



Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik

## **O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge**

**Kajetan Müller**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktor-Ingenieurs**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Weisser
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr. h.c. Manfred Pahl,  
Universität Paderborn
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Werner Back

Diese Dissertation wurde am 28.05.2003 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 02.07.2003 angenommen.

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juni 1998 bis Mai 2003 im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand am Lehrstuhl für Brauereianlagen und Lebensmittel-Verpackungstechnik der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt. Somit gilt mein Dank insbesondere dem Ordinarius des Lehrstuhls, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Weisser für das Überlassen dieses interessanten Themas. Besonders dankbar bin ich Herrn Prof. Weisser für seine Diskussionsbereitschaft und die Möglichkeit, die am Lehrstuhl anfallenden Aufgaben selbstständig und eigenverantwortlich zu bearbeiten.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr. h.c. Manfred Pahl (Mechanische Verfahrenstechnik und Umweltverfahrenstechnik; Universität Paderborn) und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Werner Back (TU München; Lehrstuhl für Technologie der Brauerei I) danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Koreferats. Erwähnen möchte ich auch Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer (TU München; Lehrstuhl für Maschinen- und Apparatekunde), der freundlicherweise den Vorsitz der Prüfungskommission übernommen hat.

Viele meiner Freunde und Kollegen waren mir während meiner Arbeit nicht nur durch ihre fachliche Kompetenz eine große Hilfe. Besonders das angenehme Arbeitsumfeld am Lehrstuhl möchte ich hierbei hervorheben.

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern, Anton und Marianne Müller, die mir meine Ausbildung ermöglichten und mich stets unterstützten. Nicht zuletzt gehört mein herzlicher Dank meiner Frau Andrea, die immer Verständnis für meine Arbeit aufgebracht und mich auch in schwierigen Situationen stets unterstützt hat.

Freising im August 2003

Kajetan Müller

---

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Permeation durch Kunststoffe</b>	<b>4</b>
2.1	Permeation durch flächige Materialien	4
2.1.1	<i>Lösungs-Diffusions-Modell</i>	4
2.1.2	<i>Einflussfaktoren der Permeation</i>	8
2.2	Permeation durch Hohlkörper	12
2.2.1	<i>Mehrdimensionale, instationäre Diffusion</i>	12
2.2.2	<i>Permeation durch vakuumbeschichtete Kunststoffe</i>	15
2.2.3	<i>Permeation durch Verpackungen</i>	15
2.3	Möglichkeiten zur Verbesserung der Barriere-Eigenschaften	17
2.3.1	<i>Einsatz von Barrierekunststoffen</i>	18
2.3.2	<i>Beschichten im Vakuum</i>	21
2.3.3	<i>Aktive Verpackungen</i>	22
<b>3</b>	<b>Anforderung des Füllgutes an die Verpackung</b>	<b>26</b>
3.1	Eigenschaften der in der Getränkeindustrie eingesetzten Verpackungen	26
3.1.1	<i>Glas und Metall</i>	26
3.1.2	<i>Kunststoffflasche</i>	27
3.1.3	<i>Verschließmittel</i>	28
3.1.4	<i>Einweg- und Mehrwegverpackungen</i>	29
3.1.5	<i>Klassifizierung der Messmethoden</i>	30
3.2	Gefährdung oxidationsempfindlicher Getränke durch Sauerstoff	32
3.2.1	<i>Geschmackliche Veränderungen im Bier</i>	33
3.2.2	<i>Oxidativer Abbau von Fettsäuren in Milch</i>	34
3.2.3	<i>Abbau von Vitaminen</i>	35
3.2.4	<i>Verfärbung von Lebensmitteln</i>	35
3.3	O <sub>2</sub> -Aufnahme bei gleichzeitiger O <sub>2</sub> -Zehrung durch das Füllgut	36
3.4	CO <sub>2</sub> -Verlust karbonisierter Getränke	38
<b>4</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>41</b>
4.1	Schichtdickenmessung	41
4.2	O <sub>2</sub> -Durchlässigkeitsmessung nach DIN 53380	41
4.3	O <sub>2</sub> -Messung mittels Clark-Elektroden	42
4.4	Gravimetrische Messung der O <sub>2</sub> -Aufnahme von Scavengern	43
4.5	O <sub>2</sub> -Messung mittels GC-Analyse	44
4.6	O <sub>2</sub> -Messung mittels Fluoreszenzmesstechnik	44
<b>5</b>	<b>Numerische Verfahren</b>	<b>48</b>
5.1	Finite Differenzen Methode (FDM)	48
5.1.1	<i>Diskretisierung des Berechnungsgebiets und des Berechnungszeitraums</i>	48
5.1.2	<i>Aufstellen der Approximationsgleichung für jeden Gitterpunkt</i>	49
5.1.3	<i>Einarbeiten der Randbedingungen</i>	50
5.1.4	<i>Beschichtete Kunststoffflaschen</i>	51
5.2	Finite Elemente Methode (FEM)	53

