56,55  $\mu\text{g}/\text{ml}$

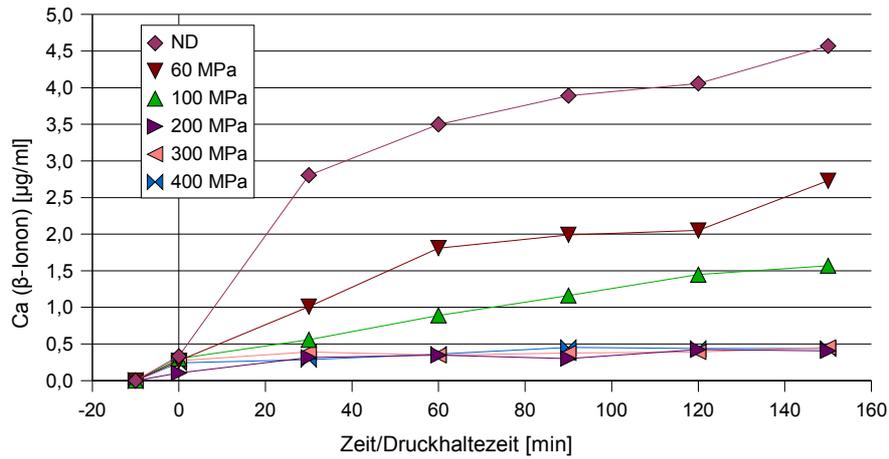


Abbildung 5.5.106 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.5.13 Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 60 °C

Durch eine weitere Temperaturerhöhung werden die Permeationen bei Drücken von 200, 300 und 400 MPa nur unwesentlich „auseinandergezogen“; erreichen aber wie auch bei 40 °C-Versuchen (Kap. 5.5.12) nur kleine Werte.

Der Einfluß der Temperatur bewirkt eine Anhebung der Durchgangsrate bei 100 MPa auf das gleiche Level, wie bei 60 MPa (Abb. 5.5.107). Bei einer Versuchstemperatur von 40 °C liegen die Kurven von 60 MPa und 100 MPa nicht aufeinander.

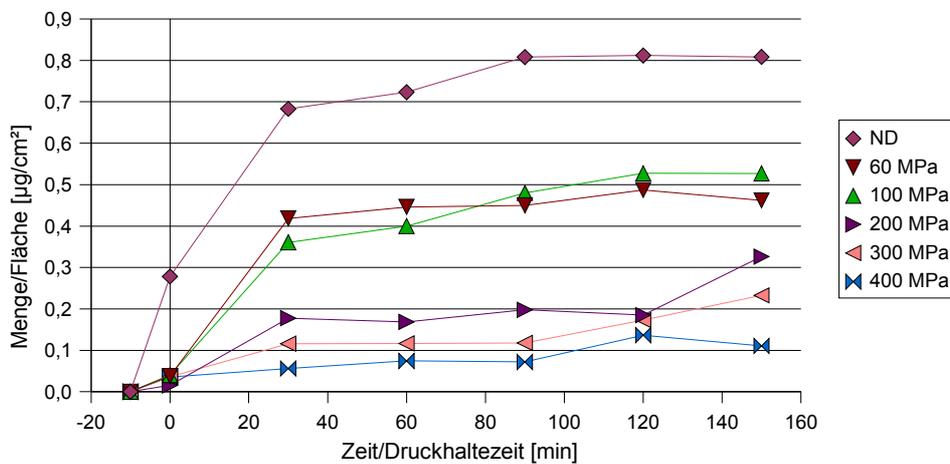


Abbildung 5.5.107 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

In den Abbildungen 5.5.108 bis 5.5.113 sind absoluten Mengenveränderungen von  $\beta$ -Ionon ( $m_i$ ,  $m_a$  und  $m_F$ ) zusammengefasst.

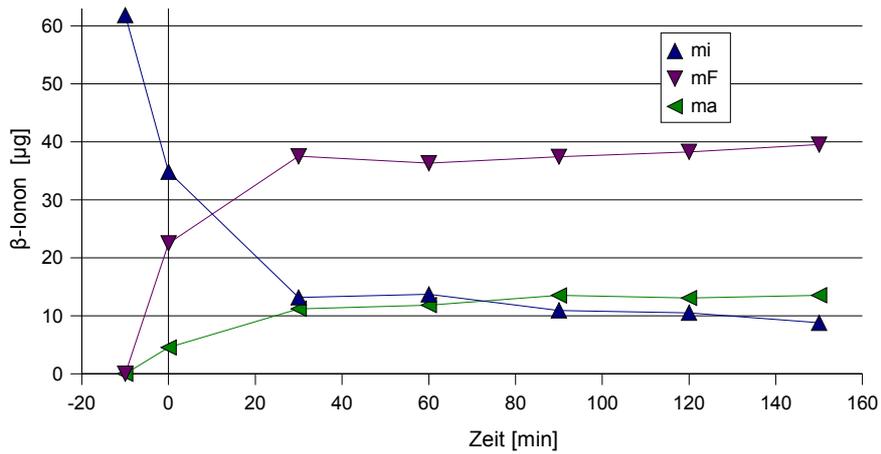


Abbildung 5.5.108 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

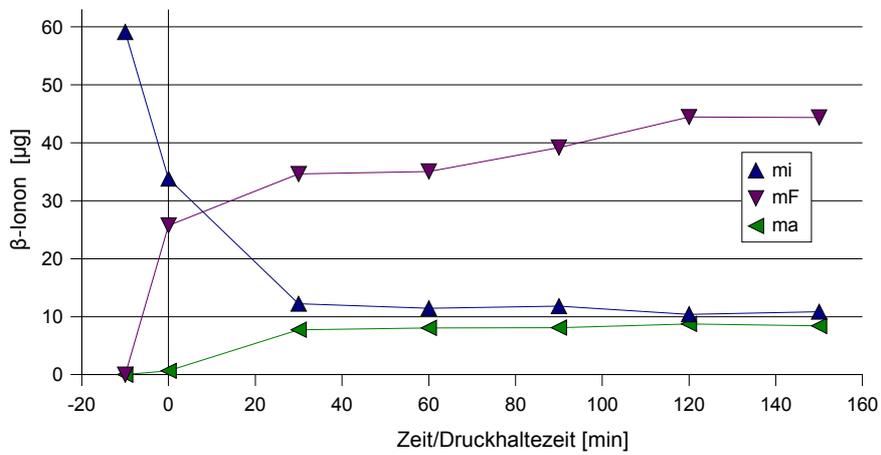


Abbildung 5.5.109 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

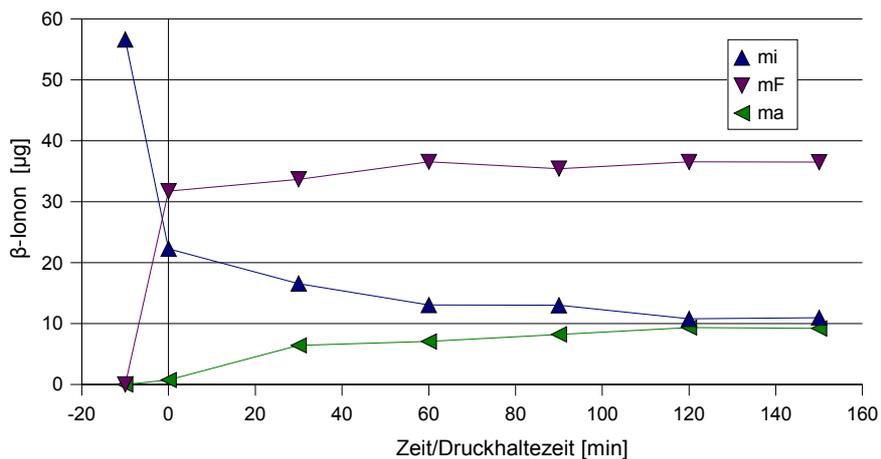


Abbildung 5.5.110 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

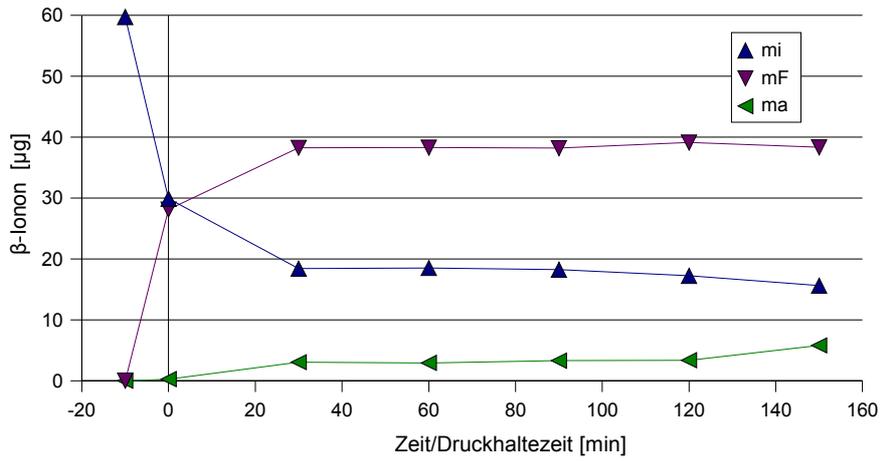


Abbildung 5.5.111 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

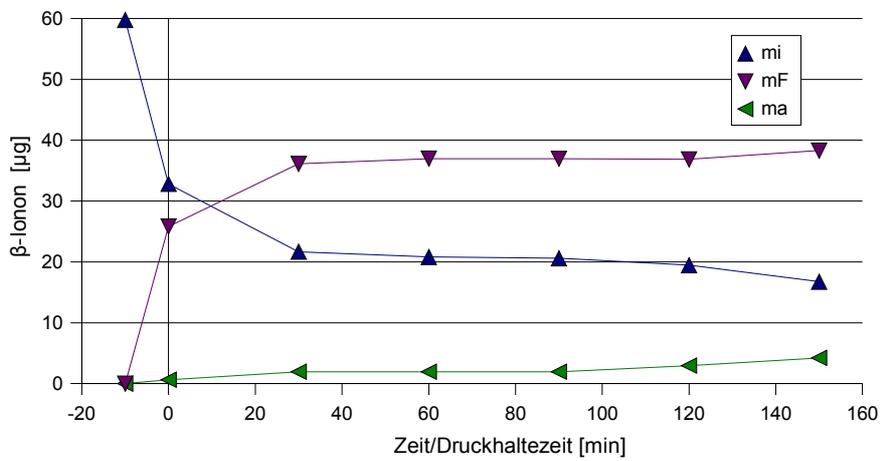


Abbildung 5.5.112 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

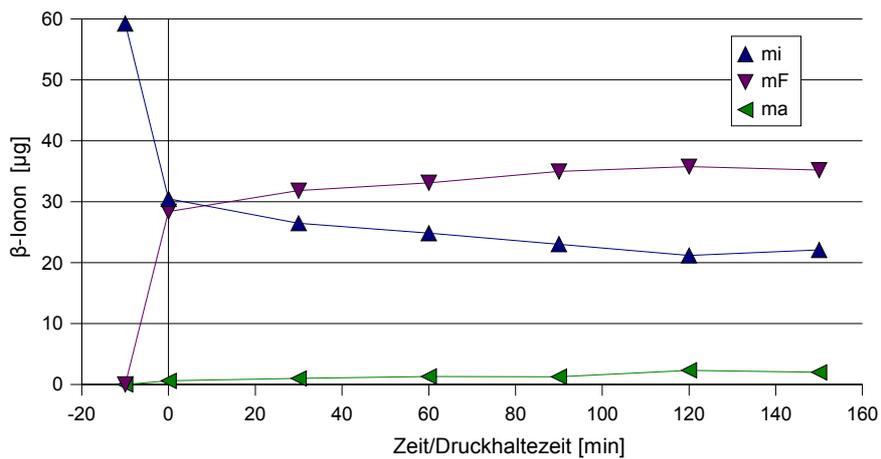


Abbildung 5.5.113 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle 5.5.15 zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.108 und 5.5.113 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.15 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.108 und 5.5.113

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	40	36
$\Delta m_F$	17	8
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	14	2
$\Delta m_a$	9	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	9	22
$\Delta m_i$	26	8

Aus Tabelle 5.5.15 ist zu entnehmen, daß auch bei einer Temperatur von 60 °C unter 400 MPa die nach außen gewanderte Menge  $m_a$  sehr klein ist. Gegengleich vermindert sich die innere Menge  $m_i$  unter Druck weniger. Nicht nur die nach außen permeierte Menge ist unter Druck geringer, sondern auch der Eintrag in die Folie ( $m_F$ ) (siehe auch Abb. 5.5.114).

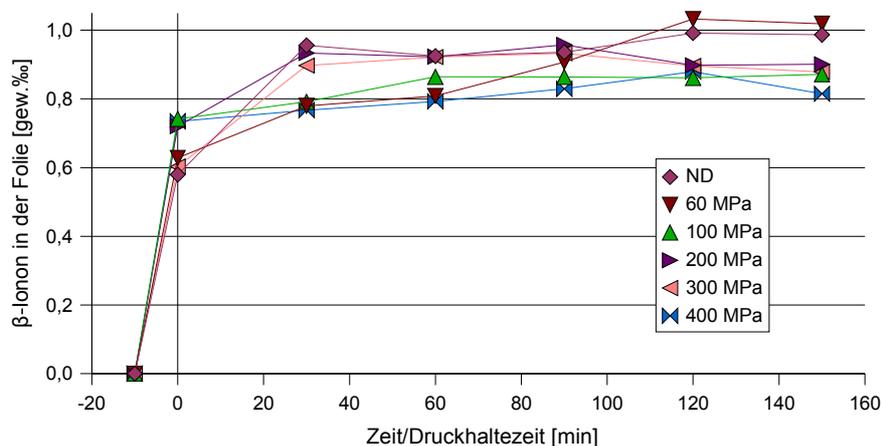


Abbildung 5.5.114 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

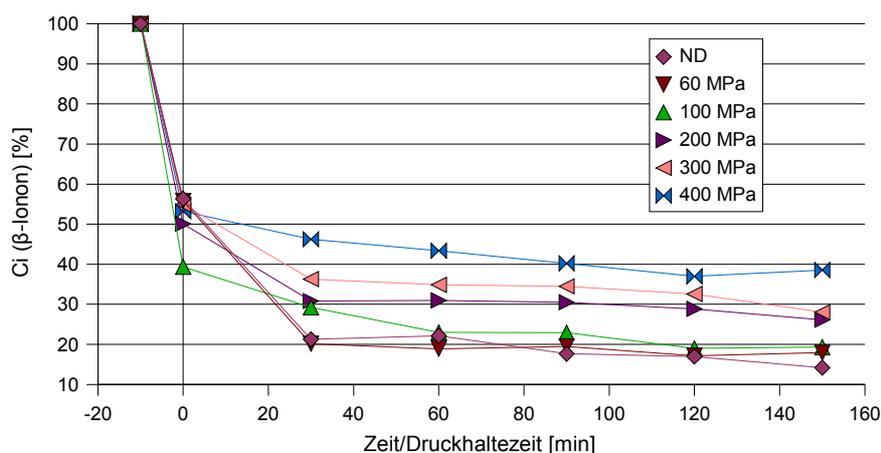
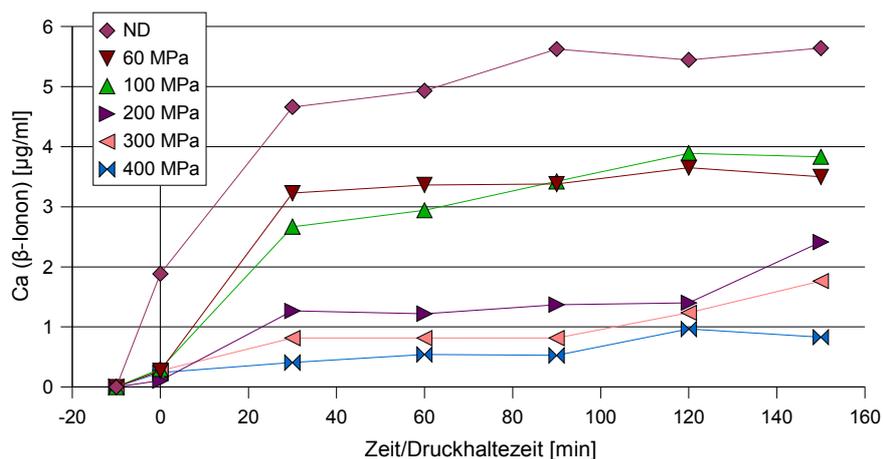


Abbildung 5.5.115 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i$  (-10 min) =  $\emptyset$  59,30  $\mu\text{g/ml}$

Abbildung 5.5.116 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.5.13.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.5.16 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	40	33	42	28	40	36
$\Delta m_F$	18	4	18	0	17	8
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	8	1	11	1	14	2
$\Delta m_a$	8	1	10	0	9	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	13	23	10	27	9	22
$\Delta m_a$	26	8	28	4	26	8

Aus Tabelle 5.5.16 ist zu entnehmen:

1. Es zeigen sich sowohl bei Normaldruck, als auch bei 400 MPa untereinander nur geringe Unterschiede bei  $m_F$ . Zwischen den Versuchen bei Normaldruck und bei 400 MPa sind deutliche Unterschiede erkennbar.
2. Die äußere Substanzmenge  $m_a$  wird durch den Temperatureinfluß lediglich bei den Normaldruck-Versuchen erhöht.
3. Die innere Substanzmenge  $m_i$  nimmt gegengleich unter Druck weniger ab, wird aber durch den Temperatureinfluß leicht gesteigert.

## 5.5.14 Berechnungen

Wie sowohl in Kapitel 4.8, als auch in 5.3.4 ausführlich beschrieben, können aus den Meßdaten die Verteilungskoeffizienten ( $K_i$ ) und die Permeationskoeffizienten ( $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ) berechnet werden. Zusammengefasst sind diese für das System  $\beta$ -Ionon/MDPE in Tabelle 5.5.17.

Tabelle 5.5.17 Übersicht von  $K_i$ ,  $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ; System  $\beta$ -Ionon/MDPE

Druck [MPa]	22 °C			40 °C			60 °C		
	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$
ND	91	0,4	0,8	141	2,9	0,8	109	0,9	1,1
ND*	122	1,1	0,9	—	—	—	130	1,1	1,7
60	46	0,2	0,07	90	0,3	0,6	116	1,2	0,5
100	40	0	0,1	58	0,2	0,5	100	0,5	0,6
200	49	0,05	0,2	36	0,02	0,2	91	0,1	0,3
200*	63	0,04	0,1	—	—	—	95	0,3	0,4
300	42	0,05	0,2	40	0,02	0,1	81	0,2	0,4
400	56	0,02	0,1	42	0,01	0,2	64	0,05	0,3

\*EtOH/H<sub>2</sub>O außen

$$K_i = c_{Fi} / c_i \quad P / (10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$$

Besonders deutlich wird der Druckeffekt bei einer Versuchstemperatur von 40 °C. Hier sinken die Werte für  $P_{ma}$  von  $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$  auf Werte im Bereich von 0,3 bis  $0,01 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ . Durch den Zusatz von Ethanol in der äußeren Lösung verändern sich die Werte für  $P_{ma}$  und  $P_{mi}$  nur unwesentlich (siehe auch Abb. 5.5.117 und 5.5.118).

## 5.5.15 Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß

In nachfolgenden Abbildungen sind die Permeationsraten bei 22 und 60 °C dargestellt. Die Abbildungen 5.5.117 und 5.5.118 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 5,2 % vol. – Wasser). Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

Wie in Abbildung 5.5.117 zu erkennen ist, beeinflusst zusätzlicher Ethanol die Permeationsraten bei 22 °C kaum. Unter Normaldruck liegen die Permeationsraten für den Versuch mit Wasser und für den mit dem Lösungsmittelgemisch wesentlich höher, als unter Druck.

Auch bei einer Temperaturerhöhung erfolgt bei Normaldruck keine Durchgangssteigerung durch den zusätzlichen Alkohol. Unter Druckeinfluß (400 MPa) wirkt sich der Alkohol leicht permeationssteigernd aus (Abb. 5.5.118).

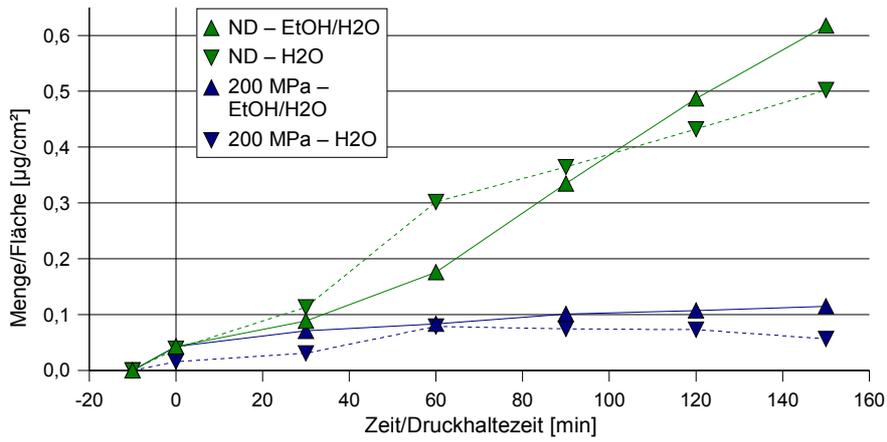


Abbildung 5.5.117 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

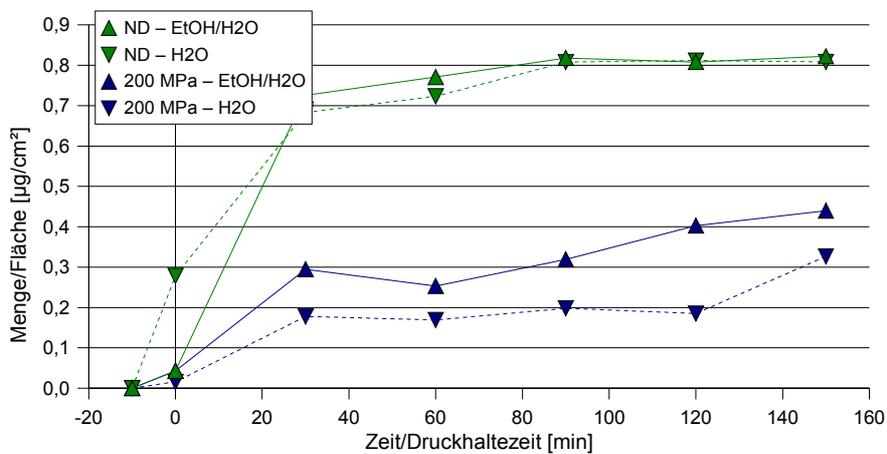


Abbildung 5.5.118 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

Für den Gesamtüberblick sind in nachfolgenden Abbildungen 5.5.119 bis 5.5.122 die Mengenveränderungen ( $m_i$ ,  $m_a$  und  $m_F$ ) bei 22 °C und 60 °C dargestellt.

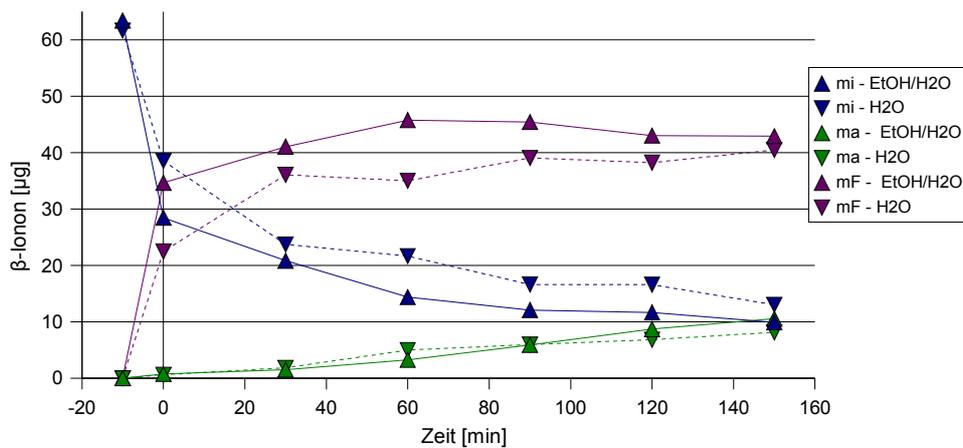


Abbildung 5.5.119 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

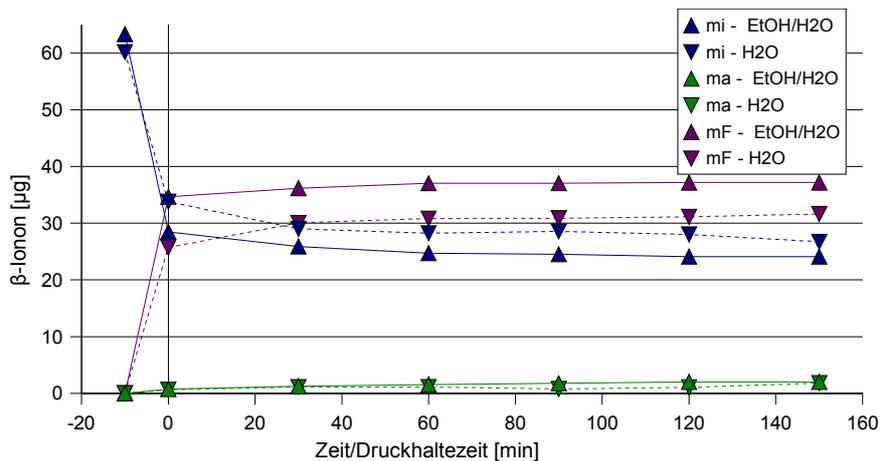


Abbildung 5.5.120 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

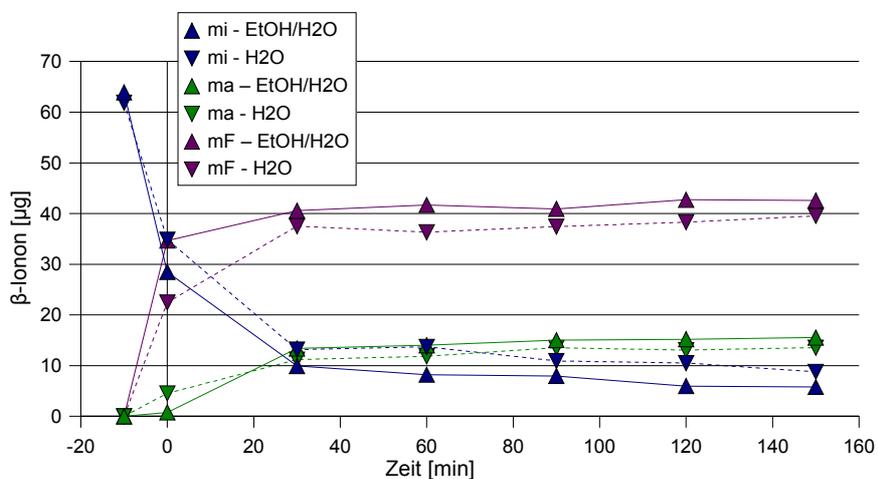


Abbildung 5.5.121 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

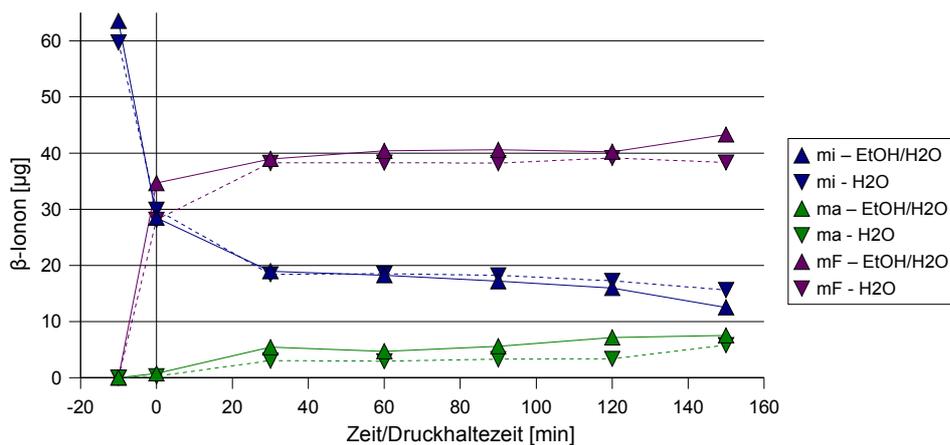


Abbildung 5.5.122 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

### 5.5.16 Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 22 °C

In Abbildung 5.5.123 sind die Permeationsraten bei 22 °C zusammengestellt. Bei dieser Temperatur lässt sich keine eindeutige Tendenz zur Permeationsminderung erkennen.

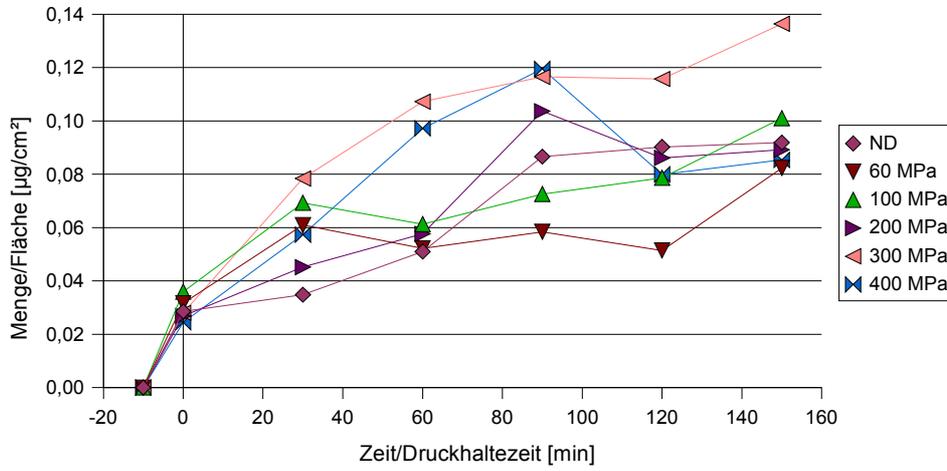


Abbildung 5.5.123 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.5.124 bis 5.5.129) sind die Mengenveränderungen von  $\beta$ -Ionon bei verschiedenen Drücken dargestellt.

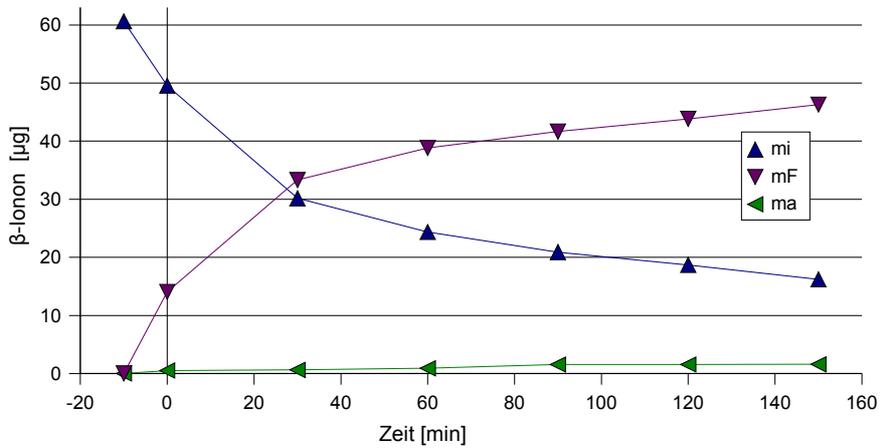


Abbildung 5.5.124 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

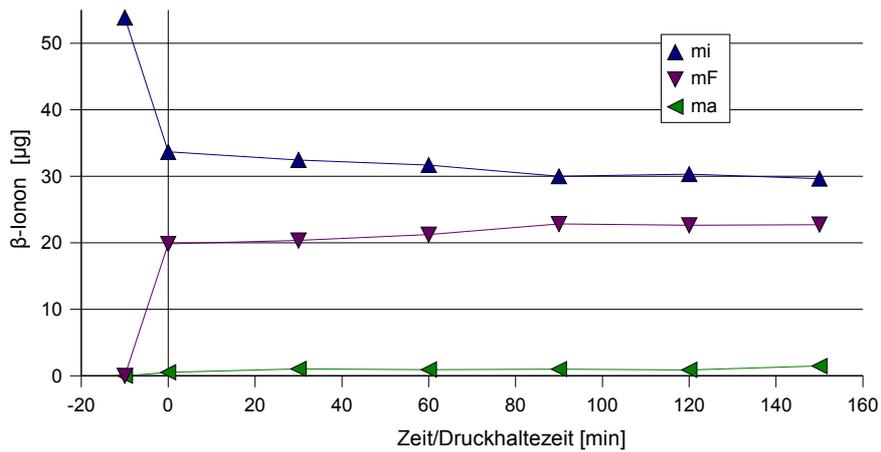


Abbildung 5.5.125 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

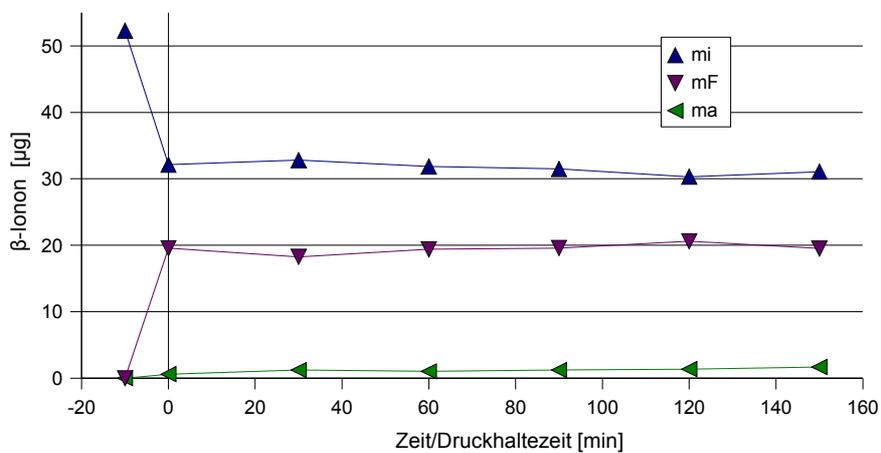


Abbildung 5.5.126 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

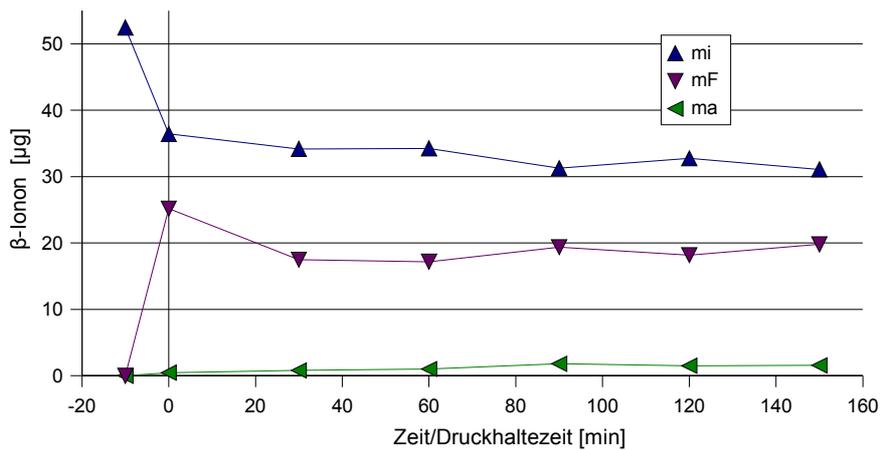


Abbildung 5.5.127 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

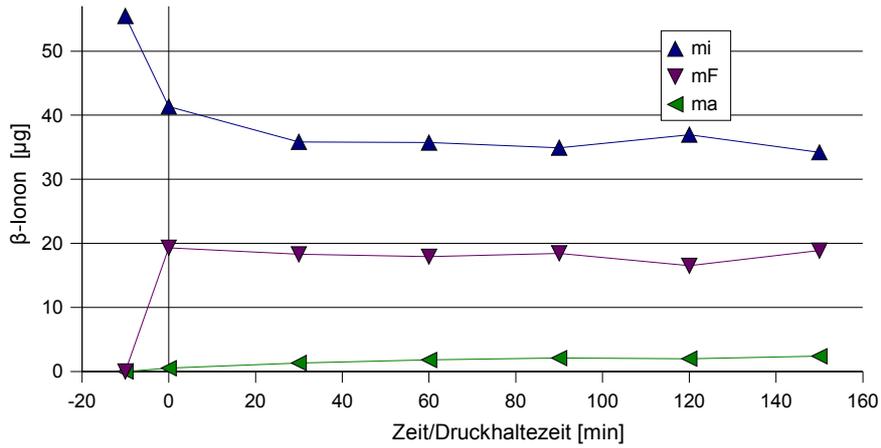


Abbildung 5.5.128 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

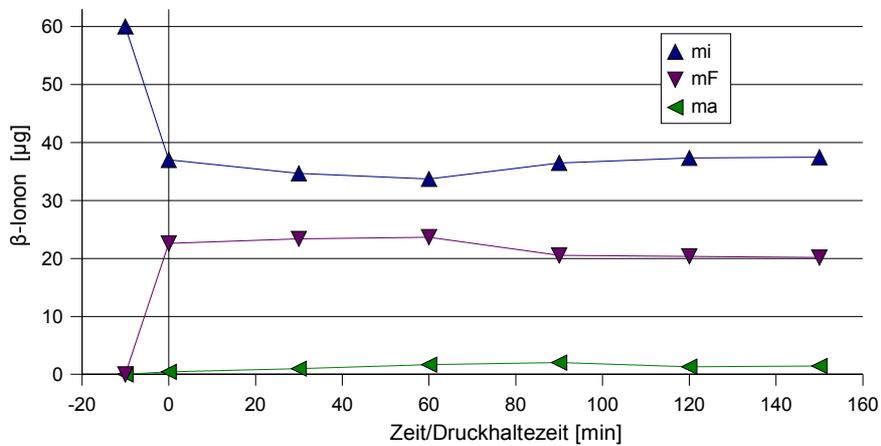


Abbildung 5.5.129 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.124 und 5.5.129 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.18 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.124 und 5.5.129

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	46	20
$\Delta m_F$	32	2
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	2	2
$\Delta m_a$	1	2
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	16	37
$\Delta m_i$	33	0

Wie sowohl aus Tabelle 5.5.18, als auch aus Abbildung 5.5.130 zu entnehmen ist, ist die Substanzaufnahme in die Folie bei allen Drücken reduziert.

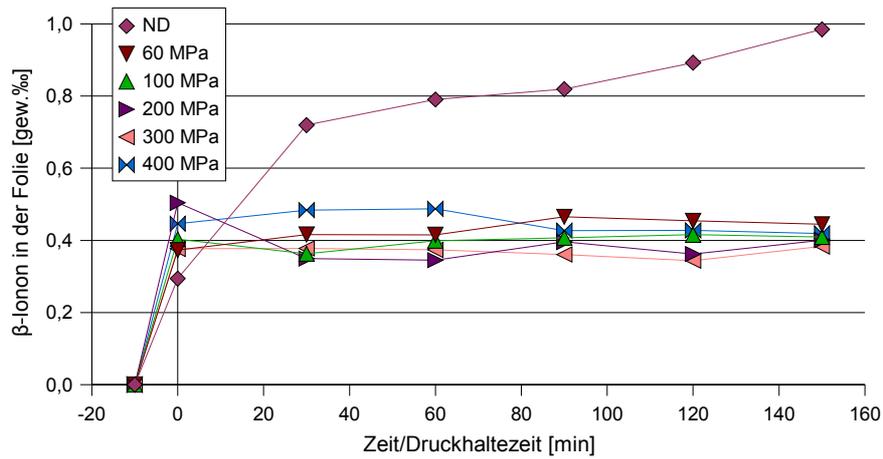


Abbildung 5.5.130 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

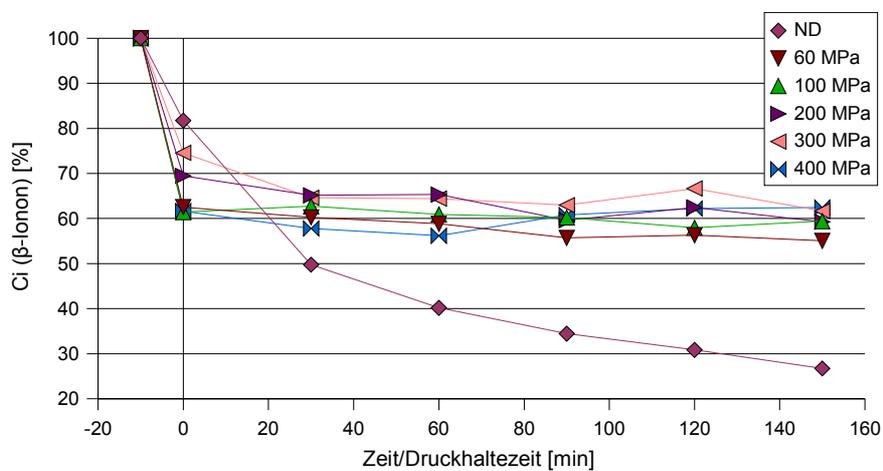


Abbildung 5.5.131 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \emptyset 55,79 \mu\text{g/ml}$

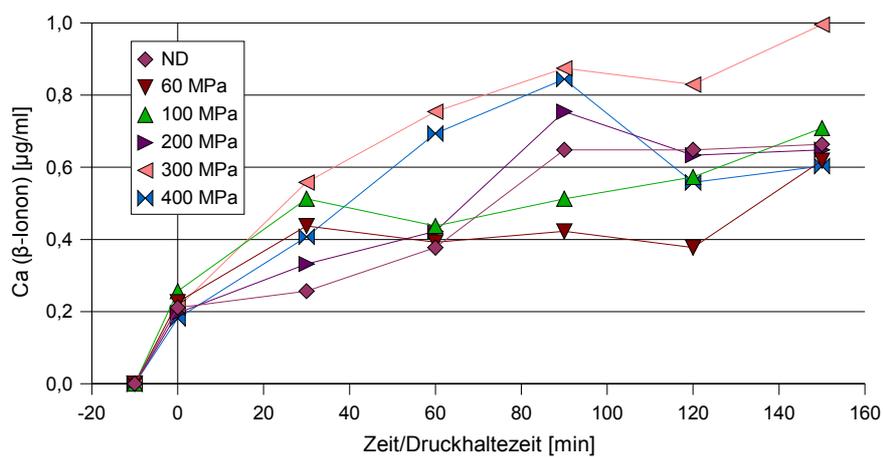


Abbildung 5.5.132 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.5.16.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Aus den Reversibilitätsversuchen in Abbildung 5.5.133 bis 5.5.135 ist nicht zu entnehmen, ob sich die Druckeffekte nach Druckentlastung wieder regenerieren. Nachdem auch bei der Messung der Permeationsraten keine deutlichen Veränderungen unter Druck festgestellt werden konnten, ist es naheliegend, daß auch bei diesen Reversibilitätsversuchen kein Rückgang zu erfassen ist.

Einzig der Normaldruck-Versuch in Abbildung 5.5.136 zeigt im Gegensatz zu dem Versuch unter 400 MPa nach langer Versuchsdauer (ab 180 min) eine vermehrte Permeation und die Kurve des Reversibilitätsversuchs gleicht hier in ihrer Steigung der des Normaldruckversuchs.

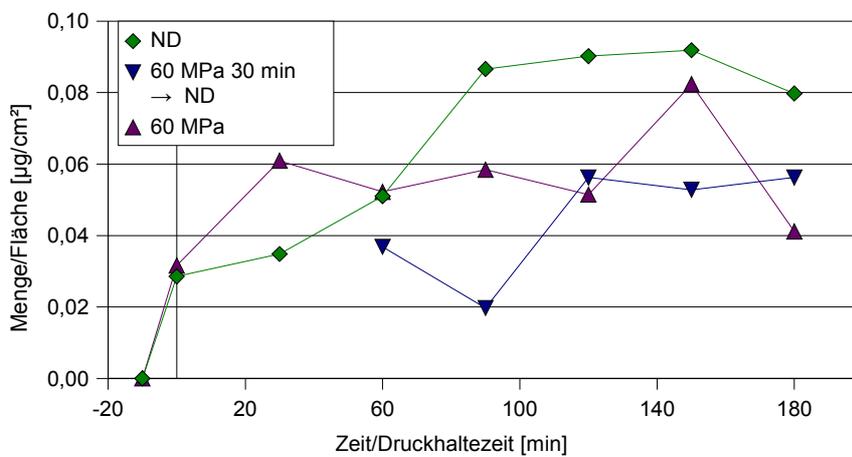


Abbildung 5.5.133 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

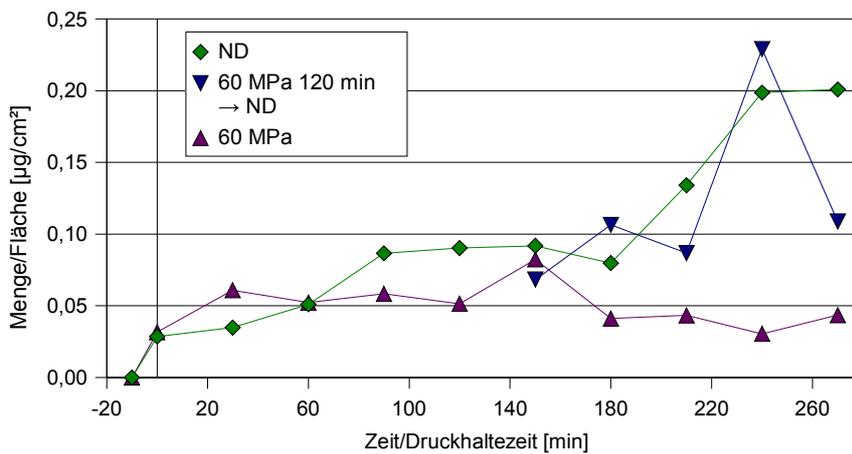


Abbildung 5.5.134 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

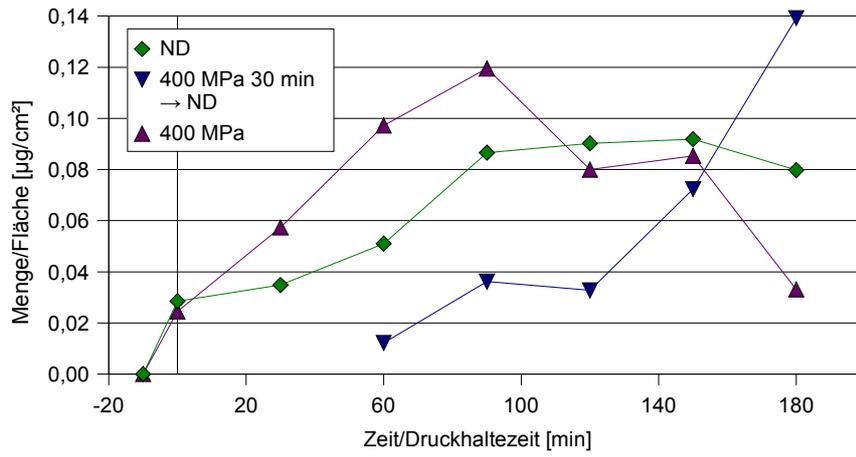


Abbildung 5.5.135 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

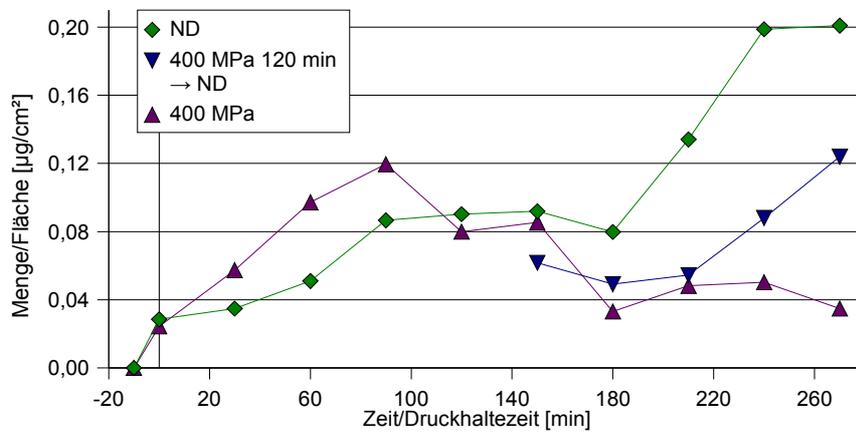


Abbildung 5.5.136 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

5.5.17 Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 40 °C

Nachfolgend (Abb. 5.5.137) sind die Permeationsraten bei einer Temperatur von 40 °C dargestellt. Die Erhöhung der Temperatur steigert die Permeation unter Normaldruck nachhaltig, wohingegen die Permeationsraten unter Druckeinfluß (bei allen Drücken) klein bleiben.

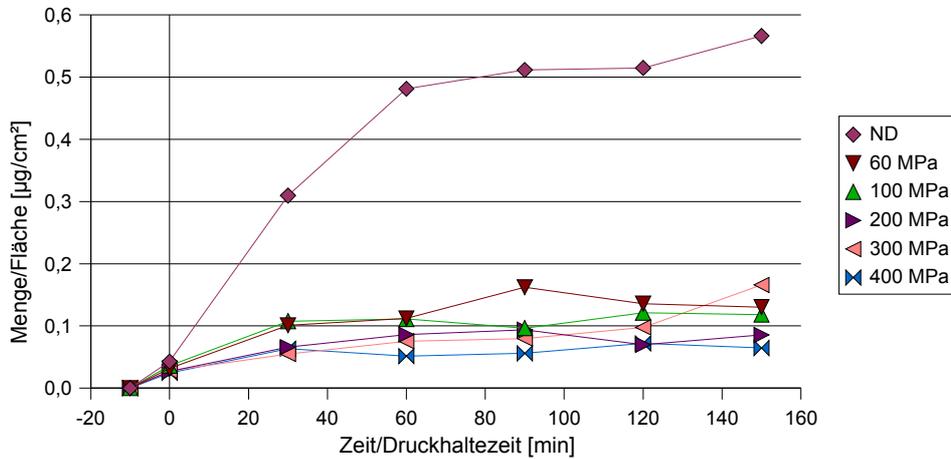


Abbildung 5.5.137 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

Die Veränderung der absoluten Mengen unter den jeweiligen Versuchsbedingungen sind in den Abbildungen 5.5.138 bis 5.5.143 dargestellt.