---

<b>6</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>56</b>
6.1	Stoffübergang an Phasengrenzen .....	56
6.1.1	<i>Charakteristik des faseroptischen O<sub>2</sub>-Sensors.....</i>	<i>56</i>
6.1.2	<i>Stoffübergang im Kopfraum.....</i>	<i>58</i>
6.1.3	<i>Stoffübergang an der Grenzschicht Kunststoff/Füllgut .....</i>	<i>60</i>
6.2	Stoffübergang bei gleichzeitigem O <sub>2</sub> -Verbrauch .....	62
6.2.1	<i>O<sub>2</sub>-Eintrag über den Kopfraum.....</i>	<i>62</i>
6.2.2	<i>O<sub>2</sub>-Eintrag durch die Flaschenwand .....</i>	<i>64</i>
6.2.3	<i>O<sub>2</sub>-Eintrag über die Flaschenwand unter Berücksichtigung des Kopfraumvolumens.....</i>	<i>66</i>
6.3	O <sub>2</sub> -Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen.....	67
6.3.1	<i>Spüldauer bei dem O<sub>2</sub>-spezifisches Trägergasverfahren.....</i>	<i>67</i>
6.3.2	<i>O<sub>2</sub>-Migration aus dem Kunststoff ins Flascheninnere.....</i>	<i>73</i>
6.3.3	<i>Bestimmen des Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten.....</i>	<i>75</i>
6.3.4	<i>Wirksamkeit von O<sub>2</sub>-Scavengern in Verschlüssen .....</i>	<i>80</i>
6.4	Numerische Simulation zur O <sub>2</sub> -Durchlässigkeit .....	81
6.4.1	<i>Stoffübergang aus dem Kopfraum.....</i>	<i>81</i>
6.4.2	<i>Permeation durch vakuumbeschichtete Kunststoffflaschen.....</i>	<i>83</i>
6.4.3	<i>Gasdurchlässigkeit im instationären Bereich.....</i>	<i>88</i>
<b>7</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse und Ausblick .....</b>	<b>91</b>
7.1	Einflussfaktoren bei der O <sub>2</sub> -Permeation durch Kunststoffflaschen .....	91
7.1.1	<i>Grenzschichtbildung im Füllgut.....</i>	<i>91</i>
7.1.2	<i>Kopfraumvolumen.....</i>	<i>92</i>
7.1.3	<i>O<sub>2</sub>-verbrauchende Reaktionen .....</i>	<i>92</i>
7.2	Eignung der entwickelten Modelle .....	94
7.2.1	<i>O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Flaschen ohne Füllgut.....</i>	<i>94</i>
7.2.2	<i>O<sub>2</sub>-Aufnahme des Füllgutes .....</i>	<i>95</i>
7.2.3	<i>Instationäre O<sub>2</sub>-Konzentration in einem O<sub>2</sub>-empfindlichem Getränk.....</i>	<i>96</i>
7.3	Beurteilung der Messsysteme .....	98
7.3.1	<i>Trägergasverfahrens nach DIN 53380 .....</i>	<i>98</i>
7.3.2	<i>Scavengermessung .....</i>	<i>99</i>
7.3.3	<i>Faseroptische O<sub>2</sub>-Messung .....</i>	<i>100</i>
7.4	Eignung der verschiedenen Verschlüsse und Flaschentypen zum Abfüllen O <sub>2</sub> - empfindlicher Getränke.....	100
7.4.1	<i>Verschlussysteme.....</i>	<i>100</i>
7.4.2	<i>Kunststoffflaschen.....</i>	<i>101</i>
7.5	Ausblick .....	102
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>103</b>
<b>9</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>105</b>

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen

<i>BIF</i>	Barriereverbesserungsfaktor
<i>DSD</i>	Duales System Deutschland
<i>EVA</i>	Ethylenvinylacetat
<i>EVOH</i>	Ethylenvinylalkohol
<i>FDM</i>	Finite Differenzen Methode
<i>FEM</i>	Finite Elementen Methode
<i>LDPE</i>	Low Density Polyethylen
<i>N<sub>2</sub></i>	Stickstoff
<i>O<sub>2</sub></i>	Sauerstoff
<i>OPP</i>	orientiertes Polypropylen
<i>PA</i>	Polyamid
<i>PC</i>	Polycarbonat
<i>PE</i>	Polyethylen
<i>PEN</i>	Polyethylennaphthalat
<i>PET</i>	Polyethylenterephthalat
<i>PP</i>	Polypropylen
<i>PVC</i>	Polyvinylchlorid
<i>PVDC</i>	Polyvinylidenchlorid
<i>STP</i>	Standardbedingungen