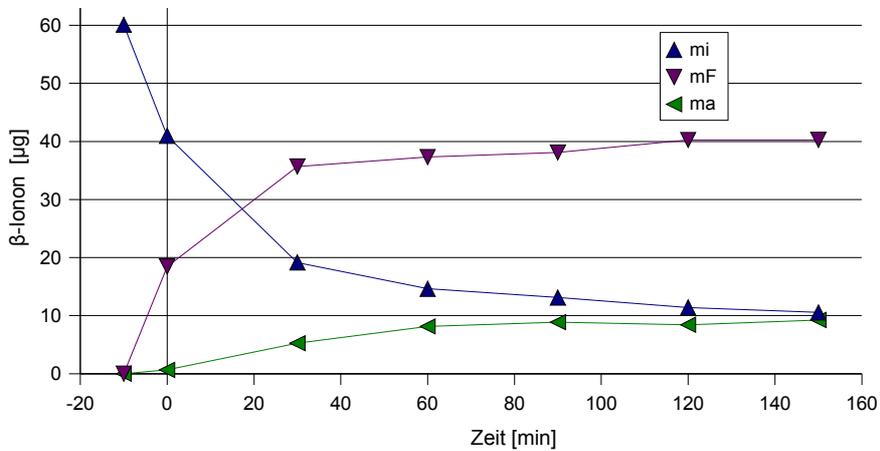


Abbildung 5.5.138 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

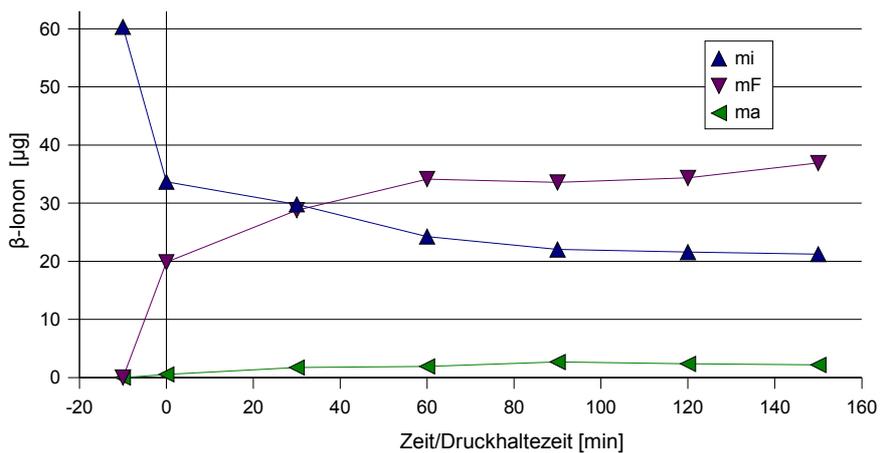


Abbildung 5.5.139 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

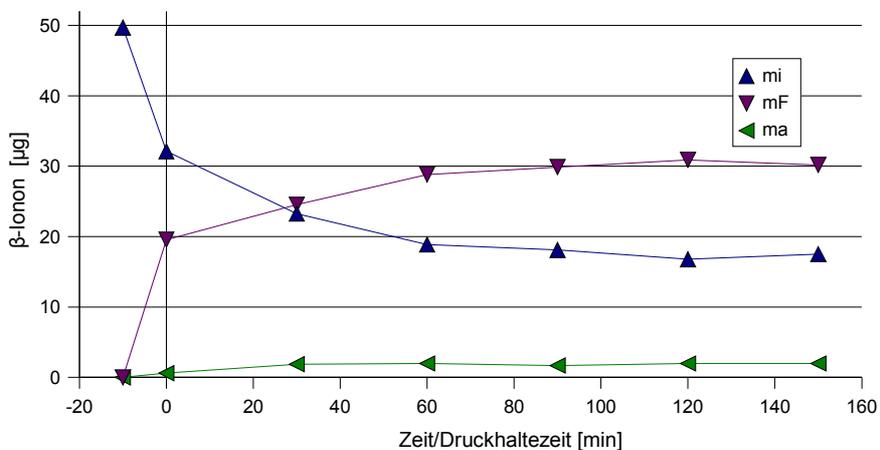


Abbildung 5.5.140 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

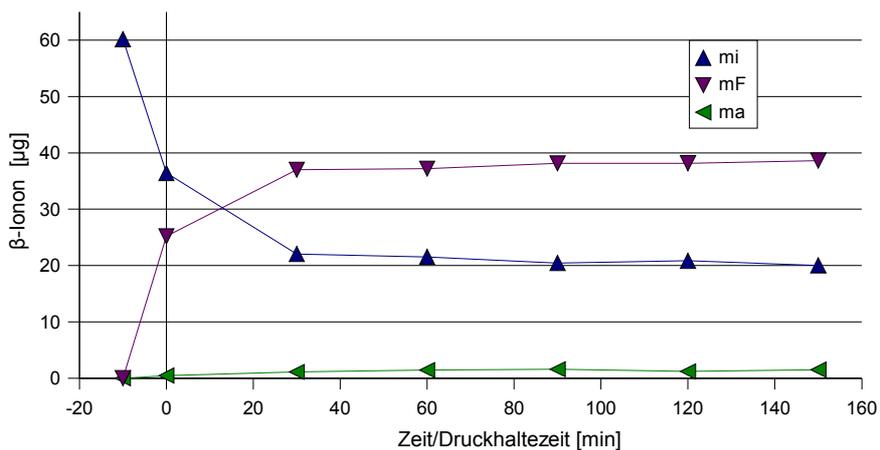


Abbildung 5.5.141 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

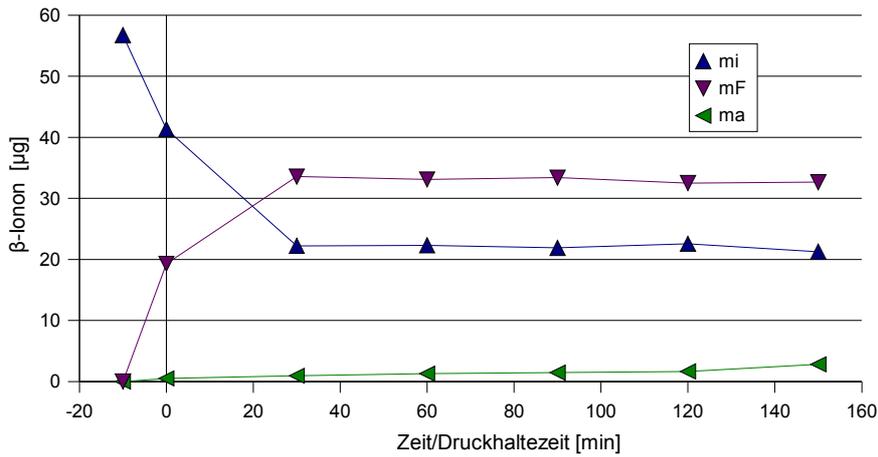


Abbildung 5.5.142 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

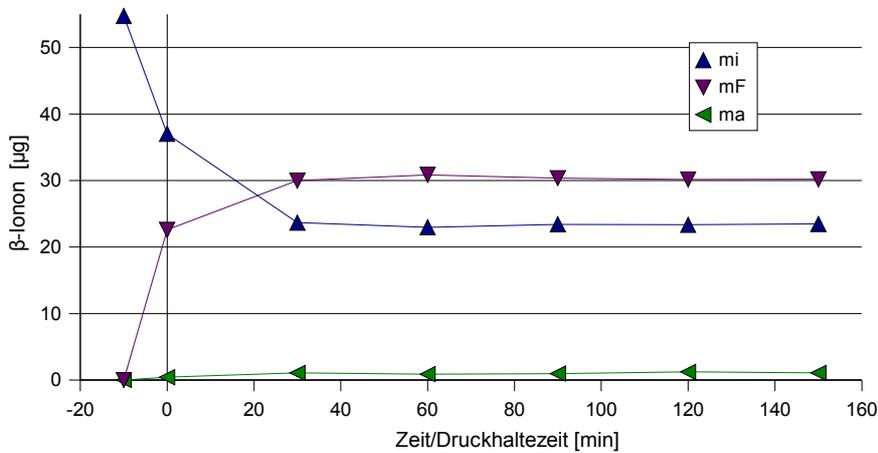


Abbildung 5.5.143 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.138 und 5.5.143 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.19 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.138 und 5.5.143

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	40	30
$\Delta m_F$	22	8
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	9	1
$\Delta m_a$	9	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	11	24
$\Delta m_i$	30	14

Wie aus Tabelle 5.5.19 zu entnehmen ist, sind sowohl der Eintrag in die Folie (auch Abb. 5.5.144), als auch der Durchgang nach außen unter Normaldruck wesentlich höher, als bei 400 MPa. Gegengleich nimmt  $m_i$  unter Druck weniger stark ab (auch Abb. 5.5.145).

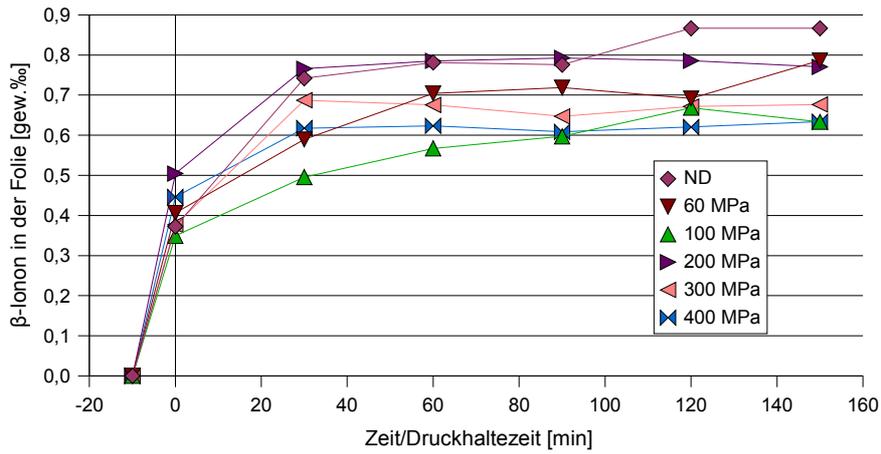


Abbildung 5.5.144 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

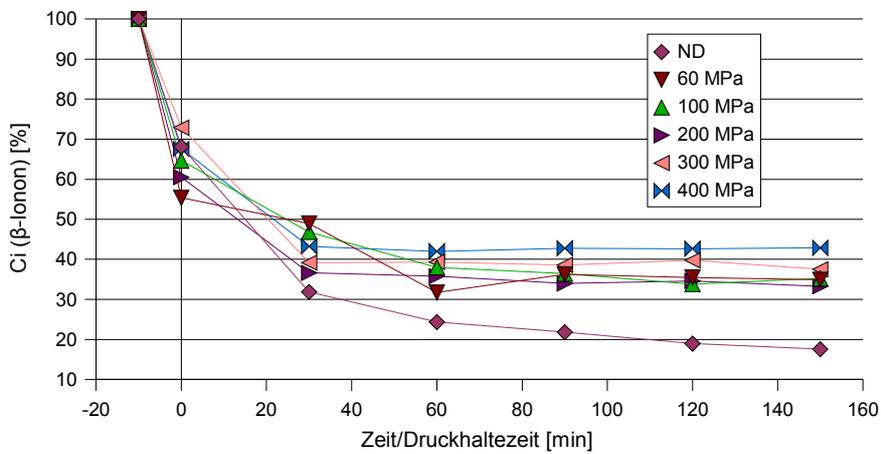


Abbildung 5.5.145 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \emptyset 57,04 \mu\text{g/ml}$

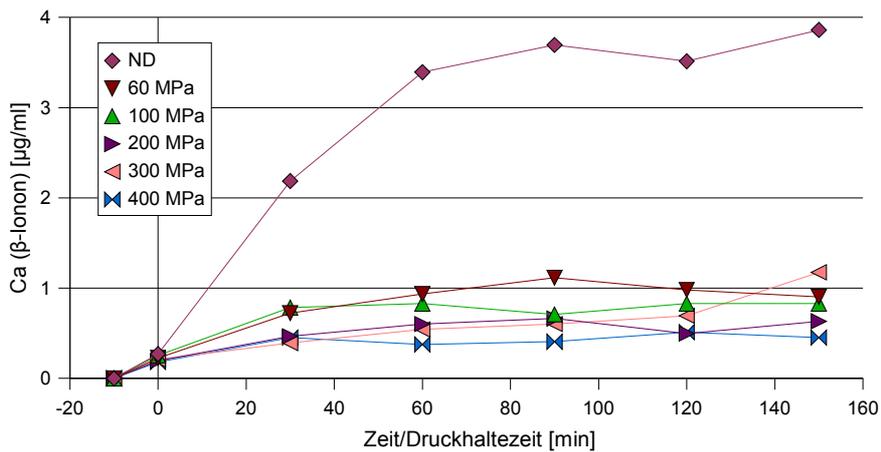


Abbildung 5.5.146 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.5.18 Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 60 °C

Eine weitere Temperatursteigerung läßt die Permeationsraten (verglichen mit den Versuchen bei 40 °C) für 60 und 100 MPa ansteigen (Abb. 5.5.147).

Die Permeationsraten bei einer Temperatur von 60 °C teilen sich in drei Bereiche auf:

- bei Normaldruck wird ein sehr hoher Substanzdurchgang registriert
- bei den höheren Drücken (200, 300 und 400 MPa) werden eine sehr niedrige Permeationsraten erfaßt
- die Versuche bei 60 und 100 MPa gliedern sich dazwischen ein.

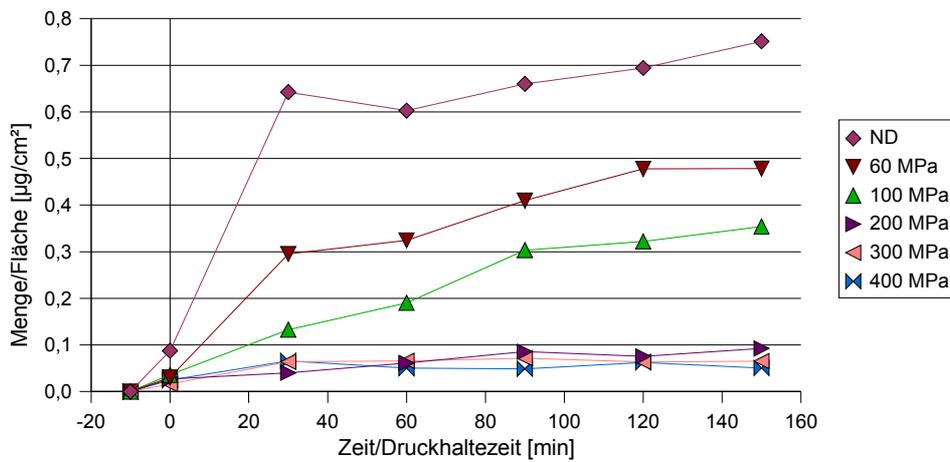


Abbildung 5.5.147 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.5.148 bis 5.5.153) sind die Mengenveränderungen ( $m_a$ ,  $m_i$ ,  $m_F$ ) bei verschiedenen Drücken dargestellt.

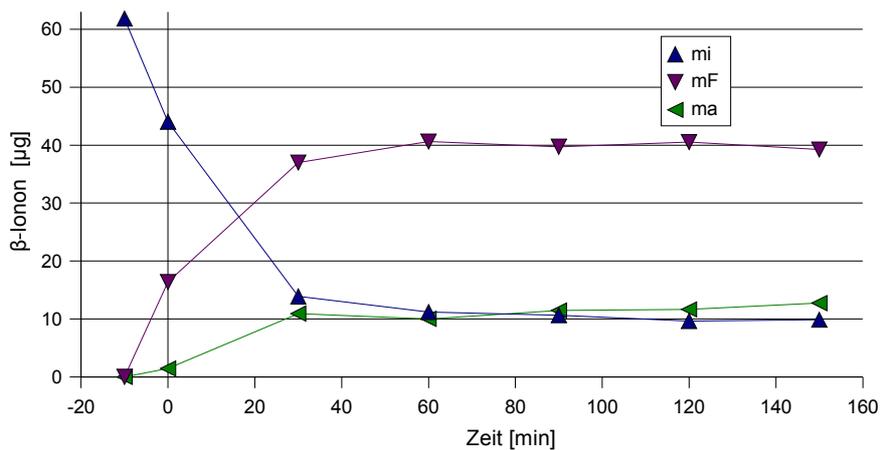


Abbildung 5.5.148 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

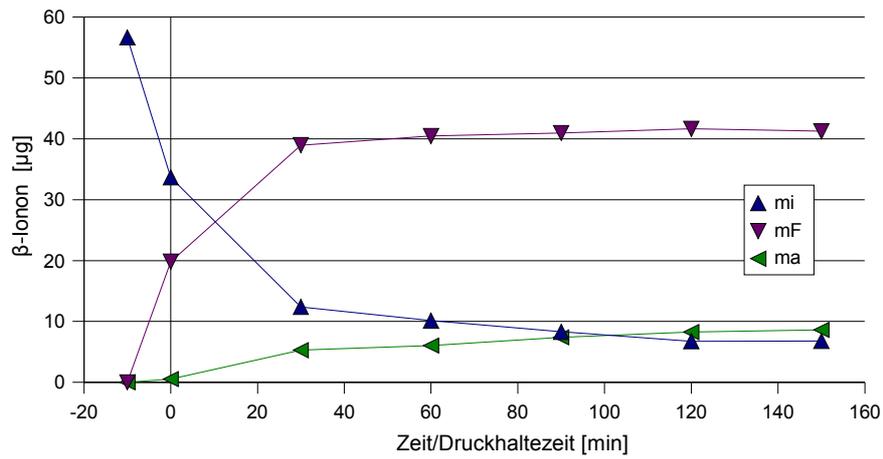


Abbildung 5.5.149 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

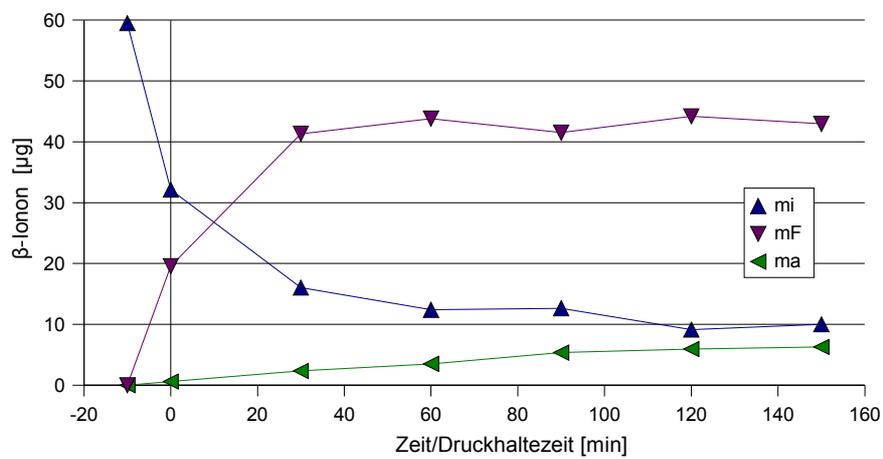


Abbildung 5.5.150 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

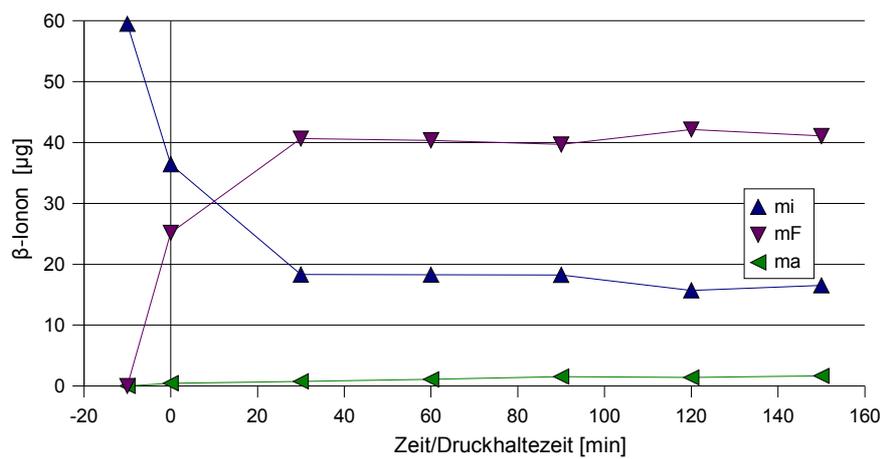


Abbildung 5.5.151 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

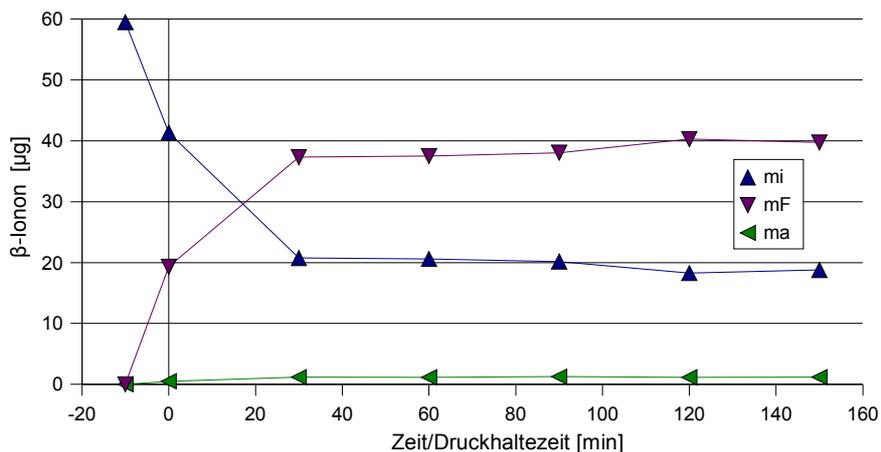


Abbildung 5.5.152 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C; 300 MPa

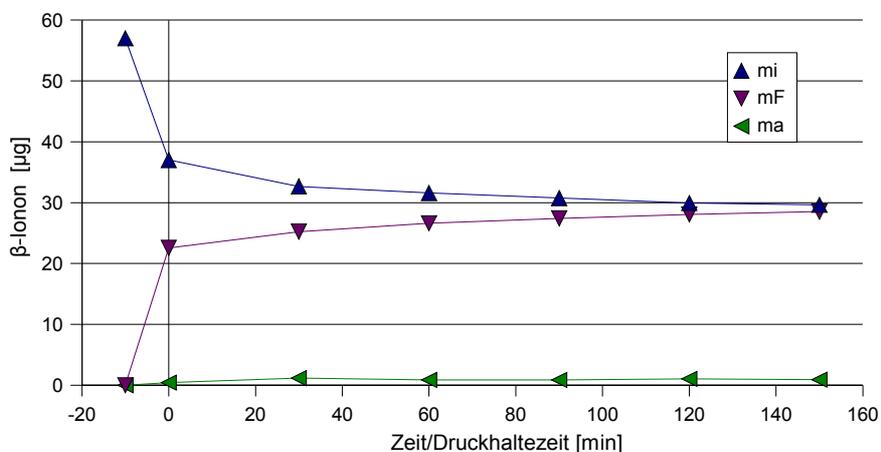


Abbildung 5.5.153 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von  $\beta$ -Ionon aus den Abbildungen 5.5.148 und 5.5.153 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.5.1).

Tabelle 5.5.20 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.148 und 5.5.153

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [µg]	40	29
$\Delta m_F$	24	6
$m_a$ (max) [µg]	13	1
$\Delta m_a$	11	1
$m_i$ (min) [µg]	10	30
$\Delta m_i$	34	7

Wie aus Tabelle 5.5.20 zu entnehmen ist, sind sowohl der Eintrag in die Folie (auch Abb. 5.5.154), als auch der Durchgang nach außen unter Normaldruck wesentlich höher, als bei 400 MPa. Gegengleich nimmt  $m_i$  unter Druck weniger stark ab (auch Abb. 5.5.155).

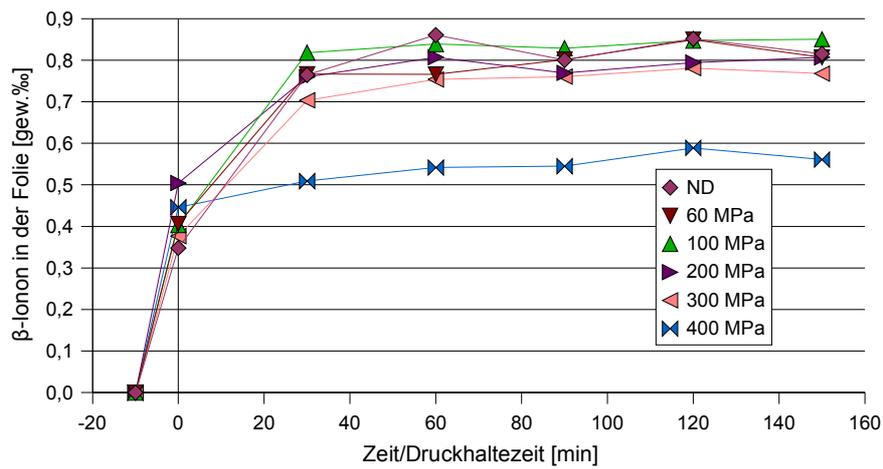


Abbildung 5.5.154 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

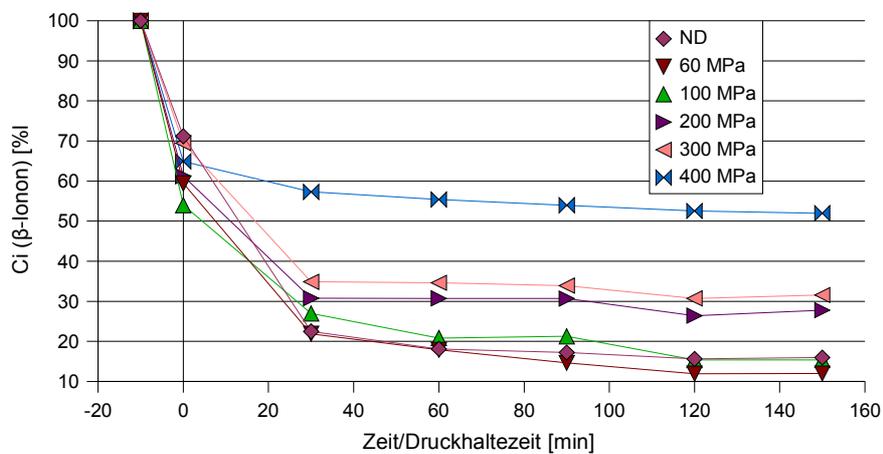


Abbildung 5.5.155 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \varnothing 59,00 \mu\text{g/ml}$

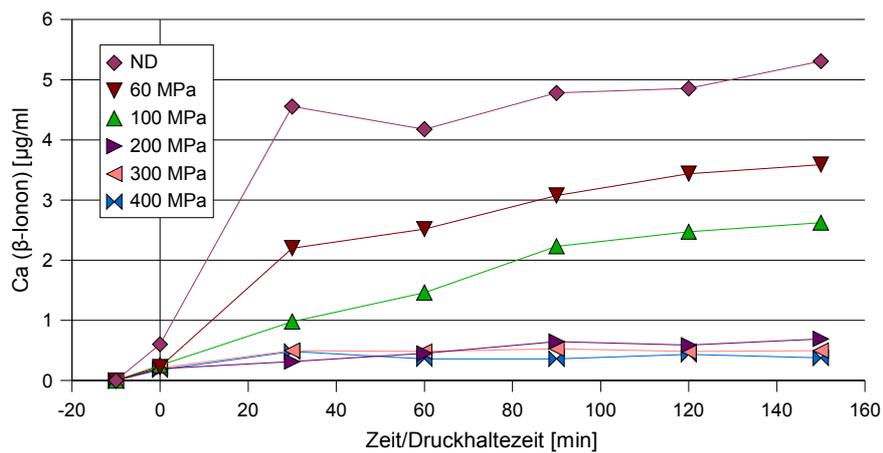


Abbildung 5.5.156 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

## 5.5.18.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.5.21 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	46	20	40	30	40	29
$\Delta m_F$	32	2	22	8	24	6
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	2	2	9	1	13	1
$\Delta m_a$	1	2	9	1	11	1
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	16	37	11	24	10	30
$\Delta m_i$	33	0	30	14	34	7

Aus Tabelle 5.5.21 ist zu entnehmen:

1. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede bei der in die Folie eingewanderten Menge  $m_F$  unter Normaldruck. Unter 400 MPa wird  $m_F$  mit steigender Temperatur wenig gesteigert.
2. Die äußere Substanzmenge  $m_a$  wird durch den Temperatureinfluß lediglich bei den Normaldruck-Versuchen erhöht. Unter Druckeinfluß sind Unterschiede kaum vorhanden.
3. Die innere Substanzmenge  $m_i$  nimmt gegengleich unter Druck weniger ab, wird aber durch den Temperatureinfluß leicht gesteigert.

## 5.5.19 Berechnungen

Wie sowohl in Kapitel 4.8, als auch in 5.3.4 ausführlich beschrieben können aus den Meßdaten die Verteilungskoeffizienten ( $K_i$ ) und die Permeationskoeffizienten ( $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ) berechnet werden. Zusammengefasst sind diese für das System  $\beta$ -Ionon/HDPE in Tabelle 5.5.22.

Tabelle 5.5.22 Übersicht von  $K_i$ ,  $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ; System  $\beta$ -Ionon/HDPE

Druck [MPa]	22 °C			40 °C			60 °C		
	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$
ND	81	0,06	0,6	95	0,5	0,9	102	3,1 <sup>3</sup>	0,8
ND*	70	0,04	0,5	—	—	—	110	5,6 <sup>4</sup>	3,1
60	27	0,03	0,1	61	0,1	0,2	136	0,7	1
100	24	0,05	0,1	60	0,05	0,3	120	0,5	0,7
200	21	0,03	0,2	69	0,02	0,1	85	0,06	0,1
200*	39	0,02	0,11	—	—	—	76	0,1	0,4

3 Berechnet über die Steigung der Permeationskurve bei 0 min

4 Berechnet über die Steigung der Permeationskurve bei 20 min

Tabellenfortsetzung 5.5.22

	22 °C			40 °C			60 °C		
	300	19	0,02	0,1	56	0,15	0,1	72	0,02
400	23	0,01	—	79	0,04	0,1	34	0	0,1

\*EtOH/H<sub>2</sub>O außen

$$K_i = c_{F_i} / c_i \quad P / (10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$$

Bei einer Versuchstemperatur von 22 °C lassen sich die druckinduzierten Effekte (Kap. 5.5.16) nicht erfassen, aber die Werte für  $P_{ma}$  und  $P_{mi}$  verringern sich mit steigendem Druck.

Der stark erhöhte Substanzdurchgang, bedingt durch den zusätzlichen Alkohol ist sowohl Abbildung 5.5.158, als auch Tabelle 5.5.22 zu entnehmen. Unter Druck läßt sich kein Unterschied erfassen.

### 5.5.20 Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß

Die Abbildungen 5.5.157 bis 5.5.160 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 5,2 % vol. – Wasser). Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

Die Permeation wird bei 22 °C nicht durch den Zusatz von Alkohol (Abb. 5.5.157). Bis auf den Normaldruck-Versuch mit Wasser erhält man gleiche Permeationsraten. Bei erhöhter Temperatur wiederum zeigen beide Druckversuche reduzierte Durchgangsraten (Abb. 5.5.158), die Permeationsraten der Normaldruckversuche sind sehr groß. Hier bewirkt das zusätzliche Ethanol eine Steigerung der Permeationsrate.

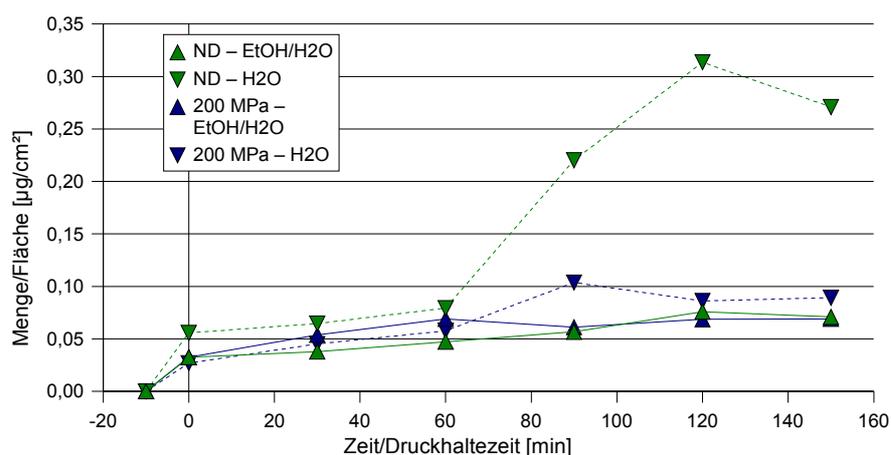


Abbildung 5.5.157

Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

In nachfolgenden Abbildungen 5.5.160 bis 5.5.161 sind die Veränderungen der absoluten Mengen ( $m_i$ ,  $m_a$  und  $m_F$ ) unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 und 60 °C dargestellt.

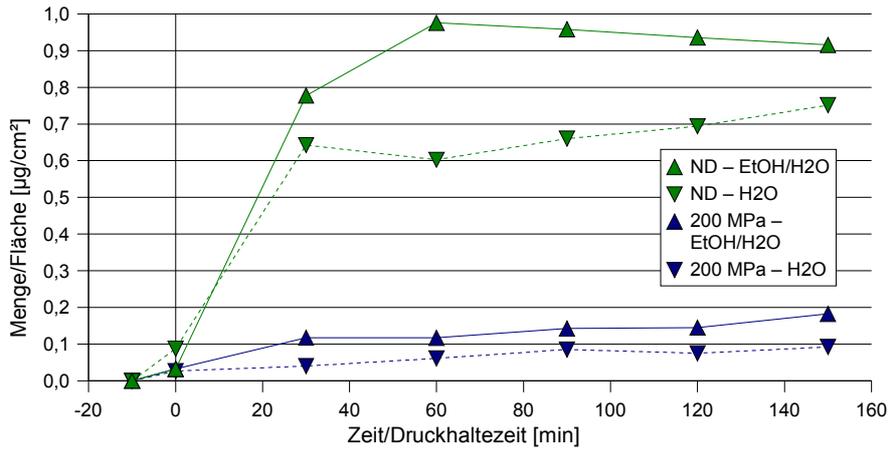


Abbildung 5.5.158 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

Die Permeationsraten unter Druck werden durch einen Wechsel im Beutel-umgebenden Medium, bei beiden Temperaturen (22 und 60 °C), kaum beeinflusst. Bei 22 °C und 200 MPa ändert sich der Eintrag in die Folie ( $m_F$ ) durch den zusätzlichen Ethanol (Abb. 5.5.160).

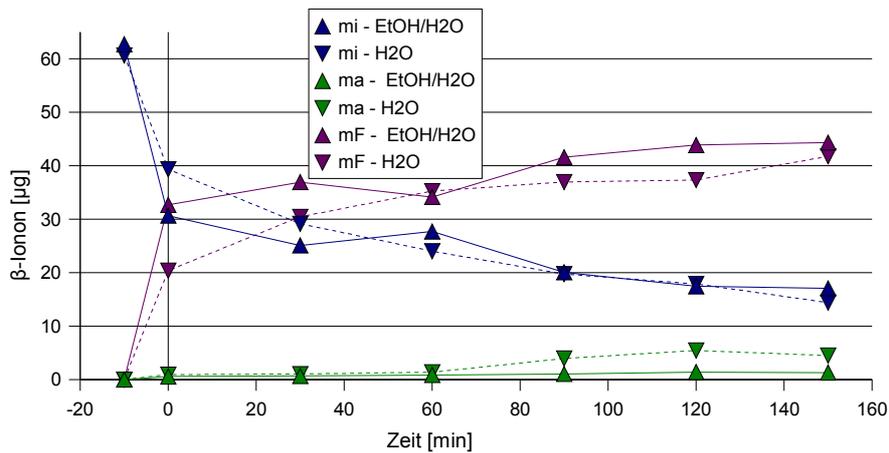


Abbildung 5.5.159 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

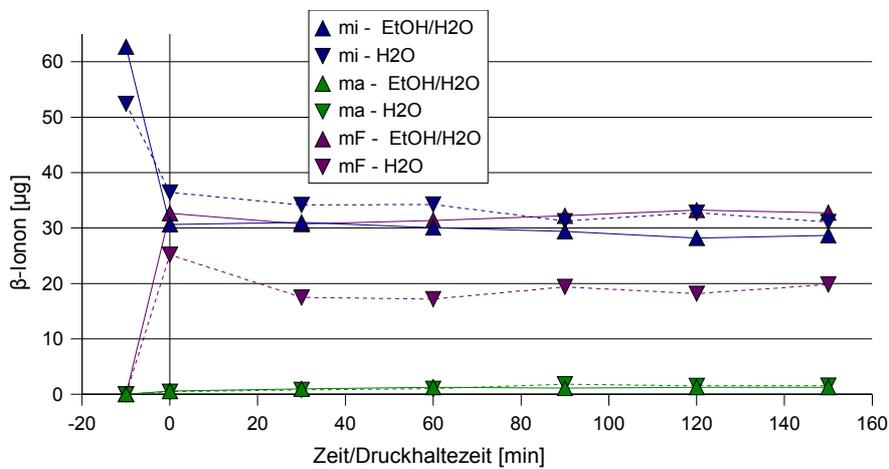


Abbildung 5.5.160 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

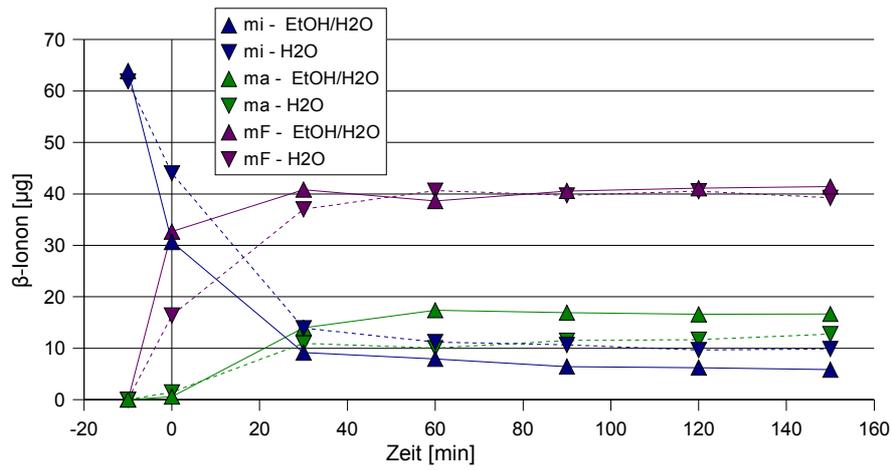


Abbildung 5.5.161 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

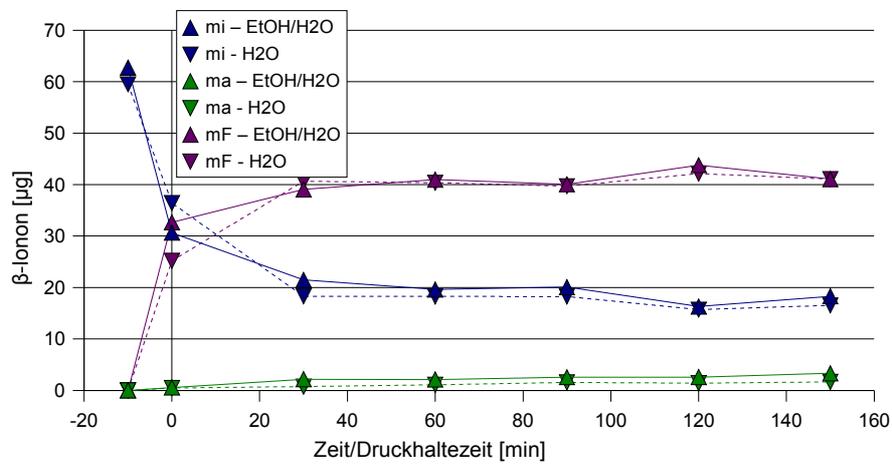


Abbildung 5.5.162 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

## 5.6 Versuche mit 1-Octen-3-on

### Kalibrierung

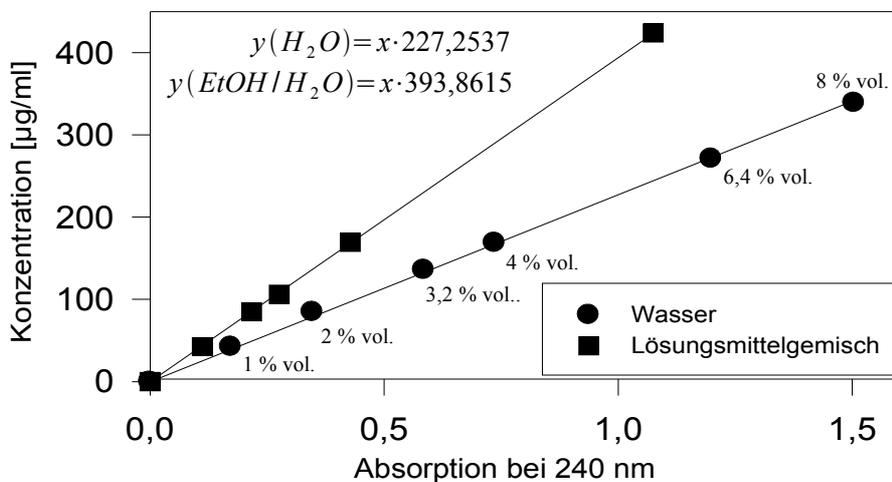


Abbildung 5.6.1 Eichgerade 1-Octen-3-on

Zur Gehaltsbestimmung wurde eine Eichgerade für 1-Octen-3-on erstellt. Hierfür wurden Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen 40 und 340 µg/ml hergestellt und bei 240 nm vermessen (Abb. 5.6.1). Die Eichkurve mit der Bezeichnung „Wasser“ bezieht sich auf einen abnehmenden Ethanol-Gehalt – wie in der Abbildung zu entnehmen – (A) mit steigender Verdünnung, die mit der Bezeichnung „Lösungsmittelgemisch“ auf einen konstanten Alkoholgehalt von 40 %vol (B). Zur Berechnung verwendet wurden für die Versuche: mit Wasser außerhalb des Beutels die Geradengleichung „Wasser“ (A) und mit Ethanol/Wassergemisch die Geradengleichung „Lösungsmittelgemisch“ (B).

Zur Bestimmung des Absorptionsmaximums wurde ein UV-Spektrum (Abb. 5.6.2) aufgenommen (bei einer Konzentration von 382 µg/ml in EtOH/H<sub>2</sub>O 40 %vol.).

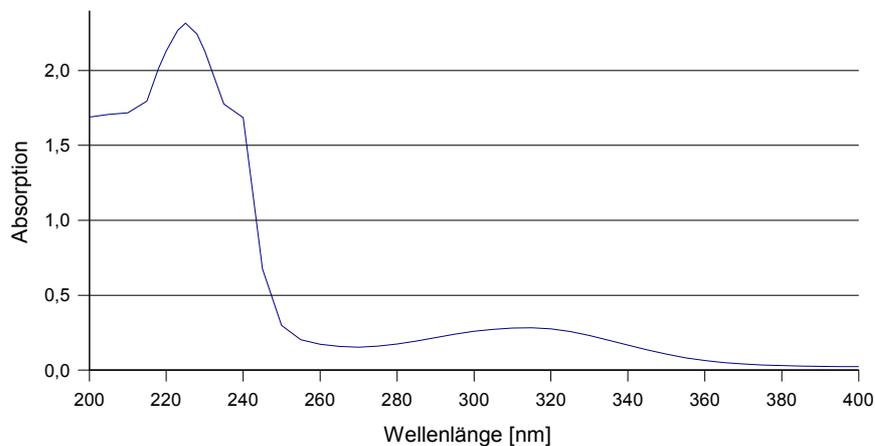


Abbildung 5.6.2 UV-Spektrum 1-Octen-3-on

### Vorversuche

Zur Absicherung, daß keine Wechselwirkungen zwischen Teflongefäßen und Substanz auftreten wurde dieses mit 1-Octen-3-on-Lösung gefüllt, daraus in einem Zeitabstand von ca. 10 min Proben (200 µl) entnommen, weiterverdünnt und diese UV-spektrometrisch vermessen.

Tabelle 5.6.1 Wechselwirkungsverhalten der Probengefäße

<i>Probe</i>	<i>Absorption</i>	<i>Konzentration [µg/ml]</i>
1	0,193	438,60
2	0,191	434,05
3	0,190	431,78
4	0,192	436,33
5	0,192	436,33

*Verdünnungsfaktor 10*

Wie aus Tabelle 5.6.1 zu entnehmen ist, verändert sich die Konzentration kaum, somit ist davon auszugehen, daß das Röhrchen-Material keine Substanz adsorbiert.

### 5.6.1 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 22 °C

In den nachfolgenden Abbildungen bedeuten:

- Zeitpunkt (-10 min) = Befüllen der Beutel
- Zeitpunkt (0 min) = vollständiger Druckaufbau

In Abbildung 5.6.3 sind die Permeationsraten bei einer Versuchstemperatur von 22 °C dargestellt (Lösungsmittel innen EtOH/H<sub>2</sub>O 40 % vol.; außen Wasser). Für Drücke größer als 60 MPa ist die Permeation gegenüber dem Durchgang unter Normaldruck reduziert.

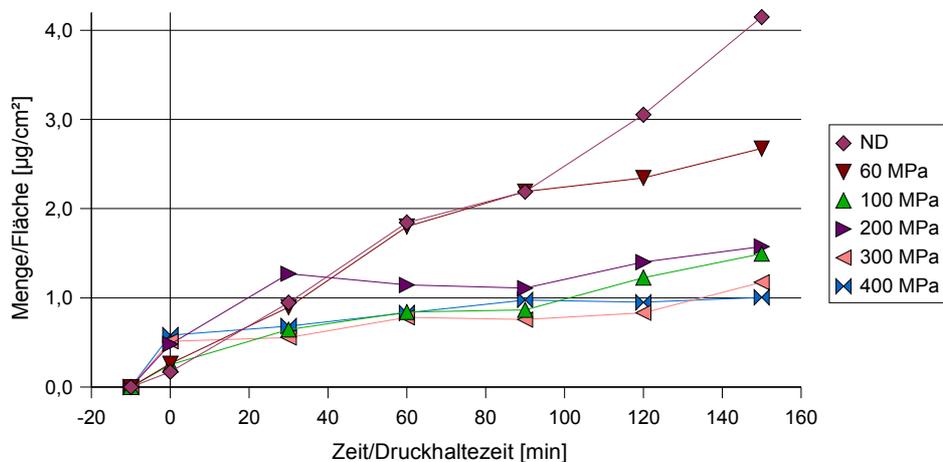


Abbildung 5.6.3 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

Die zeitliche Veränderung der Substanzmengen ist in den Abbildungen 5.6.4 - 5.6.9 dargestellt.

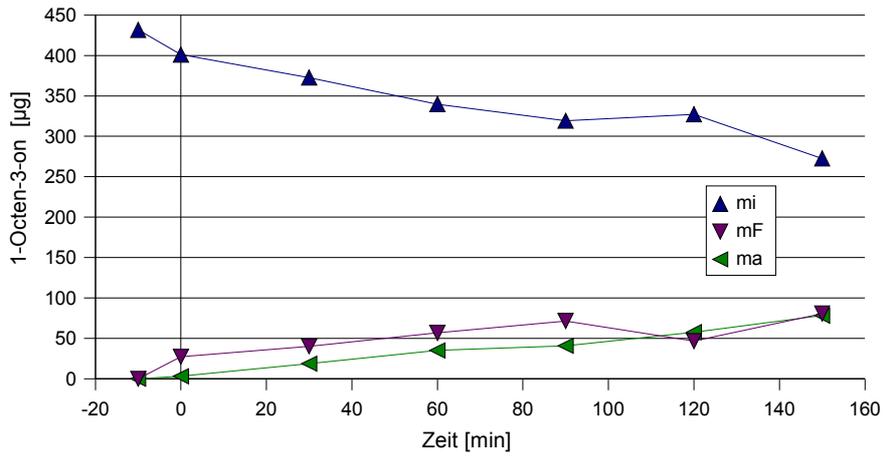


Abbildung 5.6.4 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

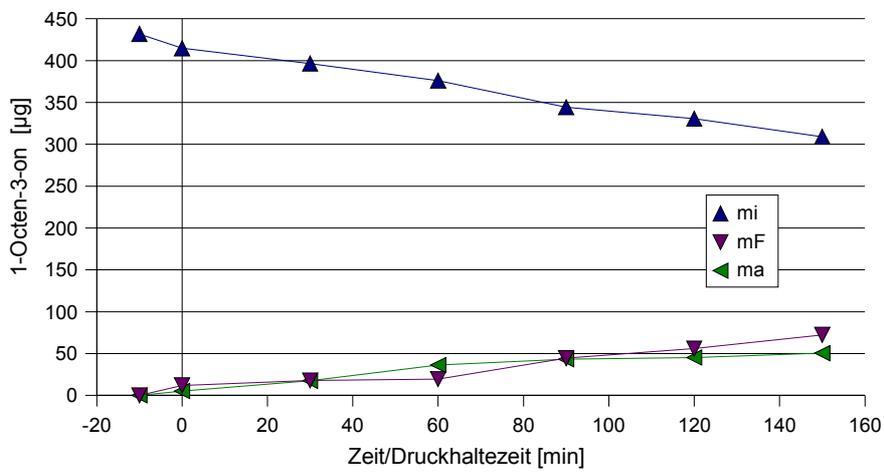


Abbildung 5.6.5 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

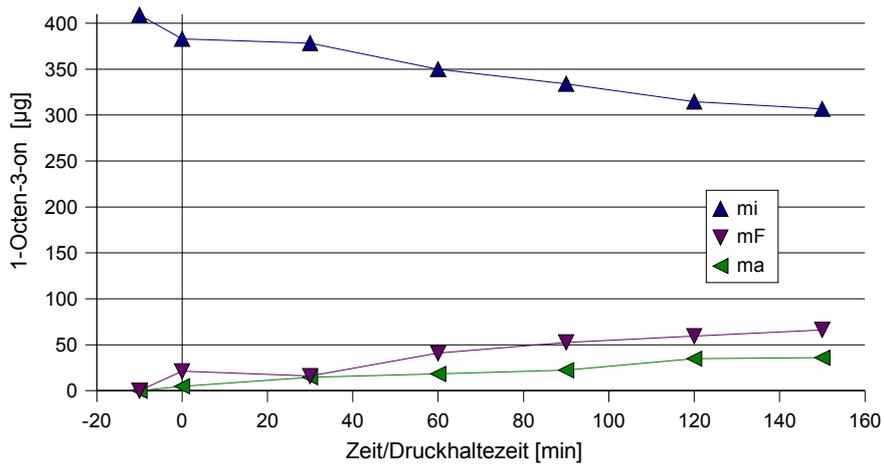


Abbildung 5.6.6 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

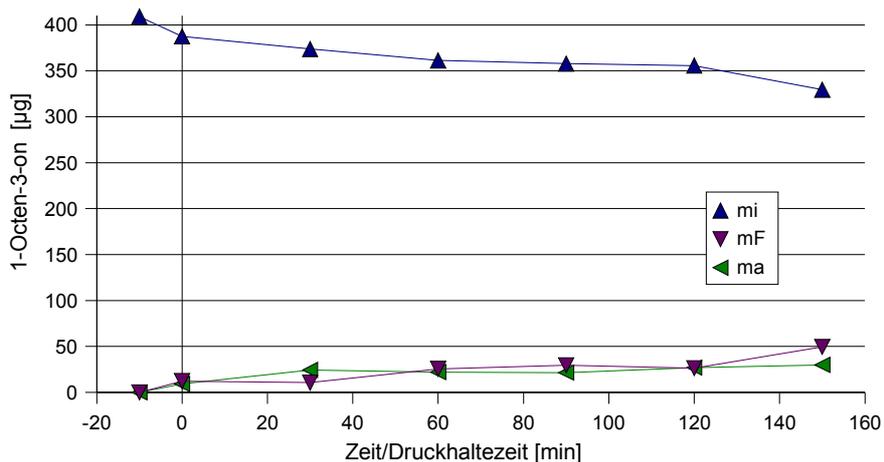


Abbildung 5.6.7 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

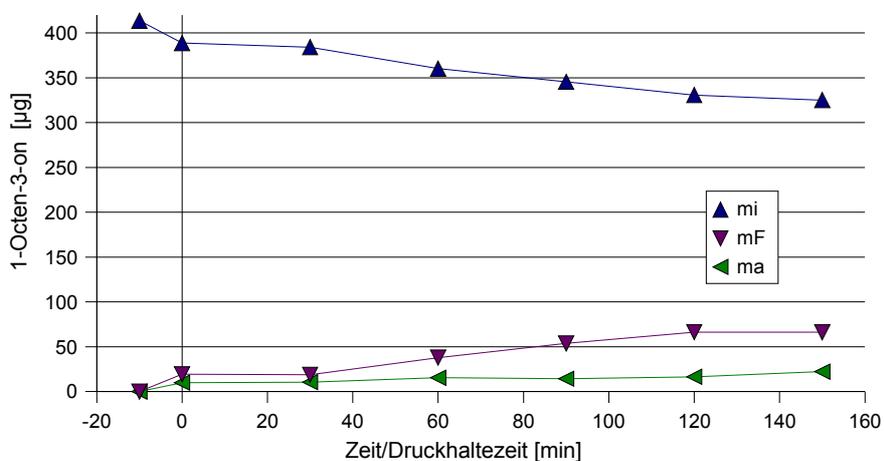


Abbildung 5.6.8 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

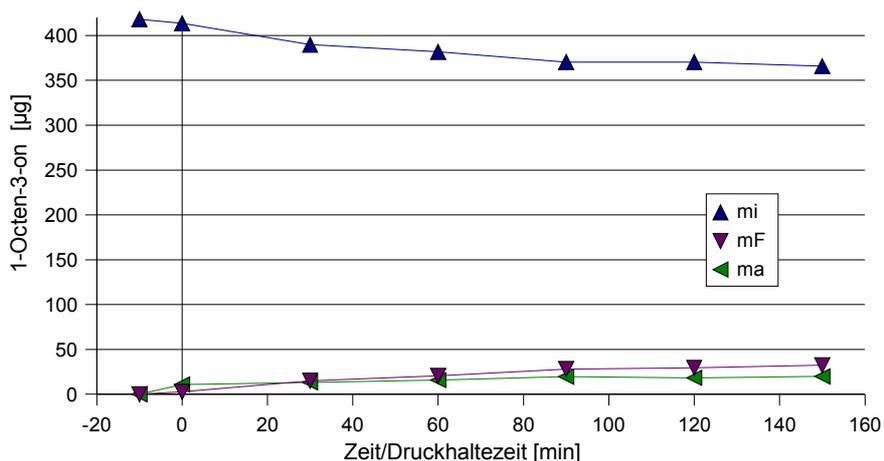


Abbildung 5.6.9 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Zum besseren Vergleich zwischen Normaldruck- und Druckversuch, sind in Tabelle 5.6.2 Werte aus den Abbildungen 5.6.4 und 5.6.9 zusammengestellt.

Ergänzend eingefügt wurden die Unterschiede der Massen nach 150 Minuten Druckbehandlung ( $m_F$  (max),  $m_a$  (max) und  $m_i$  (min)) und der entsprechenden Werte zum Zeitpunkt  $t = 0$  min:

$$\Delta m_F = m_F(\text{max}) - m_F(0 \text{ min})$$

$$\Delta m_a = m_a(\text{max}) - m_a(0 \text{ min})$$

$$\Delta m_i = -m_i(\text{min}) + m_i(0 \text{ min})$$

Tabelle 5.6.2 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.4 und 5.6.9

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	81	32
$\Delta m_F$	53	30
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	78	20
$\Delta m_a$	75	9
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	273	366
$\Delta m_i$	128	48

Wie sowohl aus Tabelle 5.6.2, als auch aus Abbildung 5.6.10 zu entnehmen ist, wird unter Normaldruck eine vermehrte Substanzaufnahme in die Folie registriert. Desweiteren nimmt  $m_a$  unter Druck weniger stark zu und  $m_i$  gegengleich weniger stark ab (auch Abb. 5.6.11 und 5.6.12). Die in obiger Tabelle angegebenen kleinen  $\Delta$ -Werte zeigen, daß die einzelnen Werte während des Versuchszeitraums bei der Druckbehandlung weniger stark ansteigen, d.h die einzelnen Kurven verlaufen flacher, als unter Normaldruck.

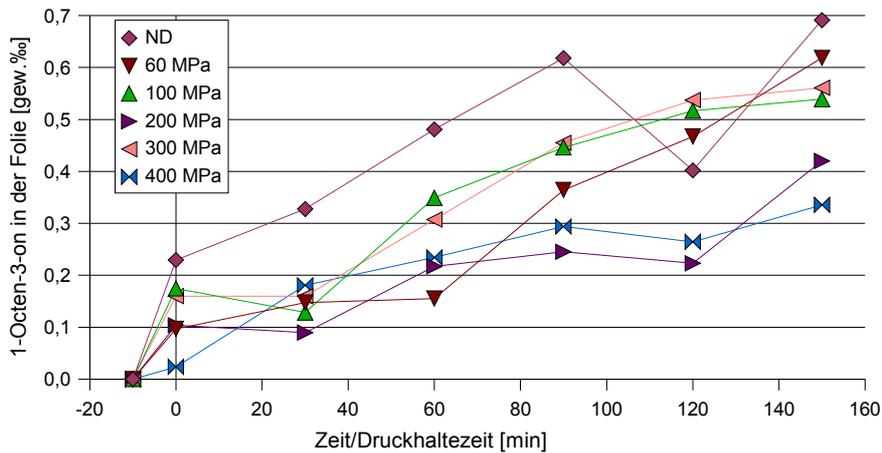


Abbildung 5.6.10

Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

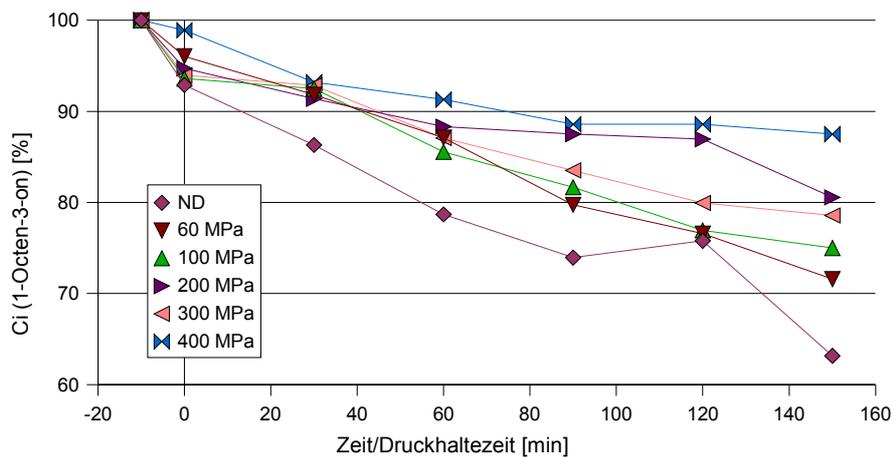


Abbildung 5.6.11 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 418,91 \mu\text{g/ml}$

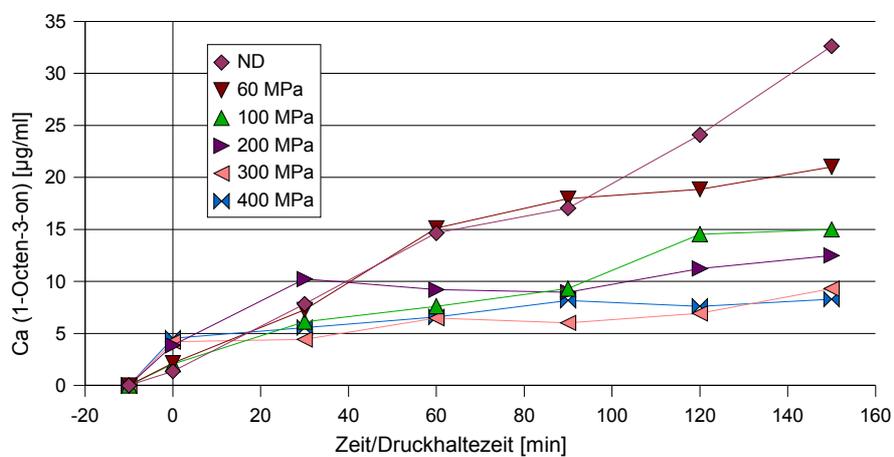


Abbildung 5.6.12 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.6.1.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Eine Unterscheidung der Permeationsraten des Normaldruck- und des Druckversuchs bei 60 MPa ist erst nach längerer Versuchsdauer möglich – der Anfangsbereich der Kurven ist identisch (Abb. 5.6.13 und 5.6.14).

Die Kurven der Reversibilitätsversuche bei einer Druckhaltezeit von 30 min verlaufen ähnlich denen aus den Normaldruckversuchen.

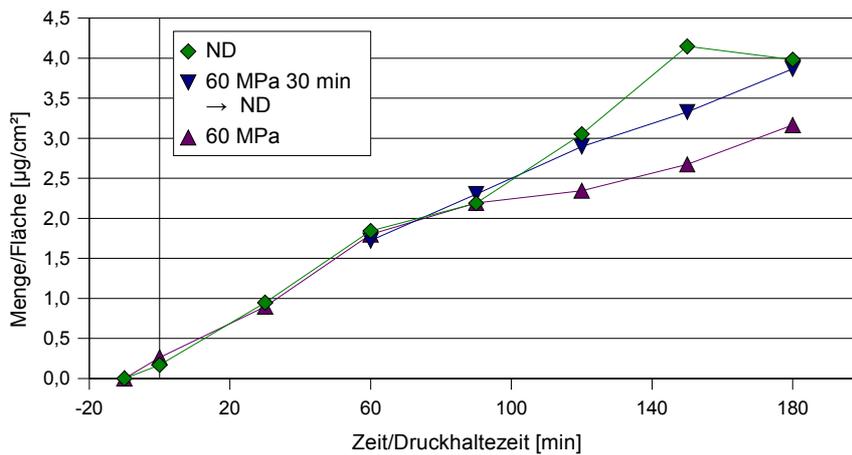


Abbildung 5.6.13 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

Der Kurvenverläufe (Abb. 5.6.14) sind sich bei allen drei Versuchsbedingungen (ND, 60 MPa → ND und 60 MPa) sehr ähnlich. Ab 120 min Versuchsdauer wird die Steigung des Druckversuchs kleiner.

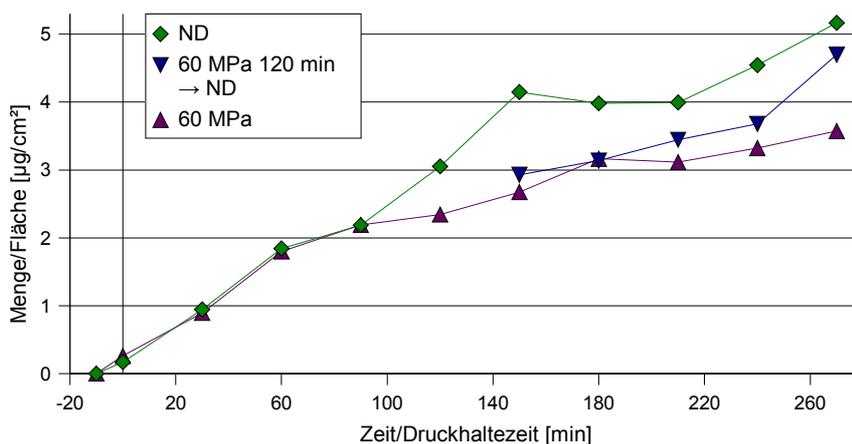


Abbildung 5.6.14 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

Unter der Einwirkung von 400 MPa ist die Durchgangsrates gegenüber dem Normaldruck-Versuch deutlich gemindert. Der Kurvenverlauf des Reversibilitätsversuchs gleicht dem des Normaldruck-Versuches, beide Kurven steigen gleich steil an.

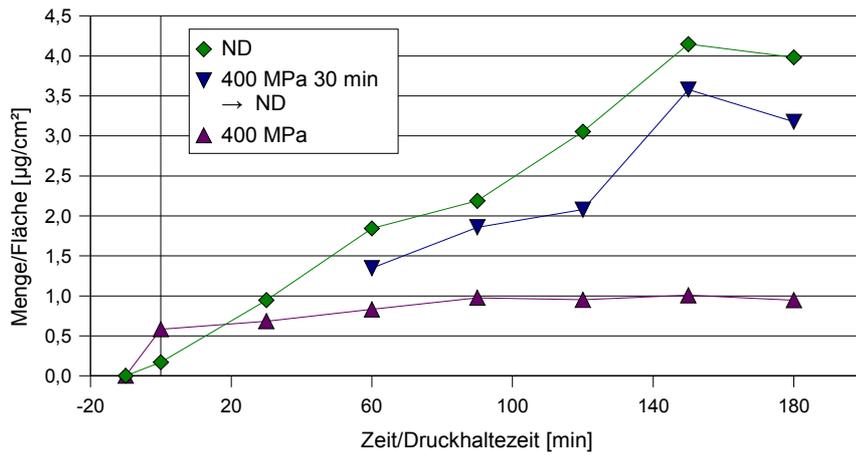


Abbildung 5.6.15 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

Auch nach einer Druckhaltezeit von 120 min ist eine tendenzielle Annäherung der Kurve des Druck-/Normaldruck-Versuchs und des Normaldruck-Versuchs zu verzeichnen (Abb. 5.6.16).

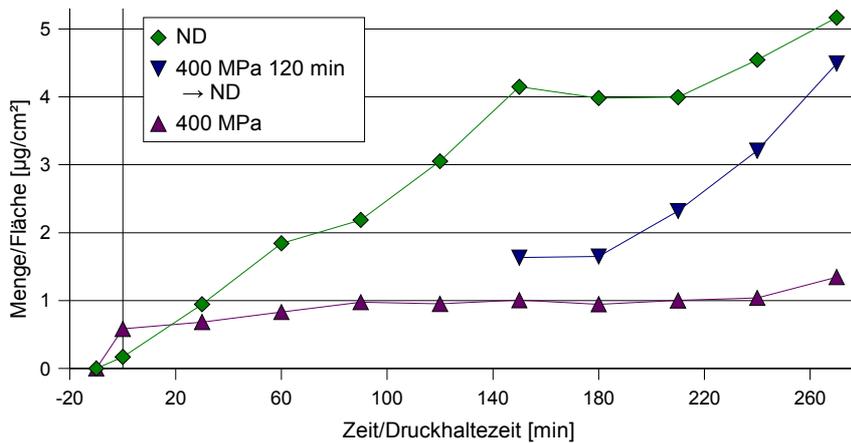


Abbildung 5.6.16 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

## 5.6.2 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 40 °C

Im Vergleich zu den Versuchen unter 22 °C steigert die höhere Temperatur den Durchgang (zu sehen in Abb. 5.6.17). Es kommt zu einer Anhebung der einzelnen Permeationskurven entsprechend ihrer Druckhöhe – je kleiner der Druck, desto größer die Permeationserhöhung durch den Temperatureinfluß. Eine besonders geringe Permeation wird für die hohen Drücke – 300 und 400 MPa – erhalten.

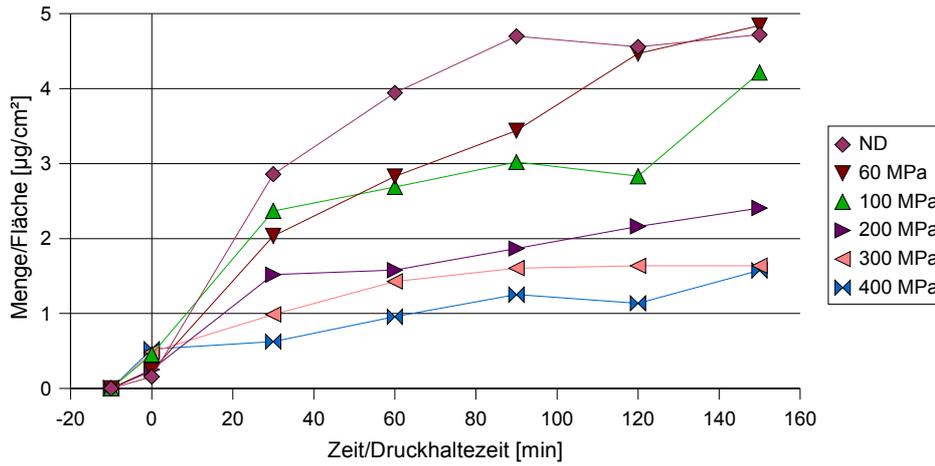


Abbildung 5.6.17 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.6.18 bis 5.6.23) sind die zeitlichen Veränderungen der Substanzmengen bei verschiedenen Drücken dargestellt.

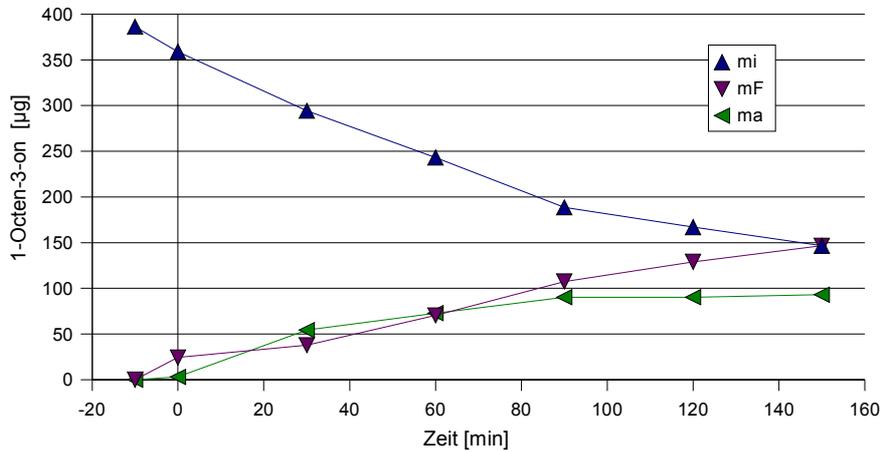


Abbildung 5.6.18 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

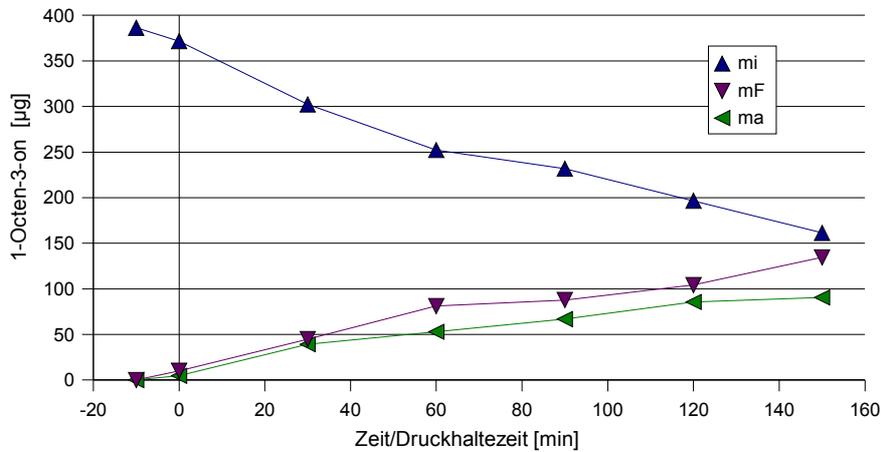


Abbildung 5.6.19 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

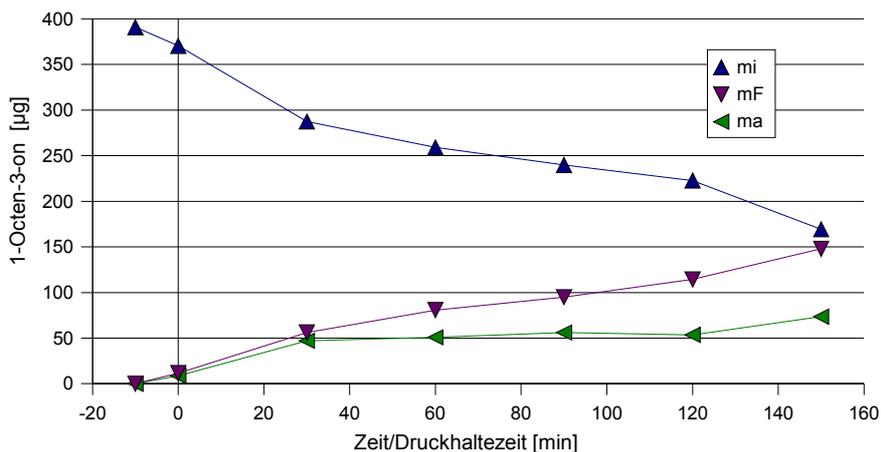


Abbildung 5.6.20 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

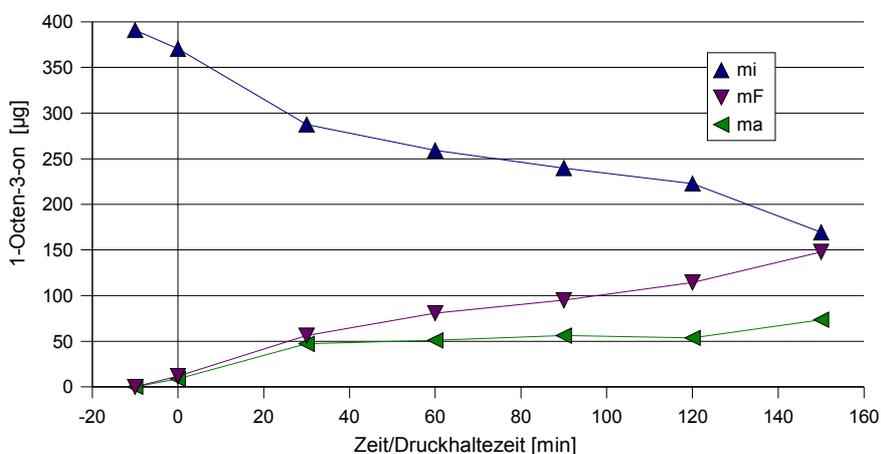


Abbildung 5.6.21 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

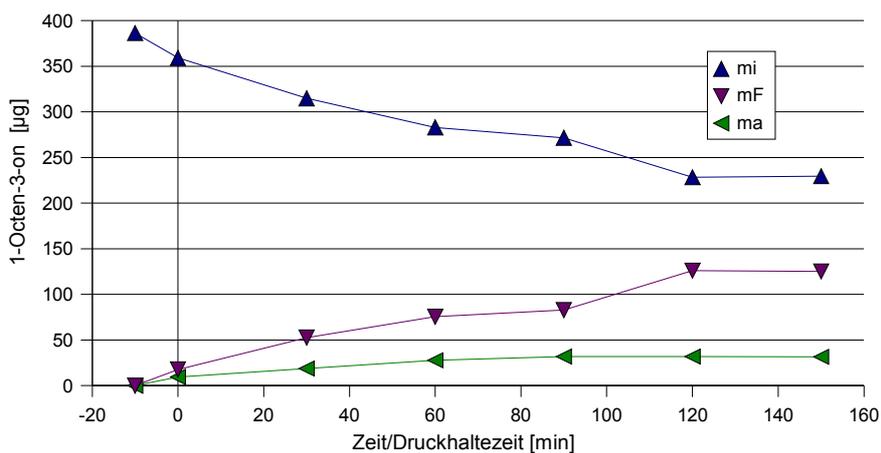


Abbildung 5.6.22 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

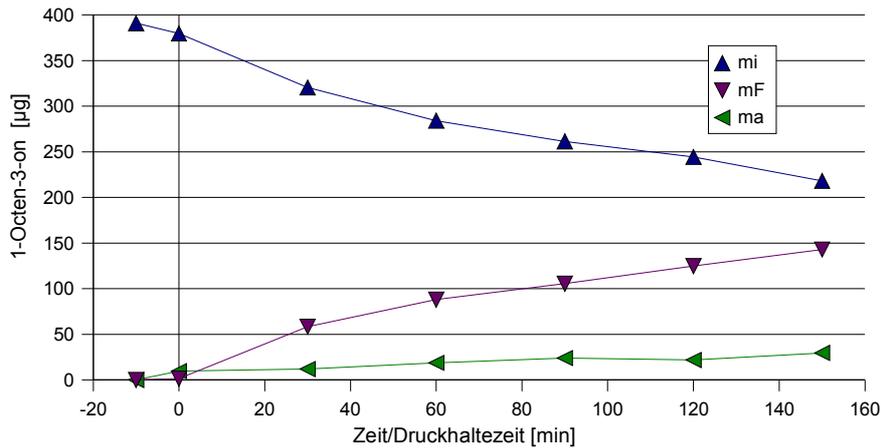


Abbildung 5.6.23 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Zum besseren Vergleich zwischen Normaldruck- und Druckversuch, sind in Tabelle 5.6.3 Werte aus den Abbildungen 5.6.18 und 5.6.23 zusammengestellt (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.3 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.18 und 5.6.23

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	142	143
$\Delta m_F$	122	141
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	93	30
$\Delta m_a$	90	20
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	147	218
$\Delta m_i$	212	161

Wie aus Tabelle 5.6.3 und Abbildung 5.6.24 zu entnehmen ist, verändert sich der Eintrag in die Folie (für alle Drücke) nicht. Über die Zeit ist ein nahezu linearer Anstieg zu verzeichnen.

Die ausgewanderte Substanzmenge ( $m_a$ ) ist bei Normaldruck größer als unter Druck. Ab dem Zeitpunkt (0 min) ist unter Normaldruck ein sprunghafter Anstieg der äußeren Stoffmenge zu erkennen (siehe auch Abb. 5.6.26). Dies drückt sich in dem oben angegebenen großem  $\Delta m_a$ -Wert aus – gegengleich verhält sich  $m_i$ .

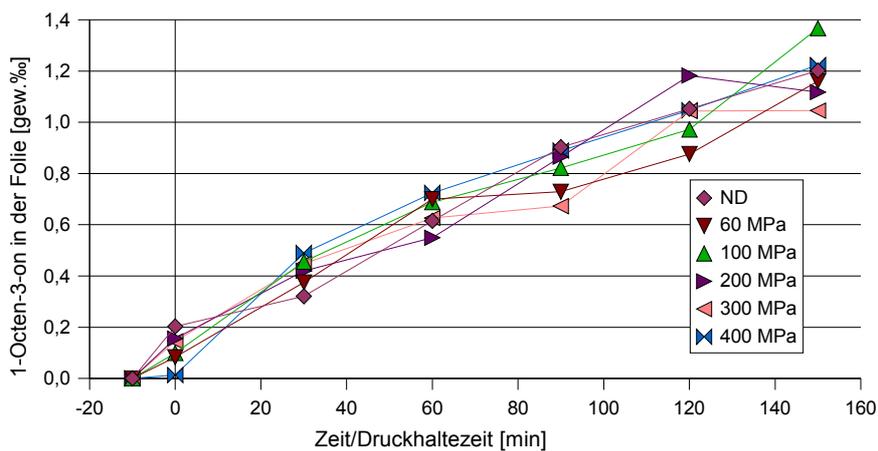


Abbildung 5.6.24 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

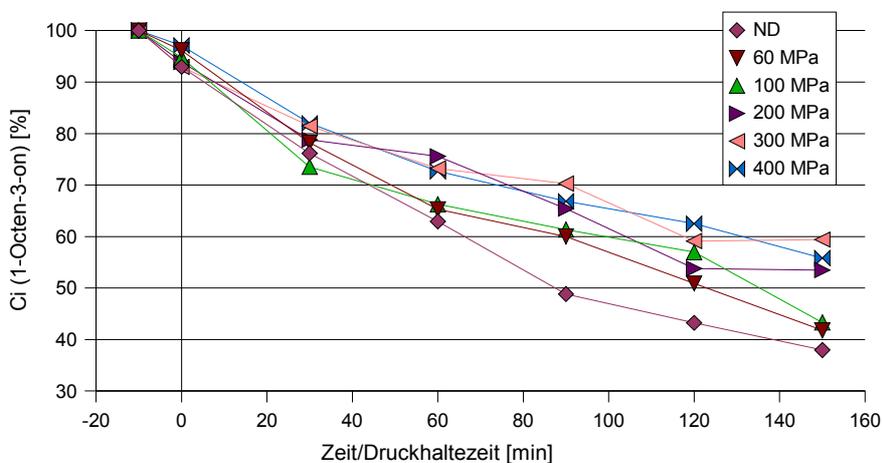


Abbildung 5.6.25 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \varnothing 388,61 \mu\text{g/ml}$

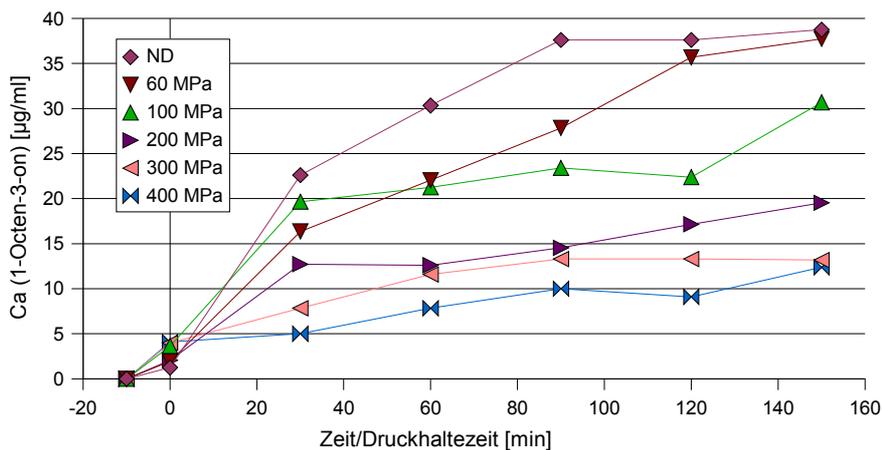


Abbildung 5.6.26 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.6.3 Permeationsversuche mit Polyamid 6 bei 60 °C

In Abbildung 5.6.27 sind die Permeationsraten bei 60 °C zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sich die Permeationskurven niedriger Drücke (60 und 100 MPa) an die Normaldruck-Kurve annähern. Die Kurvensteigung der Versuche unter höherem Druck (200, 300 und 400 MPa) ist wesentlich geringer – je größer der Druck, desto flacher die Kurve.

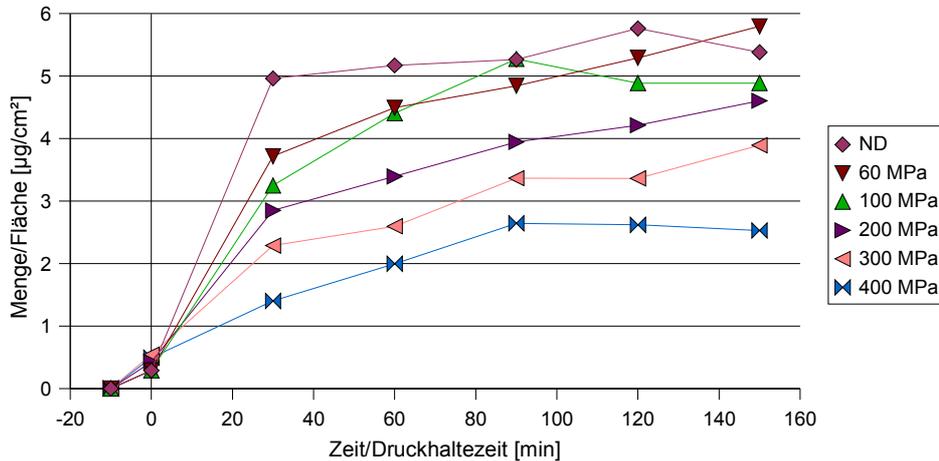


Abbildung 5.6.27 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

Die Veränderungen der Massenverteilungen sind in Abbildungen 5.6.28 bis 5.6.33 dargestellt. Der Mengenverlust im Beutelinernen ( $m_i$ ) ist besonders im ersten Zeitintervall (bis 30 min) markant.

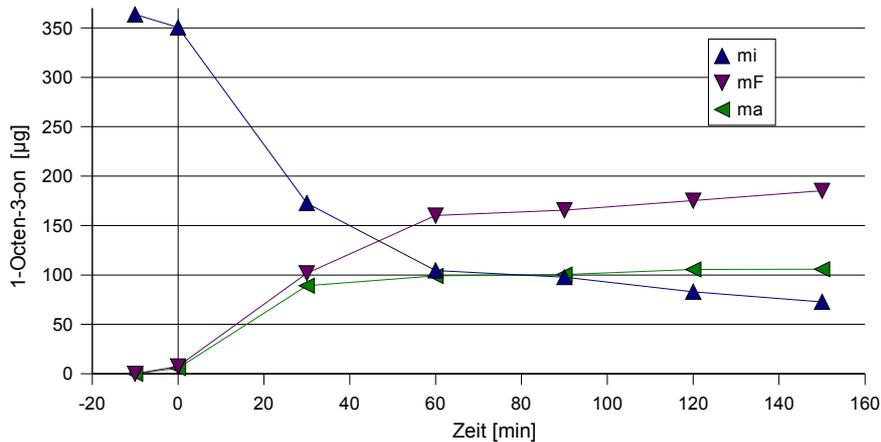


Abbildung 5.6.28 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

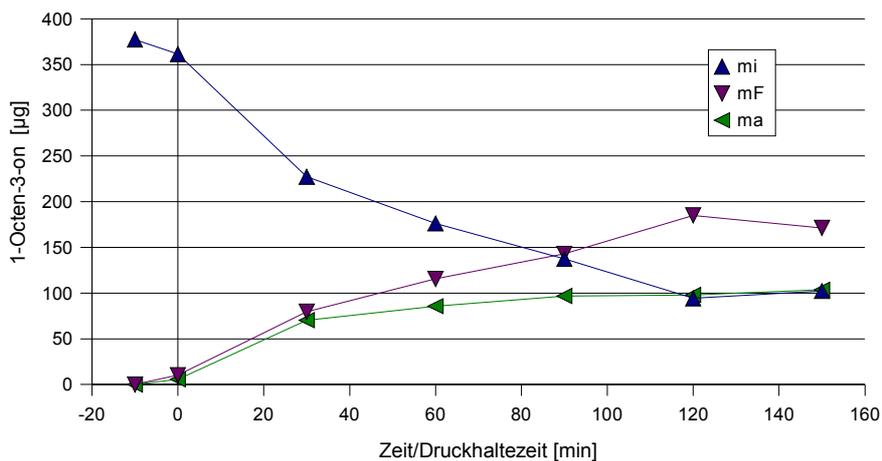


Abbildung 5.6.29 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

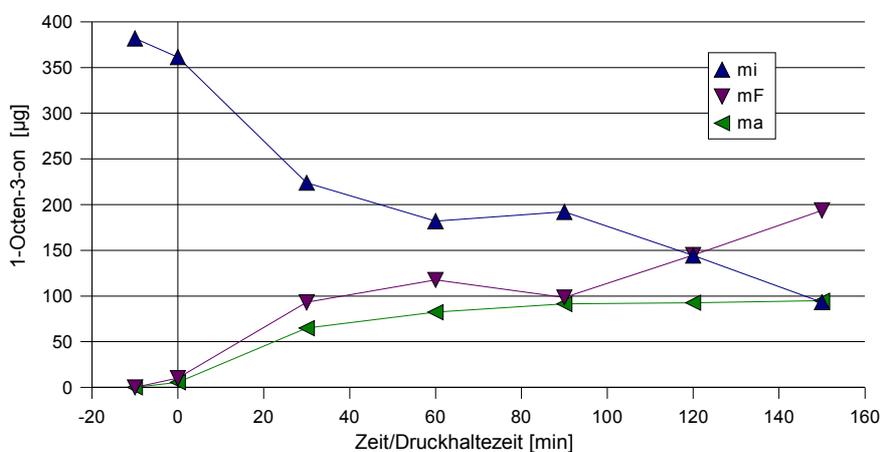


Abbildung 5.6.30 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

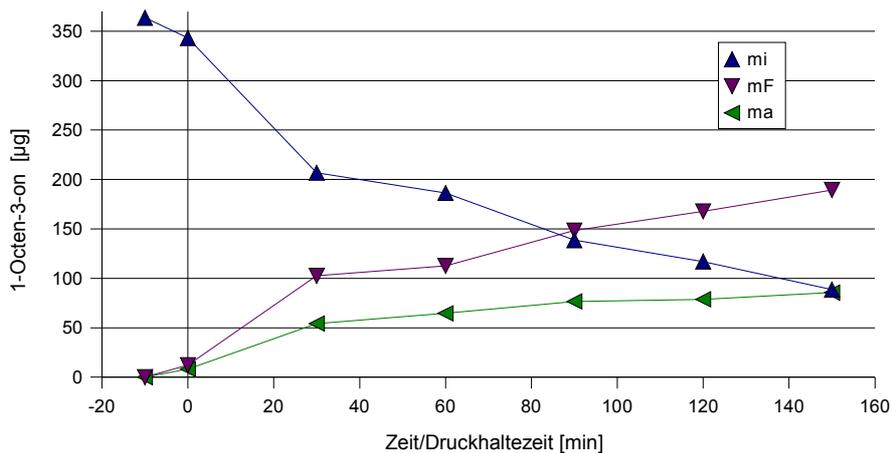


Abbildung 5.6.31 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

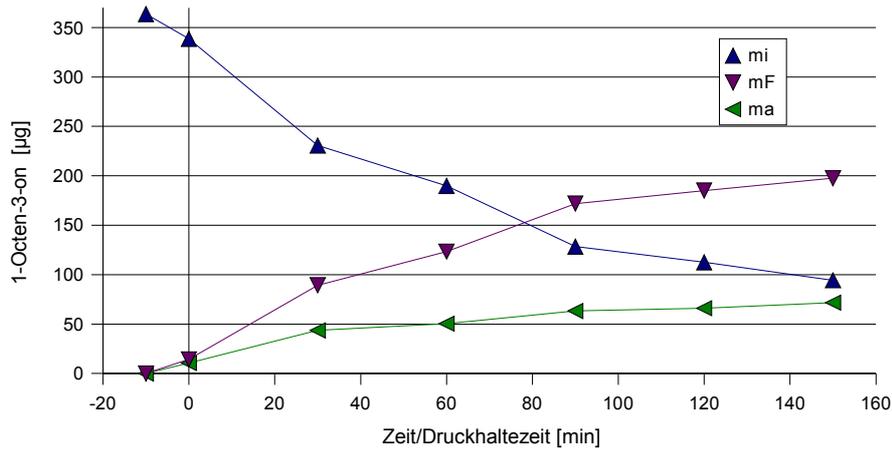


Abbildung 5.6.32 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

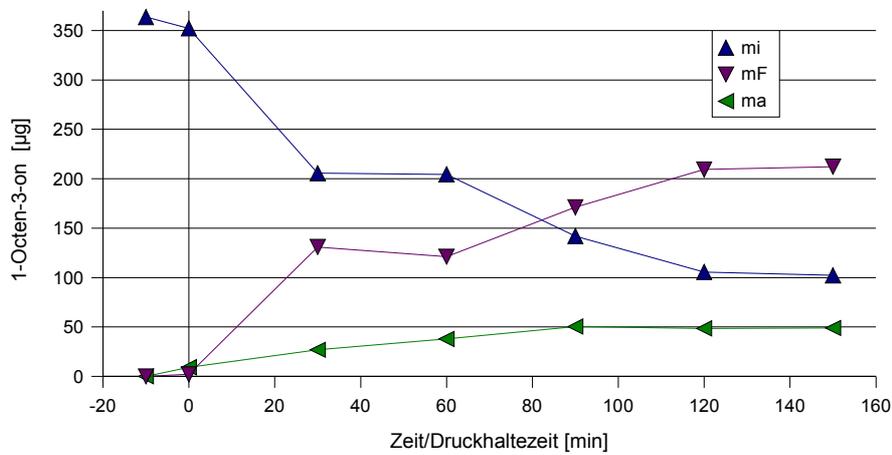


Abbildung 5.6.33 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.28 und 5.6.33 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.4 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.28 und 5.6.33

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	185	212
$\Delta m_F$	178	210
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	106	50
$\Delta m_a$	100	41
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	73	102
$\Delta m_i$	278	249

Wie sowohl aus Tabelle 5.6.4, als auch aus Abbildung 5.6.34 zu entnehmen ist, ändert sich das Aufnahmevermögen der Folie kaum. Deutliche Unterschiede sind bei der ausgewanderten Menge des Normaldruck- und 400 MPa-Versuchs festzustellen – unter Druck wird die äußere

Menge ( $m_a$ ) nur halb so groß (vgl. auch Abb. 5.6.35). Gegengleich verringert sich die innere Menge ( $m_i$ ) des Beutels unter Druck weniger stark als unter Normaldruck (Abb. 5.6.36).

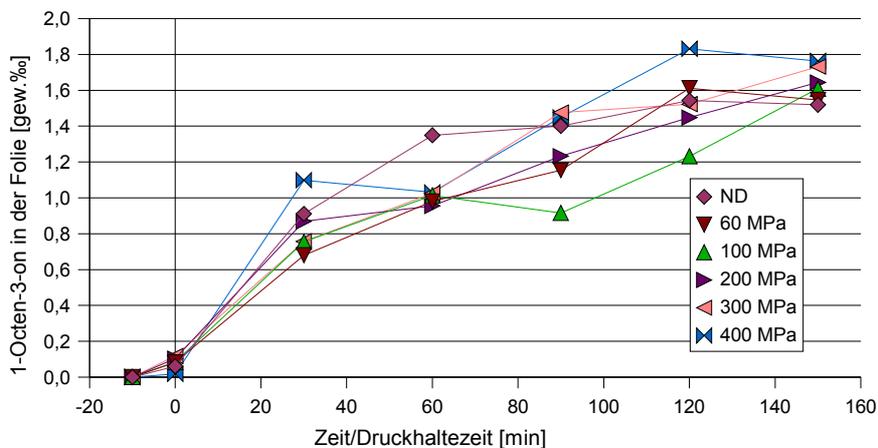


Abbildung 5.6.34 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

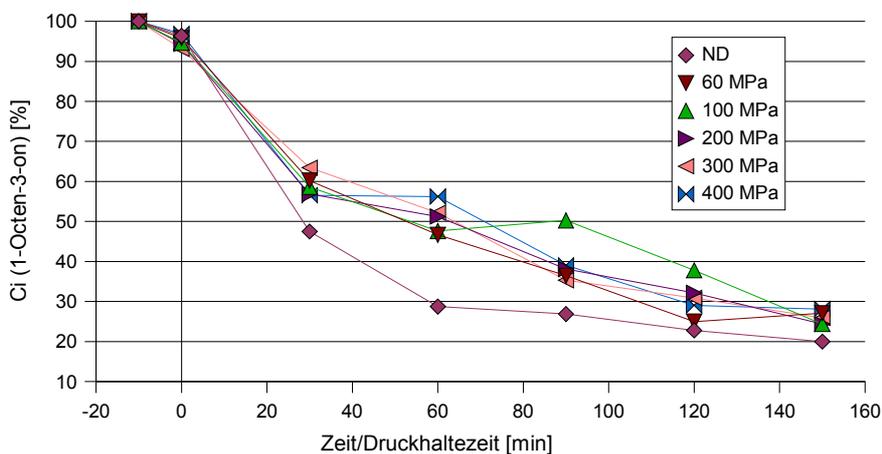


Abbildung 5.6.35 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \emptyset 368,91 \mu\text{g/ml}$

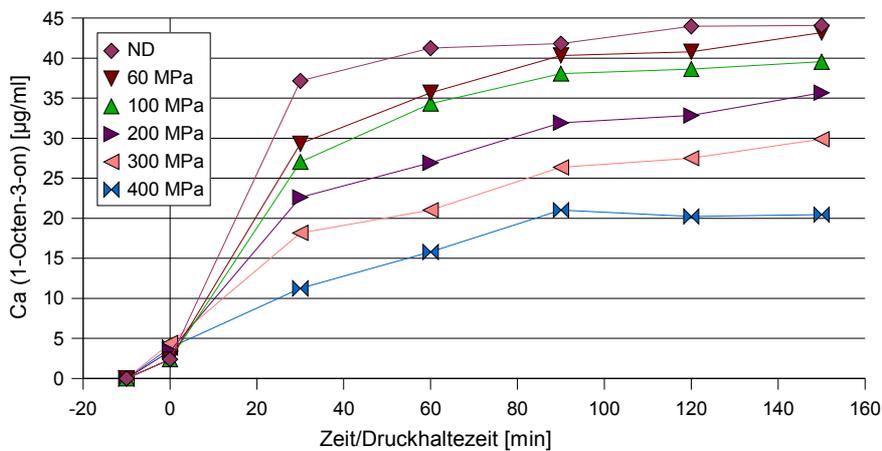


Abbildung 5.6.36 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.6.3.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.6.5 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	81	32	147	143	185	212
$\Delta m_F$	53	30	122	141	178	210
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	78	20	93	30	106	50
$\Delta m_a$	75	9	90	20	100	41
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	273	366	147	218	73	102
$\Delta m_i$	128	48	212	161	278	249

Aus Tabelle 5.6.5 ist zu entnehmen:

1. Bei 22 °C ist die in die Folie eingewanderte Menge ( $m_F$ ) unter Normaldruck größer als unter Druck; bei 40 °C sind die Werte fast gleich; bei 60 °C erhält man unter Druck größere  $m_F$ -Werte, wobei (siehe Abb. 5.6.34) die Werte sehr dicht beieinander liegen.
2. Die äußere Substanzmenge  $m_a$  wird durch den Temperatureinfluß sowohl bei den Normaldruck-Versuchen, als auch bei den Druckversuchen erhöht.
3. Die innere Substanzmenge  $m_i$  nimmt gegengleich unter Druck weniger stark ab.

### 5.6.4 Berechnungen

Wie sowohl in Kapitel 4.8, als auch in 5.3.4 ausführlich beschrieben können aus den Meßdaten die Verteilungskoeffizienten ( $K_i$ ) und die Permeationskoeffizienten ( $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ) berechnet werden. Zusammengefasst sind diese für das System 1-Octen-3-on/PA 6 in Tabelle 5.6.6.

Tabelle 5.6.6 Übersicht von  $K_i$ ,  $P_{ma}$ ,  $P_{mi}$ ; System 1-Octen-3on/PA6

Druck [MPa]	22 °C			40 °C			60 °C		
	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$	$K_i$	$P_{ma}$	$P_{mi}$
ND	3	0,5	0,6	9	0,5	2,1	22	0,7	3,5
ND*	3	0,7	1,1	—	—	—	12	2,1	2,6
60	2	0,2	0,4	7	0,7	1,5	16	0,8	2,7
100	3	0,2	0,6	8	0,3	1	14	0,6	2,2
200	2	0,1	0,2	7	0,2	1	17	0,6	2,4
200*	3	0,2	0,5	—	—	—	14	3,9	1,7
300	3	0,06	0,3	7	0,1	0,8	19	0,6	2,5
400	1	0,04	0,2	8	0,1	0,9	21	0,4	2,1

\*EtOH/H<sub>2</sub>O außen

$$K_i = c_{Fi} / c_i \quad P / (10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$$

Mit steigendem Druck verringern sich die Permeationskoeffizienten ( $P_{ma}$  und  $P_{mi}$ ) und mit steigender Temperatur nehmen diese wiederum zu. Durch die Veränderung der Zusammensetzung des äußeren Lösungsmittels (zusätzlicher Ethanol) erhöhen sich die Permeationskoeffizienten ebenfalls deutlich (siehe auch Kap. 5.6.5).

### 5.6.5 Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß

Die Abbildungen 5.6.37 und 5.6.38 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 40 % vol. – Wasser). Dargestellt sind:

- |  |                                |
|--|--------------------------------|
| gestrichelt – Versuche mit Wasser außen      | grün – Normaldruck-Versuch     |
| durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen | blau – Druck-Versuch (200 MPa) |

Bei 22 °C unter Normaldruck bewirkt der große Anteil an Ethanol in diesem Versuchssystem eine Permeationssteigerung auf mehr als das Zweifache, gegenüber dem Versuch mit Wasser außen (Abb. 5.6.37 - grün). Unter Druckeinfluß ist in beiden Fällen (Wasser und Lösungsmittelgemisch) der Durchgang geringer als unter Normaldruck. Auch hier steigt die Permeation durch den Alkoholzusatz auf das Doppelte an (blau).

Die Kurven der Versuche bei 60 °C zeigen einen steilen Anstieg innerhalb des ersten Zeitintervalls (bis 30 min), danach folgt ein Übergang in ein Plateau (Abb. 5.6.38). Auch hier sind gleiche Tendenzen erfaßbar – der Druck vermindert den Substanzdurchgang, zusätzlicher Alkohol fördert ihn.

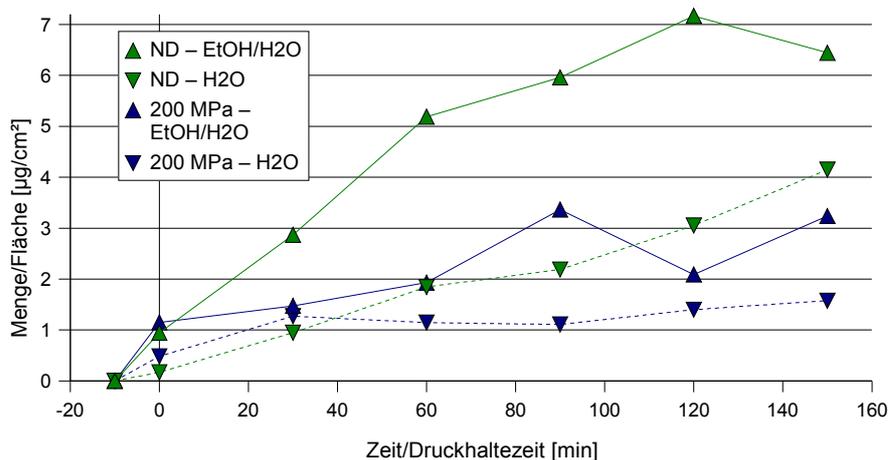


Abbildung 5.6.37

Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

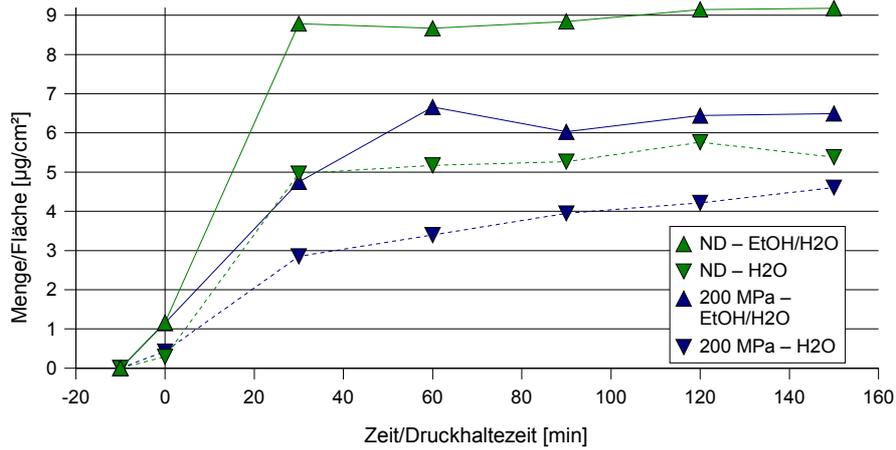


Abbildung 5.6.38 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

In den Abbildungen 5.6.39 bis 5.6.42 sind die Massenveränderungen dargestellt.