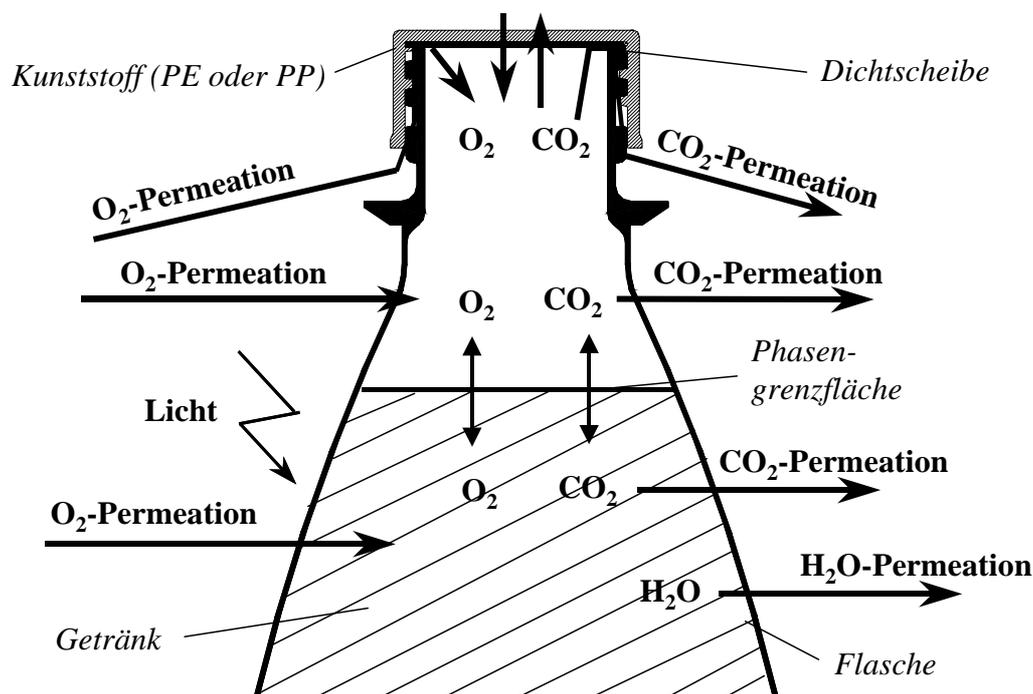
### Häufig benutzte Formelzeichen

$A$	Permeationsfläche	$\text{m}^2$
$b$	Loch-Affinitäts-Konstante	$\text{Pa}^{-1}$
$c$	Konzentration (allgemein)	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$c_F$	Konzentration im Füllgut	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$c_P$	Konzentration im Polymer	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$c_D$	Konzentration nach dem Henry-Gesetz (Henry-Term)	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$c_{GF}$	Konzentration an einer Grenzfläche	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$c_{Luft}$	Konzentration im Polymer entsprechend dem Partialdruck in der Luft	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$c_H$	Konzentration in den Mikrohohlräumen (Langmuir-Term)	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$c'_H$	Lochsättigungskonstante	$\text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$
$d$	Mittlerer Porenabstand	$\text{m}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_0$	Diffusionskoeffizient bei $T \rightarrow \infty$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E_D$	Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses	$(\text{N} \cdot \text{m})/\text{mol}$
$F_x, F_y, F_z$	Fluss in x-, y- und z- Richtung	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$Fo$	Fourierzahl ( $Fo = D \cdot t/l^2$ )	-
$Ha$	Hattazahl ( $Ha = (k \cdot l^2/D)^{1/2}$ )	-
$k_D$	Löslichkeitskonstante nach dem Henry-Gesetz	$\text{m}^3(\text{STP})/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$
$k$	Reaktionskonstante für die Sauerstoffzehrung im Füllgut	$\text{s}^{-1}$
$k_{Sc}$	Reaktionskonstante für die Sauerstoffzehrung im Scavenger	$\text{s}^{-1}$
$l$	Schichtdicke des Polymers	$\text{m}$
$m$	Zähler bei Summenfunktionen	-
$n$	Zähler bei Summenfunktionen	-
$P$	Permeationskoeffizient (allgemein)	$(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m})/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa})$
$P_F$	Permeationskoeffizient im Füllgut	$(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m})/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa})$
$P_P$	Permeationskoeffizient im Polymer	$(\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m})/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa})$
$PVS_{O_2}$	Sauerstoffdurchlässigkeit eines Flaschenver- schlusses	$\text{m}^3(\text{STP})/(\text{s}^{-1} \cdot \text{Pa})$
$p$	Partialdruck (allgemein)	$\text{Pa}$
$p_0$	Ausgangs-Partialdruck	$\text{Pa}$