Analog zu Abbildung 5.6.37 wird hier, nach Zusatz von Ethanol bei 22 °C – für beide Drücke – ein doppelt so großes  $m_a$  registriert (Abb. 5.6.39 und 5.6.40). Bei Normaldruck, 22 °C und 200 MPa unterscheidet sich der Substanzeintrag in die Folie ( $m_F$ ) nur unwesentlich von einander.

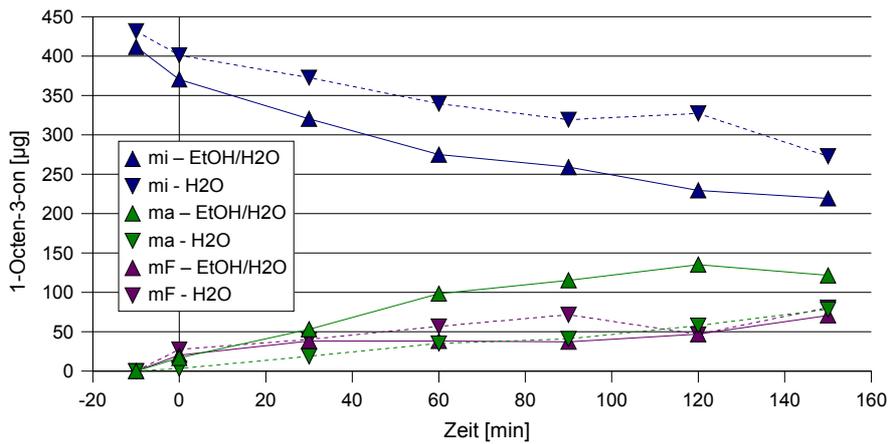


Abbildung 5.6.39 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

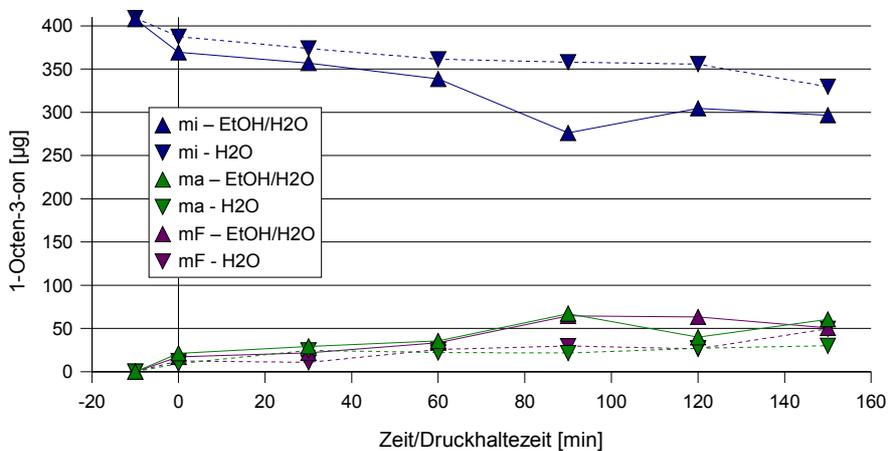


Abbildung 5.6.40 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

Aus den Abbildungen 5.6.41 und 5.6.42 ist zu entnehmen, daß bei 60 °C die Abnahme der inneren Menge ( $m_i$ ) hier nicht durch eine Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung beeinflusst wird. Außerhalb des Beutels wird bei Ethanol-Zusatz eine größere Substanzmenge ( $m_a$ ) registriert. Der Unterschied wird deutlich durch die in die Folie eingewanderte Substanzmenge ( $m_F$ ).

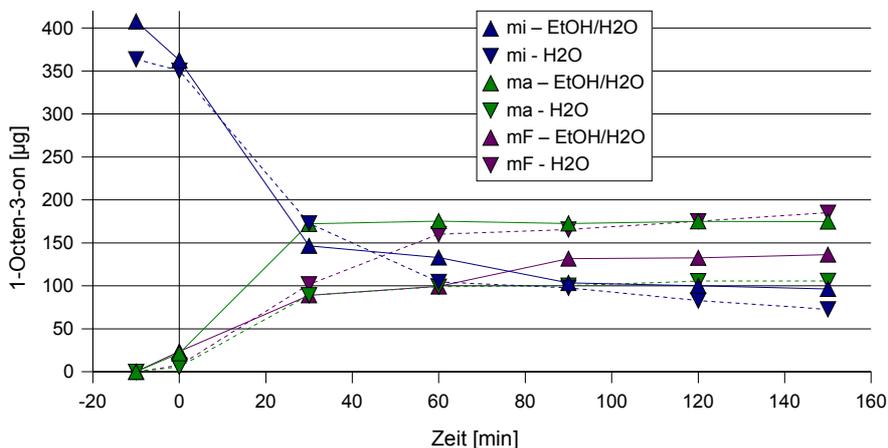


Abbildung 5.6.41 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

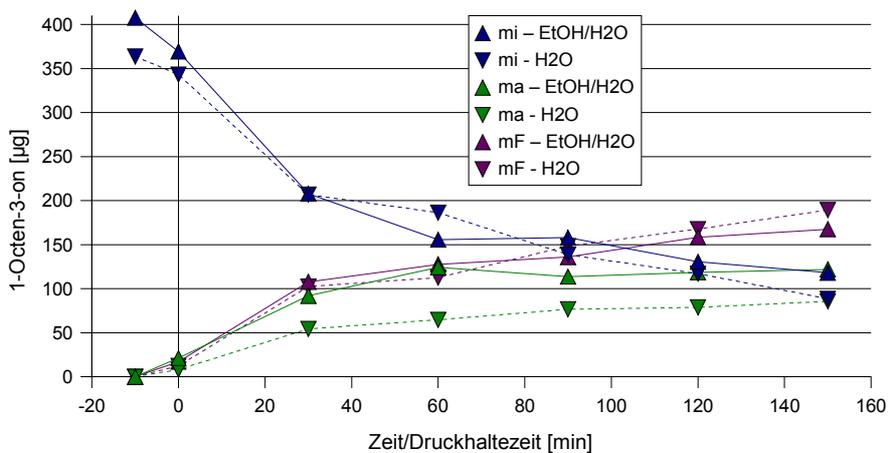


Abbildung 5.6.42 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

### 5.6.6 Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 22 °C

Die Permeationsrate des Normaldruck-Versuchs liegt nach einer Versuchsdauer von 60 Minuten (sehr steiler Anstieg ab diesem Zeitpunkt) deutlich über denen der Druck-Versuche (Abb. 5.6.43). Alle Versuche unter Druck pendeln sich auf einem, untereinander ähnlichen, niedrigen Niveau ein.

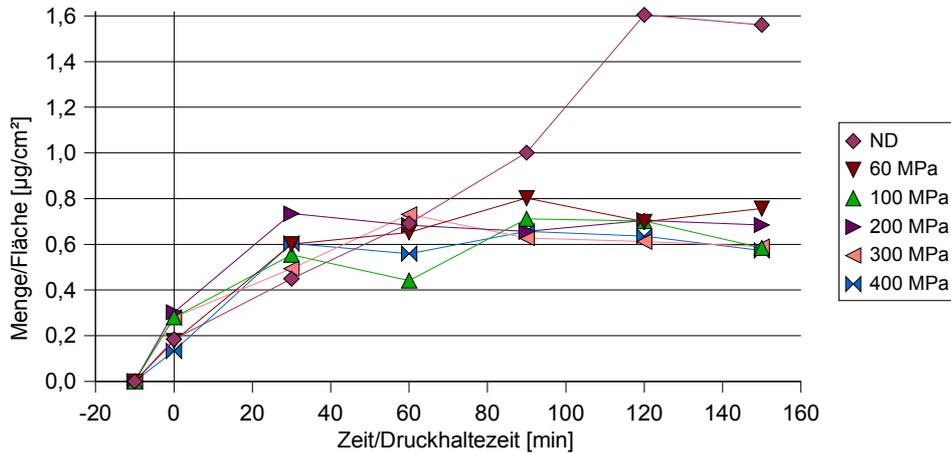


Abbildung 5.6.43 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

In den Abbildungen 5.6.44 bis 5.6.49 ist die Veränderung der absoluten Mengen 1-Octen-3-on bei den angewendeten Drücken dargestellt.

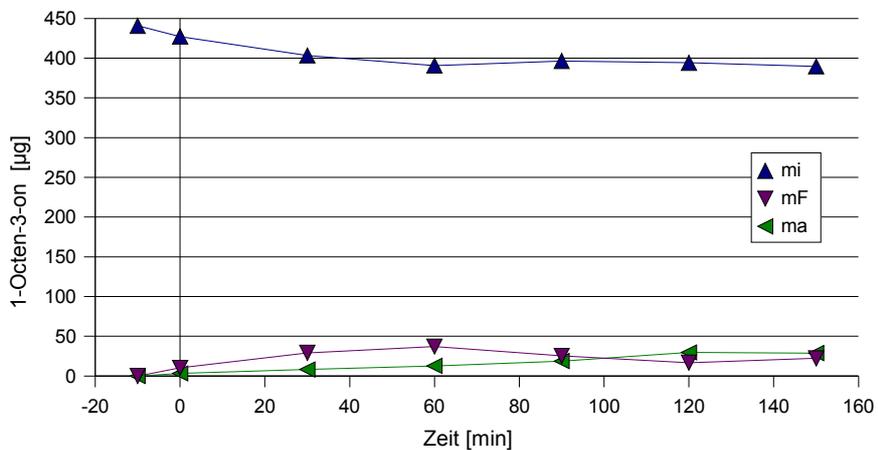


Abbildung 5.6.44 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

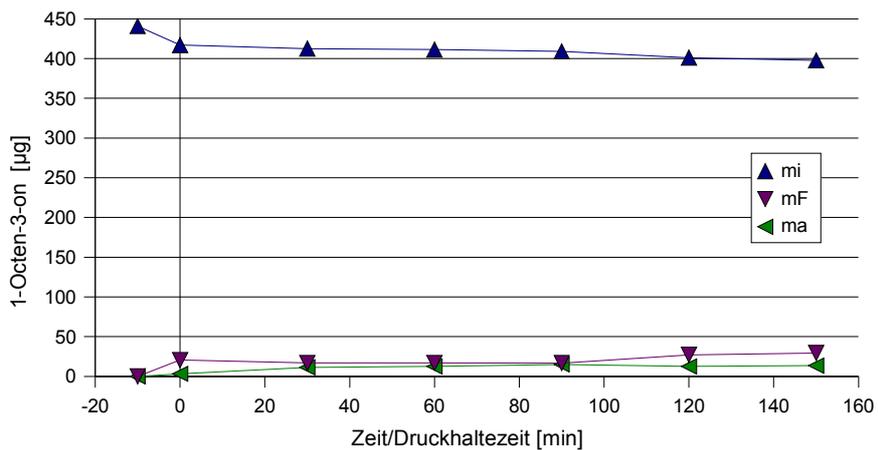


Abbildung 5.6.45 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

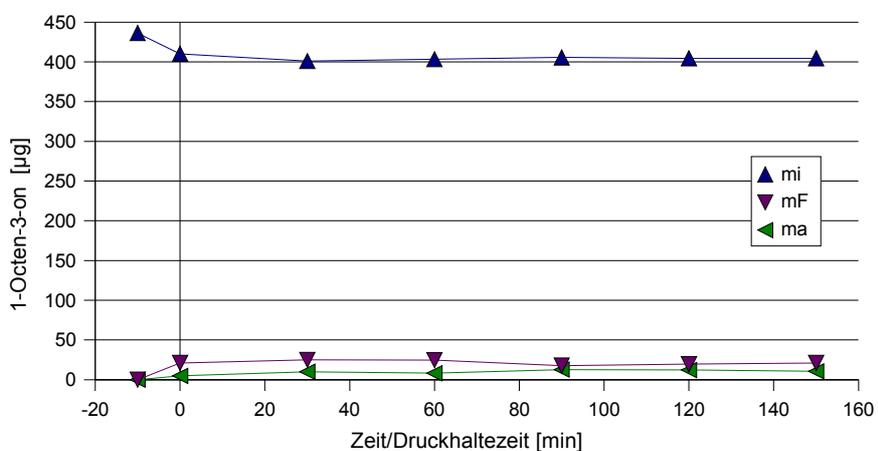


Abbildung 5.6.46 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

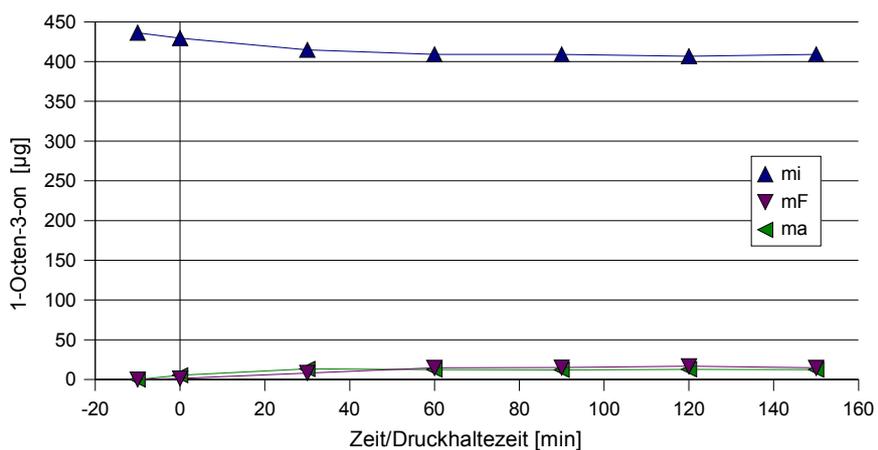


Abbildung 5.6.47 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

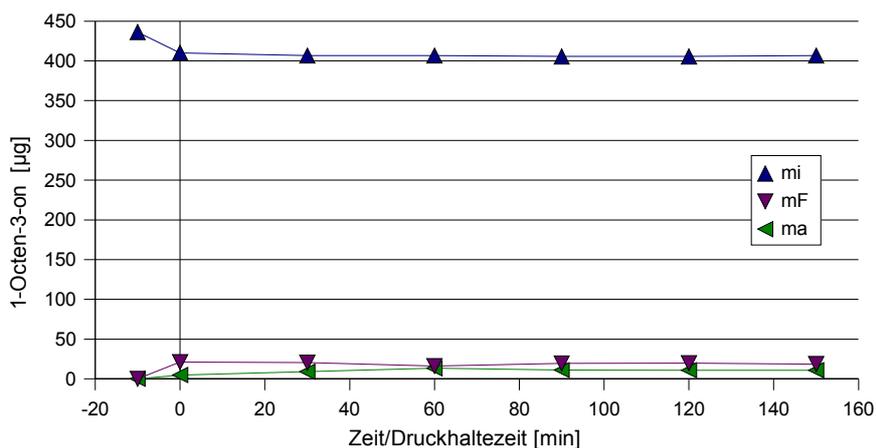


Abbildung 5.6.48 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

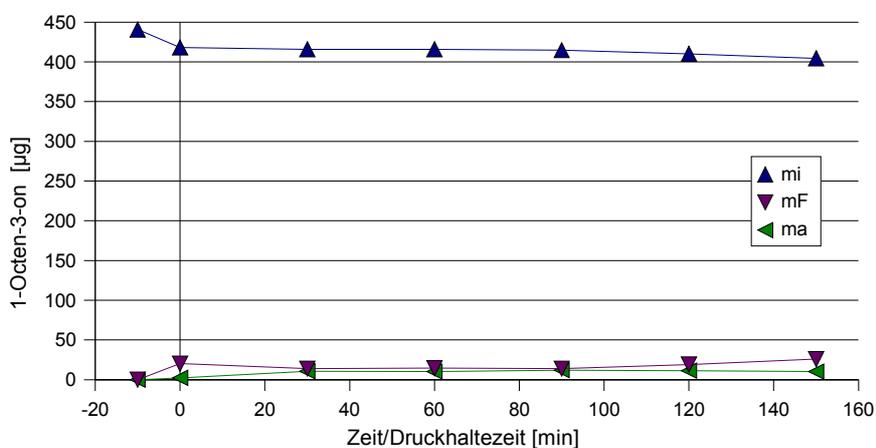


Abbildung 5.6.49 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.44 und 5.6.49 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.7 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.44 und 5.6.49

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	22	26
$\Delta m_F$	12	6
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	30	11
$\Delta m_a$	26	9
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	390	405
$\Delta m_i$	38	14

Wie aus Tabelle 5.6.7 zu entnehmen ist, sind die von der Folie aufgenommenen Mengen ( $m_F$ ) bei Normaldruck und bei 400 MPa etwa gleich (siehe auch Abb. 5.6.50). Unter Normaldruck wandert mehr 1-Octen-3-on durch die Folie nach außen. Desweiteren ist die Substanzabnahme

innerhalb des Beutels unter Druckeinfluß geringer als unter Normaldruck (siehe auch Abb. 5.6.51).

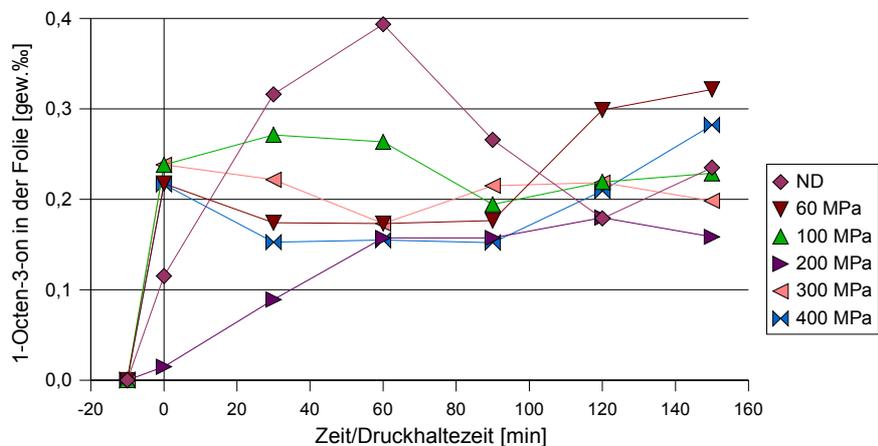


Abbildung 5.6.50 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

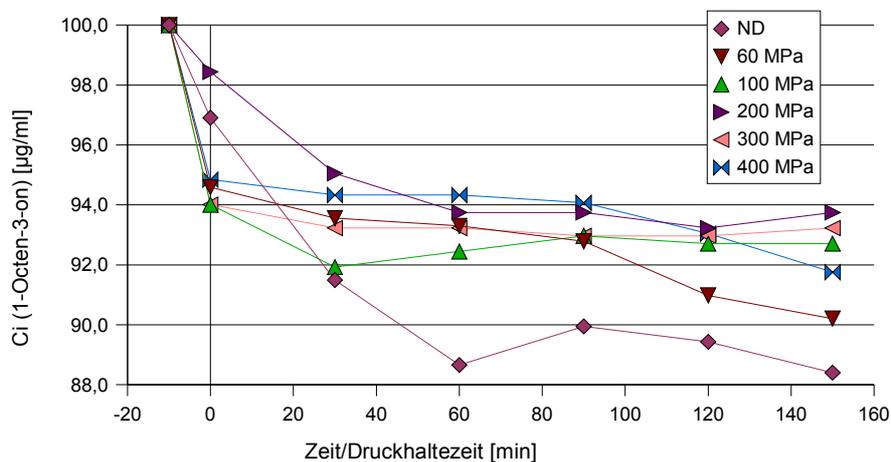


Abbildung 5.6.51 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 438,60 \text{ µg/ml}$

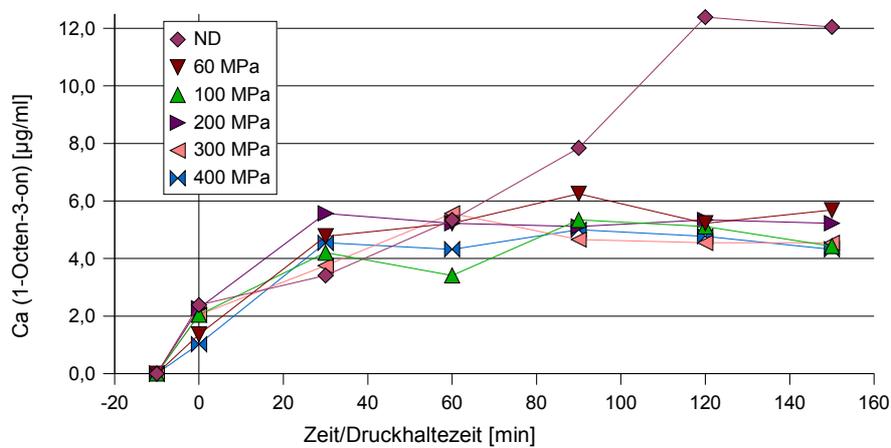


Abbildung 5.6.52 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.6.6.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Bei diesen Versuchen zeigt sich, daß die Permeationskurven der Druck-/Normaldruck-Versuche (unter allen Bedingungen: 60 und 400 MPa; Druckhaltezeiten 30 und 120 min) in gleichen Bereichen zu finden sind wie die der Normaldruck-Versuche (Abb. 5.6.53 bis 5.6.56). Die Permeationskurven der Druckversuche liegen über den gesamten Meßzeitraum sehr viel niedriger. Deutlich zu erkennen ist, daß unter 60 MPa der Durchgang nahezu doppelt so groß ist wie unter 400 MPa.

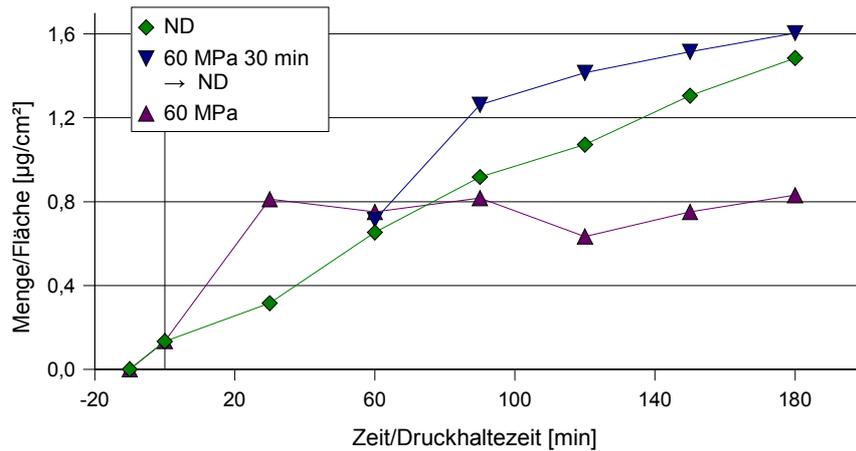


Abbildung 5.6.53 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

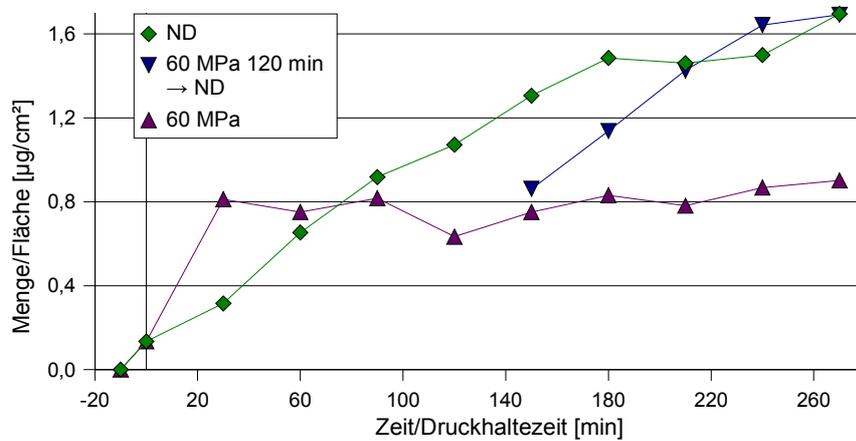


Abbildung 5.6.54 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

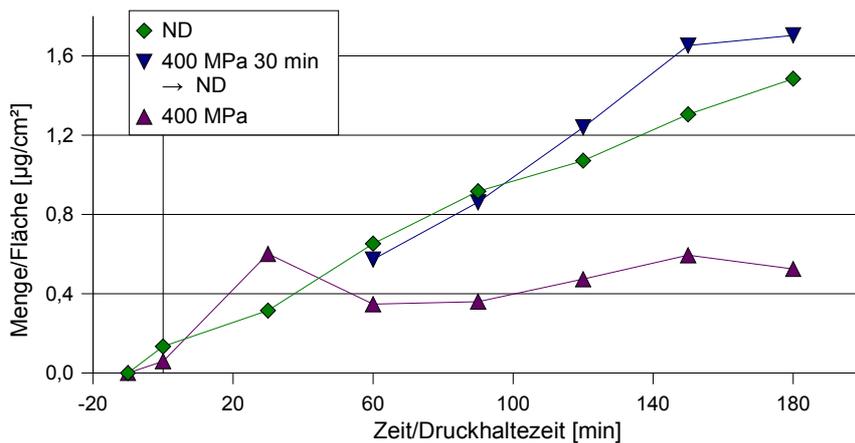


Abbildung 5.6.55 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

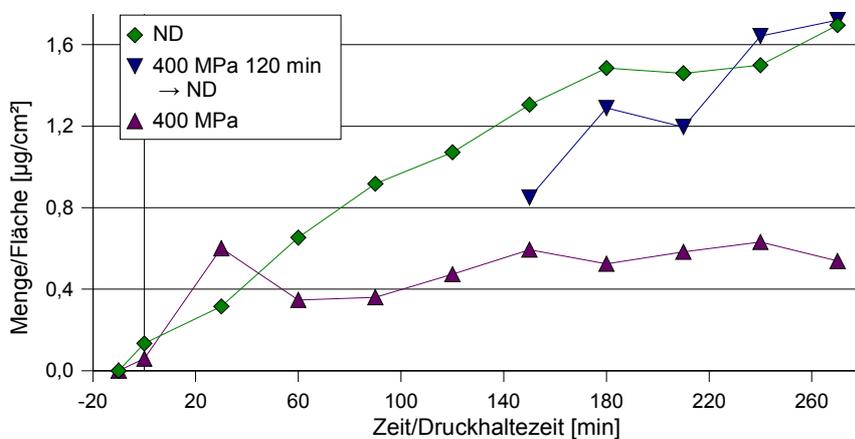


Abbildung 5.6.56 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

### 5.6.7 Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 40 °C

In Abbildung 5.6.57 sind die Permeationsraten bei verschiedenen Drücken und einer Temperatur von 40 °C zusammengestellt. Eine hohe Durchgangsrate wird für den Normaldruck-Versuch erhalten. Der Versuch bei 60 MPa erreicht ab 120 Minuten Versuchszeit ein ähnliches Niveau wie der Normaldruck-Versuch. Bei den Druck-Versuchen (> 60 MPa) wird nur geringer Substanzdurchgang registriert (etwa halb so groß, wie unter Normaldruck).

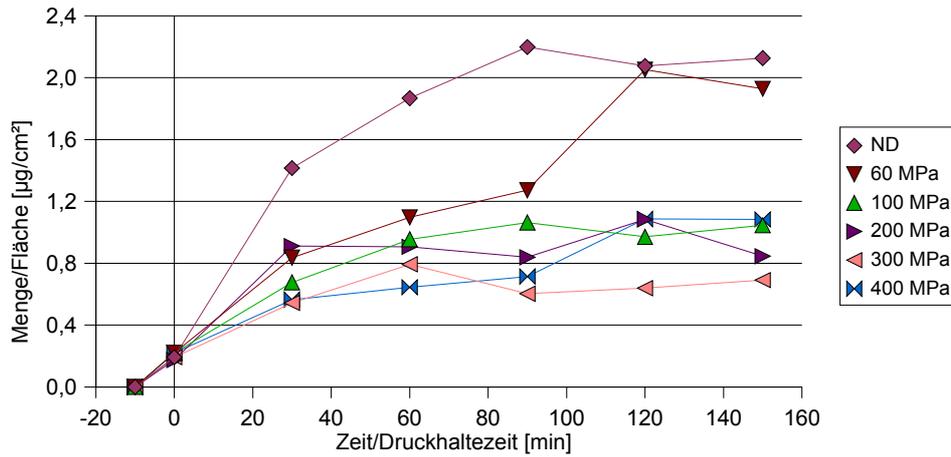


Abbildung 5.6.57 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.6.58 bis 5.6.63) sind die zeitlichen Mengenveränderungen von 1-Octen-3-on bei den angewendeten Drücken dargestellt.

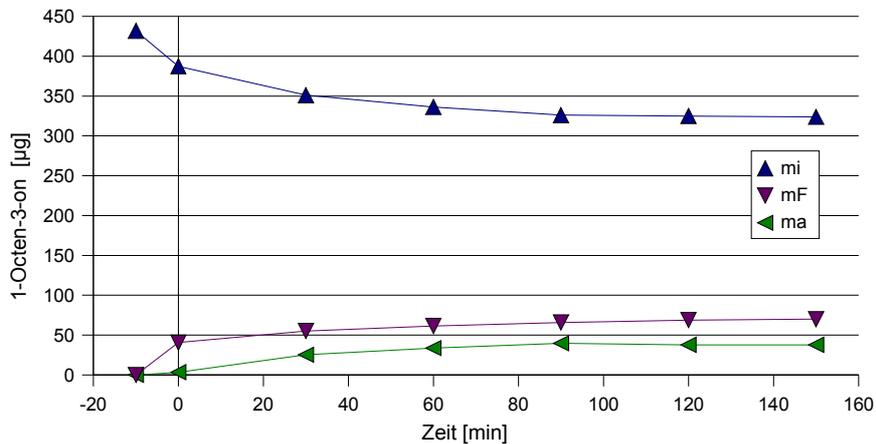


Abbildung 5.6.58 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

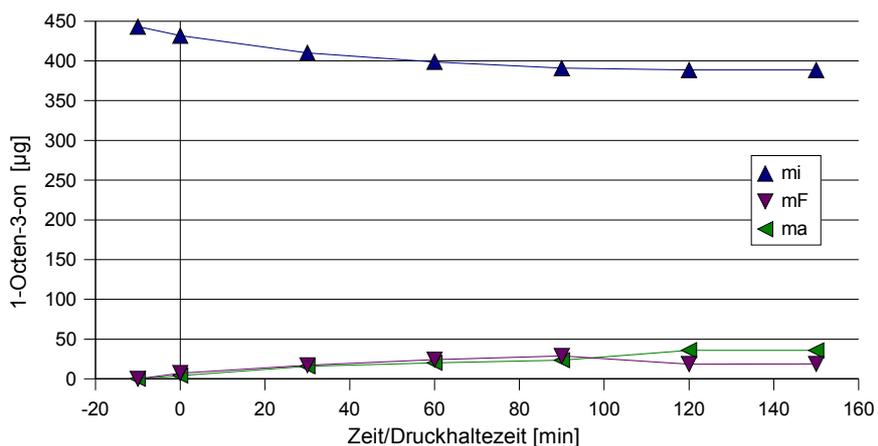


Abbildung 5.6.59 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

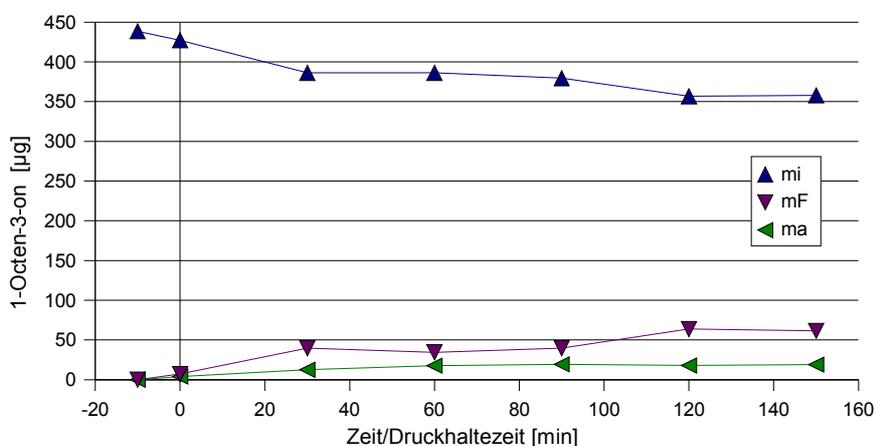


Abbildung 5.6.60 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

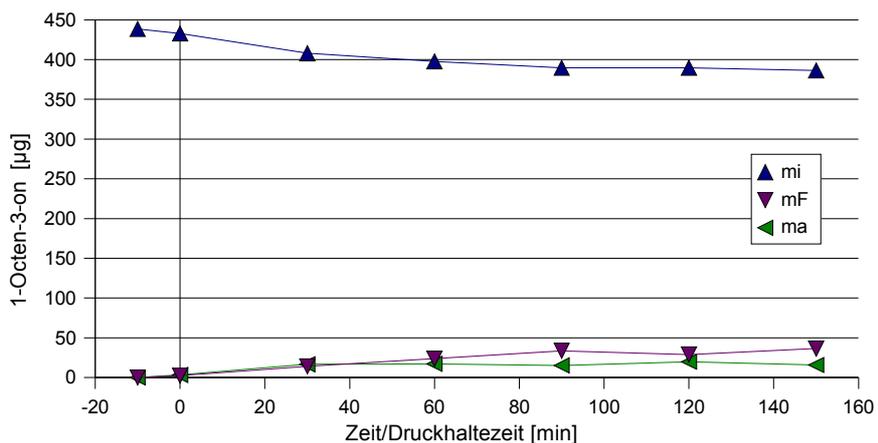


Abbildung 5.6.61 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

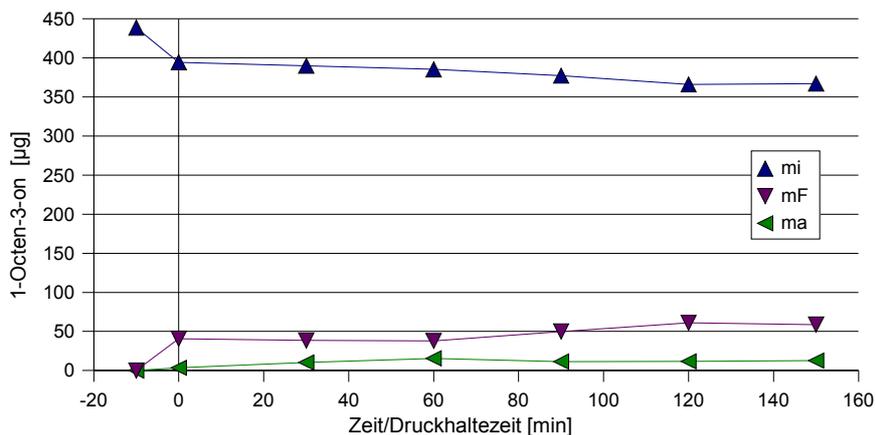


Abbildung 5.6.62 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

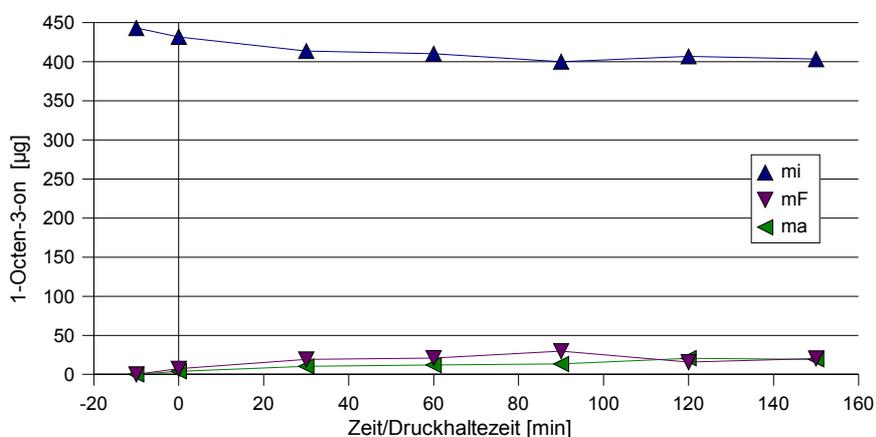


Abbildung 5.6.63 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle (Tab. 5.6.8) zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.5.58 und 5.5.63 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.8 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.58 und 5.5.63

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	70	20
$\Delta m_F$	29	13
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	38	21
$\Delta m_a$	34	17
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	324	403
$\Delta m_i$	64	28

Wie aus Tabelle 5.6.8 und Abbildung 5.6.64 zu entnehmen ist, nimmt die Folie unter 400 MPa weniger Substanz auf ( $m_F$ ), als unter Normaldruck. Bei Normaldruck wandert mehr Substanz durch die Folie nach außen. Desweiteren ist die Substanzabnahme innerhalb des Beutels unter Druckeinfluß geringer (siehe auch Abb. 5.6.66).

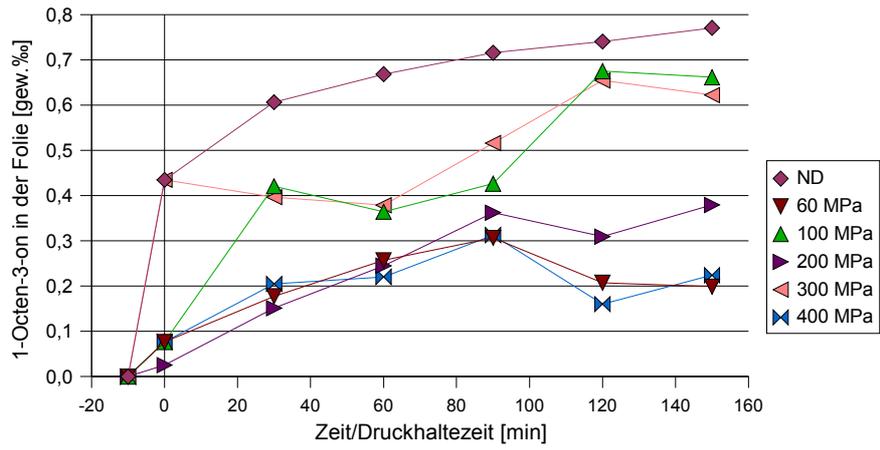


Abbildung 5.6.64 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

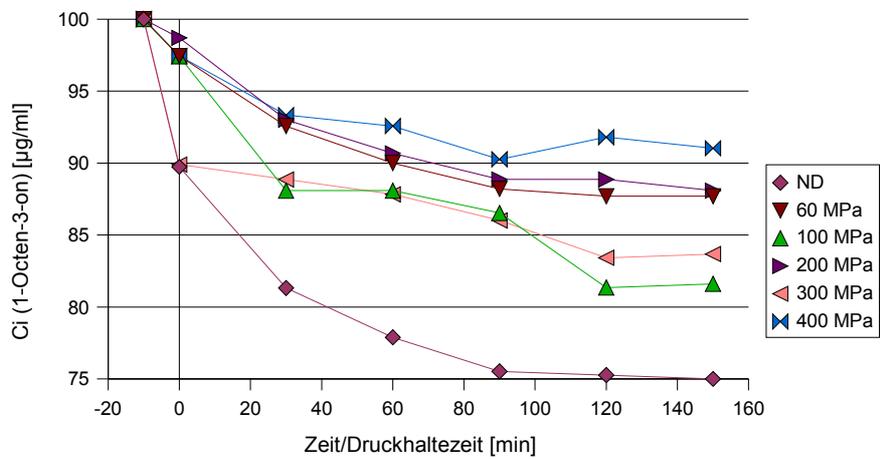


Abbildung 5.6.65 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 438,98 \mu\text{g/ml}$

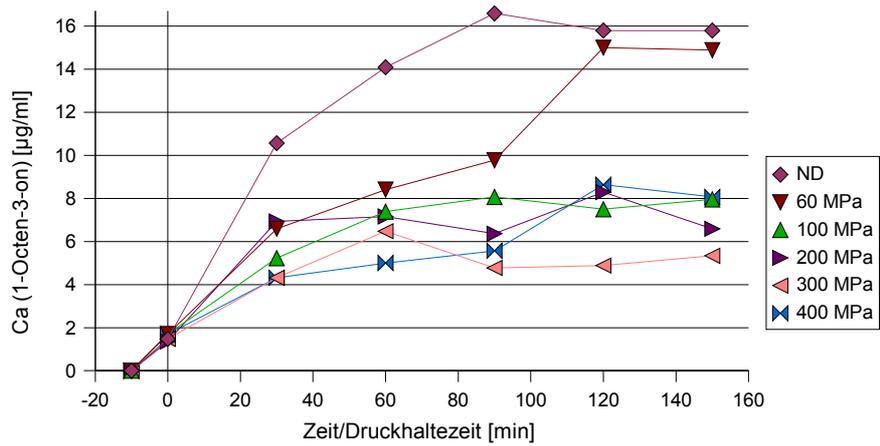


Abbildung 5.6.66 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.6.8 Permeationsversuche mit Low-density-Polyethylen bei 60 °C

Die Permeationsraten von 1-Octen-3-on durch LDPE bei einer Versuchstemperatur von 60 °C gliedern sich in zwei Bereiche auf:

- bei Normaldruck, 60, 100 und 200 MPa wird ein großer Substanzdurchgang registriert
- bei 300 und 400 MPa werden niedrige (etwa halb so große) Permeationsraten erfaßt.

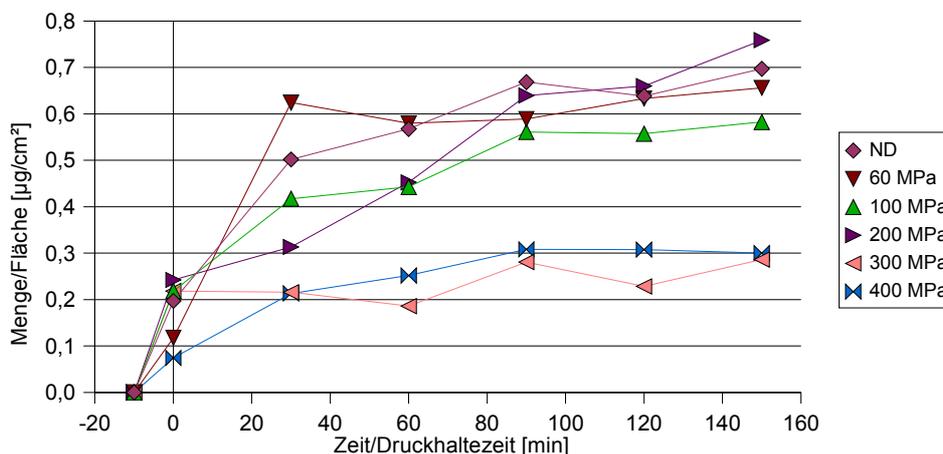


Abbildung 5.6.67 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.6.68 bis 5.6.73) sind die Mengenveränderungen von 1-Octen-3-on bei verschiedenen Drücken dargestellt.

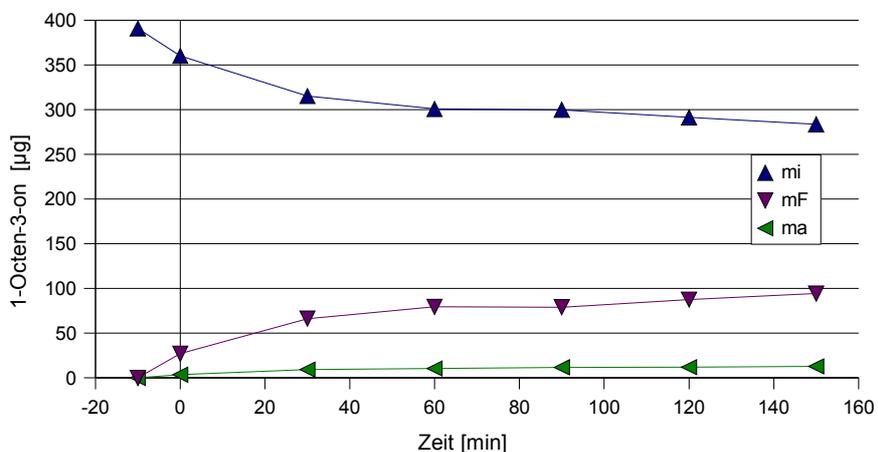


Abbildung 5.6.68 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

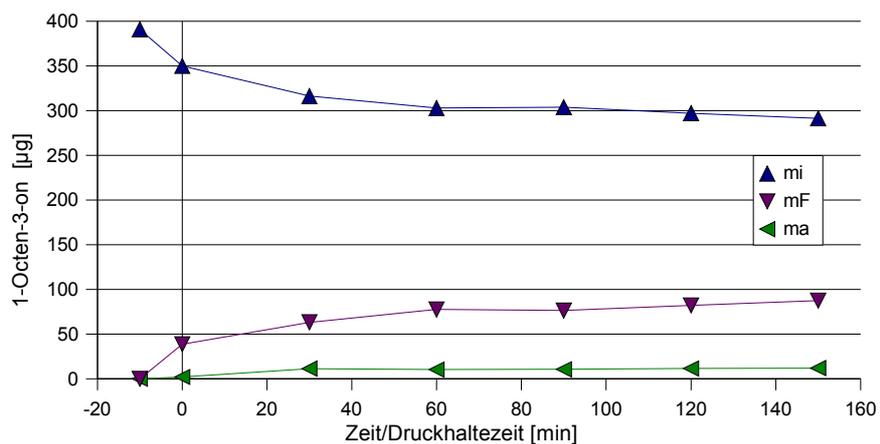


Abbildung 5.6.69 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

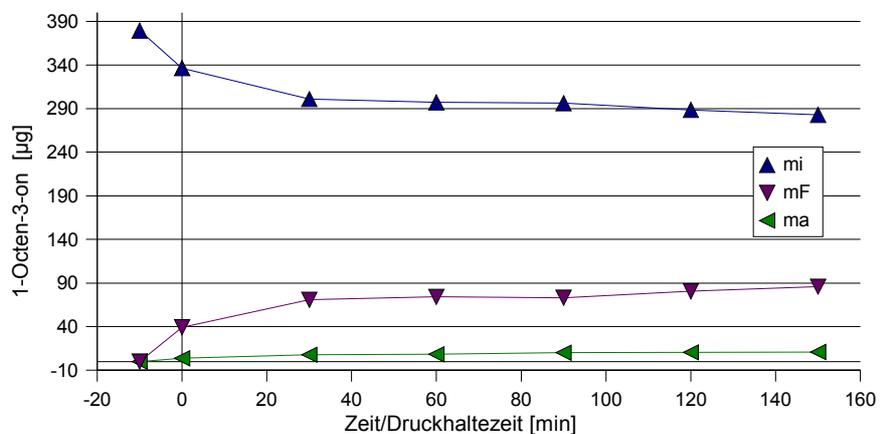


Abbildung 5.6.70 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

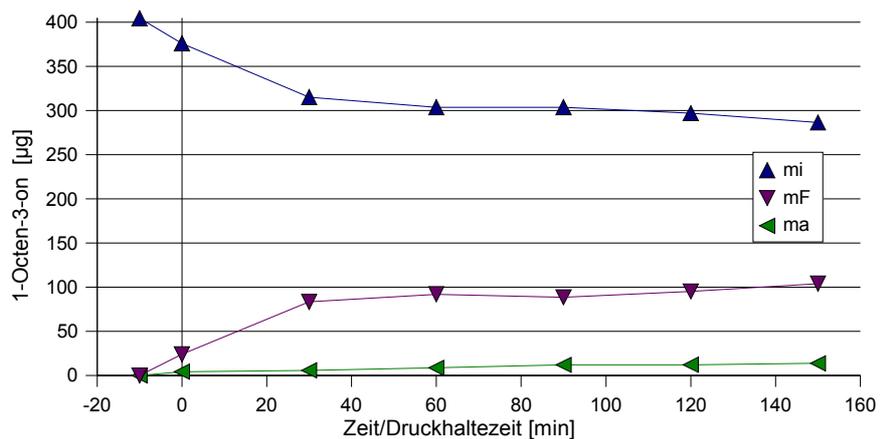


Abbildung 5.6.71 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

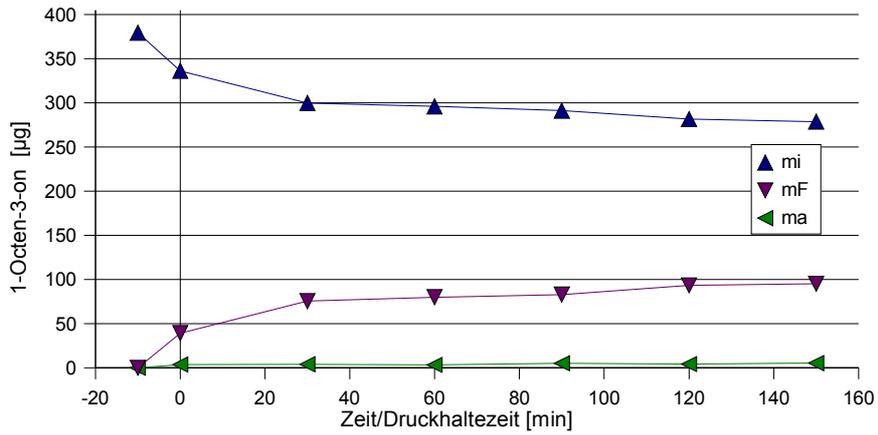


Abbildung 5.6.72 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

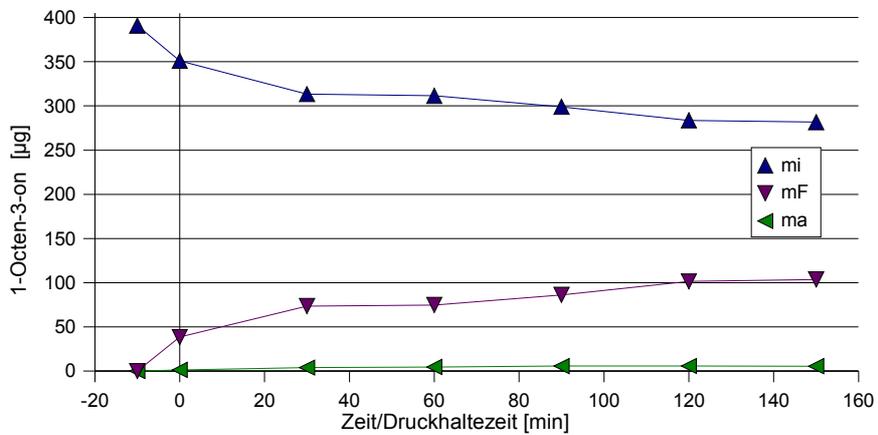


Abbildung 5.6.73 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.68 und 5.6.73 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.9 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.68 und 5.6.73

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [µg]	94	104
$\Delta m_F$	67	65
$m_a$ (max) [µg]	13	6
$\Delta m_a$	9	4
$m_i$ (min) [µg]	284	282
$\Delta m_i$	77	69

Wie aus Tabelle 5.6.9 zu entnehmen ist, wird bei Normaldruck und bei 400 MPa etwa gleich viel Substanz von der Folie ( $m_F$ ) aufgenommen. Die Substanzaufnahme in die Folie ist bei allen Drücken etwa gleich (Abb. 5.6.74). Unter Normaldruck wird  $m_a$  etwas größer als unter

Druck (siehe auch Abb. 5.6.76). Die Abnahmen von  $m_i$  unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander (siehe Abb. 5.6.75).

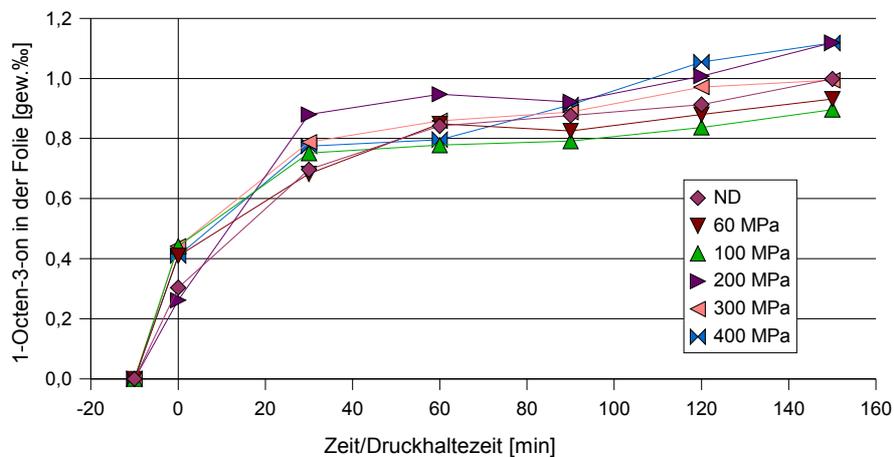


Abbildung 5.6.74 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

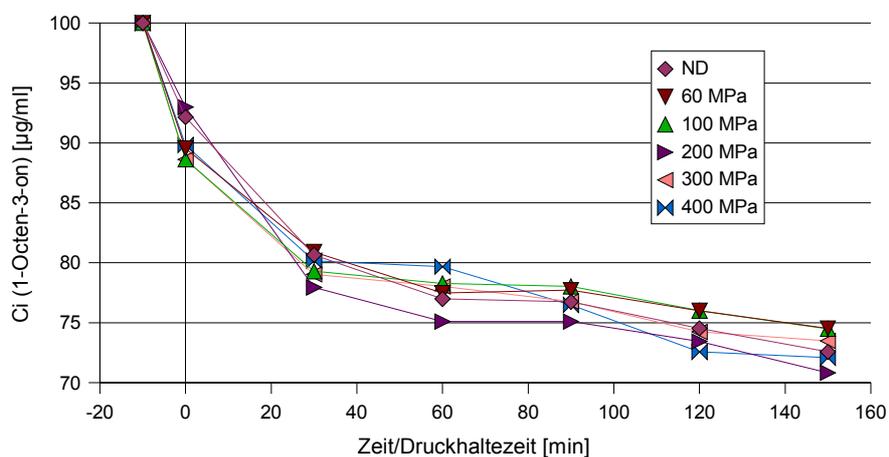


Abbildung 5.6.75 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \emptyset 389,36 \text{ µg/ml}$

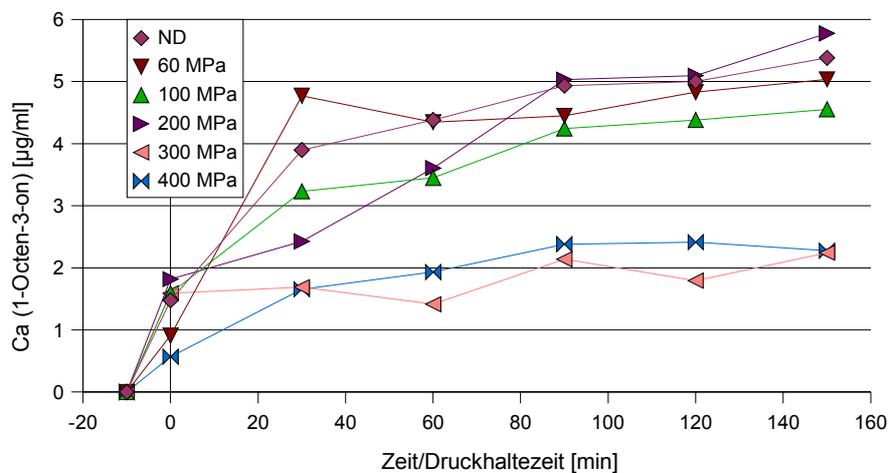


Abbildung 5.6.76 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.6.8.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.6.10 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	22	26	70	20	94	104
$\Delta m_F$	12	6	29	13	67	65
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	30	11	38	21	13	6
$\Delta m_a$	26	9	34	17	9	4
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	390	405	324	403	284	282
$\Delta m_i$	38	14	64	28	77	69

Aus Tabelle 5.6.9 ist zu entnehmen:

1. Bei einer Temperatur von 22 °C ist für  $m_F$  kein Unterschied erkennbar; bei 40 °C ist der Eintrag in die Folie unter Normaldruck wesentlich größer. Die Werte bei 60 °C unterscheiden sich kaum von einander.
2. Die nach außen permeierte Substanzmenge ( $m_a$ ) wird, bei allen Temperaturen, durch Druck verringert.
3. Bei 22 und 40 °C nimmt  $m_i$  unter Druck weniger deutlich ab, bei 60 °C sind keine Unterschiede erkennbar.

### 5.6.9 Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß

Die Abbildungen 5.6.77 und 5.6.78 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 40 % vol. – Wasser). Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

Die Permeationsraten der Lösungsmittel-Vergleichsversuche bei 22 °C unterscheiden sich bei den jeweiligen Drücken kaum.

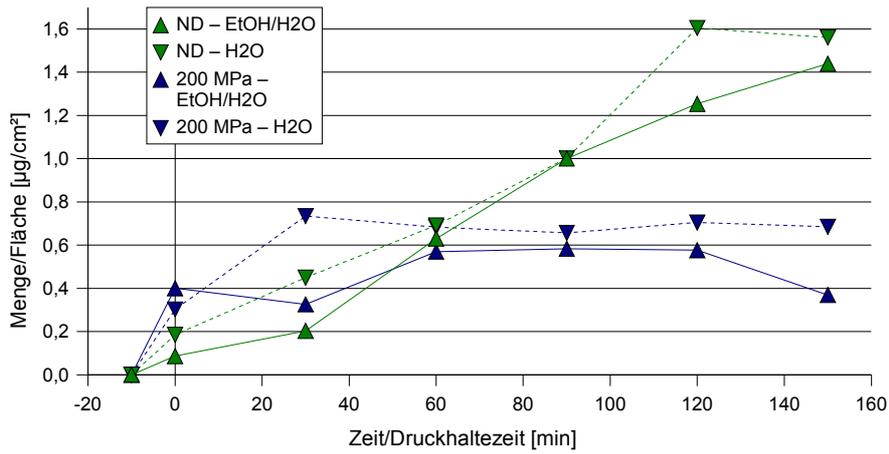


Abbildung 5.6.77 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

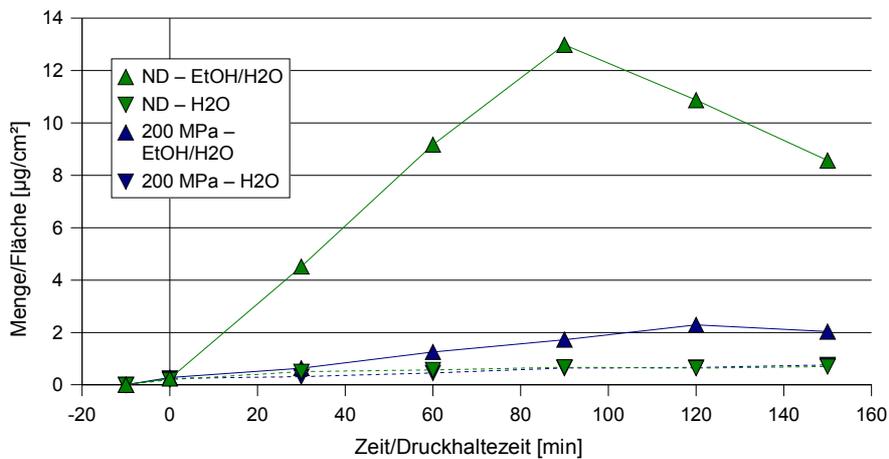


Abbildung 5.6.78 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

Bei einer Temperatur von 60 °C ist eine Erhöhung der Permeationsrate nur bei dem Versuch mit Lösungsmittelgemisch, der unter Normaldruck stand, zu erkennen (Abb. 5.6.78). Unter Druckeinfluß verändert zusätzlicher Ethanol den Durchgang nicht. Die Veränderungen der absoluten Mengen sind den Abbildungen 5.6.79 bis 5.6.82 zu entnehmen.

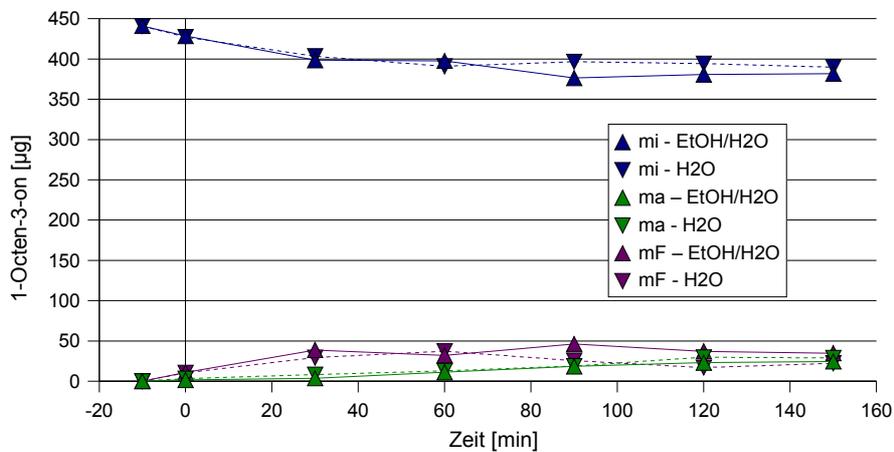


Abbildung 5.6.79 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

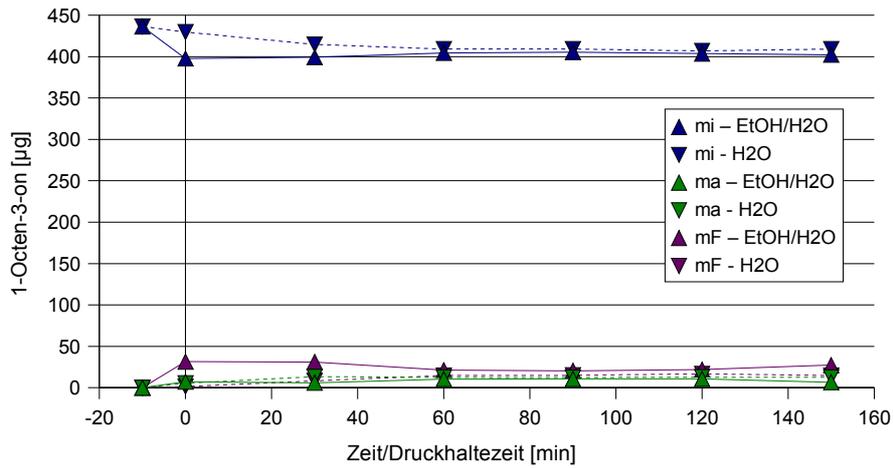


Abbildung 5.6.80 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

Der vorangehend angesprochene stark gesteigerte Durchgang bei Normaldruck, 60 °C und mit Lösungsmittelzusatz zeigt sich in Abbildung 5.5.81 nochmals deutlich –  $m_a$  wird über die Versuchszeit (im Verhältnis) sehr groß und  $m_i$  sehr klein.

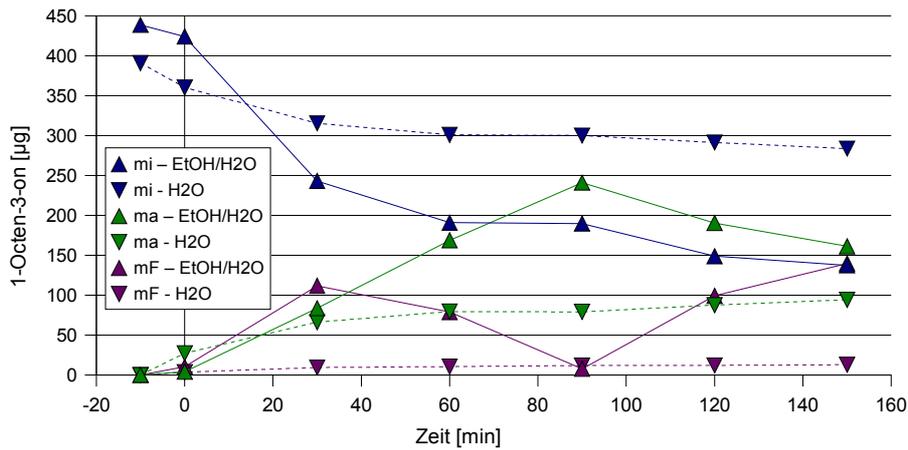


Abbildung 5.6.81 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

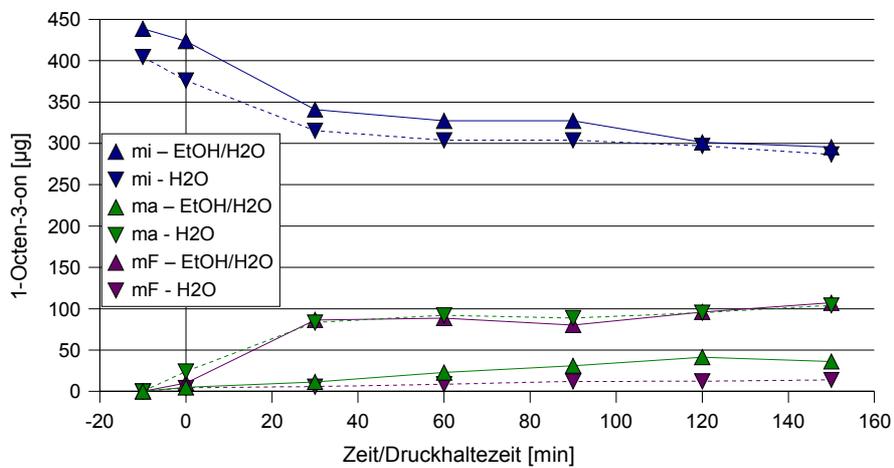


Abbildung 5.6.82 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

### 5.6.10 Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 22 °C

In Abbildung 5.6.83 sind die Permeationsraten bei einer Versuchstemperatur von 22 °C zusammengestellt. Bei Normaldruck wird ein starker Durchgang an 1-Octen-3-on registriert, gefolgt von dem Druckversuch bei 60 MPa und 100 MPa. Noch höhere Drücke vermindern die Permeation fast ganz.

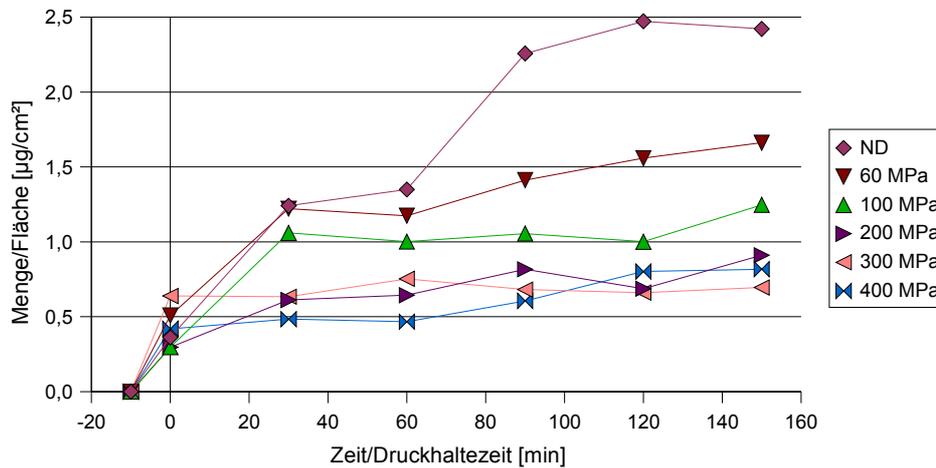


Abbildung 5.6.83 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

Die Veränderung der absoluten Mengen unter den jeweiligen Versuchsbedingungen sind in den Abbildungen 5.6.84 bis 5.6.89 dargestellt.

Bei dem Normaldruck-Versuch werden außerhalb des Beutels  $\sim 50 \mu\text{g}$  Stoffmenge ( $m_a$ ) erfaßt. Schon unter dem Einfluß von 60 MPa wird  $m_a$  auf die Hälfte reduziert.

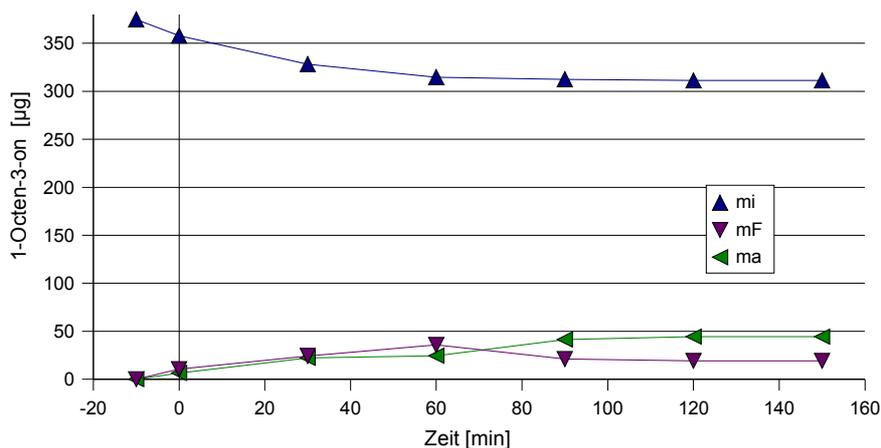


Abbildung 5.6.84 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

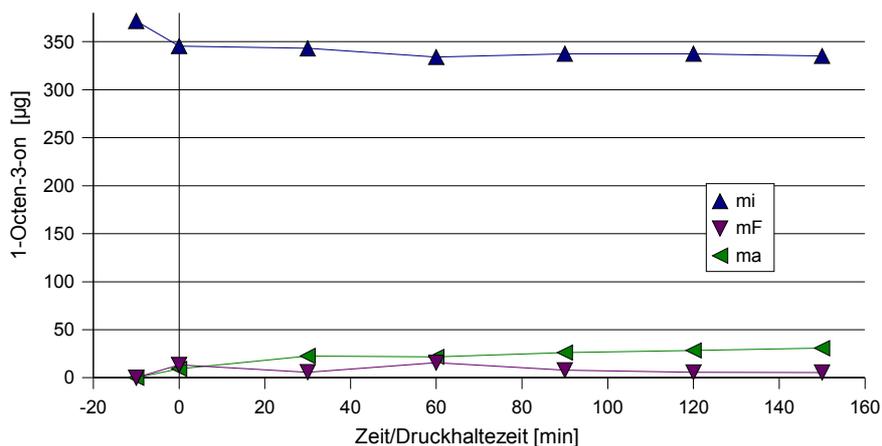


Abbildung 5.6.85 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

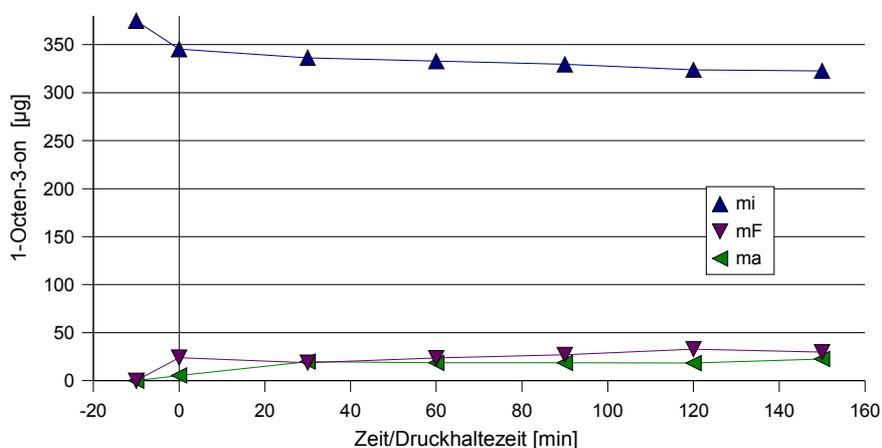


Abbildung 5.6.86 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

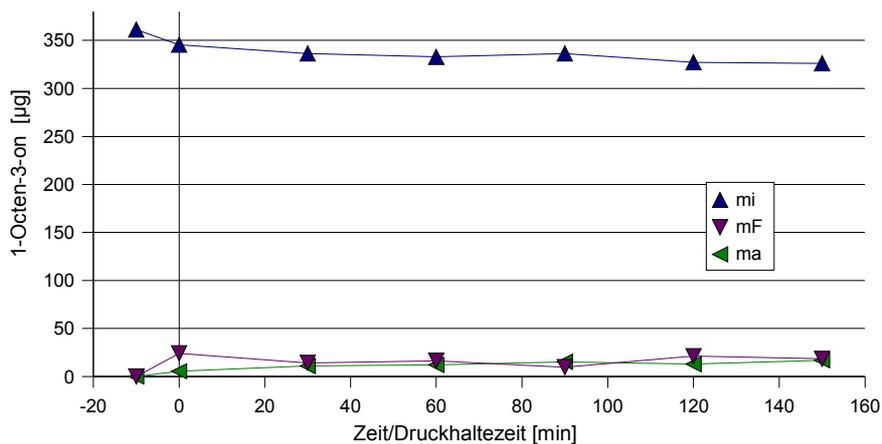


Abbildung 5.6.87 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

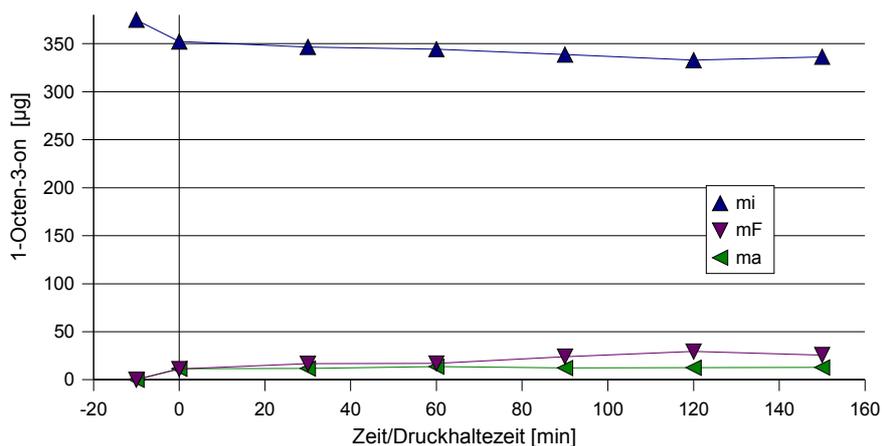


Abbildung 5.6.88 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

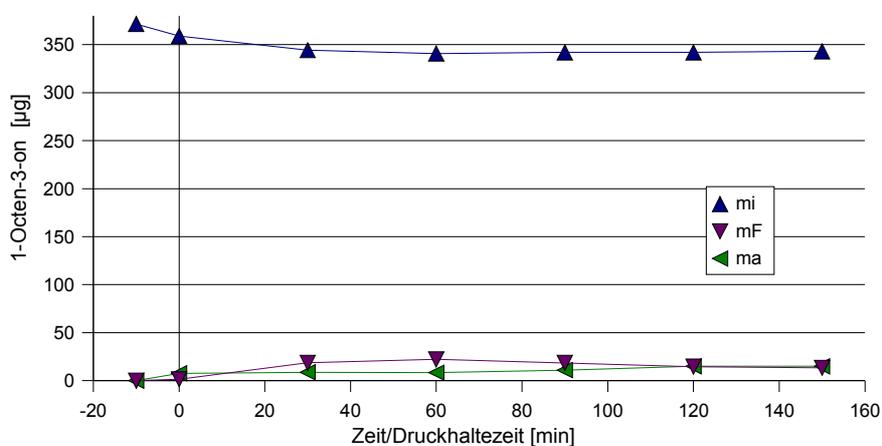


Abbildung 5.6.89 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.84 und 5.6.89 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.11 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.84 und 5.6.89

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	81	32
$\Delta m_F$	53	30
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	78	20
$\Delta m_a$	75	9
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	273	366
$\Delta m_i$	159	48

Wie aus Tabelle 5.6.11 zu entnehmen ist, wird unter Normaldruck mehr als doppelt so viel Substanz von der Folie aufgenommen ( $m_F$ ), als bei 400 MPa (siehe auch Abb. 5.6.90). Unter Normaldruck wandert mehr 1-Octen-3-on durch die Folie nach außen. Gegengleich nimmt die

Substanzmenge innerhalb des Beutels unter Druckeinfluß weniger ab, als unter Normaldruck (siehe auch Abb. 5.6.91).

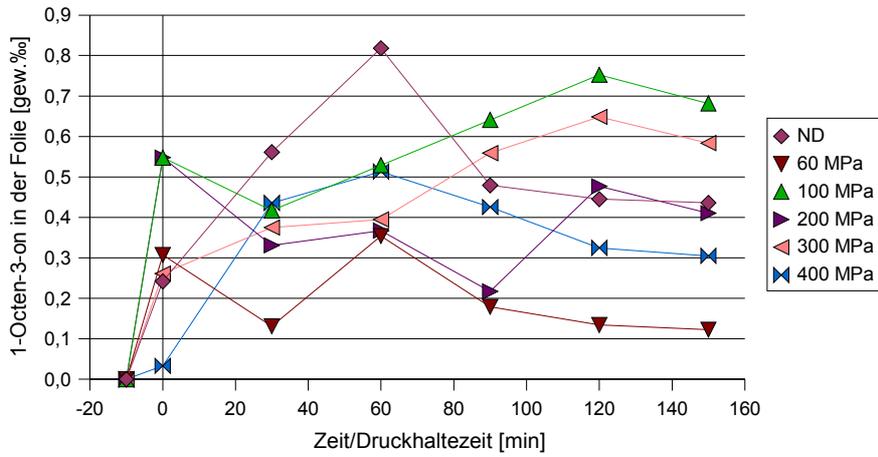


Abbildung 5.6.90 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

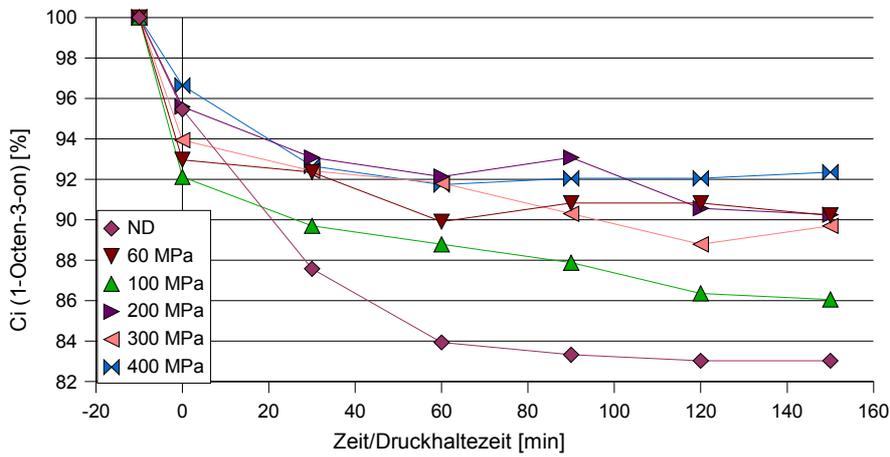


Abbildung 5.6.91 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \emptyset 371,56 \mu\text{g/ml}$

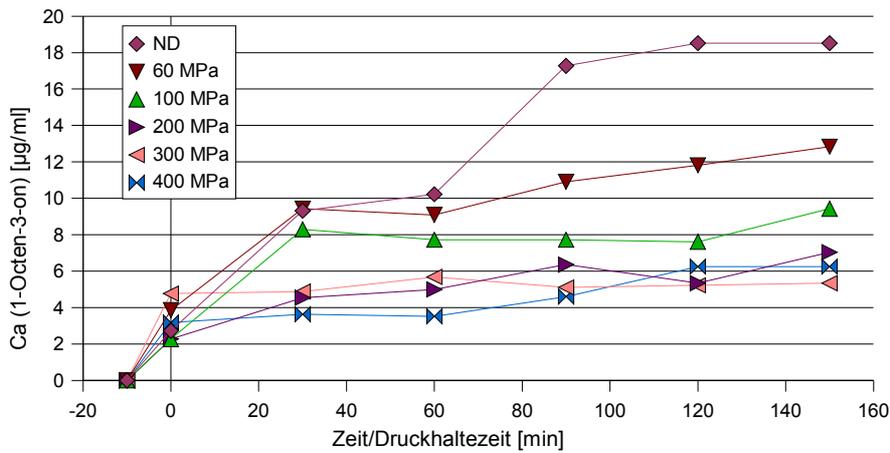


Abbildung 5.6.92 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.6.10.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Nachfolgende Versuche lassen kaum eine Aussage über die Reversibilität der Druckeffekte zu, da sich die Kurven kaum in ihrer Steigung verändern (Abb. 5.6.93, 5.6.94 und 5.6.96). Lediglich bei dem Versuch in Abbildung 5.6.95 ist eine Reversibilität der Druckeffekte erkennbar.

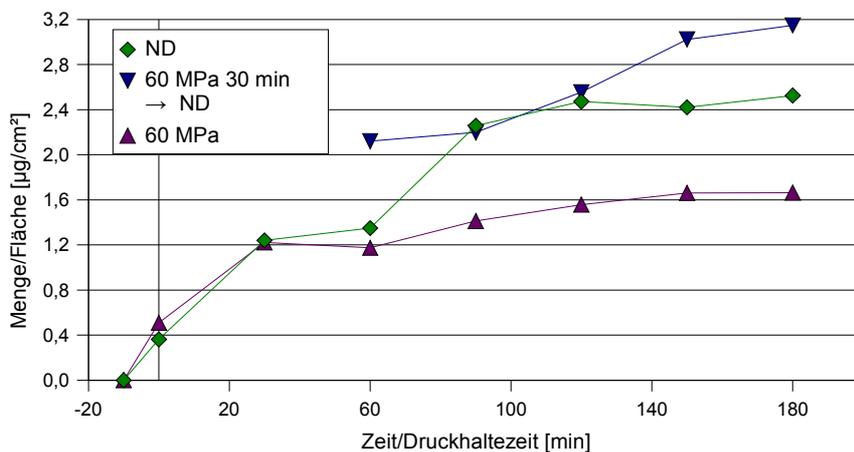


Abbildung 5.6.93 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

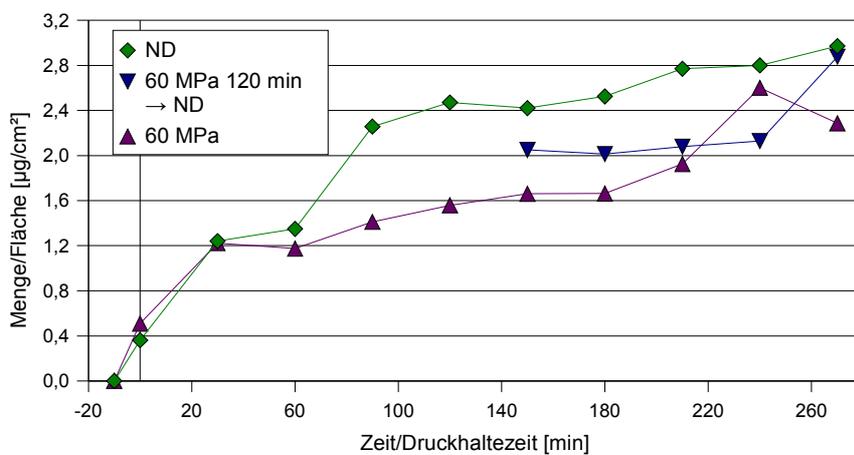


Abbildung 5.6.94 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

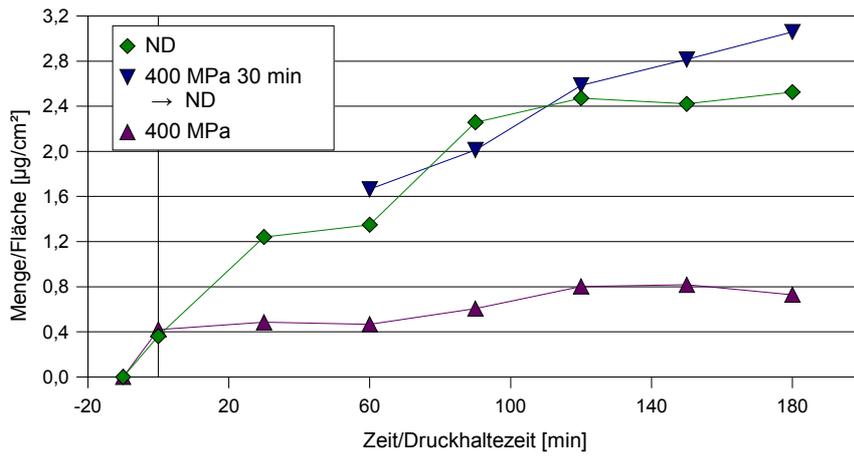


Abbildung 5.6.95 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

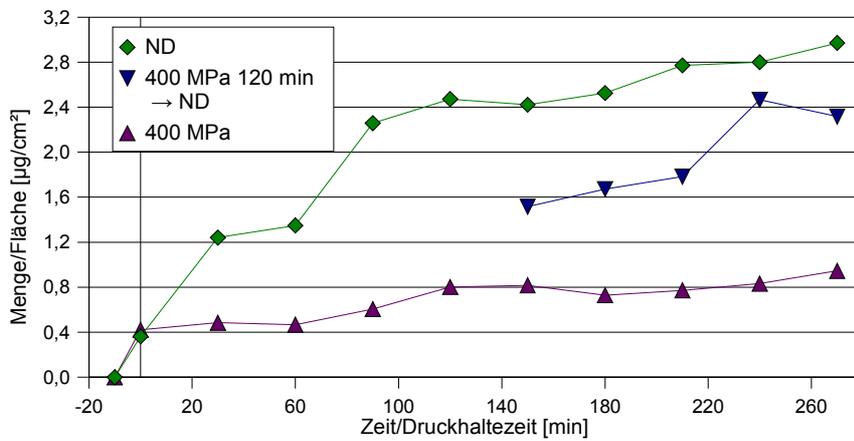


Abbildung 5.6.96 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

### 5.6.11 Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 40 °C

In Abbildung 5.6.97 sind die Permeationsraten bei verschiedenen Drücken und einer Temperatur von 40 °C zusammengestellt. Eine hohe Durchgangsrate wird sowohl für den Normaldruck-Versuch als auch für den Versuch bei 60 MPa erhalten. Für die Drücke größer als 100 MPa wird nur geringer Substanzdurchgang registriert (etwa ein Viertel so groß, wie unter Normaldruck).

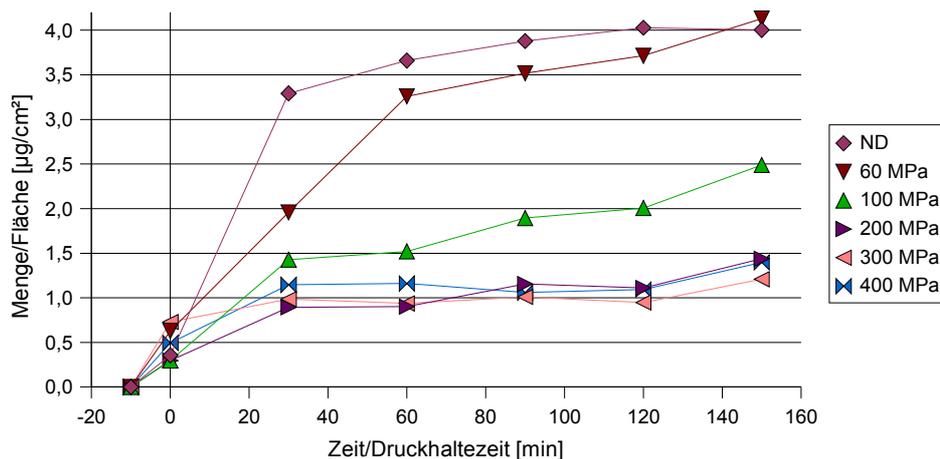


Abbildung 5.6.97 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.6.98 bis 5.6.103) sind die Mengenveränderungen bei verschiedenen Drücken dargestellt. Die Kurve der inneren Abnahme ( $m_i$ ) wird mit steigendem Druck immer flacher. Desweiteren werden die Mengen außen ( $m_a$ ) und in der Folie ( $m_F$ ), abgesehen von dem Versuch bei 300 MPa, unter Druck kleiner.

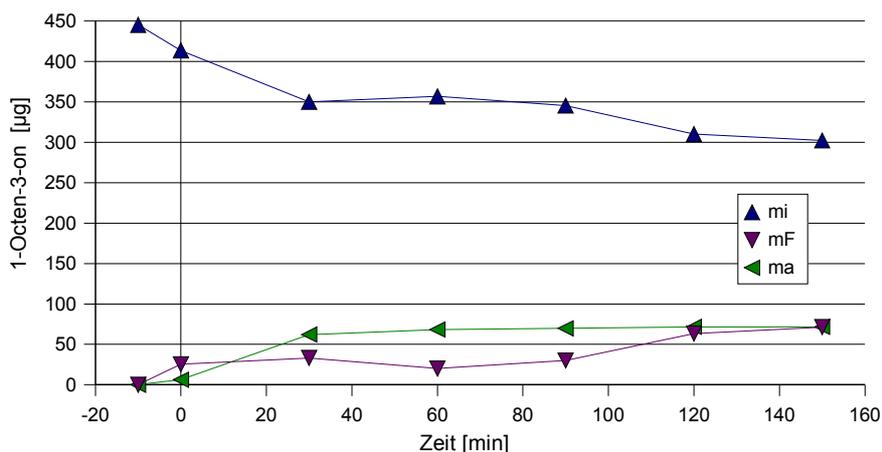


Abbildung 5.6.98 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

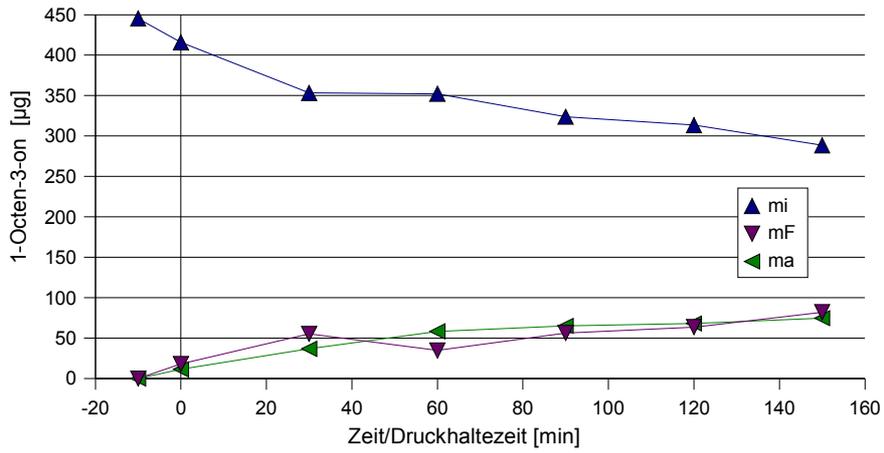


Abbildung 5.6.99 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

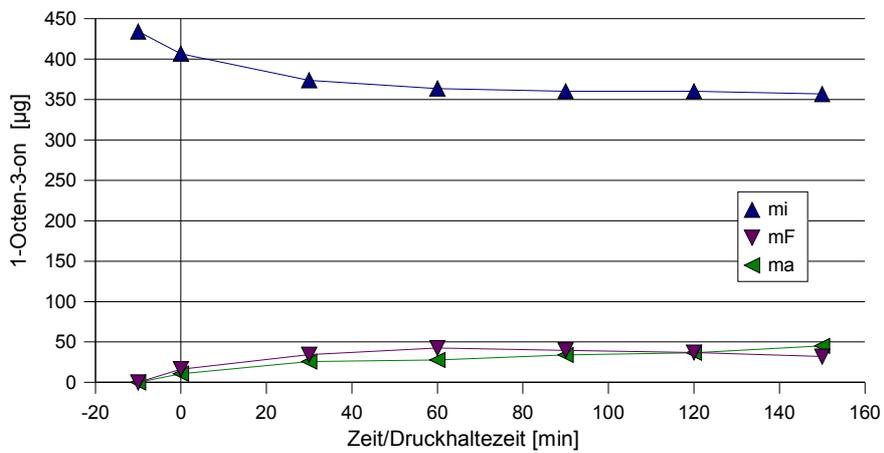


Abbildung 5.6.100 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

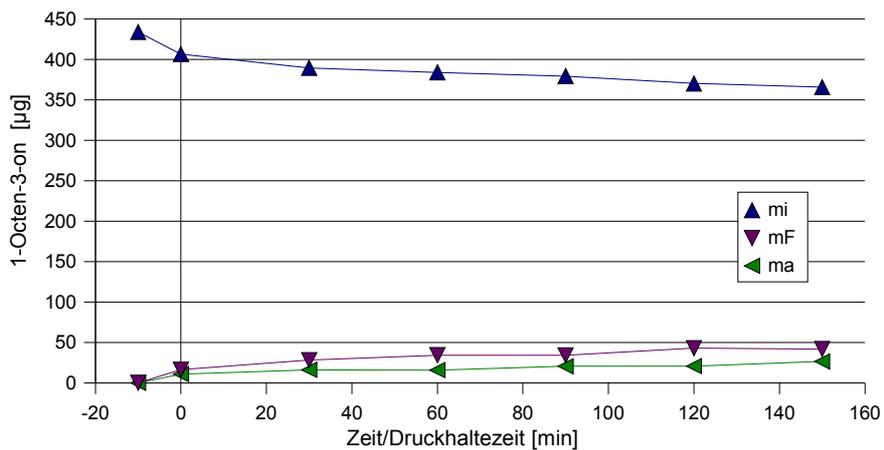


Abbildung 5.6.101 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

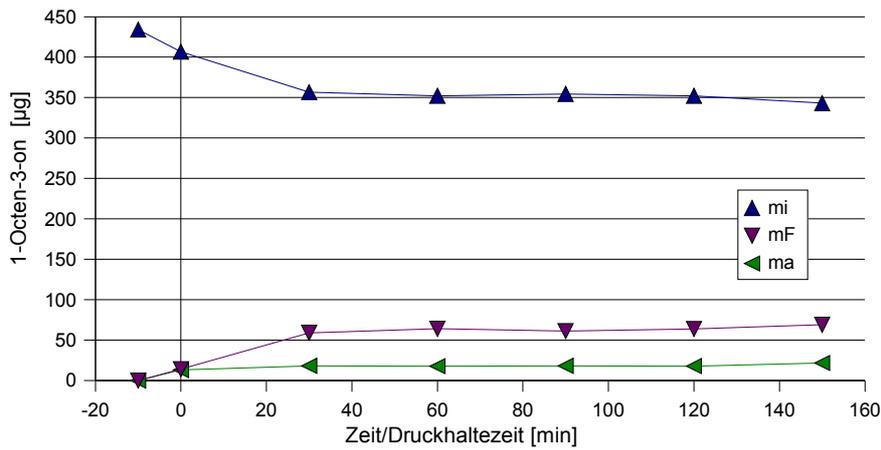


Abbildung 5.6.102 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

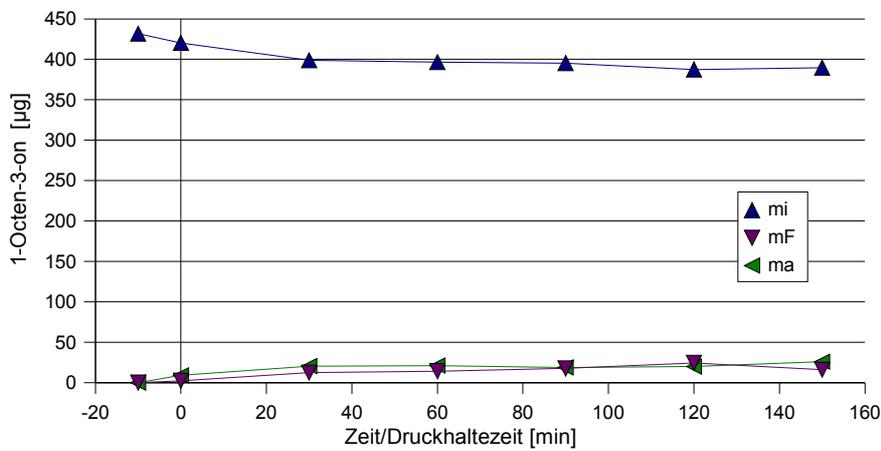


Abbildung 5.6.103 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.98 und 5.6.103 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.12 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.98 und 5.6.103

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [µg]	71	24
$\Delta m_F$	46	22
$m_a$ (max) [µg]	71	26
$\Delta m_a$	65	17
$m_i$ (min) [µg]	302	389
$\Delta m_i$	111	31

Wie aus Tabelle 5.6.12 und Abbildung 5.6.104 zu entnehmen ist, nimmt die Folie unter 400 MPa weniger Substanz auf ( $m_F$ ) als unter Normaldruck. Bei Normaldruck wandert mehr Substanz durch die Folie nach außen (siehe auch Abb. 5.6.106). Desweiteren ist die Substanz-

abnahme innerhalb des Beutels unter Druckeinfluß geringer (auch Abb. 5.6.105).

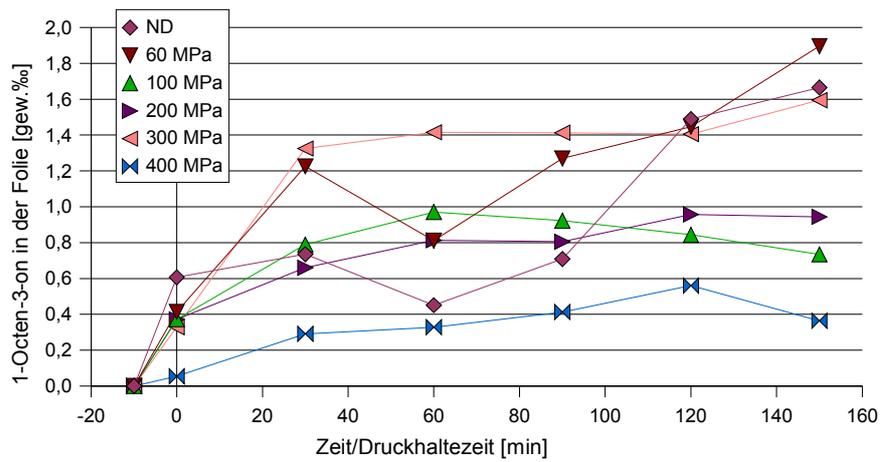


Abbildung 5.6.104 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

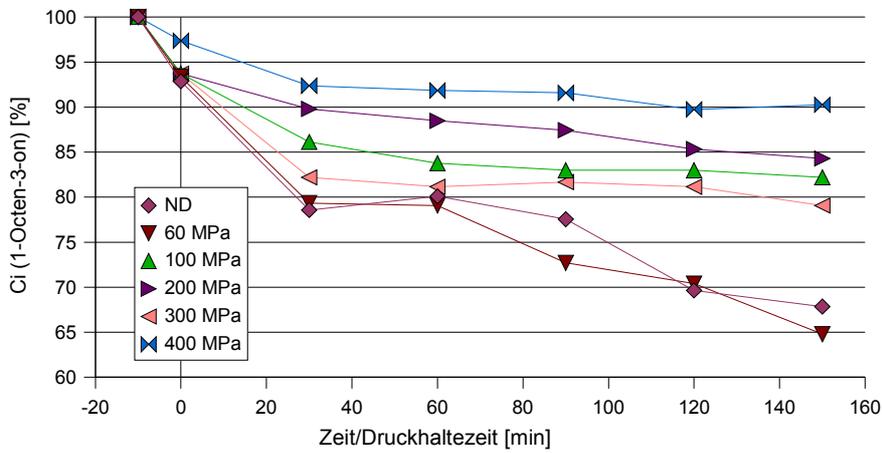


Abbildung 5.6.105 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 437,46 \mu\text{g/ml}$

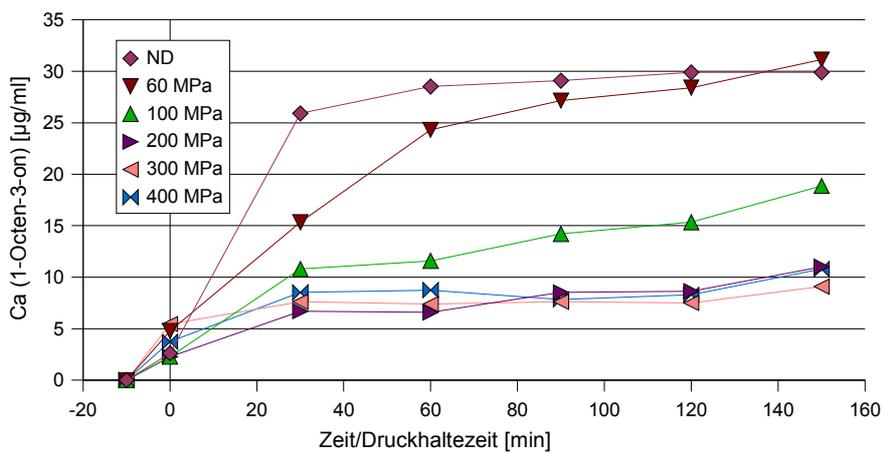


Abbildung 5.6.106 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.6.12 Permeationsversuche mit Medium-density-Polyethylen bei 60 °C

Die Permeationsraten aus Abbildung 5.6.107, bei einer Temperatur von 60 °C teilen sich in drei Bereiche auf:

- bei Normaldruck, 60 und 100 MPa wird ein hoher Substanzdurchgang registriert
- bei 300 und 400 MPa werden niedrige (etwa halb so große) Permeationsraten erfasst
- der Versuch bei 200 MPa gliedert sich dazwischen ein.

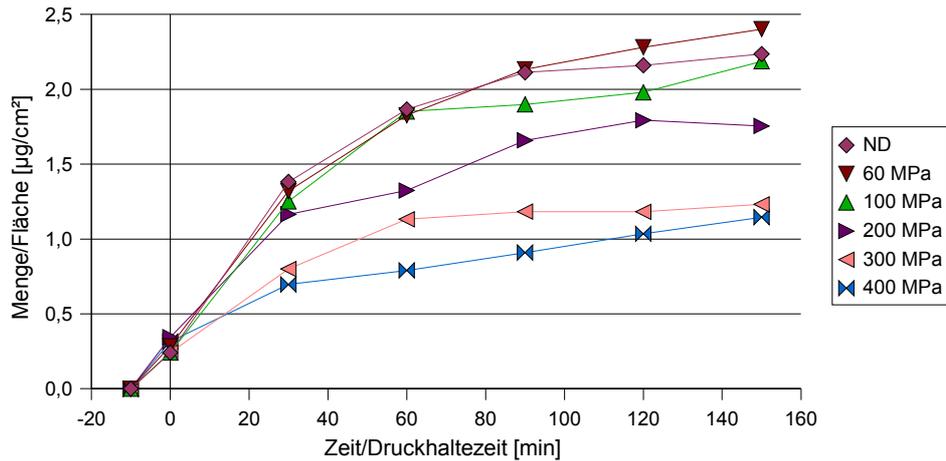


Abbildung 5.6.107 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.6.108 bis 5.6.113) sind die Mengenveränderungen von 1-Octen-3-on bei verschiedenen Drücken dargestellt.