$p_F$	Partialdruck im Kopfraum	Pa
$p_{Luft}$	Partialdruck in Luft	Pa
$p_P$	Partialdruck im Polymer	Pa
$r, r_0$	Radius	m
$R$	Allgemeine Gaskonstante	(N·m)/(mol·K)
$S$	Löslichkeit (allgemein)	m <sup>3</sup> (STP)/(m <sup>3</sup> ·Pa)
$S_0$	Löslichkeit bei $T \rightarrow \infty$	m <sup>3</sup> (STP)/(m <sup>3</sup> ·Pa)
$S_F$	Löslichkeit im Füllgut	m <sup>3</sup> (STP)/(m <sup>3</sup> ·Pa)
$S_P$	Löslichkeit im Polymer	m <sup>3</sup> (STP)/(m <sup>3</sup> ·Pa)
$t$	Zeit	s
$t_{0,5}$	Zeitpunkt bei instationärer Diffusion, bei dem 50 % des stationären Wertes erreicht ist	s
$T$	Absoluttemperatur	K
$T_g$	Glasübergangstemperatur	K
$V$	Volumen (allgemein)	m <sup>3</sup>
$V_{FG}$	Volumen des Füllgutes (ohne Kopfraum)	m <sup>3</sup>
$V_F^*$	Dimensionsloses Volumen	
$V_G$	Volumen des Kopfraumes	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> (STP)·s <sup>-1</sup>
$\dot{V}(t)$	Instationärer Volumenstrom	m <sup>3</sup> (STP)·s <sup>-1</sup>
$\dot{V}_\infty$	Stationärer Volumenstrom	m <sup>3</sup> (STP)·s <sup>-1</sup>
$x, y, z$	Raumkoordinaten	m
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	m·s <sup>-1</sup>
$\Delta H_S$	Lösungswärme	(N·m)/mol
$\varphi$	Relative Feuchte	%
$\rho_F$	Dichte des Füllgutes	kg·m <sup>3</sup>
$\rho_P$	Dichte des Polymers	kg·m <sup>3</sup>
$\xi$	dimensionslose Koordinate	-

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Ein wesentliches Merkmal der Geschmacksstabilität von Lebensmitteln ist der Zeitraum bis zu einer sensorisch wahrnehmbaren Veränderung des für das jeweilige Getränk charakteristischen Aromaprofils. Der Sauerstoff hat im abgefüllten Getränk neben anderen Einflussfaktoren wie Lagertemperatur, Lagerdauer, Bewegung oder Licht einen großen Einfluss auf dessen wertgebende Eigenschaften. Packmittel aus Metall oder Glas sind gegenüber Gasen, wie Sauerstoff oder Kohlendioxid, nahezu undurchlässig. Die chemische Natur von Kunststoffen ermöglicht es Gasen, entlang eines Partialdruckgefälles zwischen Verpackungsinnen- und -außenseite zu permeieren (Bild 1-1).

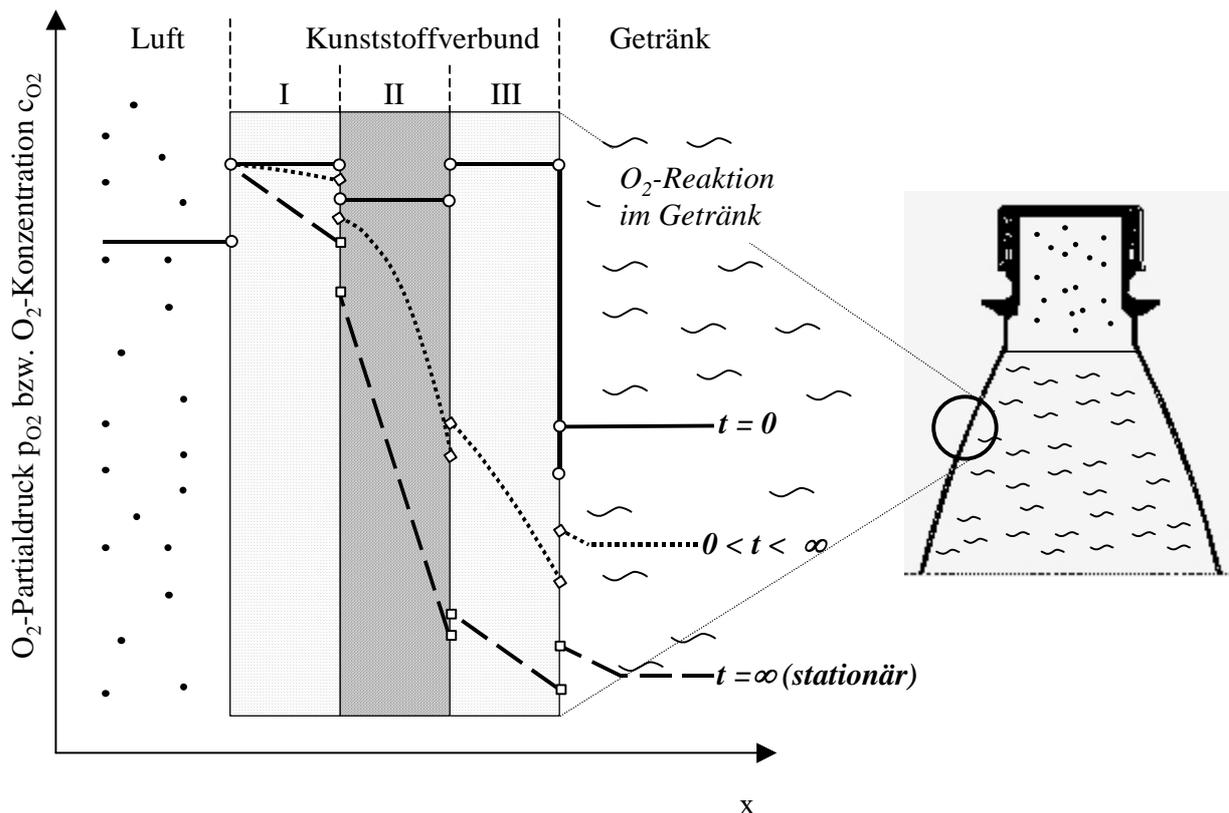


**Bild 1-1. Einflüsse und Transportprozesse bei der Flaschenlagerung**

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Überblick über vorhandene Flaschen- und Verschlussysteme für oxidationsempfindliche Getränke hinsichtlich deren Gasbarriereeigenschaften zu geben. Bisherige wissenschaftliche Abhandlungen behandeln vorwiegend eindimensionale, stationäre Prozesse, die jedoch nicht geeignet sind, die bei der O<sub>2</sub>-Permeation durch Kunststoffflaschen auftretenden Phänomene lückenlos zu beschreiben. Deshalb werden stationäre und instationäre Stofftransportvorgänge in Kunststoffflaschen, basierend auf eigenen Messungen, mit Hilfe analytischer und numerischer Methoden beschrieben.

Die Bedeutung der instationären O<sub>2</sub>-Diffusion wird in Bild 1-2 verdeutlicht. Es zeigt qualitativ die Konzentrationsverläufe in einer dreischichtigen Multilayer-Kunststoffflasche. Unmittelbar nach dem Abfüllen hängt der O<sub>2</sub>-Gehalt, der in den verschiedenen Schichten gelöst ist, gemäß Henry Gesetz vom O<sub>2</sub>-Partialdruck der Luft ab. Die O<sub>2</sub>-Konzentration im Getränk wird bis dahin vor allem durch die Abfülltechnik beeinflusst. Durch den dabei an der Grenzfläche Kunststoff/Getränk entstehenden O<sub>2</sub>-Konzentrationsgradienten diffundiert O<sub>2</sub> aus dem Kunst-

stoff in das Flascheninnere, wo er bei  $O_2$ -empfindlichen Getränken mit den Getränkeinhaltsstoffen reagiert. Ist, wie bei dem in Bild 1-2 dargestellten Beispiel, die  $O_2$ -Reaktion schneller als die  $O_2$ -Diffusion durch die Flaschenwand, sinkt die  $O_2$ -Konzentration im Getränk bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Obwohl sie bei der  $O_2$ -Permeation durch Kunststoffflaschen mehrere Tage oder gar Wochen in Anspruch nehmen kann, wurde die instationäre Phase der  $O_2$ -Aufnahme bis zum Erreichen eines Gleichgewichts in bisherigen Arbeiten kaum berücksichtigt.



**Bild 1-2. Zeitabhängige  $O_2$ -Konzentrationsverteilung in einer Getränke-Mehrweg-Kunststoffflasche**

Die Gasdurchlässigkeit von Kunststoffen kann durch die beiden Fickschen Gesetze beschrieben werden, deren Differentialgleichungen für flächige Materialien meist analytisch lösbar sind. Die Permeation bei Kunststoffflaschen und Verschlüssen ist jedoch ein dreidimensionaler Prozess und zudem zeitabhängig. Exakte, analytische Lösungen existieren nur für wenige Spezialfälle. Bei komplizierten Geometrien und Randbedingungen, wie etwa bei der Permeation und Migration durch Verschlüsse oder beschichtete Kunststoffflaschen bzw. beim Auftreten von Konvektion oder chemischen Reaktionen, ist man deshalb auf numerische Lösungsverfahren, wie z. B. die Finite Differenzen Methode (FDM) oder die Finite Elemente Methode (FEM), angewiesen.

Die numerischen Verfahren erfordern die Kenntnis relevanter Stoffparameter zum Beschreiben der Permeation, des Stoffübergangs und der Reaktionskinetik. Die Stoffparameter der Permeation sind die Löslichkeits-, Diffusions- und Permeationskoeffizienten der Verpa-

---

ckungskunststoffe. Stoffübergänge finden an den Grenzflächen Kopfraum/Füllgut und Kunststoff/Füllgut statt. Gleichzeitig reagiert das Füllgut mit dem permeiertem Sauerstoff. Sind im Verpackungsmaterial zusätzlich noch O<sub>2</sub>-zehrende Chemikalien, sogenannte Scavenger, enthalten, dann ist auch deren Reaktionskinetik zu berücksichtigen. In dieser Arbeit sollen die oben genannten Stoffgrößen der Permeation messtechnisch bestimmt werden.