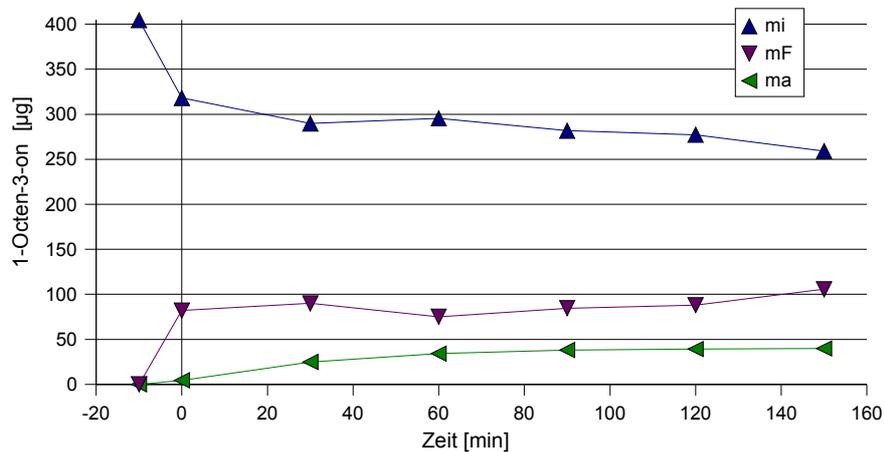


Abbildung 5.6.108 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

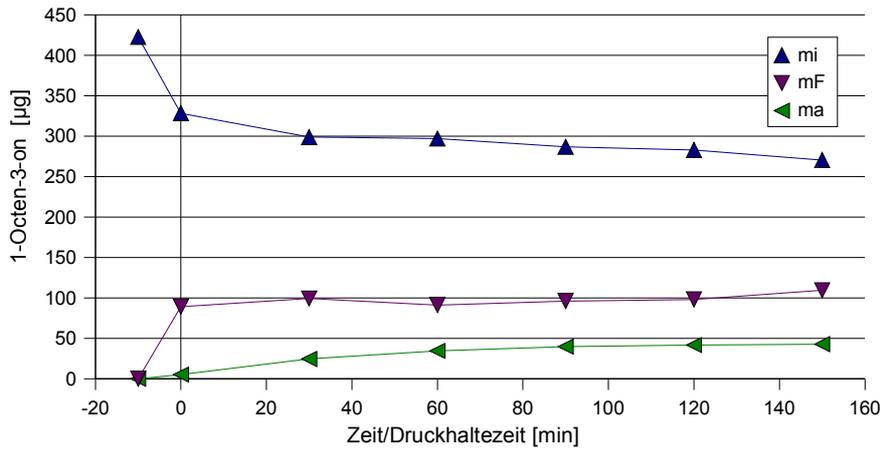


Abbildung 5.6.109 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

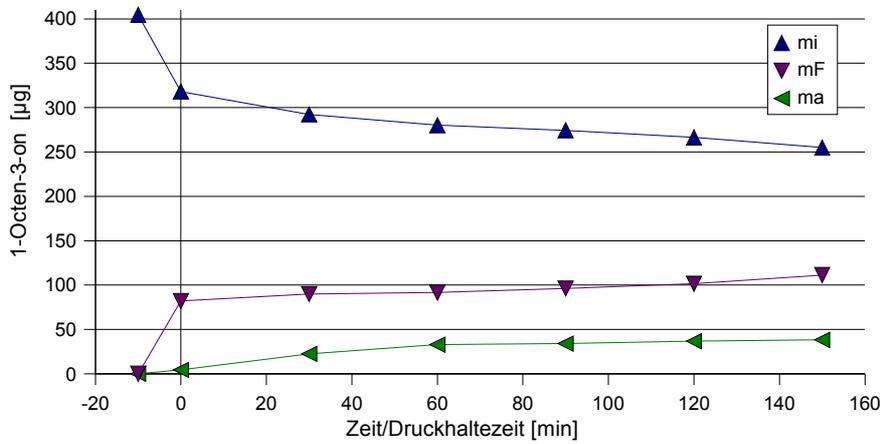


Abbildung 5.6.110 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

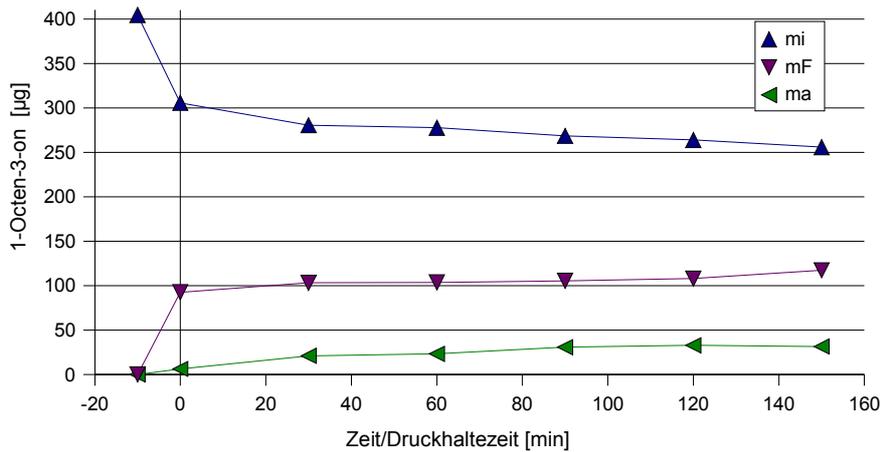


Abbildung 5.6.111 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

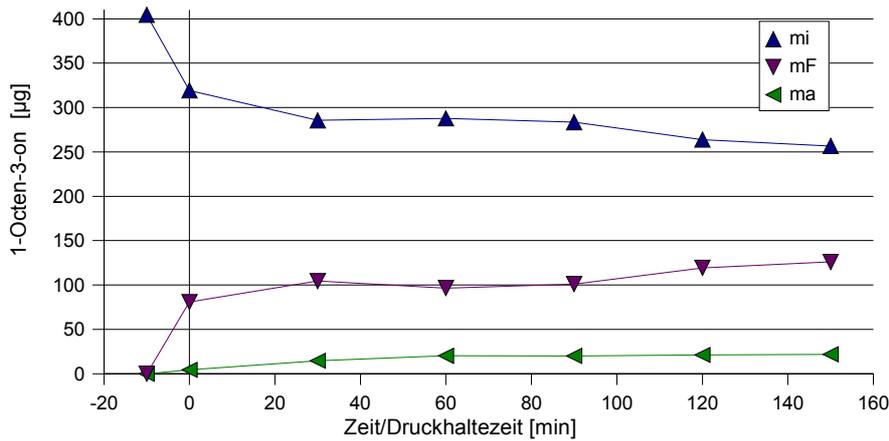


Abbildung 5.6.112 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

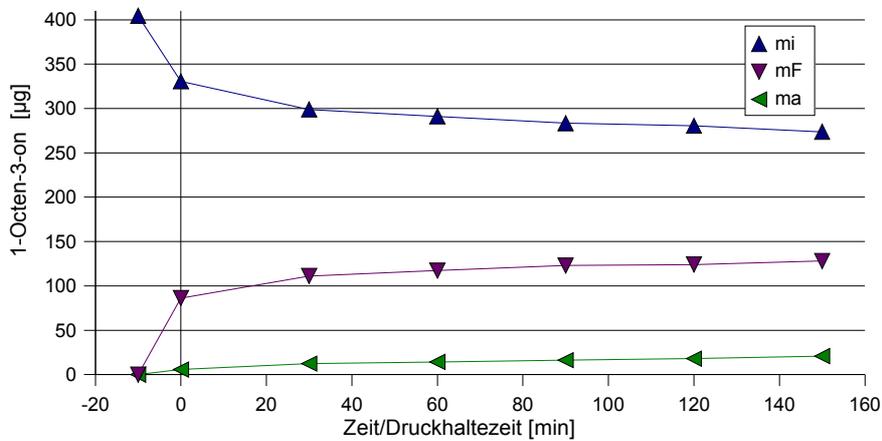


Abbildung 5.6.113 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.108 und 5.6.113 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.13 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.108 und 5.6.113

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	106	128
$\Delta m_F$	24	42
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	40	21
$\Delta m_a$	36	15
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	259	274
$\Delta m_i$	59	57

Wie aus Tabelle 5.6.13 zu entnehmen ist, wird unter Normaldruck weniger Substanz von der Folie ( $m_F$ ) aufgenommen als bei 400 MPa (siehe auch Abb. 5.6.114). Gleichzeitig wandert unter Normaldruck mehr 1-Octen-3-on durch die Folie nach außen (siehe auch Abb. 5.6.116;

Verhalten von Substanzdurchgang und Eintrag in die Folie gleich mit LDPE-Versuch bei 60 °C). Die starke Abnahme von  $m_i$  bei 400 MPa als unter Normaldruck (siehe Abb. 5.6.115), ist bedingt durch die große Aufnahme an Substanz in der Folie.

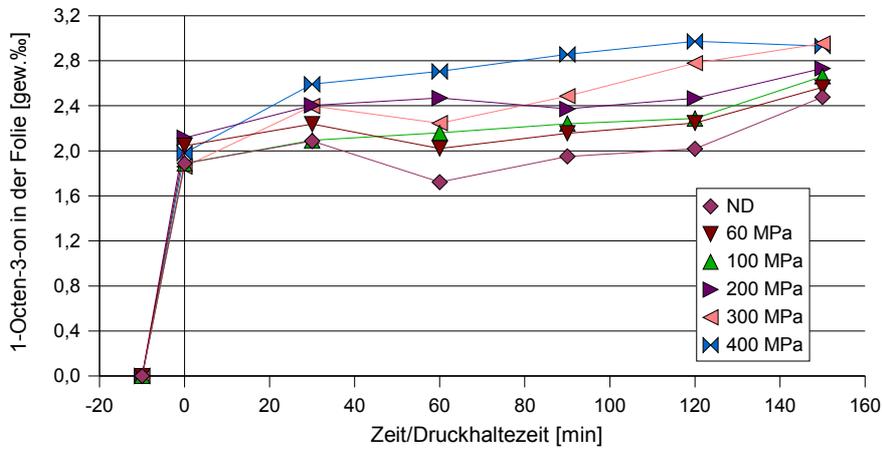


Abbildung 5.6.114 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

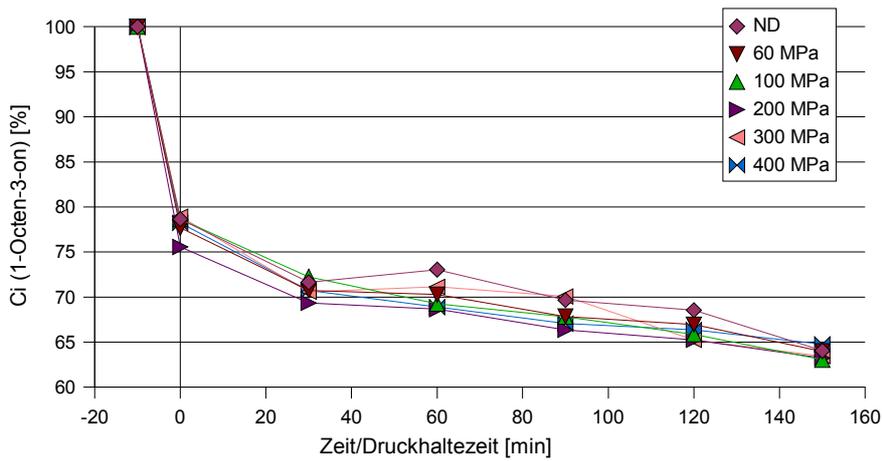


Abbildung 5.6.115 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \varnothing 410,57 \mu\text{g/m}$

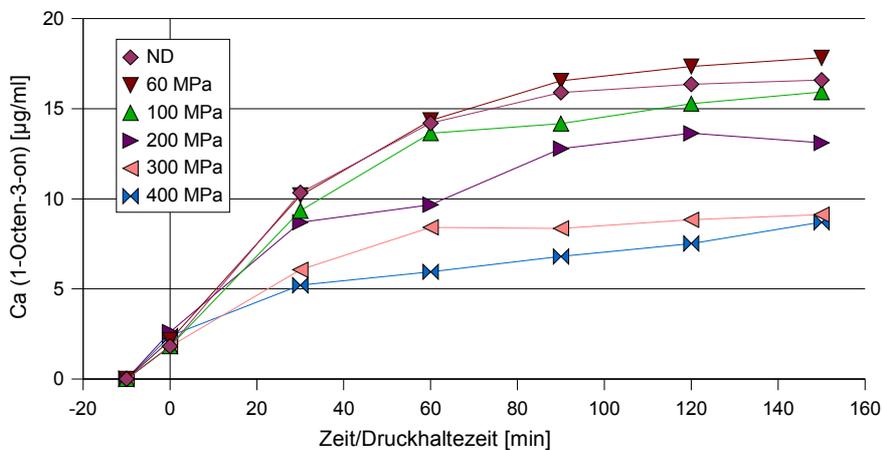


Abbildung 5.6.116 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.6.12.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.6.14 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	81	32	71	24	106	128
$\Delta m_F$	53	30	46	22	24	42
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	78	20	71	26	40	21
$\Delta m_a$	75	9	65	17	36	15
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	273	366	302	389	259	274
$\Delta m_i$	159	48	111	31	59	57

Aus Tabelle 5.6.14 ist zu entnehmen:

1. Sowohl bei 22 °C als auch bei 40 °C ist die Substanzaufnahme in die Folie ( $m_F$ ) bei Normaldruck größer, als bei 400 MPa. Dagegen werden bei 60 °C umgekehrte Verhältnisse für  $m_F$  gefunden (gleich dem Versuch mit LDPE).
2. Die nach außen permeierte Substanzmenge ( $m_a$ ) wird, bei allen Temperaturen, durch Druck verringert.
3. Bei 22 °C und 40 °C nimmt  $m_i$  unter Druck weniger ab als unter Normaldruck. Bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 400 MPa wird  $m_i$  sehr viel kleiner, als sonst. Was durch den großen Eintrag an 1-Octen-3-on in die Folie bedingt ist.

### 5.6.13 Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß

Die Abbildungen 5.6.117 und 5.6.118 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 40 % vol. – Wasser). Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

Die Permeationsraten des Lösungsmittel-Vergleichsversuchs bei 22 °C, unter 200 MPa unterscheiden sich nur wenig. Bei Normaldruck hingegen bewirkt der zusätzliche Alkohol einen vermehrten Durchgang an 1-Octen-3-on (Abb. 5.6.117).

Wie Abbildung 5.6.118 zu entnehmen ist, erhöht sich die Permeationsrate bei einer Versuchstemperatur von 60 °C bei dem Versuch mit Lösungsmittelgemisch nur unter Normaldruck (gleiches Verhalten, wie die Versuche mit LDPE).

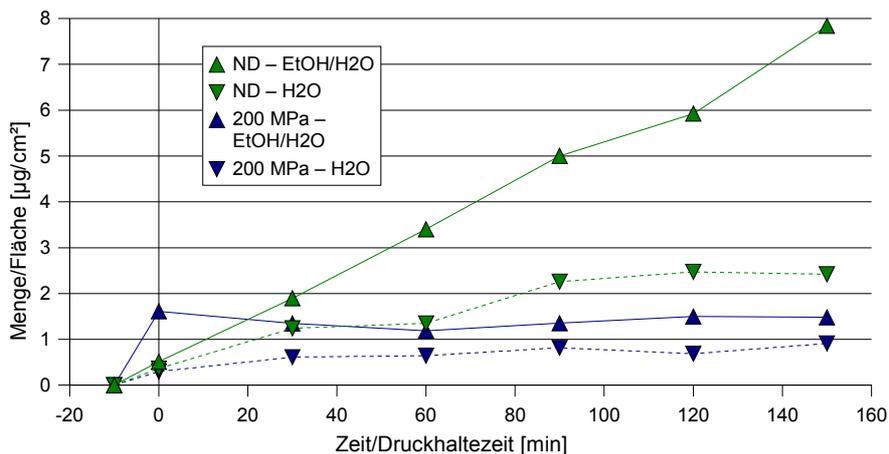


Abbildung 5.6.117 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

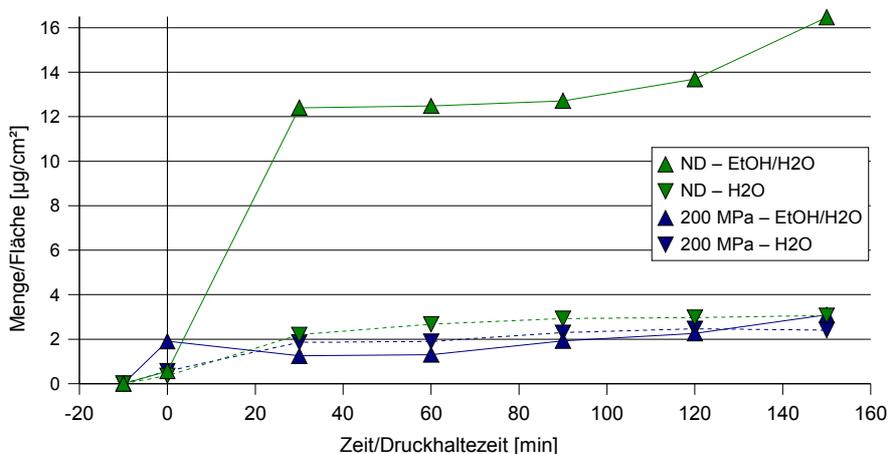


Abbildung 5.6.118 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

Die Veränderungen der absoluten Mengen sind den Abbildungen 5.6.119 bis 5.6.122 zu entnehmen.

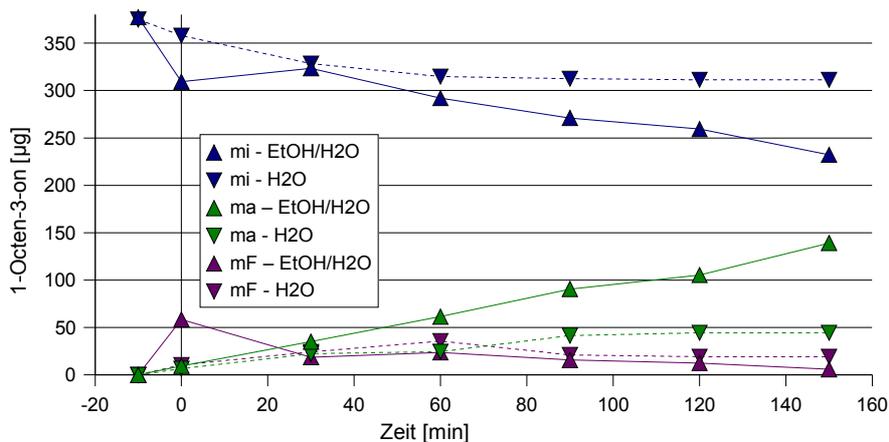


Abbildung 5.6.119 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, Normaldruck

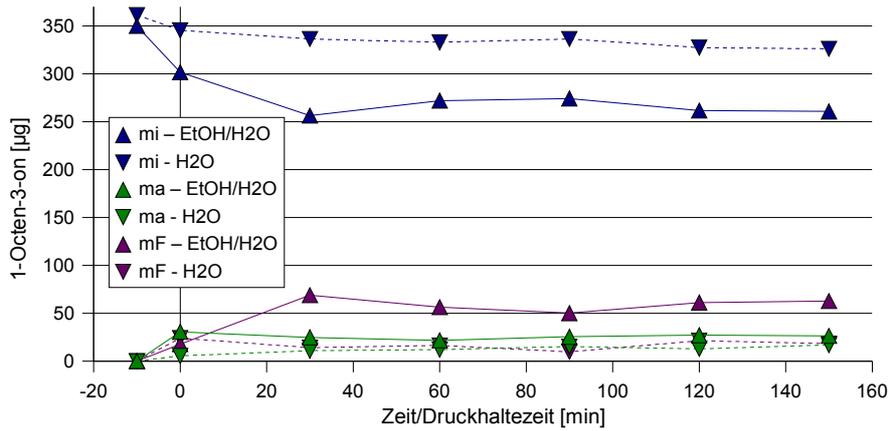


Abbildung 5.6.120 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C, 200 MPa

Der vorangehend angesprochene stark gesteigerte Durchgang bei Normaldruck, 60 °C und mit Lösungsmittelzusatz zeigt sich in Abbildung 5.6.121 nochmals deutlich.

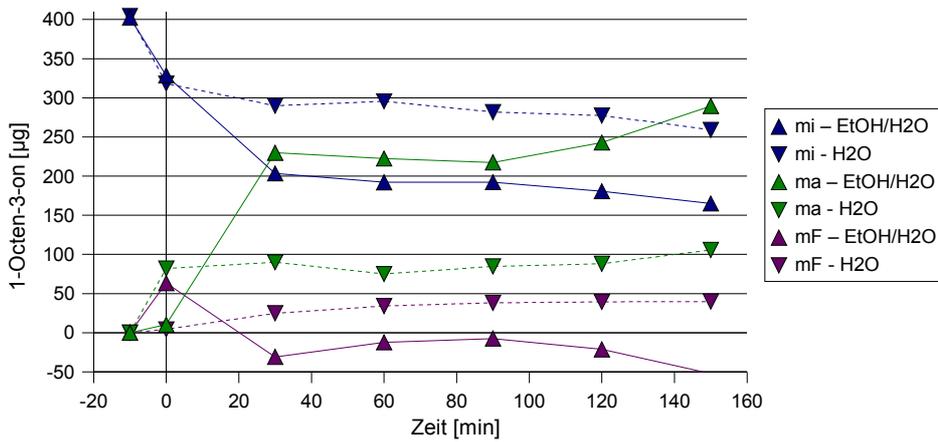


Abbildung 5.6.121 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, Normaldruck

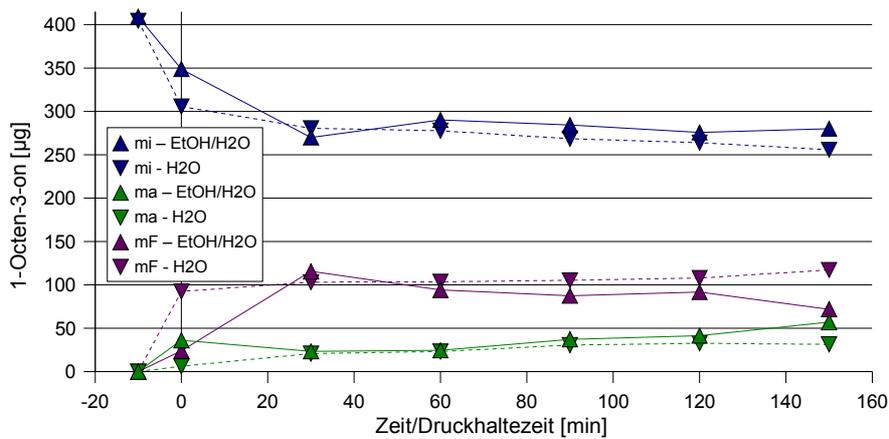


Abbildung 5.6.122 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

## 5.6.14 Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 22 °C

In Abbildung 5.6.123 sind die Permeationsraten bei einer Versuchstemperatur von 22 °C zusammengestellt. Bei Normaldruck wird ein starker Durchgang an 1-Octen-3-on registriert. Höhere Drücke vermindern die Permeation fast ganz.

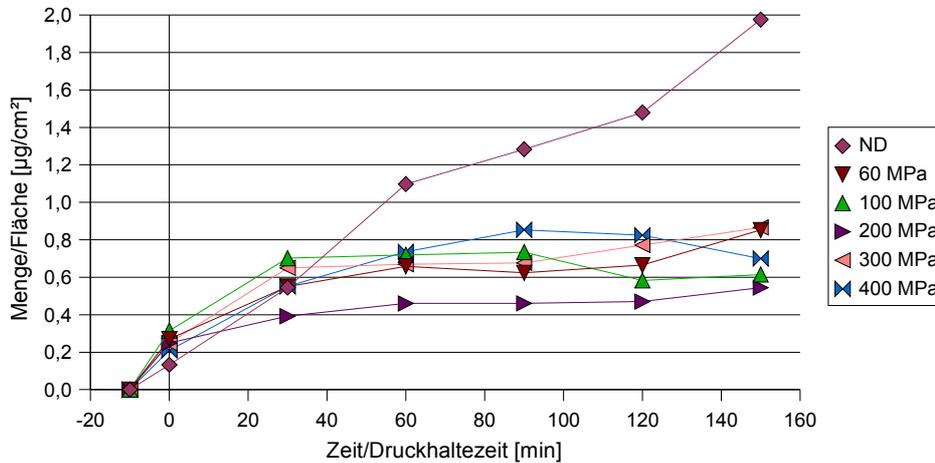


Abbildung 5.6.123 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 22 °C

Die Veränderung der absoluten Mengen unter den jeweiligen Versuchsbedingungen sind in den Abbildungen 5.6.124 bis 5.6.129 dargestellt.

Bei dem Normaldruck-Versuch werden außerhalb des Beutels  $\sim 50 \mu\text{g}$  Stoffmenge ( $m_a$ ) erfaßt. Schon unter dem Einfluß von 60 MPa wird  $m_a$  deutlich reduziert.

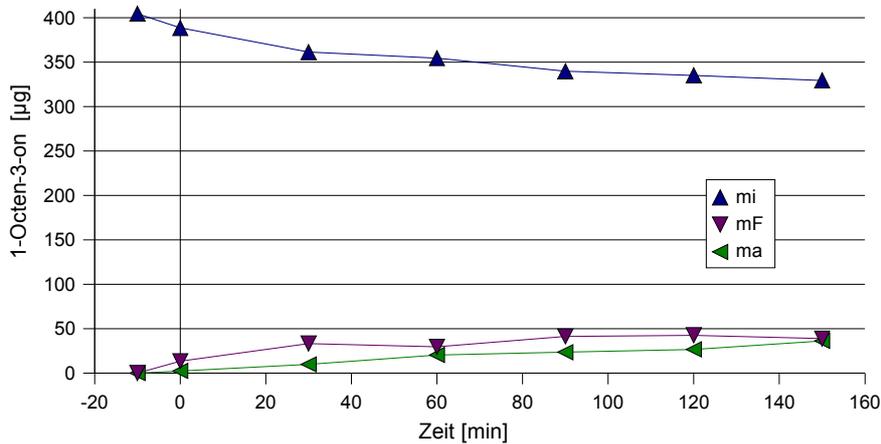


Abbildung 5.6.124 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, Normaldruck

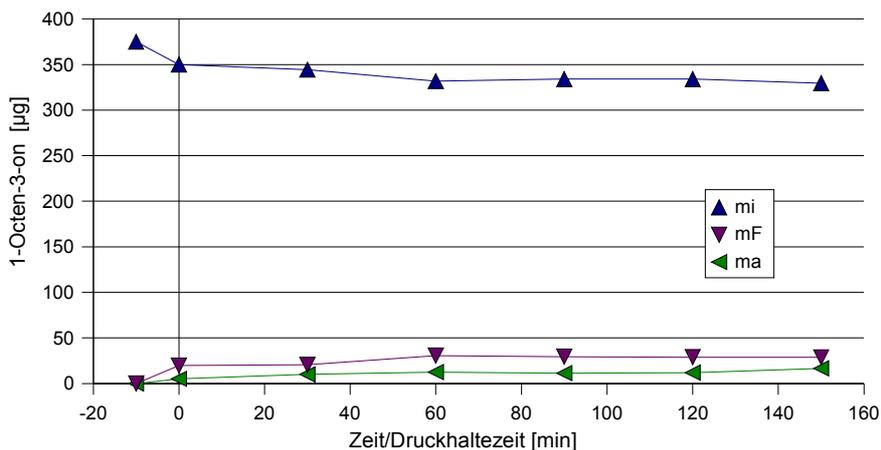


Abbildung 5.6.125 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 60 MPa

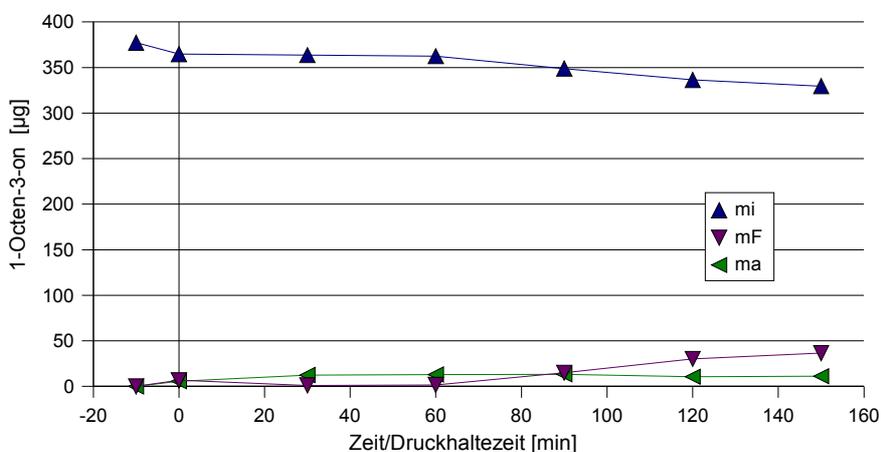


Abbildung 5.6.126 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 100 MPa

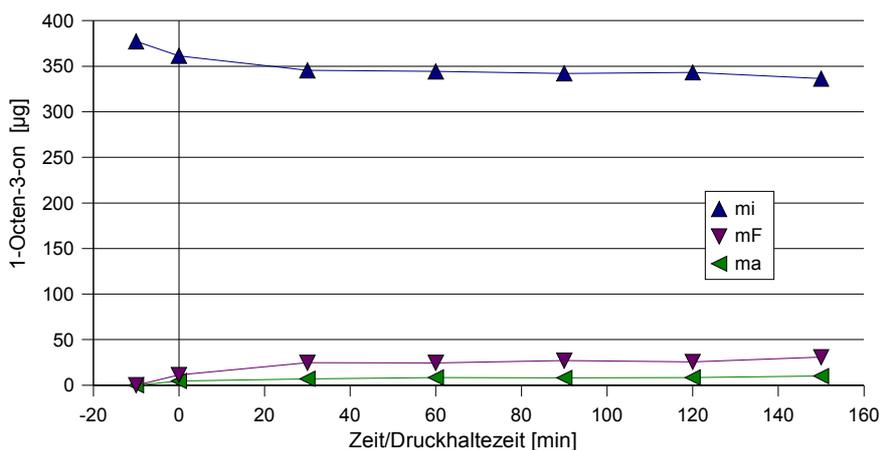


Abbildung 5.6.127 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 200 MPa

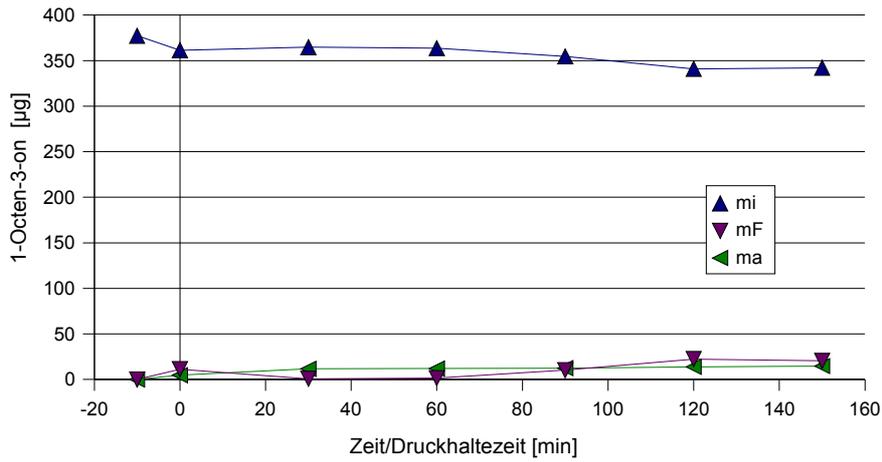


Abbildung 5.6.128 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 300 MPa

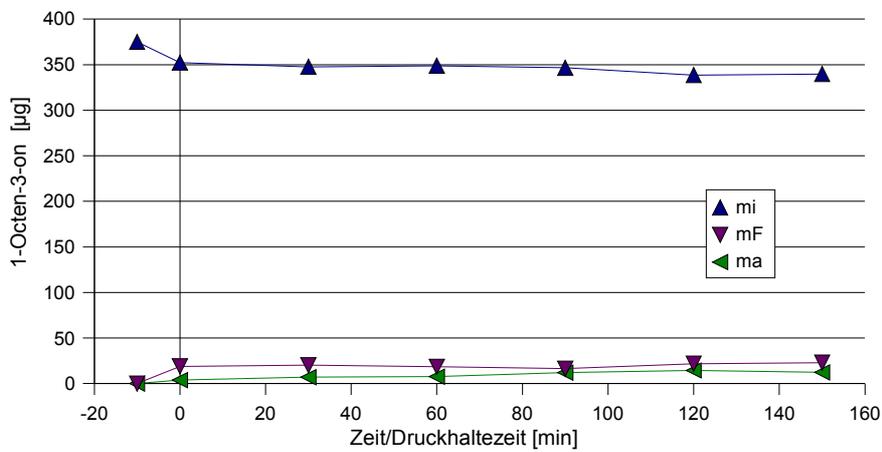


Abbildung 5.6.129 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 22 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.124 und 5.6.129 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.15 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.124 und 5.6.129

	22 °C/Normaldruck	22 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	39	23
$\Delta m_F$	25	4
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	36	14
$\Delta m_a$	34	11
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	330	339
$\Delta m_i$	59	13

Wie aus Tabelle 5.6.15 zu entnehmen ist, wird unter Normaldruck fast doppelt so viel Substanz von der Folie aufgenommen ( $m_F$ ) als bei 400 MPa (siehe auch Abb. 5.6.130). Die äußere Stoff

menge ( $m_a$ ) wird unter dem Einfluß von Normaldruck größer als unter Druck. Gegengleich nimmt die Substanzmenge innerhalb des Beutels unter Druckeinfluß weniger stark ab als unter Normaldruck (siehe auch Abb. 5.6.131).

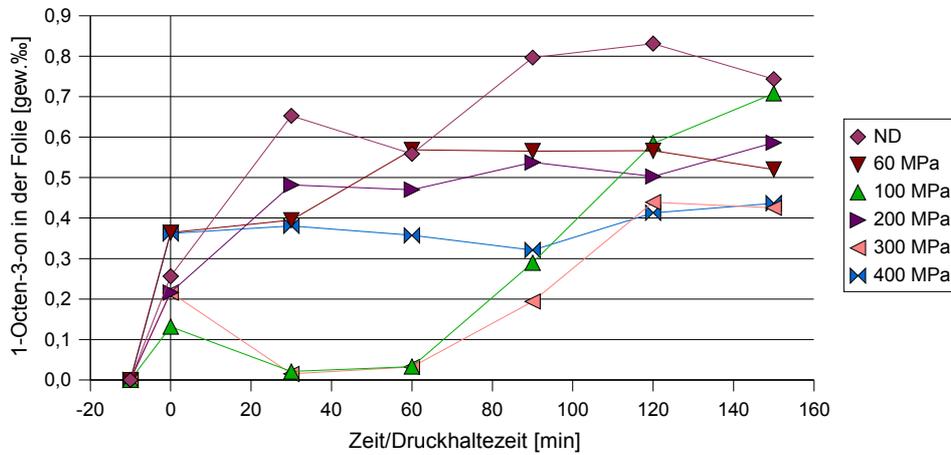


Abbildung 5.6.130 Substanzaufnahme in der Folie bei 22 °C

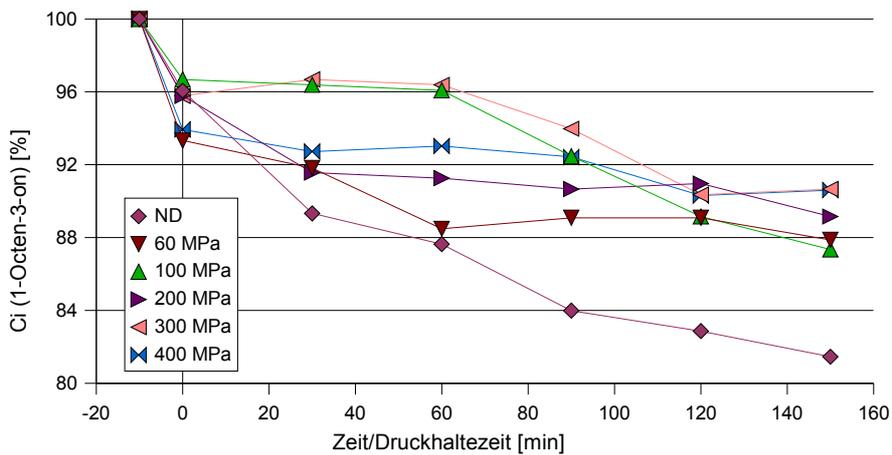


Abbildung 5.6.131 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 22 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 381,03 \mu\text{g/ml}$

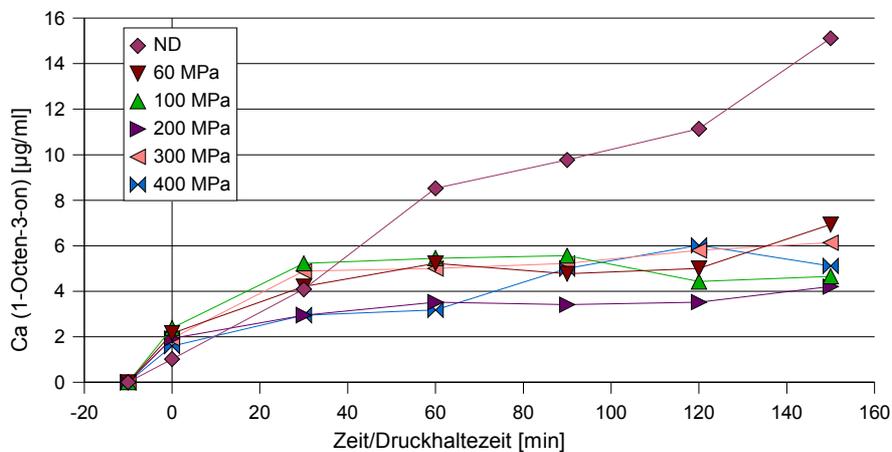


Abbildung 5.6.132 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 22 °C

### 5.6.14.1 Versuche zur Reversibilität der Druckeffekte

Bei nachfolgenden Versuchen lässt sich nur bei den Versuchen, die für 30 Minuten unter Druck standen, eine Angleichung an die Permeationsraten der Normaldruck-Versuche erkennen (Abb. 5.6.133 und 5.6.134). Bei den Proben, die für längere Zeit (120 min) druckbehandelt wurden, ist keine eindeutige Aussage über die Reversibilität der Druckeffekte zu machen, da sich die Kurven kaum in ihrer Steigung verändern (Abb. 5.6.136 und 5.6.135).

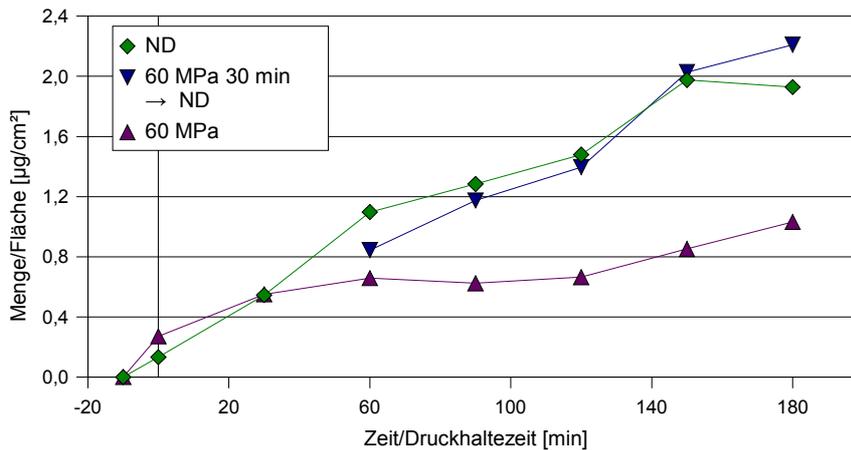


Abbildung 5.6.133 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 30 min

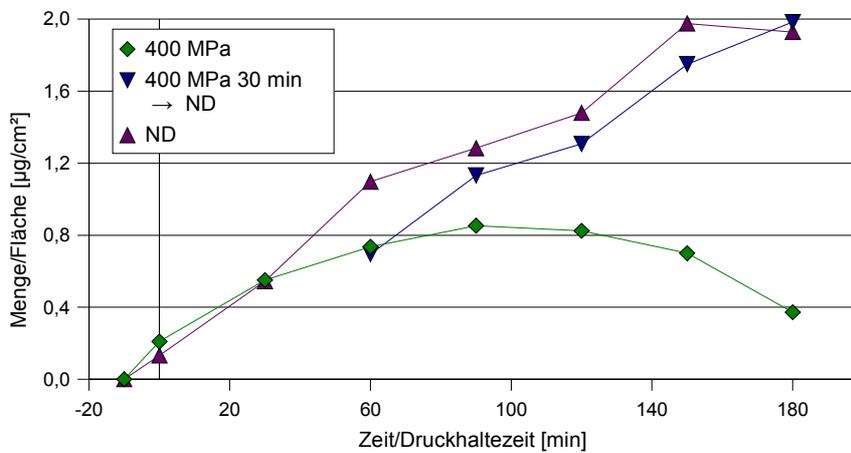


Abbildung 5.6.134 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 30 min

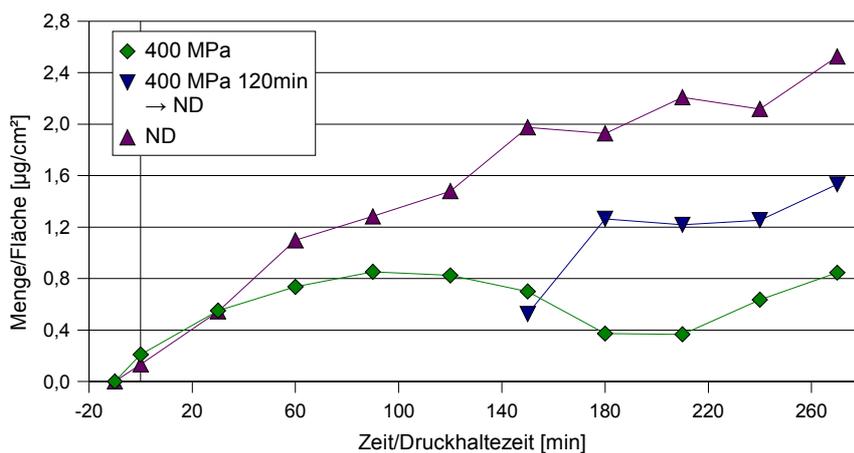


Abbildung 5.6.135 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 400 MPa für 120 min

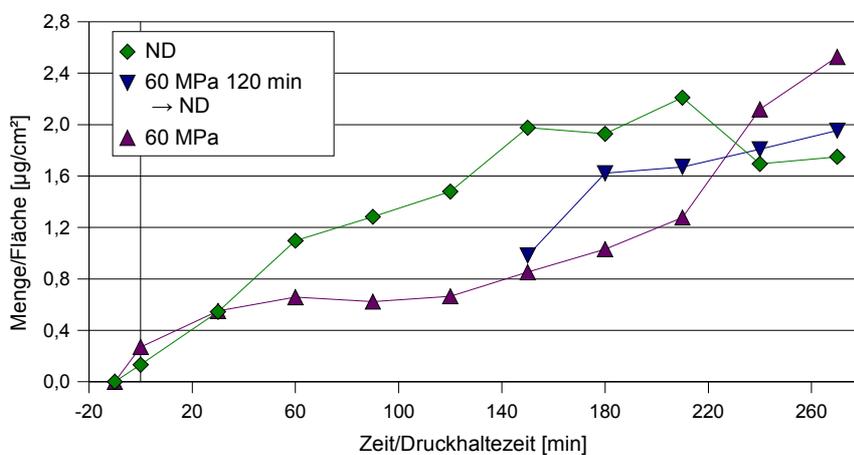


Abbildung 5.6.136 Permeation (Reversibilitätsversuch) bei 22 °C, 60 MPa für 120 min

### 5.6.15 Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 40 °C

In Abbildung 5.5.137 sind die Permeationsraten bei einer Versuchstemperatur von 40 °C zusammengestellt. Sie teilen sich in drei Bereiche auf:

- bei Normaldruck wird ein hoher Substanzdurchgang registriert
- bei den hohen Drücken (200, 300 und 400 MPa) werden geringe Permeationsraten erfaßt
- die Versuche bei 60 und 100 MPa gliedern sich dazwischen ein.

Die Veränderung der absoluten Mengen unter den jeweiligen Versuchsbedingungen sind in den Abbildungen 5.5.138 bis 5.5.143 dargestellt.

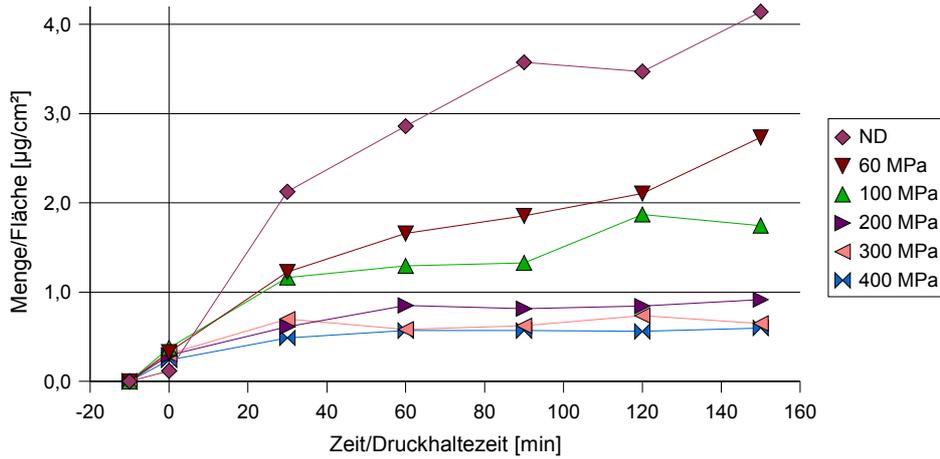


Abbildung 5.6.137 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 40 °C

Bei dem Normaldruck-Versuch wird bei 40 °C eine stärkere Abnahme der inneren Menge ( $m_i$ ), gegenüber den druckbehandelten Versuchen erfasst.