Aufbauend auf den Messergebnissen sollen Modelle entwickelt werden, die den O<sub>2</sub>-Eintrag bei gleichzeitigen O<sub>2</sub>-Verbrauch durch die darin enthaltenen Inhaltsstoffe mathematisch beschreiben. Dazu werden ein- und mehrdimensionale Modelle entwickelt, die ein besseres Verständnis der Gesetzmäßigkeiten ermöglichen und Optimierungspotenziale aufdecken. Das Hauptaugenmerk der Messungen und Modellierungen liegt auf der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit. Die hier gewonnenen Erkenntnisse können jedoch auch auf die Permeation und Migration anderer gasförmiger Permeenten durch verschiedene Verpackungssysteme übertragen werden.

## 2 Permeation durch Kunststoffe

In den letzten Jahrzehnten wurden einige Bücher und Übersichtsartikel über die Permeation kleiner Moleküle durch Polymere veröffentlicht [1-9]. Die meisten Veröffentlichungen und die darin enthaltenen Modelle beziehen sich jedoch auf flächige Packstoffe. Die Gaspermeation durch Kunststoffflaschen und Verschlüsse wird in diesem Zusammenhang nur wenig berücksichtigt. Im Folgenden wird deshalb besonders auf mehrdimensionale Stofftransportvorgänge eingegangen.

Der molekulare Stofftransport durch eine in makroskopischer Hinsicht porenfreie Membran wird allgemein als Permeation bezeichnet [10], was wörtlich übersetzt „Durchdringung“ bedeutet. Durchlässige Materialien, wie etwa Kunststoffe, können von kleineren Molekülen durchdrungen werden. Solche kleineren Moleküle sind unter anderem Gase, Dämpfe und Aromen. Sie werden in diesem Zusammenhang auch Permeenten genannt. Es existieren grundsätzlich zwei verschiedene Prozesse, aufgrund derer Gase und Dämpfe Polymere durchdringen können [11]:

- **Poren-Effekt:** Die erste Möglichkeit besteht darin, dass Gase und Dämpfe durch Poren auf Grund von Druck- oder Partialdruckdifferenzen im Material hindurchtreten.
- **Lösungs-Diffusions-Effekt:** Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass sich die Gase und Dämpfe im Polymer lösen, infolge eines Konzentrationsgradienten in Richtung niedrigerer Konzentration diffundieren und wieder desorbieren.

Der Permeationsweg durch Poren ist bei intakten Getränkeverpackungen auszuschließen, so dass hier ausschließlich das Lösungs-Diffusionsmodell zum Tragen kommt. Die in der Lebensmittelindustrie eingesetzten Verpackungen haben die Aufgabe, den Durchtritt von Gasen, Wasserdampf oder Aromastoffen soweit zu verringern, dass die gewünschte Haltbarkeit ohne nennenswerte Qualitätseinbußen erzielt werden kann [2].

### 2.1 Permeation durch flächige Materialien

#### 2.1.1 Lösungs-Diffusions-Modell

Die Permeation von niedermolekularen Gasen durch Kunststoffe beruht auf der Lösungsdiffusion, die sich aus drei Schritten zusammensetzt:

- Adsorption der Gasmoleküle an der Polymeroberfläche und Lösung im Polymer,
- Diffusion durch das Polymer in Richtung der niedrigeren Gaskonzentration,
- Desorption von der Polymeroberfläche.

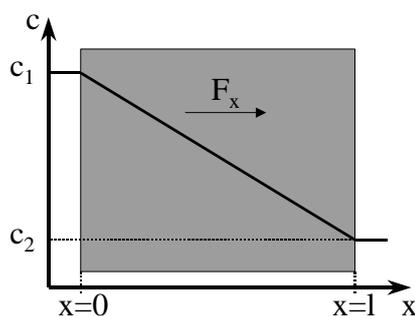
Die beiden Fickschen Gesetze beschreiben den Gasdurchgang durch ein Polymer. Das 1. *Ficksche* Gesetz beschreibt den Gasdurchgang durch die Probestfläche  $A$  in  $x$ -Richtung im stationären Zustand [4]:

$$F_x = \frac{\dot{V}_x}{A} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-1)$$

Der Gasdurchgang ( $F_x$ ) beschreibt das Gasvolumen, das pro Zeit- und Flächeneinheit durch das Polymer diffundiert, wobei  $c$  die Gaskonzentration,  $x$  die Raumkoordinate senkrecht zur Oberfläche und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist. Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Geschwindigkeit, mit der das Gas durch die Polymermatrix tritt. Er erhöht sich mit der Temperatur und kann von der Gaskonzentration im Polymer und der Diffusionszeit abhängig sein. Gleichung (2-1) kann nur angewandt werden, wenn der Kunststoff aus homogenem Material besteht, dessen Material- und Diffusionseigenschaften an jeder Stelle im Polymer gleich sind. Gleichung (2-1) gilt außerdem nur für den stationären Fall, wenn die Konzentrationsänderung des Gases im Kunststoff über die Zeit konstant bleibt [12].

Bei  $x = 0$  betrage die Oberflächenkonzentration  $c_1$ , bei  $x = l$  betrage sie  $c_2$ . Mit Gleichung (2-1) ergibt sich aus Bild 2-1 für den stationären Fall Gleichung (2-2):

$$F_x = \frac{\dot{V}}{A} = -D \cdot \frac{dc}{dx} = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{l} \quad (2-2)$$



Häufig sind die Oberflächenkonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  nicht bekannt. Die Oberflächenkonzentrationen können aber über die Gaskonzentrationen bzw. die Partialdrücke  $p$  im umgebenden Gas bestimmt werden, wobei der Löslichkeitskoeffizient  $S$  eingeführt werden muss (Henry'sches Gesetz):

**Bild 2-1. Stationärer Konzentrationsverlauf bei Permeation durch eine Schicht**

$$c = S \cdot p \quad (2-3)$$

Die Gleichung (2-2) lässt sich mit Gleichung (2-3) folgendermaßen ausdrücken:

$$\dot{V} = D \cdot S \cdot A \cdot \frac{p_1 - p_2}{l} = P \cdot A \cdot \frac{p_1 - p_2}{l} \quad (\text{mit } P = D \cdot S) \quad (2-4)$$

Gleichung (2-4) wird als Permeationsgesetz bezeichnet, bei dem der Diffusionskoeffizient  $D$  und der Löslichkeitskoeffizient  $S$  zum Permeationskoeffizienten  $P$  zusammengefasst werden. Das Permeationsgesetz (Gleichung (2-4)) gilt nur, wenn der Permeant keine Reaktion mit dem Polymer eingeht und falls Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient zeitlich konstant und richtungsunabhängig sind.

Für viele Polymer/Gas-Systeme sind der Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient der permeierenden Substanz im Polymer von der Konzentration bzw. vom Druck unabhängig. Sehr starke Abweichungen von diesen idealisierten Vorstellungen treten jedoch auf, wenn Polymere unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur  $T_g$  (unterhalb  $T_g$  gefriert die Polymerkettenbeweglichkeit ein) und Gase, insbesondere Dämpfe, unterhalb der kritischen Temperatur untersucht werden [13]. Es wird meist versucht, diese Abweichungen auf molekularer Ebene oder phänomenologisch zu erklären und in einem Modell zu beschreiben.

Die Glasübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der amorphe und teilweise amorphe Kunststoffe vom gummielastischen, flexiblen Zustand in den glasigen oder hartelastischen, spröden Zustand übergehen. Dabei tritt eine schlagartige Änderung der physikalischen Kenngrößen, wie z. B. Härte und Elastizität ein. Sie ist für jeden Kunststoff spezifisch, das heißt, dass man Kunststoffe anhand ihrer Glasübergangstemperatur (Tabelle 2-1) unterscheiden kann.

**Tabelle 2-1. Glasübergangstemperaturen einiger Polymere: Nach [15]**

<b>Polymer</b>	<b>Glasübergangstemperatur <math>T_g</math> in °C</b>
Polystyrol (PS) isotaktisch	100
Polyacrylnitril (PAN)	80-104
Polycarbonat (PC)	140-150
Polyvinylchlorid (PVC)	80
Polyethylenterephthalat (PET)	67(amorph)-85(kristal.)
Polypropylen (PP)	5
Polyethylen (PE)	-20

**Tabelle 2-2. Kritische Temperaturen einiger Gase und von Wasserdampf: Nach [14]**

<b>Gas</b>	<b>Kritische Temperatur in °C</b>
Sauerstoff	-118
Stickstoff	-147
Kohlendioxid	31
Wasserdampf	374

Die kritische Temperatur eines Stoffes ist die höchste Temperatur, bei der dieser Stoff verflüssigt werden kann. Oberhalb dieser Temperatur ist eine Verflüssigung unabhängig vom Druck nicht möglich. Oberhalb der kritischen Temperatur ist eine Unterscheidung von Flüssigkeit und Gas nicht mehr möglich, beide haben die gleiche Dichte. Die kritische Temperatur von Wasserdampf liegt bei 374 °C (vgl. Tabelle 2-2) und damit weit über der üblichen Mess-

temperatur ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) der Wasserdampfpermeation. Dämpfe mit hohen kritischen Temperaturen können zu Plastifizierungseffekten im Kunststoff führen. Die Plastifizierungseffekte bei der Wasserdampfpermeation führen dazu, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit, aber auch die Durchlässigkeit anderer Permeanten nicht mit Hilfe des Permeationsgesetzes (nach (2-4)) berechnet werden können. Es müssen dann Modelle gefunden werden, mit deren Hilfe die Durchlässigkeit abschätzbar sind.