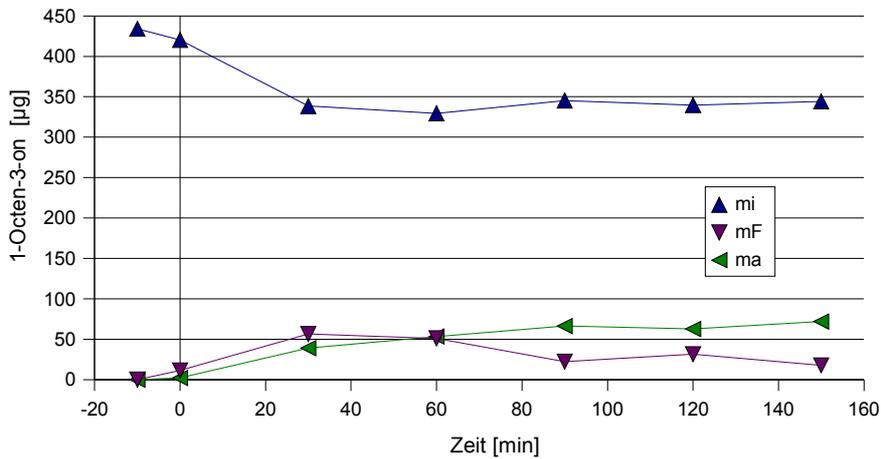


Abbildung 5.6.138 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, Normaldruck

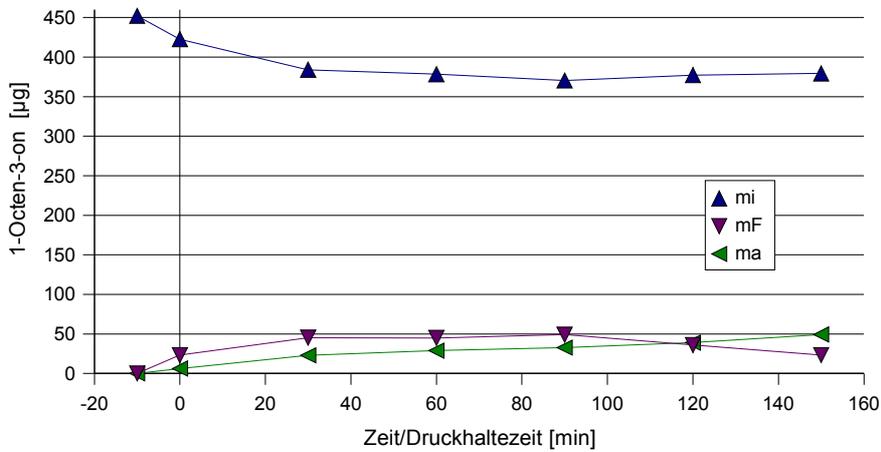


Abbildung 5.6.139 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 60 MPa

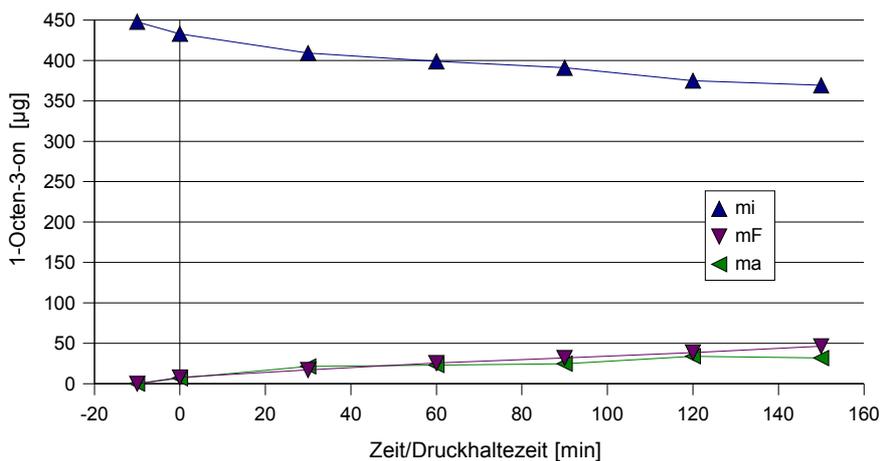


Abbildung 5.6.140 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 100 MPa

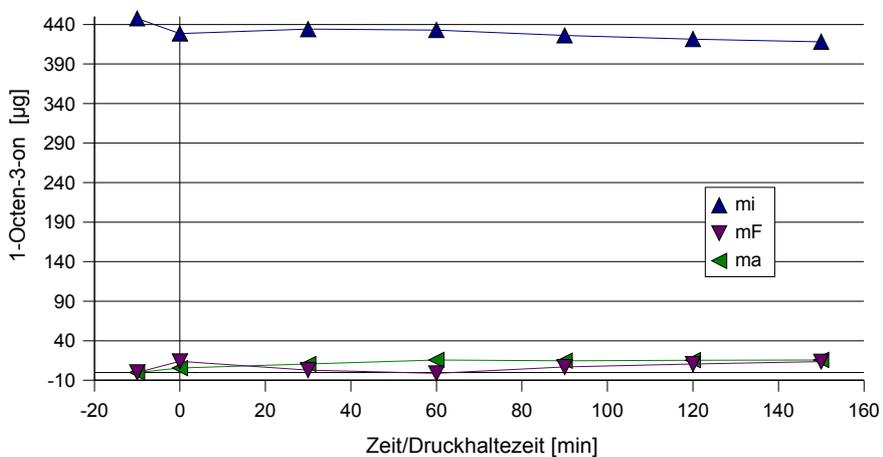


Abbildung 5.6.141 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 200 MPa

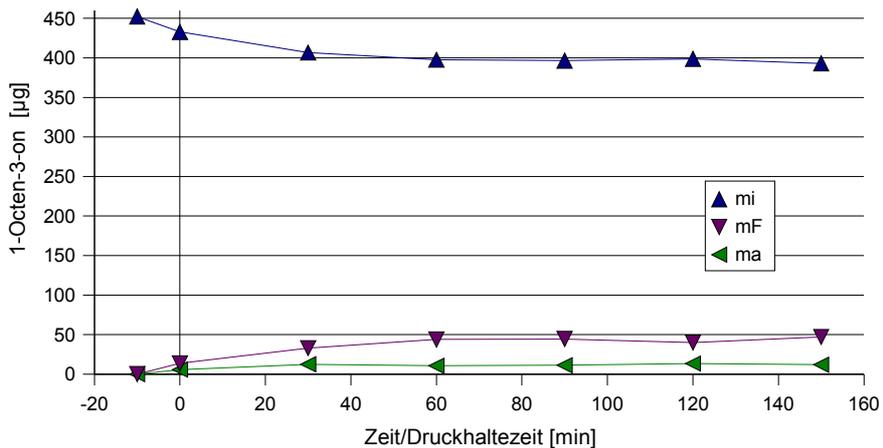


Abbildung 5.6.142 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 300 MPa

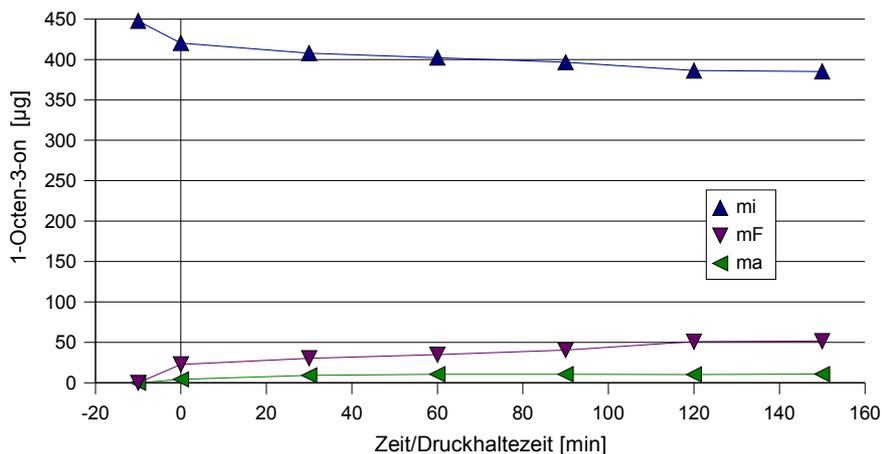


Abbildung 5.6.143 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 40 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.5.138 und 5.5.143 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.16 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.5.138 und 5.5.143

	40 °C/Normaldruck	40 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	18	52
$\Delta m_F$	6	29
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	72	11
$\Delta m_a$	70	7
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	344	385
$\Delta m_i$	76	35

Erst nach längerer Versuchsdauer wird bei 400 MPa scheinbar mehr Substanz von der Folie aufgenommen als unter Normaldruck (Tab. 5.6.16). Betrachtet man jedoch die Abbildungen 5.5.138 und 5.5.143 so erkennt man, daß auch unter Normaldruck zu Beginn der Meßreihe ( $t = 30$  und  $60$  min) ein großer Substanzeintrag in die Folie zu verzeichnen ist (siehe auch Abb. 5.6.144). Die außen erfaßte Stoffmenge ( $m_a$ ) ist unter Normaldruck größer als bei 400 MPa. Gegengleich nimmt die Substanzmenge innerhalb des Beutels ( $m_i$ ) unter Druckeinfluß weniger ab als unter Normaldruck (siehe auch Abb. 5.6.145 und 5.6.146).

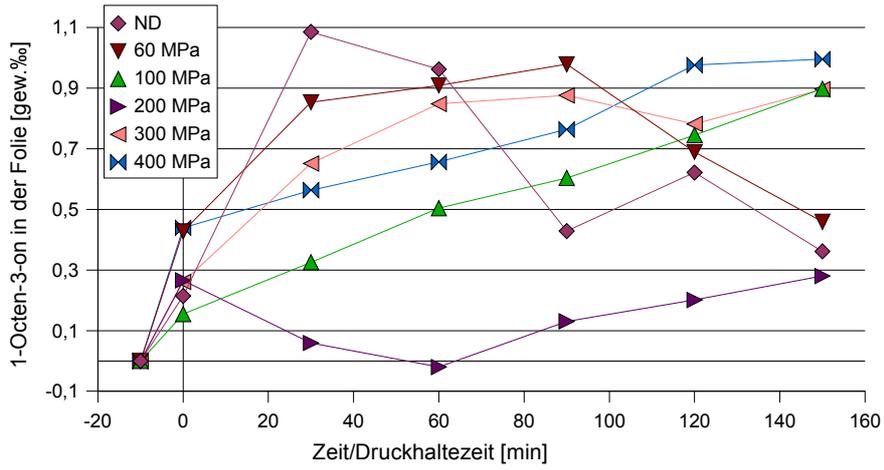


Abbildung 5.6.144 Substanzaufnahme in der Folie bei 40 °C

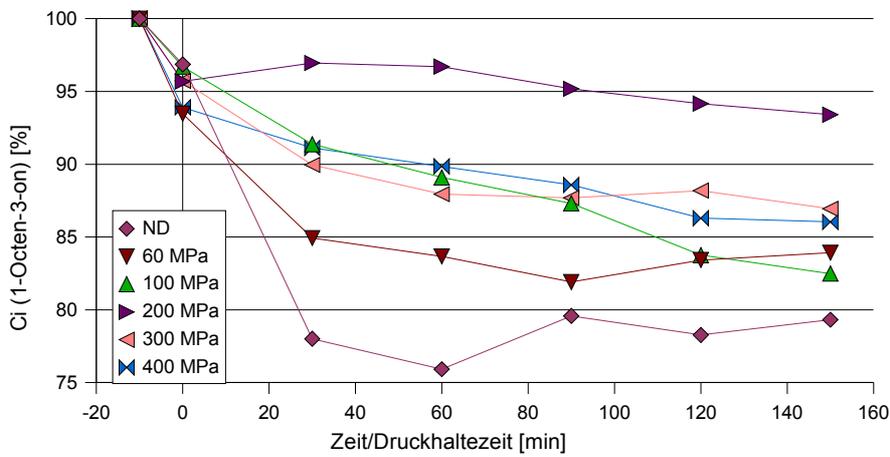


Abbildung 5.6.145 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 40 °C  
 $C_i (-10 \text{ min}) = \emptyset 446,93 \mu\text{g/ml}$

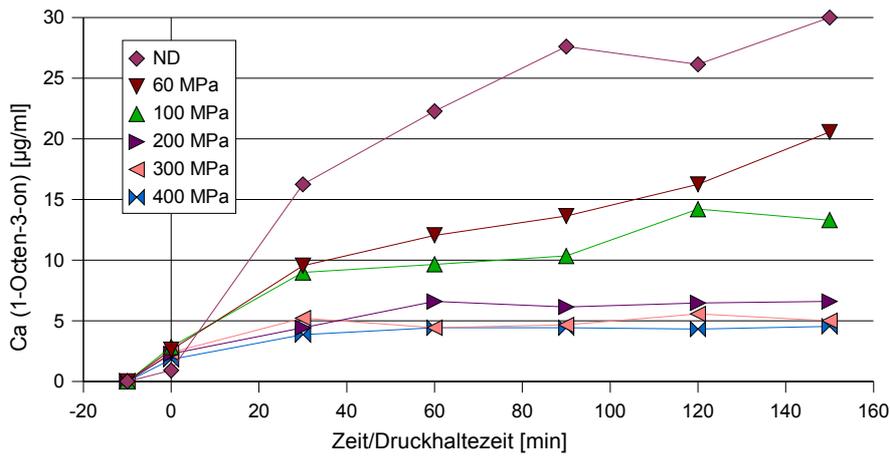


Abbildung 5.6.146 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 40 °C

### 5.6.16 Permeationsversuche mit High-density-Polyethylen bei 60 °C

Die Permeationsraten bei einer Temperatur von 60 °C teilen sich in drei Bereiche auf:

- bei Normaldruck, 60, 100 und 200 MPa wird ein hoher Substanzdurchgang registriert
- bei 400 MPa wird eine sehr niedrige (weniger als die Hälfte als unter Normaldruck) Permeationsrate erfaßt
- der Versuch bei 300 MPa gliedert sich dazwischen ein.

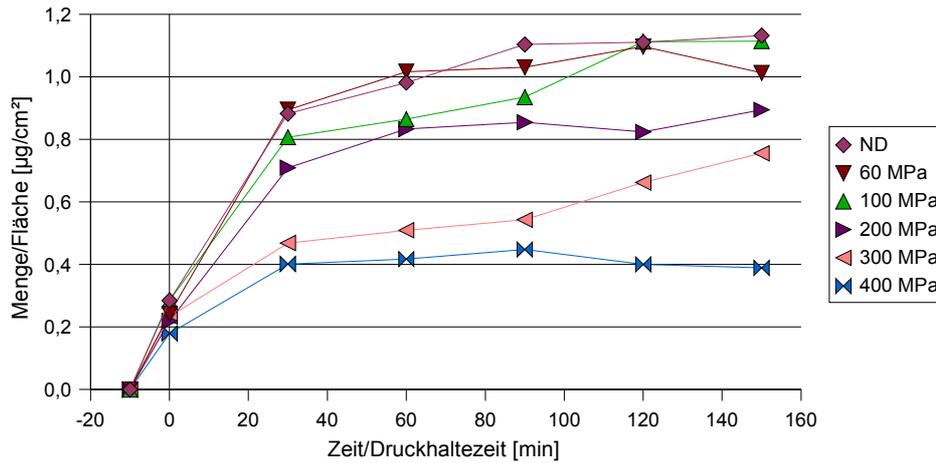


Abbildung 5.6.147 Permeationsraten bei verschiedenen Drücken, 60 °C

In nachfolgenden Abbildungen (5.6.148 bis 5.6.153) sind die Mengenveränderungen bei verschiedenen Drücken dargestellt.

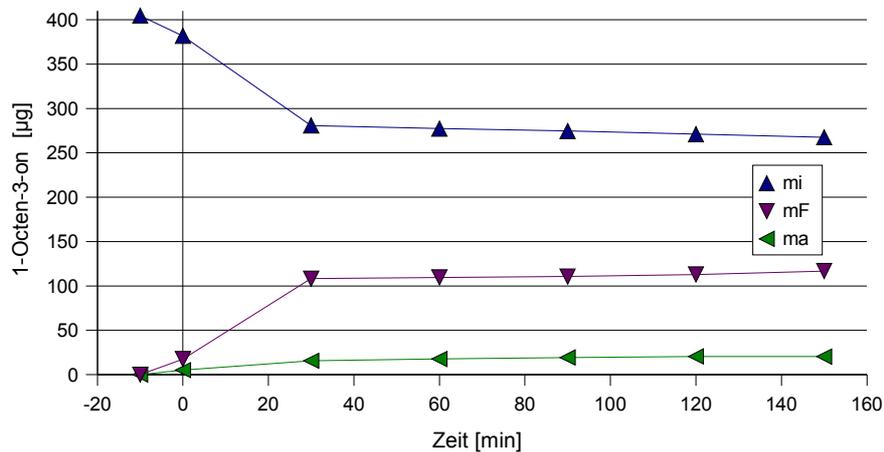


Abbildung 5.6.148 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, Normaldruck

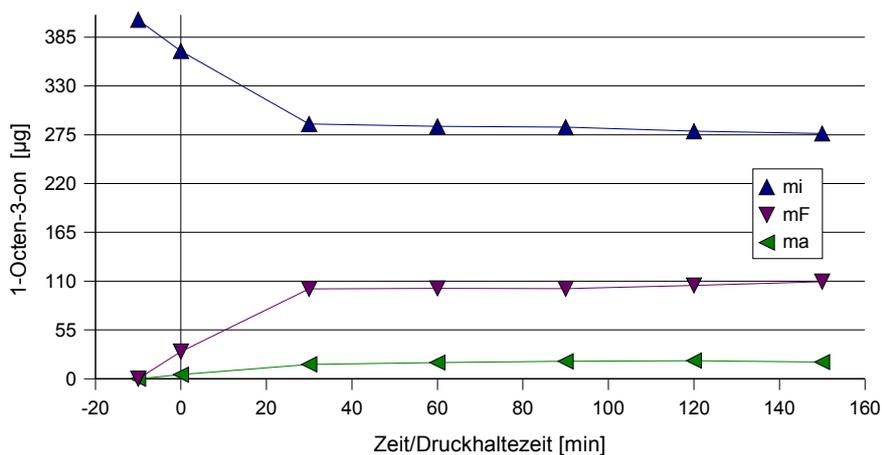


Abbildung 5.6.149 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 60 MPa

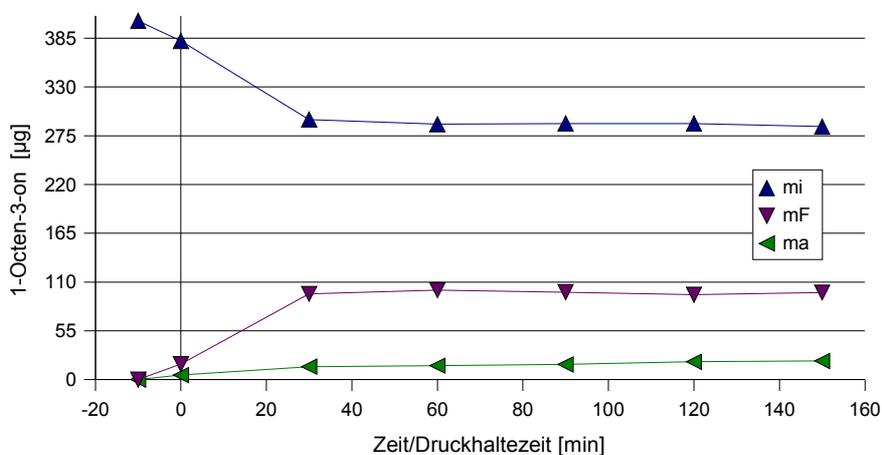


Abbildung 5.6.150 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 100 MPa

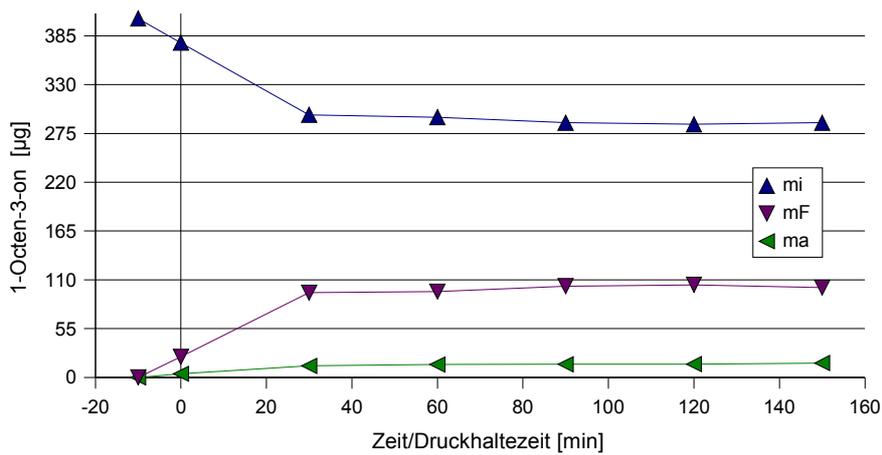


Abbildung 5.6.151 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 200 MPa

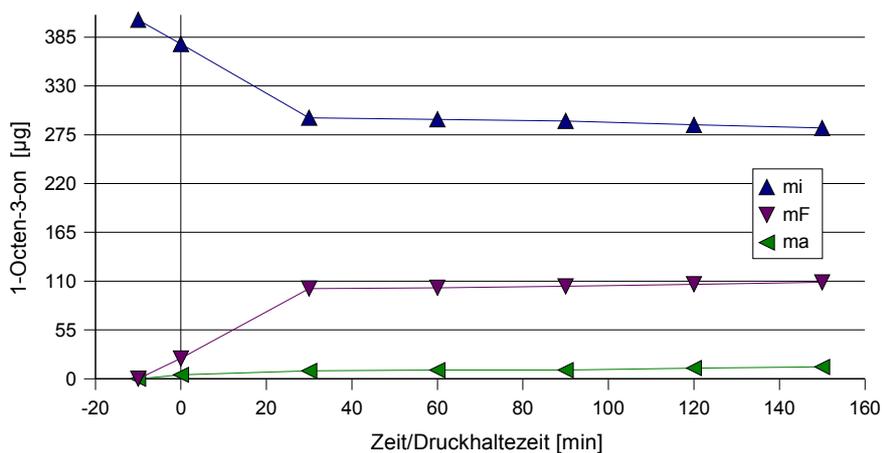


Abbildung 5.6.152 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 300 MPa

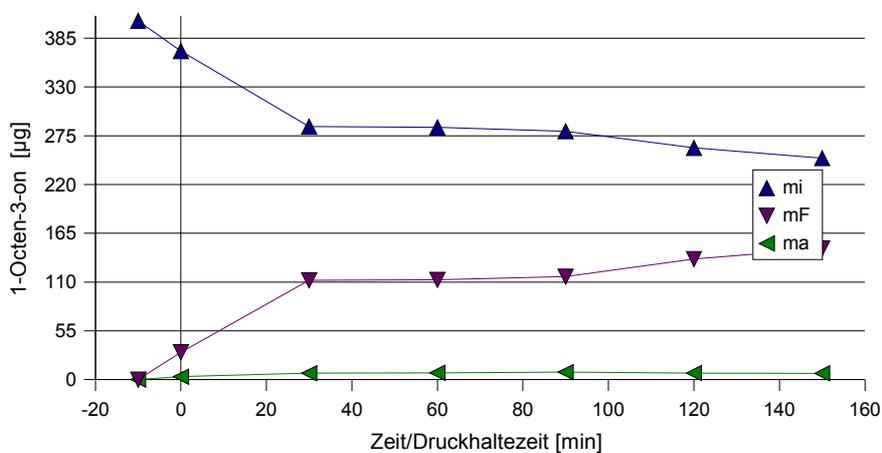


Abbildung 5.6.153 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen bei 60 °C, 400 MPa

Nachfolgend eine Übersichtstabelle zur Massenverteilung von 1-Octen-3-on aus den Abbildungen 5.6.148 und 5.6.153 (Definition der  $\Delta$ -Werte siehe Kapitel 5.6.1).

Tabelle 5.6.17 Übersichtstabelle zu Abbildung 5.6.148 und 5.6.153

	60 °C/Normaldruck	60 °C/400 MPa
$m_F$ (max) [µg]	117	148
$\Delta m_F$	99	118
$m_a$ (max) [µg]	20	7
$\Delta m_a$	15	4
$m_i$ (min) [µg]	268	250
$\Delta m_i$	114	121

Bei dem Versuch unter 400 MPa, 60 °C wird mehr Substanz von der Folie ( $m_F$ ) aufgenommen, als bei Normaldruck (Tab. 5.6.17 und Abb. 5.6.154). Die außen erfasste Stoffmenge ( $m_a$ ) ist unter Normaldruck größer, als bei 400 MPa (siehe auch Abb. 5.6.156). Die Substanzmenge

innerhalb des Beutels ( $m_i$ ) nimmt unter Druck, ab 90 min Versuchsdauer, stärker ab als unter Normaldruck (siehe auch Abb. 5.6.155), was durch die große Aufnahme der Folie bedingt ist.

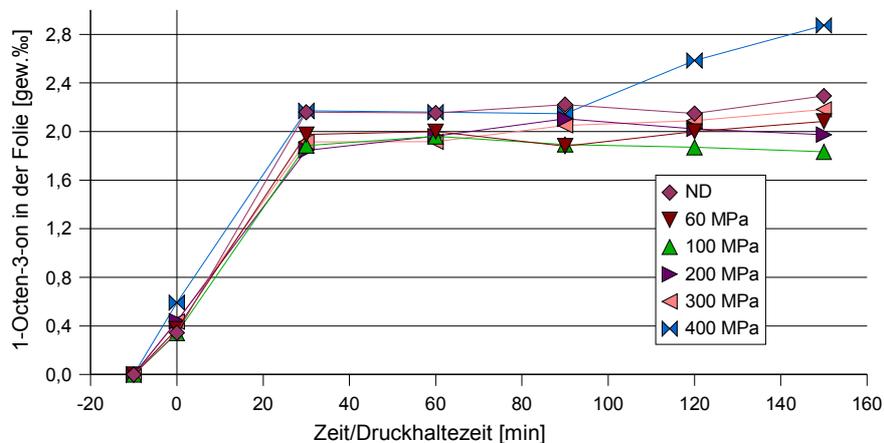


Abbildung 5.6.154 Substanzaufnahme in der Folie bei 60 °C

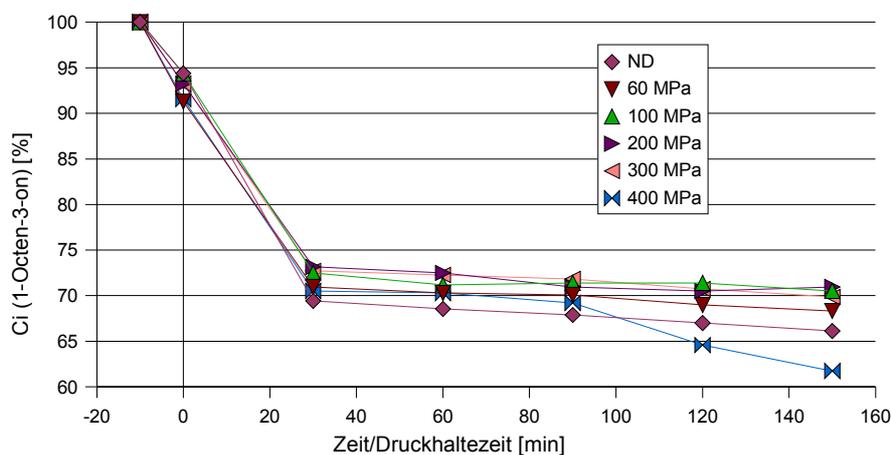


Abbildung 5.6.155 Konzentrationsänderung  $C_i$  bei 60 °C;  
 $C_i(-10 \text{ min}) = \emptyset 404,51 \mu\text{g/ml}$

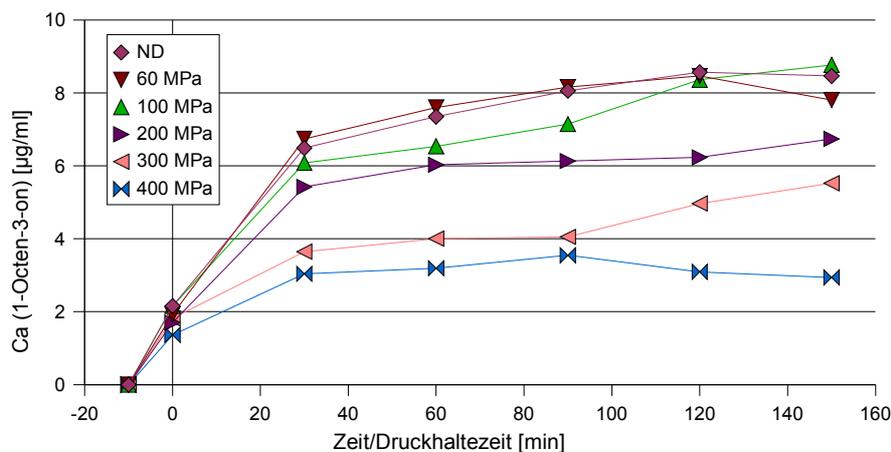


Abbildung 5.6.156 Konzentrationsänderung  $C_a$  bei 60 °C

### 5.6.16.1 Vergleich zwischen Normaldruck und 400 MPa bei 22, 40 und 60 °C

Tabelle 5.6.18 Vergleich der absoluten Mengen bei verschiedenen Temperaturen

	22 °C		40 °C		60 °C	
	ND	400 MPa	ND	400 MPa	ND	400 MPa
$m_F$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	39	23	18	52	117	148
$\Delta m_F$	25	4	6	29	99	118
$m_a$ (max) [ $\mu\text{g}$ ]	36	14	72	11	20	7
$\Delta m_a$	34	11	70	7	15	4
$m_i$ (min) [ $\mu\text{g}$ ]	330	339	339	385	268	250
$\Delta m_i$	59	13	80	35	114	121

Aus Tabelle 5.6.18 ist zu entnehmen:

1. Bei 22 °C ist die Substanzaufnahme in die Folie ( $m_F$ ) bei Normaldruck größer, als bei 400 MPa. Bei erhöhter Temperatur (40 und 60 °C) werden umgekehrte Verhältnisse für  $m_F$  gefunden (auch bei den Versuchen mit LDPE und MDPE).
2. Die nach außen permeierte Substanzmenge ( $m_a$ ) wird, bei allen Temperaturen, durch Druck verringert.
3. Bei 22 °C und 40 °C nimmt  $m_i$  unter Druck weniger ab als unter Normaldruck. Bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 400 MPa wird  $m_i$  sehr viel kleiner als sonst. Das ist durch den großen Eintrag an 1-Octen-3-on in die Folie bedingt.

### 5.6.17 Vergleichsversuche zum Lösungsmittel-Einfluß

Die Abbildungen 5.6.157 und 5.6.158 zeigen den Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der äußeren Lösung (Ethanol 40 % vol. – Wasser). Dargestellt sind:

gestrichelt – Versuche mit Wasser außen

grün – Normaldruck-Versuch

durchgängig – Versuche mit Wasser/EtOH außen

blau – Druck-Versuch (200 MPa)

Die Permeationsraten des Lösungsmittel-Vergleichsversuchs bei 22 °C unter 200 MPa unterscheiden sich weniger als die Versuche unter Normaldruck. Bei Normaldruck bewirkt der zusätzliche Alkohol einen vermehrten Durchgang an 1-Octen-3-on (Abb. 5.6.157).

Wie Abbildung 5.6.158 zu entnehmen ist, erhöht sich die Permeationsrate bei einer Versuchstemperatur von 60 °C bei dem Versuch mit Lösungsmittelgemisch besonders unter Normaldruck (gleiches Verhalten wie die Versuche mit LDPE und MDPE).

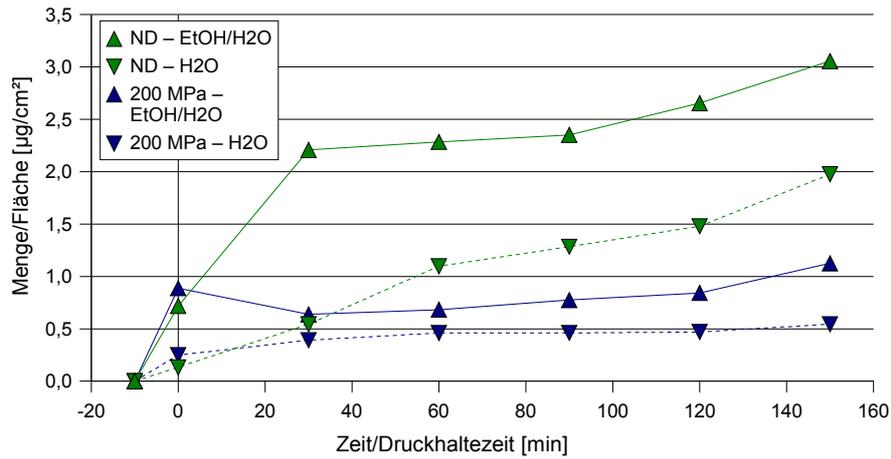


Abbildung 5.6.157 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 22 °C

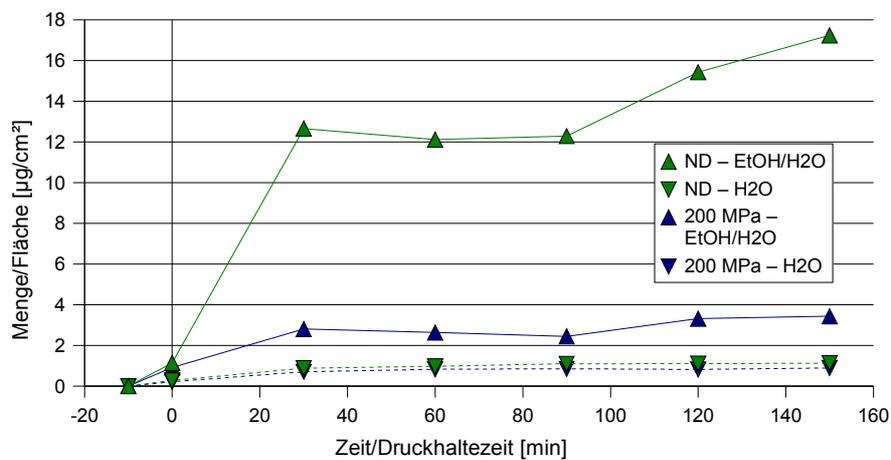


Abbildung 5.6.158 Permeationsraten unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C

Nachfolgend die zeitlichen Veränderungen der absoluten Mengen 1-Octen-3-on, unter Lösungsmiteleinfluß und bei verschiedenen Versuchsbedingungen (Abb. 5.6.159 bis 5.6.162).

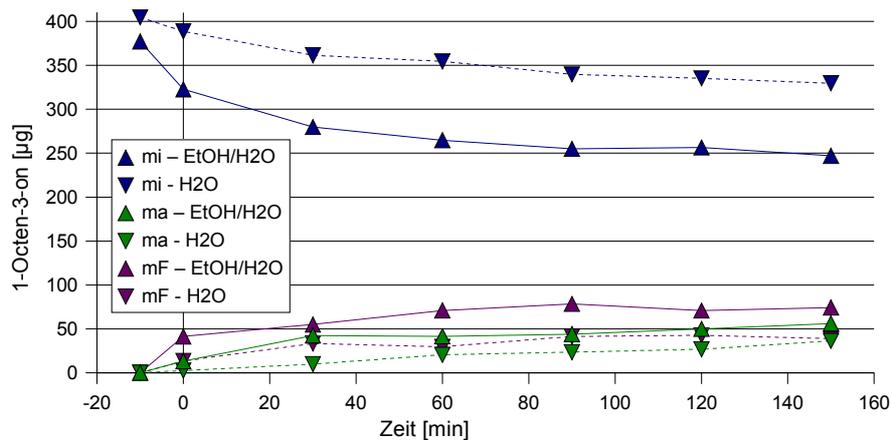


Abbildung 5.6.159 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß, bei 22 °C, Normaldruck

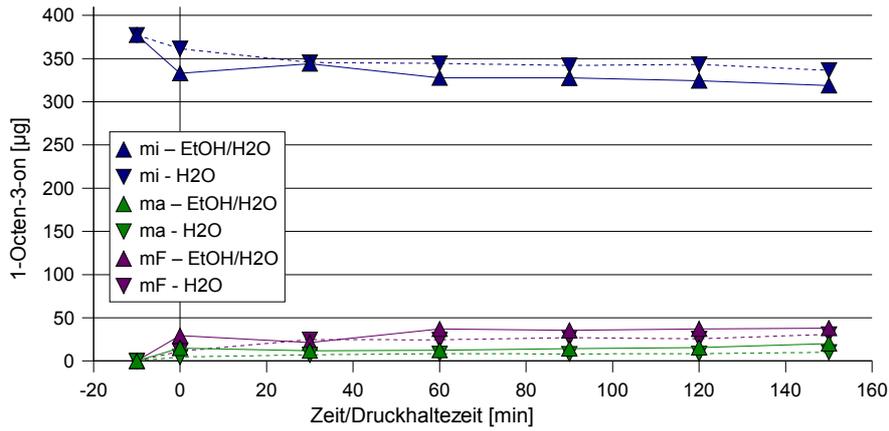


Abbildung 5.6.160 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß, bei 22 °C, 200 MPa

Der vorangehend angesprochene stark gesteigerte Durchgang bei Normaldruck, 60 °C und mit Lösungsmittelzusatz zeigt sich in Abbildung 5.6.161 nochmals deutlich –  $m_a$  wird über die Versuchszeit (im Verhältnis) sehr groß und  $m_i$  sehr klein. Auch hier ist eine Entwicklung analog zu den Versuchen mit LDPE und MDPE zu erkennen.

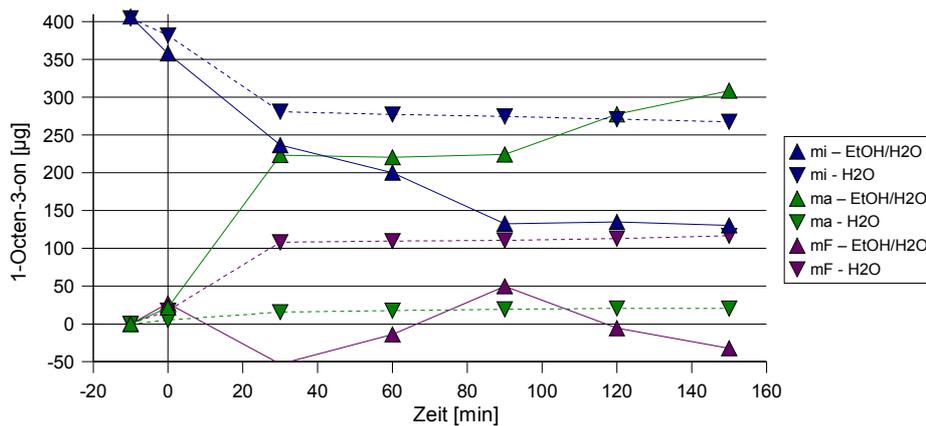


Abbildung 5.6.161 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß, bei 60 °C, Normaldruck

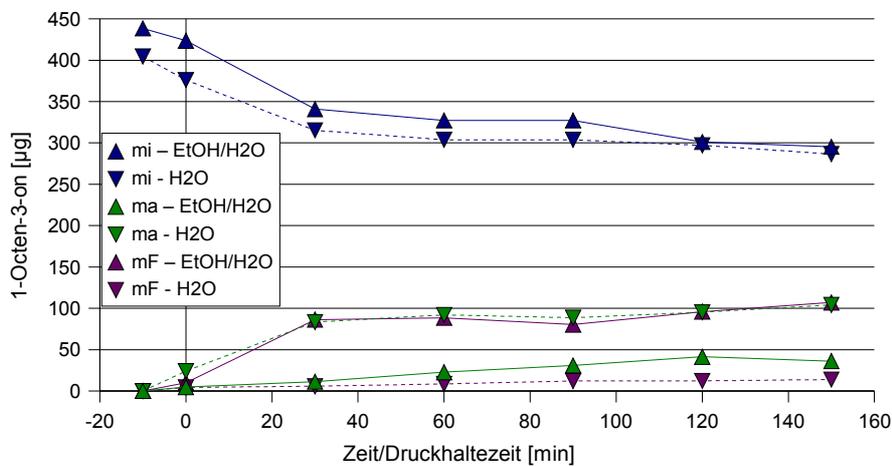


Abbildung 5.6.162 Zeitliche Veränderung der absoluten Mengen unter Lösungsmiteleinfluß bei 60 °C, 200 MPa

## 6 Diskussion

Die unter dem Stichwort „minimal processing“ [Ohl94] zusammenfaßbare neue Tendenz, Lebensmittel möglichst schonend zu verarbeiten, trotzdem nicht auf verlängerte Haltbarkeit verzichten und einen Großteil des Aromas zu erhalten, ist vor allem in Japan und den USA in aller Munde [Che92]. Eine dieser schonenden Methoden ist das High Pressure Processing (HPP). Besonders schonend werden hier Mikroorganismen und Enzyme inaktiviert [Kno92], was v.a. für das ursprüngliche Aromaprofil von Bedeutung ist [Nav02][Dao02][Lam99]. Aber nicht nur im lebensmitteltechnischen Bereich findet dieses Verfahren Anwendung, sondern auch in der medizinisch-pharmazeutischen Produktion [Mas01].

Über alle diese Bereiche (v.a. mikrobiologisch) gibt es sehr viele Forschungsergebnisse, aber die Veränderungen von Verpackungen und ihren Wechselwirkungen mit dem umhüllten Inhalt sind kaum erforscht. Einen Beitrag zu solchen Untersuchungen hat diese Arbeit mit ihren Ergebnissen erbracht.

### 6.1 Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen werden durch Zugfestigkeitsversuche nach DIN-Vorschrift bestimmt (siehe auch Kap. 5.2). Dabei lassen sich als individuelle Materialparameter feststellen [Eli03]:

- die maximal wirkende Zugspannung  $\sigma_{\max}$  (Kraft pro Folien-Fläche [MPa bzw. N/mm<sup>2</sup>])
- die zum Abreißen nötige Zugspannung  $\sigma_B$
- die den Spannungen entsprechende Längenänderung  $\epsilon_{\max}$  und  $\epsilon_B$  des Prüfstreifens, bezogen auf die ursprüngliche Länge [%]

Die Streckung des Materials unter Krafteinfluß bewirkt eine parallele Anordnung der Polymerketten im Verband; dadurch wird die Zugfestigkeit kurzzeitig erhöht und der Kraftwiderstand wird größer ( $\sigma_{\max}$ ) [Fri03]. Diese nachträgliche, mechanische Materialverfestigung macht man sich beim sogenannten Verstrecken von Polymeren/Folien zunutze.

Während ihrer Verwendung verändern sich Kunststoff-Materialien. Durch den Kontakt mit dem Inhalt kommt es zu Stofftransporten sowohl in Richtung Verpackung, als auch in Richtung des Inhalts. Die Aufnahme von Stoffen durch die Verpackungsfolie kann zu einer Änderung ihrer mechanischen Eigenschaften führen. Diese sorbierten Substanzen wirken wie Weichmacher und verringern die Zugfestigkeit. So beschreibt Hirose et al. eine Abnahme der Zugfestigkeit und eine Zunahme der Dehnung durch Aufnahme von Limonen in LDPE und „Surlyn“, einem PE-Copolymer [Hir88]. Die dort angegebenen Zugfestigkeits-Meßwerte für LDPE unterscheiden sich nur wenig von einander und so ist eine definitive Aussage fraglich.

Die Meßwerte von Surlyn hingegen zeigen eine deutliche Abnahme der Zugfestigkeit.

In der Literatur finden sich einige Forschungsergebnisse zu Veränderungen der mechanischen Eigenschaften von Polymeren, die eine Druckbehandlung durchliefen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften vor und nach der Druckbehandlung (60 und 400 MPa für 30 min, 22 °C, in Wasser) untersucht (siehe Kap. 5.2). Es wurde deutlich, daß die Zugfestigkeit ( $\sigma_{\max}$ ) der Polyamid-Folie wenig (für 60 und 400 MPa), die der MDPE-Folie deutlicher abnimmt (für 400 MPa) und die übrigen Folien keine Veränderungen zeigen – die Dehnungen ( $\epsilon_{\max}$ ) verlaufen analog. Zur Überprüfung, ob sich die geänderte Zugfestigkeit nach Druckausgleich wieder den ursprünglichen Werten annähert, wurden zwei (PA 6 und HDPE) der druckbehandelten Proben nach einer „Lagerzeit“ von 14 Tagen erneut gemessen. Die PA6-Folie zeigt dabei eine erneute Zunahme der Zugfestigkeit auf Werte wie im unbehandelten Zustand. Die HDPE-Folie zeigt keine Änderungen, weder nach Druckbehandlung noch nach der Lagerzeit. Auch Mertens [Mer93] erfaßt keine Veränderungen der mechanischen Eigenschaften von Verbundfolien nach einer Druckbehandlung.

Viele andere Forscher legen zusätzlich die Veränderung der Barriere-Funktion von Folien für Sauerstoff, Kohlendioxid und/oder Wasserdampf nach Druckwirkung in den Fokus ihres Interesses [Can00] [Mas92] [Dob04] [Och92] [Mou97]. Bei allen diesen Untersuchungen ändern sich weder die mechanischen noch die Barriere-Eigenschaften der untersuchten Folien. Lediglich Lambert et al. finden im Rahmen der Forschung bei einer der verwendeten Folien-Typen (PA/PE<sub>linear</sub>) eine Zunahme der Zugfestigkeit nach Druckbehandlung mit 350 und 500 MPa (30 min, 20 °C). Desweiteren nimmt bei dieser Folie die Schweißbarkeit ab und die Sauerstoffdurchlässigkeit zu. Erklärt werden die Veränderungen mit der festgestellten Delamination der Folie [Lam00].

## 6.2 Permeationsraten unter Druck

Besonders wichtig war im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen der Einfluß von hohem hydrostatischen Druck auf die Permeationsraten verschiedener Versuchssysteme. Die Veränderungen der Permeationsraten unter den jeweiligen Bedingungen sind in nachfolgender Tabelle 6.2.1 zusammengestellt. Polare Substanzen (Himbeerketon und Benzoesäure) permeieren nur durch die polare Polyamid-Folie. Weniger polare Substanzen ( $\beta$ -Ionon und 1-Octen-3-on) vermögen sowohl die Polyethylene, als auch das Polyamid zu durchdringen.

Tabelle 6.2.1 Vergleich der Permeationsraten unter Druckeinfluß

	<b>Himbeerketon/Polyamid 6</b>	
22 °C	ND $\gg$ 60 MPa $\approx$ 100 MPa $\approx$ 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
40 °C	ND > 60 MPa > 100 MPa > 200 MPa > 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
60 °C	ND > 60 MPa > 100 MPa > 200 MPa > 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
	<b>Benzoesäure/Polyamid 6</b>	
22 °C	ND <sup>1</sup> $\gg$ 60 MPa $\approx$ 100 MPa $\approx$ 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	<sup>1</sup> nach 90 min Versuchsdauer
40 °C	ND $\gg$ 60 MPa $\gg$ 100 MPa > 200 MPa > 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
60 °C	ND > 60 MPa $\approx$ 100 MPa > 200 MPa < 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
	<b><math>\beta</math>-Ionon/Polyamid 6</b>	
22 °C	Keine deutlichen Tendenzen erkennbar	
40 °C	ND $\gg$ 60 MPa > 100 MPa > 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
60 °C	ND $\gg$ 60 MPa $\approx$ 100 MPa > 200 MPa > 300 MPa > 400 MPa	
	<b><math>\beta</math>-Ionon/Low-density-Polyethylen</b>	
22 °C	ND <sup>1</sup> $\gg$ 60 MPa $\approx$ 100 MPa $\approx$ 200 MPa $\approx$ 300 MPa > 400 MPa	<sup>1</sup> nach 90 min Versuchsdauer
40 °C	ND > 60 MPa $\gg$ 100 MPa $\approx$ 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
60 °C	ND > 60 MPa > 100 MPa > 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
	<b><math>\beta</math>-Ionon/Medium-density-Polyethylen</b>	
22 °C	ND $\gg$ 60 MPa $\approx$ 100 MPa $\approx$ 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
40 °C	ND $\gg$ 60 MPa > 100 MPa > 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
60 °C	ND $\gg$ 60 MPa $\approx$ 100 MPa $\gg$ 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
	<b><math>\beta</math>-Ionon/High-density-Polyethylen</b>	
22 °C	Keine deutlichen Tendenzen erkennbar	
40 °C	ND $\gg$ 60 MPa $\approx$ 100 MPa $\approx$ 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	
60 °C	ND > 60 MPa > 100 MPa > 200 MPa $\approx$ 300 MPa $\approx$ 400 MPa	

Tabellenfortsetzung 6.2.1

	<b>1-Octen-3-on/Polyamid 6</b>
<b>22 °C</b>	$ND \approx 60 \text{ MPa} \gg 100 \text{ MPa} \approx 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>40 °C</b>	$ND > 60 \text{ MPa} \approx 100 \text{ MPa} > 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>60 °C</b>	$ND \approx 60 \text{ MPa} \approx 100 \text{ MPa} > 200 \text{ MPa} > 300 \text{ MPa} > 400 \text{ MPa}$
	<b>1-Octen-3-on/Low-density-Polyethylen</b>
<b>22 °C</b>	$ND \gg 60 \text{ MPa} \approx 100 \text{ MPa} \approx 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>40 °C</b>	$ND \gg 60 \text{ MPa} > 100 \text{ MPa} \approx 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>60 °C</b>	$ND \approx 60 \text{ MPa} \approx 100 \text{ MPa} > 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
	<b>1-Octen-3-on/Medium-density-Polyethylen</b>
<b>22 °C</b>	$ND \gg 60 \text{ MPa} > 100 \text{ MPa} > 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>40 °C</b>	$ND \approx 60 \text{ MPa} \gg 100 \text{ MPa} > 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>60 °C</b>	$ND \approx 60 \text{ MPa} \approx 100 \text{ MPa} > 200 \text{ MPa} \gg 300 \text{ MPa} > 400 \text{ MPa}$
	<b>1-Octen-3-on/High-density-Polyethylen</b>
<b>22 °C</b>	$ND \gg 60 \text{ MPa} \approx 100 \text{ MPa} \approx 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>40 °C</b>	$ND \gg 60 \text{ MPa} > 100 \text{ MPa} > 200 \text{ MPa} \approx 300 \text{ MPa} \approx 400 \text{ MPa}$
<b>60 °C</b>	$ND \approx 60 \text{ MPa} \approx 100 \text{ MPa} \approx 200 \text{ MPa} \gg 300 \text{ MPa} > 400 \text{ MPa}$

### 6.2.1 Permeationsraten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Es konnte gezeigt werden, daß die Permeationsraten mit steigendem Druck geringer werden (Tab. 6.2.1). Bei fast allen Versuchssystemen wird dieser Effekt deutlich. Eine Ausnahme bildet lediglich der Versuch mit Polyamid 6 und Benzoesäure bei 60 °C, bei dem die kleinste Durchgangsrate bei einem Druck von 200 MPa gefunden wird. Eine Erklärung für dieses Verhalten müssten weitere Untersuchungen ergeben.

Bei einer Versuchstemperatur von 22 °C reicht meistens schon ein Druck von 60 MPa, um die Permeation fast vollständig zu unterbinden (z.B. Abb. 5.3.3). Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Erhöhung der Permeation und einer Veränderung der Durchgangsraten. Je niedriger der Druck, desto deutlicher wirkt sich die Temperaturerhöhung aus und desto größer werden die Permeationsraten. Betrachtet man als Beispiel das Versuchssystem Polyamid 6/Himbeerketon so erkennt man, daß ein Druck von 200 MPa genügt, um die Erhöhung der Permeationsrate – verursacht durch eine Temperatursteigerung (sowohl von 22 °C auf 40 °C, als auch von 40 °C auf 60 °C) – auszugleichen (Abb. 5.3.24 und 5.3.25). Durch den Druck wird bei 40 °C das gleiche Niveau wie unter Normaldruck bei 22 °C erreicht. Ebenso wird bei 60 °C unter 200 MPa das gleiche Niveau wie unter 40 °C Normaldruck erreicht.

Analog zu diesen Ergebnissen entwickeln sich auch die berechneten Permeationswerte, beispielhaft seien hier nochmal die  $P_{ma}$ -Werte graphisch dargestellt.

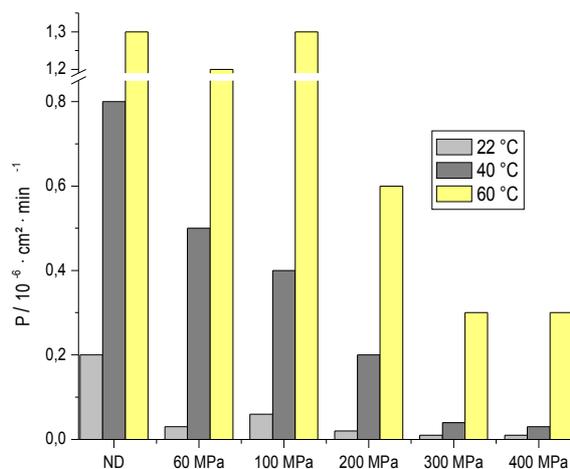


Abbildung 6.2.1 Permeationskoeffizienten ( $P_{ma}$ ); System Himbeerketon/PA

Auch schon in früheren Versuchen [Küb96][Lud94] konnte der Rückgang der Permeabilität von Kunststoff-Folien unter Druck festgestellt werden. Dort konnte gezeigt werden, daß der Durchgang von p-Cymol und Acetophenon durch Polyolefine schon ab einem Druck von 150 MPa gesperrt wird.

### **Kristallinität**

Als Ursache für die druckbedingte Permeationsminderung könnte eine Zunahme der Kristallinität während des Druckversuchs verantwortlich sein, da in den kristallinen Bereichen keine Diffusion stattfindet. Ein teilkristalliner Kunststoff kann als Zweiphasensystem aufgefaßt werden, in dem die Permeation nur in den amorphen Bereichen stattfindet. Die Bereiche kristalliner Anordnung im Polymer müssen von dem permeierenden Molekül umrundet werden [Vie91<sub>2</sub>]. Damit legt ein wanderndes Molekül – je nach Kristall-Anteil – mehr oder weniger „Umwege“ zurück. Nach Vieth kommen zusätzlich noch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kristall-Bereichen vor, was zu einer (weiteren) Verminderung der Kettenmobilität und somit zu einer scheinbar geminderten Diffusion führt, dem sog. Immobilisierungsfaktor  $\beta$ .

Tabelle 6.2.2 DSC-Messungen vor und nach Druckbehandlung (400 MPa für 120 min, in Wasser)

	$T_m$ [°C]		$\Delta H$ [J/g]	
	unbehandelt	400 MPa/120 min	unbehandelt	400 MPa/120 min
<b>PA6</b>	221,67	221,67	60,39	62,51
<b>LDPE</b>	115,50	116,33	146,00	151,64
<b>MDPE</b>	125,17	124,83	161,86	169,51
<b>HDPE</b>	129,17	129,33	186,49	184,02

Die Untersuchung der kristallinen Eigenschaften durch DSC-Messungen, vor und nach Druckeinfluß (400 MPa für 120 min) zeigt aber keine Veränderung. Der Schmelzpeak vor und nach Druckbehandlung liegt bei der gleichen Temperatur, auch die Werte der Schmelzwärme ( $\Delta H$  [J/g]) sind unverändert (Tab. 6.2.2 und DSC's siehe Anhang, Abb. 5 bis 12). Bei Veränderung der kristallinen und amorphen Anteile wäre eine Änderung der Schmelzwärme zu erfassen gewesen – je größer  $\Delta H$ , desto höher ist der kristalline Anteil. Sollte eine solche Veränderung vorliegen, dann nur vorübergehend während der Druckauswirkung.

### **Glastemperatur und freies Volumen**

Der Temperaturbereich oberhalb des Glasübergangs (zugehörige Temperatur  $T_g$ ) ist gekennzeichnet durch eine große Mobilität der Kunststoff-Ketten untereinander. Unterhalb von  $T_g$  ist die Mobilität der Polymerketten sehr klein. Je mehr freies Volumen (z.B. durch Kettenverzweigungen hervorgerufen) zwischen den Polymerketten vorhanden ist, desto kleiner wird  $T_g$  (Ketten werden schneller/früher „mobil“). Analog dazu wird nach der Theorie des „freien Volumens“ mit einer Vergrößerung des Volumens zwischen den Polymerketten die Permeationsrate steigen und umgekehrt.

Eine Druckerhöhung bewirkt einen Anstieg der Glastemperatur  $T_g$  zwischen 10 °C und 30 °C pro 100 MPa [Kov94][Fri03]. Dadurch wird die ursprüngliche Mobilität (ohne Druck) der Kunststoffketten im Polymerverband erst bei einer höheren Temperatur ( $T > T_g$ ) erreicht. Die Grundlagen aus der Theorie des „freien Volumens“ liefern eine Erklärung für die Veränderungen der Glastemperatur durch Druck – nach folgender Gleichung 6.1 [Bia65]:

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{\Delta \beta}{\Delta \alpha}$$

$\alpha$  – thermischer Ausdehnungskoeffizient  
 $\beta$  – Kompressibilitätskoeffizient

Gleichung 6.1

In der Formel ist der Unterschied ( $\Delta$ ) der Koeffizienten ( $\alpha$  und  $\beta$ ) oberhalb und unterhalb der Glastemperatur ( $T_g$ ) angegeben. Diese Formel belegt grundsätzlich die durch Druck und Temperatur induzierten Effekte, muß aber nach Bianchi um einen weiteren Faktor erweitert werden [Bia65].

Tabelle 6.2.3 Veränderung der Glasstemperatur durch den Druckeinfluß; angenommene Steigerung 20 °C/100 MPa

Kunststoff	Glasstemperatur $T_g$ [°C]					
	ND*	60 MPa	100 MPa	200 MPa	300 MPa	400 MPa
PA 6	40	52	60	80	100	120
LDPE	-100	-88	-80	-60	-40	-20
MDPE	—	—	—	—	—	—
HDPE	-70	-58	-50	-30	-10	10

\*  $T_g$  aus Literatur [Applikationssammlung Thermische Analyse, Mettler Toledo]

Wie aus Tabelle 6.2.3 zu entnehmen ist, steigen die Glasstemperaturen von PA 6 unter Druck soweit, daß die Versuchstemperatur unterhalb von  $T_g$  liegt. Nur bei den Versuchen bei 60 °C mit 60 und 100 MPa ist die Versuchstemperatur größer/gleich  $T_g$ . Im Versuchssystem mit den Polyethylenen bleibt die Glasstemperatur ( $T_g$ ) auch bei Druck unterhalb der Versuchstemperaturen.

Bis zum Erreichen der Glasstemperatur kann sich das freie Volumen verändern, unterhalb der Glasstemperatur bleibt dieses aber nahezu konstant, da die Molekülketten immobilisiert werden [Cow97]. Eine solche Verringerung des freien Volumens scheint der Grund für die Minderung der Permeation zu sein [Vie91<sub>3</sub>]. Der gleichen Auffassung ist auch Schauwecker et al., bei dessen Versuchen sich die Migration von Ethylenglycol (Druckübertragungs-Medium) in Polymer-Folien mit steigendem Druck reduzierte [Schau02].

Die Bildung der Lücken im Polymerverband (freies Volumen) wird durch die ständige Molekularbewegung verursacht. Diese Bewegungen haben einen spezifischen Energiebedarf [Vre02]. Der Energieaufwand ( $E^*$ ) zur (Neu-)Bildung von Zwischenräumen im Polymer ist abhängig von der Größe und Form der Lücke [Kov94]. Der Energiebedarf pro Molekül wird

durch eine Druckerhöhung gesteigert.  $E_{Druck}^* = E_{ND}^* + P \cdot \Delta v$   $\Delta v$  – max. mögliches freies  
Volumen pro Molekül

Die im Polymer gebildeten Lücken verharren kurz, bevor sich an anderer Stelle neue bilden und die vorherigen verschwinden. Diese Zeit wird als Sprungzeit  $\tau$  definiert und hängt ebenso

von Druck und Temperatur ab.  $\tau = \tau_0 \cdot e^{\left(\frac{E^* + P \Delta v}{k \cdot T}\right)}$   $\tau_0$  – Sprungzeit im Gleichgewicht

Der erhöhte Energiebedarf drängt die Permeation zurück, da sich die Tendenz zur Lückenbildung verringert. Damit wird auch deutlich, daß der Durchgang wiederum mit Zufuhr von thermischer Energie, abhängig vom äußeren Druck, gefördert wird.

### 6.2.2 Einfluß der molekularen Strukturen (Permeants & Polymeraufbau) auf die Durchgangsraten

Beim Transport von Stoffen in und durch Verpackungsfolien verliert der Inhalt an wichtigen Bestandteilen. Durch Aromaverlust wird der Geschmack oder Duft der so verpackten Inhalte nachteilig verändert. Pharmazeutische Produkte erleiden einen Wirkstoffverlust.

#### *Permeant*

Die Permeation durch einen Packstoff wird unterteilt in Einzelschritte (Sorptions, Diffusion [Fig78] und Desorption). Einen Teilschritt der Permeation stellt die Sorption des Permeants an die Polymermatrix dar – mit  $P = D \cdot S$ <sup>5</sup>. Je mehr und je schneller Substanzen aufgenommen werden, desto schneller kann die Permeation ablaufen. Diese Interaktionen sind von den strukturellen Eigenschaften abhängig. Dahingehende Untersuchungen zeigen, daß unpolare Polymerfolien unpolaren Substanzen schlechte Barriere-Eigenschaften entgegen stellen und umgekehrt. [Lass87][Her01] – „gleiches löst gleiches“. Im Rahmen der hier gemachten Versuche war es nicht möglich Substanzdurchgänge für polare Stoffe (Benzoesäure und Himbeerketon) durch unpolare Polymer-Folien (Polyethylene) zu erfassen (siehe Kap. 5.3.5 und 5.4.4). Für weniger polare Moleküle ( $\beta$ -Ionon und 1-Octen-3-on) jedoch ist ein Durchgang durch eine polare Folie (PA 6) möglich (siehe Kap. 5.5.1 und 5.6.1). Dies liegt wohl daran, daß diese Folien-Art für das Lösungsmittel (sowohl für Wasser als auch für Ethanol) durchlässig ist und dieses die Substanzen mit ausschleusen kann.

Die Versuche mit  $\beta$ -Ionon (schwach polar) und den Polyethylenen (unpolar) zeigen besonders am Anfang eine große Substanzaufnahme in die Folien. Auch die Literatur beschreibt einen großen Eintrag an Aromastoff (Limonen, unpolar) in PE-Verpackungen schon zu Beginn des Versuchs [Man88].

Während der „Vorlaufzeit“ (Zeit, die benötigt wird die Beutel zu befüllen, zu verschweißen und den gewünschten Enddruck aufzubauen) wird sehr viel  $\beta$ -Ionon von der Folie sorbiert (z.B. Abb. 5.5.44 und [Lud94] für andere Substanzen). Nach Versuchsbeendigung ist der aufgenommene Substanzanteil auch geruchlich wahrnehmbar. Verwiesen sei auf die Versuche von Masuda et al., der die Beeinflussung der Aufnahme von Limonen durch Druck untersuchte [Mas92]. In seiner Bewertung kommt der Autor zum Ergebnis, daß die mechanischen Eigenschaften und das Sorptionsvermögen der Polymeren durch die Druckeinwirkung nicht verändert werden. Die Ergebnisse zur Sorption sind jedoch unter verschiedenen Rahmenbedingungen (unter Normaldruck Kontaktzeit Limonen-Lösung und Polymer 35 min; unter 400 MPa 10 min) erstellt worden. Es ist fraglich, ob die Ergebnisse vergleichbar sind.

---

5  $P$  – Permeationskoeffizient

$D$  – Diffusionskoeffizient

$S$  – Sorptionskoeffizient

Mit einer Zunahme des Molekulargewichts des Permeants erhöht sich die Durchgangsrate: Versuche von Becker et al. [Beck83] zeigten, daß die Permeationsraten großer Moleküle (z.B. Diphenylmethan) durch Polyolefine sehr hoch sind. Wie in vorliegender Arbeit wurden auch bei diesen Versuchen lösungsgefüllte Beutel mit umgebendem Lösungsmittel verwendet – dort aber unter Normaldruck. Nicht nur in solchen Versuchssystemen, sondern auch bei der Permeation von Aromakomponenten in einer Gasphase durch Polymerfolien konnte dies festgestellt werden. So wird bei Landois-Garza et al. unter Verwendung von homologen Ethylestern gezeigt, daß sich mit steigendem Molekulargewicht der Substanz die Löslichkeit im Polymer (Sorptionsvermögen) vergrößert, gleichzeitig aber die Diffusion durch eine stärkere Anbindung im Polymer sinkt. Der Löslichkeits-/Verteilungskoeffizient erfährt eine größere Steigerung als der Diffusionskoeffizient abnimmt und damit nimmt auch die Durchgangsrate zu [Lan87]. Zusätzlich bewirkt die Substanzaufnahme eine Reduktion der Kettenmobilität durch einen gestärkten Zusammenhalt der kristallinen Bereiche [Vie91<sub>2</sub>] – der sog. Immobilisierungsfaktor  $\beta$  wird erhöht. Auch  $\beta$  ist linear-ansteigend abhängig von der Molekülgröße [Pir93<sub>1</sub>].

Auch im Rahmen der hier durchgeführten Versuche ist eine Steigerung der Verteilungskoeffizienten mit der Molekülmasse, für unpolare Substanzen, erkennbar (siehe Tab. 6.2.4 - bei den Versuchen mit Himbeerketon und 1-Octen-3-on wurden im Beutellinneren etwa gleiche Konzentrationen verwendet;  $c_i \sim 400 \mu\text{g/ml}$ ).

Einen besonders interessanten Beitrag zum Thema der Verteilung von Stoffen zwischen Inhalt und Verpackung (Lebensmittel und Kosmetika speziell in Hinblick auf Aroma-, Riech- und Wirkstoff unter Normaldruck) leistet der Artikel von Koszinowski und Piringer [Kos89]. Darin wird auch auf die Stoffverteilung eingegangen. Sie ist im Bereich niedriger Konzentrationen von der Innenkonzentration ( $c_i$ ) unabhängig [Kos89][Pir93<sub>2</sub>]. Daher kann auch bei dem Vergleich von  $K_i$  der Versuch von  $\beta$ -Ionon ( $c_i \sim 60 \mu\text{g/ml}$ ) miteinbezogen werden.

Tabelle 6.2.4 Vergleich der Verteilungskoeffizienten ( $K_i$ ) verschiedener Substanzen in Polyamid 6

	<i>M</i>	22 °C			40 °C			60 °C		
		<i>Oct</i>	<i>Him</i>	<i>Ion</i>	<i>Oct</i>	<i>Him</i>	<i>Ion</i>	<i>Oct</i>	<i>Him</i>	<i>Ion</i>
<b>Druck [MPa]</b>	<b>ND</b>	3	5	34	9	6	51	22	7	64
	<b>60</b>	2	5	28	7	5	41	16	5	55
	<b>100</b>	3	5	25	8	5	45	14	6	54
	<b>200</b>	2	4	20	7	6	37	17	6	58
	<b>300</b>	3	3	19	7	4	31	19	5	58
	<b>400</b>	1	2	19	8	4	30	21	5	51

$$K_i = c_{Fi} / c_i$$

*Him* – Himbeerketon; *Ion* –  $\beta$ -Ionon; *Oct* – 1-Octen-3-on

Durch die Temperaturerhöhung kommt es zu einer Verschiebung der K-Werte. Mit der Erhöhung der Versuchstemperatur steigen die Verteilungskoeffizienten  $K_i$  von 1-Octen-3-on und  $\beta$ -Ionon an, während der von Himbeerketon sich nur wenig verändert. Damit wird die Abfolge, analog der Molekülmasse, verändert. Scheinbar werden die Verteilungskoeffizienten unpolarer Substanzen mit einer polaren Folie durch eine Temperaturerhöhung mehr beeinflusst als die von polaren Verbindungen. Die Ursache hierfür müßte durch andere Versuche geklärt werden.

### ***Polymeraufbau***

Eine Verzweigung der Molekülketten im Polymer mindert die Fähigkeit der Makromoleküle, sich geordnet zusammen zu lagern stärker als eine Kettenverlängerung und führt damit verstärkt zu einer erhöhten Diffusion [Lan87].

Die Literatur beschreibt den Substanzdurchgang mit der Theorie des „freien Volumens“ [Vie91]. Dabei wird die Substanz oder/und Wasser in „Löchern“ zwischen den Kunststoffketten der amorphen Bereiche aufgenommen [Wil02]. Dies führt zu einer erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten, d.h. der Kunststoff wird durch die Stoffaufnahme weicher. Die Zunahme der Diffusion ist als Folge einer Steigerung des freien Volumens zu sehen. Durch Druck werden die Lücken im Polymer verkleinert, so daß sich die Permeation vermindert. Zusätzlich verringert sich unter Druck meistens die aufgenommene Stoffmenge in der Folie und damit wird auch der Weichmachereffekt geringer.

In unpolaren Kunststoffen führt die Aufnahme von Wasser zu einer Clusterbildung, die die Beweglichkeit der Wassermoleküle einschränkt und damit die Diffusion in der Folie mindert, ein sog. negativer Weichmachereffekt [Mar00].

### 6.2.3 Weitere Erkenntnisse zu Druckeffekten und deren Beeinflussung

#### ***Reversibilität der Druckeffekte***

Es konnte festgestellt werden, daß die durch den Druck verursachte verminderte Stoffpermeation (22 °C) in vielen Fällen reversibel (siehe Tab. 6.2.5) ist.

Tabelle 6.2.5 Reversibilität des Permeationsrückgangs durch Druck

<i>System</i>		<i>60 MPa</i>		<i>400 MPa</i>	
		<i>30 min</i>	<i>120 min</i>	<i>30 min</i>	<i>120 min</i>
<i>PA</i>	<i>Himbeerketon</i>	+	+	+	+
	<i>Benzoessäure</i>	+	+	+	+
	<i><math>\beta</math>-Ionon</i>	+	●	+	●
	<i>1-Octen-3-on</i>			+	+

Tabelle 6.2.6

<i>System</i>		<i>60 MPa</i>		<i>400 MPa</i>	
		<i>30 min</i>	<i>120 min</i>	<i>30 min</i>	<i>120 min</i>
<b>LDPE</b>	<i>β-Ionon</i>	●	●	●	●
	<i>1-Octen-3-on</i>	+	+	+	+
<b>MDPE</b>	<i>β-Ionon</i>	+	+	+	+
	<i>1-Octen-3-on</i>				
<b>HDPE</b>	<i>β-Ionon</i>				+
	<i>1-Octen-3-on</i>	+		+	

+ *Reversibilität*      ● *keine Reversibilität*

Während der Druckbehandlung vermindert sich der Stoffdurchgang meist erheblich und bleibt auch über eine sehr lange Versuchszeit (bis zu 270 min) auf einem niedrigen Niveau. Dem gegenüber steigen die Kurven der Permeation der Normaldruckversuche steil an. Vergleicht man die Steigungen der Normaldruck- und der Druck-/Normaldruck-Kurven, so ist die Steigung (für die in Tab. 6.2.5 mit + gekennzeichneten Versuche) nahezu identisch.

In vielen Fällen macht auch die Dauer der Druckbehandlung keinen Unterschied. Die Versuche mit  $\beta$ -Ionon/PA6 und 1-Octen-3-on/HDPE zeigen nach Druckbehandlung (60 und 400 MPa) für 30 Minuten Reversibilität. Im Gegensatz dazu ist nach einer Druckbehandlung von 120 Minuten (bei beiden Drücken) für 1-Octen-3-on/HDPE keine eindeutige Entwicklung erkennbar. Die Permeationskurve des Versuchs mit  $\beta$ -Ionon/PA6 verläuft nach einer Druckhaltezeit von 120 min (bei beiden Drücken) analog zu der des Druckversuchs.

Eine Regenerierung der Materialeigenschaften nach Druckentspannung geht einher mit den unveränderten charakteristischen Folieneigenschaften (DSC-Messungen, siehe Kap. 6.2.1). Dieser Befund steht mit der Literatur in Einklang [Schau02].

Sobald der Druck nicht mehr einwirkt, stellen sich Verhältnisse wie vor der Behandlung ein. Ob diese wirklich gleich oder nur ähnlich sind, muß offen bleiben. Da sich Veränderungen ergeben könnten, die mit den angewandten Meßmethoden nicht erfaßt werden.

### **Einfluß des Lösungsmittels**

Die Verteilung der gelösten Substanz zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel hängt vor allem von den Polaritäten der einzelnen Stoffe ab.

Kombiniert man eine **unpolare Folie** mit einer **unpolaren Substanz** und einem **polaren Lebensmittelsimulanz** (z.B. Ethanol) ergibt sich ein hoher Verteilungskoeffizient  $K$  zwischen Matrix und Verpackung. Der  $K$ -Wert reduziert sich mit dem Verminderung der Polarität des Simulanz [Pir93<sub>1</sub>].

Wird im umgekehrten Fall eine **unpolare Folie** mit einer **polaren Substanz** und einem **unpolaren Lebensmittelsimulanz** (z.B. Öl) zusammengebracht, wird sich auch hier ein kleiner

Verteilungskoeffizient einstellen. Der K-Wert steigt mit Erhöhen der Polarität des Lebensmittelsimulanz.

Polare (Aroma-)Stoffe werden bevorzugt in die Folie aufgenommen, wenn ein unpolares Lebensmittelsimulanz verwendet wird und umgekehrt [Her01].

Der Einfluß von zusätzlichem Ethanol in der den Beutel umgebenden Lösung auf die Permeationsraten wurde untersucht (Bsp. Himbeerketon/PA6, Abb. 5.3.30 und 5.3.31). Dabei konnte festgestellt werden, daß in den meisten Fällen die Zugabe von Ethanol eine Steigerung der Permeation hervorruft.

Nach Piringer [Pir93<sub>1</sub>] führt eine Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels zu einer Steigerung des Verteilungskoeffizienten einer unpolaren Substanz (bei einem System mit unpolarer Folie), d.h. der Stoffanteil, der in die Folie einwandert, wird größer. Die Steigerung des Verteilungskoeffizienten wird auch für polarere, organische Verbindungen in Kombination mit unpolaren Folien und unpolare, organische Stoffe mit polareren Folien erfaßt. In diesen Fällen ist die Veränderung der Verteilungskoeffizienten deutlich, jedoch nicht so ausgeprägt. Gut erfaßbar ist dieser Effekt im Versuchssystem  $\beta$ -Ionon/PA6, Abb. 5.5.39 und 5.5.40. Erhöht man die Polarität des Lösungsmittels außerhalb des Beutels (von Ethanol/Wasser-Gemisch zu reinem Wasser), so lagert sich trotz der Polarität der Folie mehr Substanz in der Folie ein.

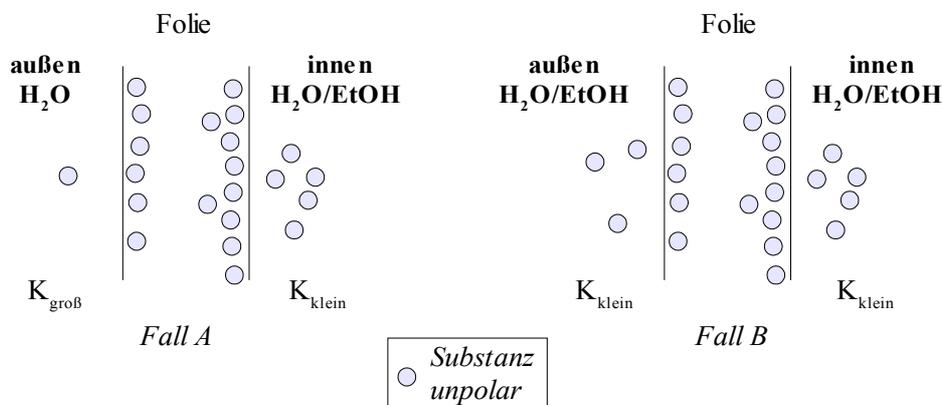


Abbildung 6.2.2 Veränderung der Verteilungskoeffizienten durch Zugabe von Ethanol

Analog dazu kann man sich vorstellen, daß auch in diesem Versuchssystem durch die Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung bzw. der Polarität die Substanzanteile vermehrt nach außen „gezogen“ werden (da sich der Permeant in einem EtOH/Wasser-Gemisch besser löst als in reinem Wasser), vgl. Abbildung 6.2.2. Ebenso könnte die Erhöhung der Permeation durch eine Quellung des Polymers, die der zusätzliche Alkohol bewirkt, verursacht werden. Laut Piringer werden aber v.a. Ethanol und Methanol zur Durchführung von solchen Permeationsversuchen verwendet, da sie Aromastoffe gut lösen und keine Quellung unpolarer Folien verursachen.

## 7 Reproduzierbarkeit und Fehlerbetrachtung

In den Abbildungen im Ergebnisteil (Kap. 5) wurden jeweils die Mittelwerte aus zwei Versuchen, die sich gegenseitig bestätigen mußten, verwendet. War dies nicht der Fall, ist die Doppelbestimmung wiederholt worden.

Zur Feststellung der Reproduzierbarkeit wurden exemplarisch 15 gleichwertige Proben (Druck 200 MPa, Temperatur 22 °C und Druckhaltezeit 30 Minuten) für alle Substanz- und Folienkombinationen angefertigt und vermessen. Aus den so erhaltenen Ergebnissen konnten der Mittelwert  $\bar{x}$ , die Standardabweichung  $s$  und der relative Fehler des Mittelwerts  $\bar{x} \pm s_{\bar{x}}/\bar{x}$  berechnet werden (siehe Tabellen 7.1 und 7.2).

Tabelle 7.1 Berechnete Fehler aus den Permeationsversuchen mit PA6 und verschiedenen Substanzen

$[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$	$m_a/A$	$m_i/A$	$m_a/A$	$m_i/A$	$m_a/A$	$m_i/A$	$m_a/A$	$m_i/A$
Polyamid 6								
	Himbeerketon		Benzoesäure		$\beta$ -Ionon		1-Octen-3-on	
$\bar{x}$	0,275	19,36	0,208	82,54	0,050	2,26	0,839	19,33
$s$	0,027	0,929	0,055	3,936	0,006	0,091	0,131	1,050
$\bar{x} \pm s_{\bar{x}}/\bar{x}$	$0,275 \pm 2,5 \%$	$19,36 \pm 1,3 \%$	$0,208 \pm 6,8 \%$	$82,54 \pm 1,3 \%$	$0,050 \pm 3,0 \%$	$2,26 \pm 1,0 \%$	$0,839 \pm 4,2 \%$	$19,33 \pm 1,5 \%$

Tabelle 7.2 Berechnete Fehler aus den Permeationsversuchen mit Polyethylenen und verschiedenen Substanzen

$[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$	$m_a/A$	$m_i/A$	$m_a/A$	$m_i/A$	$m_a/A$	$m_i/A$
	LDPE		MDPE		HDPE	
$\beta$ -Ionon						
$\bar{x}$	0,055	2,25	0,064	1,85	0,062	2,05
$s$	0,007	0,133	0,010	0,086	0,011	0,076
$\bar{x} \pm s_{\bar{x}}/\bar{x}$	$0,055 \pm 3,5 \%$	$2,25 \pm 1,6 \%$	$0,064 \pm 4,2 \%$	$1,85 \pm 1,2 \%$	$0,062 \pm 4,7 \%$	$2,05 \pm 1,0 \%$
1-Octen-3-on						
$\bar{x}$	0,440	21,69	0,632	21,60	0,713	22,51
$s$	0,092	0,450	0,069	0,498	0,087	0,674
$\bar{x} \pm s_{\bar{x}}/\bar{x}$	$0,440 \pm 5,4$	$21,69 \pm 0,5$	$0,632 \pm 2,8$	$21,60 \pm 0,6$	$0,713 \pm 3,1$	$22,51 \pm 0,8$

Die relativen Fehler liegen nach Tabellen 7.1 und 6.2.1 für

- $m_a/A$  [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ] im Mittel bei 4 %, mit einer Spanne zwischen 3 und 7 %
- $m_i/A$  [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ] im Mittel bei 1 %, mit einer Spanne zwischen 0,5 und 1,5 %

Der relative Fehler ist bei der Messung der äußeren Lösung (pro Fläche), aufgrund der geringen Konzentration größer, als bei der inneren (pro Fläche).

Bei der Messung der inneren Lösung aus den Benzoesäure-Versuchen fällt eine große Standardabweichung auf, bezogen auf die große Ausgangsmenge/Fläche ( $m_i/\text{Fläche}$ ) ist der relative Fehler hierbei aber gering. Auch die Messung der Folienflächen (mittels Lineal, nach Versuchsbeendigung, von Schweißkante zu Schweißkante) wird eine gewisse Ungenauigkeit mit sich bringen.

Alles in allem sind aber die Schwankungsbreiten sehr eng, was für eine hohe Meßgenauigkeit und eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse spricht.

### ***Fehler der Berechnungen***

Im Gegensatz dazu sind die Berechnungen der Permeationskoeffizienten ( $P_{mi}$  und  $P_{ma}$ ) und Verteilungskoeffizienten mit deutlich größeren Fehlern behaftet. Grundlage der rechnerischen Auswertung war im Falle der Verteilungskoeffizienten die Annahme von gleichen Lösungsmitteln auf beiden Seiten der Folie. Diese Voraussetzung wird aber bei den Beutelversuchen mit Wasser als äußerer Lösung (als anwendungsbezogener Versuchsaufbau) nicht erfüllt. Untereinander sind die so erhaltenen Werte aber vergleichbar.

Die Grundlage der Berechnungen der Permeationskoeffizienten war die Bestimmung der Kurvensteigungen (Substanzmengen  $m_a/A$  und  $m_i/A$  [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]) in den jeweiligen (Meßzeit-) Punkten. Die Steigungswerte hängen sehr empfindlich von den Fehlern der 6 Meßpunkte ab und sind damit selbst mit relativ großen Fehlern behaftet.

## 8 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Beitrag zum Verständnis der Welt der Verpackungen und des Hochdrucks gegeben werden. Kernpunkt der Ergebnisse ist die Verringerung der Permeationseigenschaften unter Druckeinfluß. Die Frage nach den strukturellen Materialveränderungen die diese Eigenschaft begründen konnte nur teilweise beantwortet werden. Weitergehende Untersuchungen u.a. durch den Einsatz anderer Meßmethoden könnten weitere Erklärungsbeiträge liefern. Da in vielen Fällen die Permeationsminderung reversibel ist, wäre eine Strukturuntersuchung der Polymeren unter Druck ein wichtiger Ansatzpunkt.

Die Minderung der Stoffverluste ist von Vorteil für das behandelte Produkt. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob es gelingt diesen Vorteil zu erhalten und weiter nutzen zu können. Dies wäre für die Industrie sicher von großem Interesse. Ob das möglich und technisch realisierbar ist, ist momentan nicht abzusehen.

Da bei den hier gemachten Versuchen Modellsustanzen eingesetzt wurden, steht noch die Übertragung auf reale, biologische Systeme/Lebensmittel unter Berücksichtigung der verschiedenen Polaritäten (von wässrig bis ölig) aus.

In vielen Veröffentlichungen werden Methoden zur voraussagenden Berechnung von Stofftransportvorgängen beschrieben [Pir93<sub>2</sub>]. Da sich bei der Fülle von Materialien und Versuchsbedingungen eine unüberschaubare Menge an Kombinationsmöglichkeiten bildet, ist eine rechnerische Voraussage über die Wechselwirkungen der Materialien schon in Hinblick auf den optimalen Einsatz nötig. Auch unter Beachtung eventueller gesundheitsschädlicher Stoffübergänge ist eine solche Vorgehensweise sinnvoll.

Daß steigende Temperatur Stofftransporte fördert ist unumstritten. Nun bietet sich aber mit der Hochdruckbehandlung ein System an, das in der Lage ist, diese Effekte zu kompensieren. Auch der Ansatz eine Temperaturbehandlung zur Haltbarmachung durch eine Hochdruckbehandlung zu ersetzen, bringt hier viele Vorteile mit sich.

Bis jetzt konnten keine nachteiligen Auswirkungen hoher Drücke festgestellt werden.

Der Aufwand, der mit einer Hochdruckbehandlung verbunden ist, ist jedoch größer als die thermische Behandlung. Bis heute sind die technischen Anlagen auf solche HPP-Verfahren nicht ausgelegt und rechtlich ist HPP in Deutschland ebenfalls (noch) nicht zugelassen.

Eventuell führt eine Kombination von Druckbehandlung und reduzierter Temperatur zu einer schonenden Haltbarmachung.

## 9 Literaturverzeichnis

- [Alm97] G. v.Almsick, R. Eicher, H. Ludwig, High pressure inactivation of hyphae, conidiospores and ascospores of the fungus *Eurotium Repens*; Process Optimization and Minimal Processing of Foods (1995) Action CIPA-CT 94-0195, Proceedings of the second Meeting, Warsaw, Poland, Ed. J.C. Olivera, D. Knorr, ISBN 1-58046-033-X, S. 26-31
- [Atk01] P.W. Atkins, Physikalische Chemie (2001), 3te Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, ISBN 3-527-30236-0
- [Bal00] M. Balsam, C. Lach, R.-D. Maier, Angewandte makromolekulare Chemie; Nachrichten aus der Chemie (2000) 49 – online verfügbar
- [Bal01] M. Balsam, C.-J. Simon, Kritische Größe erreichen - Ausrichtung bei Standardkunststoffen; KU Kunststoffe (2001) 8, S. 48-51
- [Ban92] A.Baner, W. Bieber, K. Figge, R. Franz, O. Piringer, Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials; Food Additives and Contaminants (1992) 2, Vol.9, S. 173-148
- [Ban92] A.Baner, W. Bieber, K. Figge, R. Franz, O. Piringer, Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials; Food Additives and Contaminants (1992) 2, S. 173-148
- [Beck83] K. Becker, J. Koszinowski, O. Piringer, Permeation von Riech- und Aromastoffen durch Polyolefine; Dtsch. Lebensmittel-Rundschau (1983) 8, S. 257-266
- [Beg97] T.H. Begley, Methods and approaches used by FDA to evaluate the safety of food packaging material; Food Additives and Contaminants (1997) 6-7, Vol.14, S. 545-553
- [Bia65] U. Bianchi, Pressure effects on glass transition in polymers; J. of Physical Chemistry (1965) Vol. 69, Nr. 5, S. 1497-1504
- [Bran02] J. Brandsch, P. Mercea, M. Rüter, V. Tosa, O. Piringer, Migration modeling as a tool for quality assurance of food packaging; Food Additives and Contaminants (2002) Supp., Vol.19, S. 29-41
- [Brau90] G. Brauch, U. Hänslar, H. Ludwig, The effect of pressure on bacteriophages; High Pressure Research (1990) 5, S. 767-769
- [Can00] C. Caner, R.J. Hernandez, M.A. Pascall, Effect of high-pressure processing on the permeance of selected high-barrier laminated films; Packaging Technology and Science (2000) 13, S. 183-195

- [Cas88] L. Castle, A.J. Mercer, J.R. Startin, J. Gilbert, Migration from plasticized films into foods – migration of phthalate, sebacate, citrate and phosphate esters from films used for retail food packaging; *Food Additives and Contaminants* (1988) 1, Vol.5, S. 9-20
- [Che92] J.-C. Cheftel, Effects of high hydrostatic pressure on food constituents: an overview; *High pressure and biotechnology* (1992), John Libbey Eurotext Ltd., Hrs. C. Blany, R. Hayshi, K. Heremanns, P. Masson, 195-209
- [Chl03] G.W. Chlopin, G. Tamman, Über den Einfluß hoher Drücke auf Mikroorganismen; *Z. Hyg. Infektionskrankh.* (1903) 45, S.171-204
- [Cow97] I.M.G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren* (1997), Vieweg Verlag, ISBN 3-528-06616-4, Kap. 12.11, S. 296-306
- [Dao02] L. Daoudi, J.M. Quevedo, A.J. Trujillo, F. Capdevila, E. Bartra, S. Mínguez, B. Guamis, Effects of high-pressure treatment on the sensory quality of white grape juice; *High Pressure Research* (2002) Vol.22, S. 705-709
- [Dob04] J. Dobiáš, M. Voldřich, M. Marek, K. Chudáčková, Changes of properties of polymer packaging films during high pressure treatment; *J. of Food Engineering* (2004) 61, S. 545-549
- [Eich98] R. Eicher, N. Merkulow, G. v.Almsick, H. Ludwig, High pressure inactivation kinetics of moulds; *High Pressure Biology and Medicine*, Ed. P.B. Bennett, I. Demchenko, R.E. Marquis, University of Rochester Press, ISBN 1-58046-033-X, New York, Kap. 10, S. 65-75
- [Eli03] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Anwendung von Polymeren* (2003); Wiley-VCH, 6. Aufl., Bd. 4, ISBN 3-527-29962-9, Kap. 5.3, S. 137-141
- [FDA86] U.S. Food and Drug Administration, Sulfites agents; revocation of GRAS status for use on fruits and vegetables intended to be served or sold raw to consumers; *Fed. Regist.* (1986) 51, S.25021-25026
- [Feig97] A. Feigenbaum, J. Bouquant, M. Hamdani, P. Métios, A.M. Riquet, D. Scholler, Quick methods to control complicity of plastic materials with food packaging regulations; *Food Additives and Contaminants* (1997) 6-7, Vol.14, S. 571-582
- [Fig78] K. Figge, F. Rudolph, Diffusion im System Kunststoffverpackung/Füllgut; *Angewandte makromolek. Chemie* (1978), 1169, S. 157-180
- [For95] P.J. Fordham, J.W. Gramshaw, H.M. Crews, L. Castle, Element residues in food contact plastics and their migration into food simulants measured by inductively coupled plasma-mass spectrometry; *Food Additives and Contaminants* (1995) 5, Vol.12, S. 651-669

- [Fri03] J. R. Fried, *Polymer Science and Technology* (2003), 2<sup>nd</sup> Ed., Pearson Education Inc., ISBN 0-13-018168-4, Kap. 4, S. 153-205
- [Gav97] R. Gavara, R. Catalá, P. Hernández-Múnoz, Study of aroma scalping through thermosealable polymers used in food packaging by inverse gas chromatography; *Food Additives and Contaminants* (1997) 6-7, Vol.14, S. 609-616
- [Gou00] A.E. Goulas, K.I. Anifantaki, D.G. Kolioulis, M.G. Kontominas, Migration of DEAH plasticizers from food-grade PVC film into hard and soft cheeses; *Journal of Dairy Science* (2000) 83, S.1712-1718
- [Hal88] G.W. Halek, Relationship between polymer structure and performance in food packaging applications; *Food and packaging interactions* (1988), ISBN 0-8412-1465-4, Hrs. J.H. Hotchkiss, Kap.16, S. 195-202
- [Hei95] O. Heinisch, E. Kowalski, K. Goossens, J. Frank, K. Heremans, H. Ludwig, B. Tauscher, Pressure effects on the stability of lipoxygenase: fouriertransform-infrared spectroscopy (FTIR) and enzyme activity studies; *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* (1995), S. 562-565
- [Helm02] I.E. Helmroth, M. Decker, T. Hankemeier, Influence of solvent absorption on the migration of Irganox 1076 from LDPE; *Food Additives and Contaminants* (2002) 2, Vol.19, S. 176-183
- [Her00] P. Hernández-Múnoz, R. Catalá, R. Gavara., Simple method for the selection of appropriate food simulant for the evaluation of a specific food/packaging interaction; *Food Additives and Contaminants* (2000), Vol. 19 Supp., S.192-200
- [Her01] P. Hernández-Múnoz, R. Catalá, R. Gavara, Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants; *Food Additives and Contaminants* (2001) 7, Vol.18, S. 673-682
- [Her92] K. Heremanns, From living systems to biomolecules; *High pressure and biotechnology* (1992), Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd., Hrs. C. Balny
- [Her98] P. Hernández-Múnoz et al., Food aroma mass transport in metallocen ethylen-based copolymers for packaging applications; *J. agric. Food Chem.* (1998) 12, Nr.46, S. 5238-5243
- [Her99] P. Hernández-Múnoz, R. Catalá, Effect of sorbed oil on food aroma loss through packaging materials; *J. agric. Food Chem.* (1999) 47, S. 4370-4374
- [Here82] K.Heremanns, High pressure effects on proteins and other biomolecules; *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* (1982) 11, S. 1-21

- [Hir88] K. Hirose, B.R. Harte, J.R. Giacini, J. Miltz, C. Stine, Sorption of d-limonene by sealant films and effect on mechanical properties; Forschungsbericht: Food and packaging interactions (1988), Americ. chem. Soc., Hrs. J.H. Hotchkiss, Americ. Chem. Soc., ISBN 0-8412-1465-4, S. 11-27
- [Hit14] B.H. Hite, N.J. Giddings, J.R. Weakley, E. Chas, The effect of pressure on certain microorganisms encountered in the preservation of fruits and vegetables; West Va. Agr. Stat. Bull. (1914) 146
- [Hit1899] B.H. Hite, The effect of pressure in the preservation of milk; West Virg. Agricultural Exp. Stat. Bull. (1899) 58
- [Hof77] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik: makromolekulare Strukturen, physikal. Methoden, Anwendungskriterien I und II (1977); Georg Thieme Verlag, ISBN 3-13-519801-4
- [Ino01] K. Inoue, S. Kondo, Y. Yoshie, K. Kato, Y. Yoshimura, M. Horie, H. Nakazawa, Migration of 4-nonylphenol from PVC-packaging films into food simulants and foods; Food Additives and Contaminants (2001) 2, Vol.18, S. 157-164
- [Käm96] G. Kämpf, Stofftransportvorgänge; Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung (1996), Carl Hanser Verlag München/Wien, ISBN 3-446-17359-5, Kap. 8.2, S. 258-268
- [Kir00] E. Kirchoff, Charakterisierung von Schlüsselaromastoffen in Roggenbrot; Untersuchungen zum Einfluß des Herstellungsverfahrens und der Teigrezeptur; Dissertation TU München/Garching (2000)
- [Kla82] J. Klahn, K. Figge, W. Freytag, Verfahren zur Berechnung des Übertritts niedermolekularer Bestandteile aus Kunststoffen in Prüflebensmittel; Deut. Lebensmittelrundschau (1982) 7, S. 241-254
- [Kno92] Knorr et al., High pressure effects on microorganisms, enzyme activity and food functionality; High pressure and biotechnology (1992), John Libbey Eurotext Ltd., Hrs. C. Blany, R. Hayshi, K. Heremanns, P. Masson, 211-218
- [Kos89] J. Koszinowski, O. Piringer, Der Einfluß von Verteilungsvorgängen im System Packstoff/Füllgut auf die Qualität kunststoffverpackter flüssiger Lebensmittel und Kosmetika; Verpackungsrundschau/Technisch-wissenschaftliche Beilage (1989) 40 Nr.5, S. 39-44
- [Kov94] A.L. Kovarskii, High pressure chemistry and physics of polymers (1994), Hrs. A.L. Kovarskii, CRC Press Inc., ISBN 0-8493-4239-2, Kap. 1, S. 2-22
- [Kru02] N. de Kruijf et al., Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects; Food Additives and Contaminants (2002) Vol. 19 Supp., S.144-162

- [Küb96] J. Kübel, H. Ludwig, H. Marx, B. Tauscher, Diffusion of aroma compounds into packaging films under high pressure; *Packaging Technology and Science* (1996) 9, S. 143-152
- [Lam00<sub>1</sub>] Y. Lambert, G. Demazeau, A. Largeteau, J.M. Bouvier, S. Laborde-Croubit, M. Cabannes, Packaging for high pressure treatments in the food industry; *Packaging Technology and Science* (2000), 13, S. 63-71
- [Lam00<sub>2</sub>] Y. Lambert, G. Demazeau, A. Largeteau, J.M. Bouvier, S. Laborde-Croubit, M. Cabannes, New packaging solutions for high pressure treatments of food; *High Pressure Research* (2000) 19, S.207-212 – *gleicher Inhalt, wie oben*
- [Lam99] Y. Lambert, G. Demazeau, A. Largeteau, J.M. Bouvier, Changes in aromatic volatile composition of strawberry after high pressure treatment; *Food Chemistry* (1999) 67, S. 7-16
- [Lan87] J. Landois-Garaza, J.H. Hotchkiss, Permeation of high-barrier films by ethyl-esters; *Forschungsbericht: Food and packaging interactions* (1988), Americ. chem. Soc., Hrs. J.H. Hotchkiss, Americ. Chem. Soc., ISBN 0-8412-1465-4, S. 42-58
- [Lass87] P.T. DeLassus, J.C. Tou, M.A. Babinec, D.C. Rulf, B.K. Karp, B.A. Howell, Transport of apple aromas in polymer films; *Forschungsbericht: Food and packaging interactions* (1988) Kap. 2, S. 11-27, Hrs. J.H. Hotchkiss, Americ. Chem. Soc., ISBN 0-8412-1465-4
- [Lud00] H. Ludwig, Allgemeine Prinzipien der Erzeugung und Anwendung von hydrostatischem Druck; *Hochschulkurs "Hochdruckpasteurisierung"* Sep. 2000, Universität Heidelberg
- [Lud90] H. Ludwig, P. Butz, H. Weber-Kühn, Bakterien unter Druck; *Deutsche Apotheker Zeitung* (1990), 130, S. 2774-2776
- [Lud91] H. Ludwig, Inaktivierung von Mikroorganismen und Viren durch hydrostatischen Druck; *Pharmazeutische Zeitung* (1991) 5/6, S.223-224
- [Lud94] H. Ludwig, H. Marx, B. Tauscher, Interaction of food packaging material and selected food components under high pressure; *High Pressure Research* (1994) 12, S. 251-254
- [Luo96] Y. Luo, G.V. Barbosa-Canovas, Preservation of apple slices using ascorbic acid and 4-hexylresorcinol; *Food Sc. Technol. Int.* (1996) 2, S. 315-321
- [Mak92] T. Makita, Application of high pressure and thermophysical properties of water in biotechnology; *Fluid Phase Equilibra* (1992) 76, S. 87-95

- 
- [Man01] B. Manders, L. Sciandrone, G. Hauck, M.O. Kristen, Polymerisation mit Metallocenen in Wasser: Ein Vorurteil ist widerlegt; *Angewandte Chemie* (2001) 21, Vol.13, S. 4139-4141
- [Man88] C.H. Mannheim, J. Miltz, N. Passy, Interaction between aseptic filled citrus products and laminated structures; *Forschungsbericht: Food and packaging interactions* (1988) Kap.6, S. 68-82, Hrs. J.H. Hotchkiss, Americ. Chem. Soc., ISBN 0-8412-1465-4
- [Mar00] S. Marais, Q.T. Nguyen, D. Devallencourt, M. Metayer, T.U. Nguyen, P. Schaetzel, Permeation of water through polar and nonpolar polymers and copolymers: determination of the concentration-dependent diffusion coefficient; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* (2000) 38, S. 1998-2008
- [Mas01] P. Masson, C. Tonello, C. Balny, High-pressure biotechnology in medicine and pharmaceutical science; *J. of Biomedicine and Biotechnology* (2001), 2, 85-88
- [Mas92] M. Masuda, Y. Saito, T. Iwanami, Y. Hirai, Effects of hydrostatic pressure on packaging materials for food; *High pressure and biotechnology* (1992), John Libbey Eurotext Ltd., Hrs. C. Blany, R. Hayshi, K. Heremans, P. Masson, S. 224-547
- [Men02] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, Stofftransportvorgänge; *Werkstoffkunde Kunststoffe* (2002), 2te Aufl., Carl Hanser Verlag München, ISBN 3-446-21257-4, S. 347 zu Abb. 2.3.2 und 3.2.5
- [Mer01] N. Merkulow, Auswirkungen von hydrostatischem Druck auf Schimmelpilze und die Synthese des Mycotoxins Patulin (2001), Dissertation Universität Heidelberg
- [Mer93] B. Mertens, Packaging aspects of high-pressure food processing technology; *Packaging Technology and Science* (1993) 6, S. 31-36
- [Mon97] A. Montag, *Kunststoffe; Bedarfsgegenstände* (1997), Behr's Verlag, ISBN 3-86022-375-5, Kap. 6.7, S. 116-135
- [Mou97] H. El Moueffak, C. Cruz, G. Demazeau, M. Montury, Effects of high pressure on packaging materials for food stabilisation; *High Pressure Research in Bioscience and Biotechnology* (1997), Leuven University press, Belgien, Hrs. K. Heremans, S. 467-470
- [Nav02] M. Navaro, C.Verret, P.Pardon, A. El Moueffak, Changes in volatile aromatic compounds of strawberry puree treated by high-pressure during storage; *High Pressure Research* (2002), Vol. 22, 693-696

- [Nav02] M. Navaro, C.Verret, P.Pardon, A. El Moueffak, Changes in volatile aromatic compounds of strawberry puree treated by high-pressure during storage; High Pressure Research (2002) Vol.22, S. 693-696
- [Nie94] T.J. Nielsen, J.R. Giacin, The sorption of limonene/ethyl acetate binary vapor mixtures by a biaxially oriented polypropylene film; Packaging Technology and Science (1994) Vol.7, S. 247-258
- [Och92] S. Ochiai, Y. Nakagawa, Packaging for high pressure food processing; High pressure and Biotechnology (1992), John Libbey Eurotext Ltd., Hrs. C. Blany, R. Hayshi, K. Heremanns, P. Masson, S. 515-519
- [Ohl94] T. Ohlson, Minimal processing - preservation methods of the future: an overview; Trends in food science & technology (1994),Vol.5, S. 341-344
- [Pap02] S. Papiloud, D. Baudraz, Analysis of food packaging UV inks for chemicals with potential to migrate into food simulants; Food Additives and Contaminants (2002) 2, Vol. 19, S. 168-175
- [Pir93<sub>1</sub>] O. G. Piringer, Verpackungen für Lebensmittel: Eignungen, Wechselwirkungen, Sicherheit (1993); VCH-Verlag Weinheim, ISBN 3-527-30004-X, Kap. 4, S. 91-165
- [Pir93<sub>2</sub>] O. G. Piringer, Verpackungen für Lebensmittel: Eignungen, Wechselwirkungen, Sicherheit (1993); VCH-Verlag Weinheim, ISBN 3-527-30004-X, Kap. 5,6, S. 203-268
- [Ram01] N. Ramesh, J.L. Duda, Predicting migration of trace amounts of styrene in polystyrene below the glas transition temperature; Food and Chemical Toxicology (2001) 39, S. 355-360
- [Sal74] M. Salame, E.J. Temple, High nitrile copolymers for food and beverage packaging; Chemistry of food packaging (1974), Americ. Chem Soc., Hrs. R.F. Gould, ISBN 08412-0205-2, S. 61-76
- [Schau02] A. Schauwecker, V.M. Balasubramaniam, G. Sadler, M.A. Pascall, C. Adhikari, Influence of High-pressure processing on selected polymeric materials and on the migration of a pressure-transmitting fluid; Packaging Technology and Science (2002) 15, S. 255-262
- [Tau00] B. Tauscher, Pasteurisierung von Lebensmitteln mit hydrostatischem Hochdruck: Chem. Aspekte; Hochschulkurs: Hochdruckpasteurisierung; 1.-2.101997, Heidelberg
- [Tin02] E. Ting, V.M. Balasubramaniam, E. Raghubeer, Determining thermal effects in high-pressure processing; Food Technology (2002) 2, Vol. 56, S. 31-35

- [Ulbr02] D. Ulbrich, M. Vollmer, Industrielle makromolekulare Chemie; Nachrichten aus der Chemie (2002) 50 – online verfügbar
- [Vie91<sub>1</sub>] W.R. Vieth, Diffusion in and through polymers – principles and applications (1991), Carl Hanser Verlag München, ISBN 3-446-15574-0, Kap.2 „Theory“, S. 15-46
- [Vie91<sub>2</sub>] W.R. Vieth, Diffusion in and through polymers – principles and applications (1991), Carl Hanser Verlag München, ISBN 3-446-15574-0, Kap.4 „The Permeation Process“, S. 73-110
- [Vie91<sub>3</sub>] W.R. Vieth, Diffusion in and through polymers – principles and applications (1991), Carl Hanser Verlag München, ISBN 3-446-15574-0, Kap.7 „Structure Property Relationships for Glassy Polymers“, S. 165-199
- [Vre02] J.S. Vrentas, C.M. Vrentas, Diffusion in glassy polymers; J. of Polym. Sc. Part B: Polymer Physics (2003) 41, S. 785-788
- [Wall88] Wallhäuser, Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung 4. Auflage Stuttgart Thieme (1988) S. 223-252
- [Wil02] R.W.G. van Willge, J.P.H. Linssen, M.B.J. Meinders, H.J. van der Stege, A.G.J. Voragen, Influence of flavour absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging; Food Additives and Contaminants (2002) 3, Vol.19, S. 303-313

## 10 Abkürzungen

<i>Abkürzung</i>	<i>Bedeutung</i>
PA	Polyamid
LDPE	Low density Polyethylen
MDPE	Medium density Polyethylen
HDPE	High density Polyethylen
PP	Polypropylen
$T_g$	Glastemperatur
DSC	Differenz-Scanning-Calorimetrie
ND	Normal-(Atmosphären-)Druck
$c_a$	Substanzkonzentration außerhalb des Beutels
$c_i$	Substanzkonzentration innerhalb des Beutels
$m_a$	Menge/Masse der Substanz außerhalb des Beutels
$m_i$	Menge/Masse der Substanz innerhalb des Beutels
$m_F$	Menge/Masse der Substanz in der Folie
max	größter Wert
min	kleinster Wert
$\sigma_B$	Bruchspannung
$\sigma_{max}$	Maximale Zugspannung
$\epsilon_B$	Bruchdehnung
$\epsilon_{max}$	Maximale Dehnung
A	Folienfläche
$c_{F i}$	Substanzkonzentration in der Folie, innere Kontaktfläche
$c_{F a}$	Substanzkonzentration in der Folie, äußere Kontaktfläche
$c_{F x}$	Substanzkonzentration in der Folie, an der Stelle x
d	Foliendicke
$K_i$	Verteilungskoeffizient, Beutel Innenseite
$P_{ma}$	Permeationskoeffizient
$P_{mi}$	„Abfluß-Koeffizient“
$\emptyset$	Mittelwert
EtOH	Ethanol