Die unterschiedlichen Modelle zum Beschreiben der Diffusion von kleinen Gasmolekülen in Polymeren können in vier Kategorien zusammengefasst werden:

- *Molekulare Modelle*, bei denen spezifische Bewegungen des permeierenden Moleküls und Polymerkettenbewegungen zusammen mit den in Frage kommenden, intermolekularen Wechselwirkungen analysiert werden.
- „*Freies Volumen*“-Modelle, in denen versucht wird, die Zusammenhänge zwischen Diffusionskoeffizienten und einem freien Volumen des Systems zu erklären, ohne die molekulare Ebene zu berücksichtigen.
- *Empirische Modelle*, bei denen mehr oder weniger willkürliche Formeln zum Beschreiben des Stofftransports aufgestellt werden, deren Konstanten durch Messung erst noch parametrisiert werden müssen.
- *Geometrische Modelle*, die vor allem bei Verpackungen Verwendung finden, bei denen sich der Stofftransport nicht mehr eindimensional beschreiben lässt.

### **Molekulare Modelle:**

Bei den molekularen Modellen von *Meares* [16], *Brandt* [17] sowie *Di Benedetto* und *Paul* [18] wird für Polymere oberhalb der Glastemperatur angenommen, dass in der Polymermatrix fluktuierende Mikrohohlräume oder „Löcher“ vorhanden sind. Ein diffundierendes Molekül kann eine Leerstelle, die groß genug ist, besetzen. Diffusion tritt nur dann auf, wenn wieder freigewordene Leerstellen von weiteren Molekülen besetzt werden. Ein Molekülfluss in eine bevorzugte Richtung tritt infolge eines Konzentrationsgradienten auf. Die Diffusion ergibt sich dabei aus einem thermischen Aktivierungsprozess. Mit diesen Modellen kann zwar eine Korrelation zwischen der scheinbaren Aktivierungsenergie und dem Moleküldurchmesser der permeierenden Substanz aufgezeigt werden, eine Gleichung zur Beschreibung des Diffusionskoeffizienten konnte aber nicht hergeleitet werden [19].

### **„Freies Volumen“-Modelle:**

Im Gegensatz zu den molekularen Modellen ergibt sich die Diffusion bei den „Freies Volumen“-Modellen nicht aus einem thermischen Aktivierungsprozess. Bei den „Freies Volumen“-Modellen ist die Diffusion das Ergebnis von Umverteilungen von Lücken, die durch zufällige Fluktuationen der lokalen Dichte verursacht werden.

Oberhalb der Glastemperatur findet das Modell von *Fujita* Anwendung [20]:

$$D_T = R \cdot T \cdot A_d \cdot \exp\left(\frac{-B_d}{v_f}\right) \quad (2-5)$$

wobei  $D_T$  der thermische Diffusionskoeffizient,  $v_f$  der freie Volumenanteil und  $A_d$ ,  $B_d$  charakteristische Parameter, abhängig vom System Polymer/permeierende Substanz sind.

Im Gegensatz zur Diffusion in Polymeren oberhalb der Glasstemperatur treten unterhalb der Glasstemperatur andere Transportmechanismen auf, die sich in signifikanter Weise durch nicht lineare Abhängigkeiten der Diffusions-, Löslichkeits- und Permeationkoeffizienten von Druck, Konzentration und Temperatur der permeierenden Substanz äußern [21].

### Empirische Modelle:

Eine weitere Möglichkeit, Permeationsvorgänge zu beschreiben, ist das Aufstellen empirischer Modelle. *Samaniego-Esquerro* und *Robertson* [22] entwickelten ein empirisches Modell, das die Wasserdampfdurchlässigkeit von LDPE, PET und einem Verbund aus beiden Kunststoffen in Abhängigkeit der relativen Feuchte und der Temperatur beschreibt:

$$\frac{P}{X} = \alpha \cdot \exp\left(\frac{\beta}{RH}\right) \cdot \exp\left(-\left(\gamma + \frac{\delta}{RH} \cdot \frac{1}{R \cdot T}\right)\right) \quad (2-6)$$

wobei  $P/X$  der auf die Schichtdicke bezogene Permeationskoeffizient,  $RH$  die relative Feuchte und  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  Konstanten sind. Die vier Parameter wurden experimentell für LDPE, PET und einen Verbund aus beiden Kunststoffen bestimmt [22]. Beispielsweise wird die  $O_2$ -Permeation durch beschichtete Kunststoffe in Kapitel 6.4.2 durch ein empirisches Modell beschrieben.

### Geometrische Modelle:

Zum Beschreiben der Gasdurchlässigkeit durch Kunststoffflaschen oder Verschlüsse eignen sich besonders geometrische Modelle, bei deren Entwicklung sich die Simulation mittels numerische Methoden als hilfreich erwiesen hat. Dabei handelt es sich nicht um Modelle auf molekularer Ebene, vielmehr wird Ficksches Verhalten vorausgesetzt, was bei Kunststoffflaschen bis auf wenige Ausnahmen zulässig ist. Zu diesen Ausnahmen zählen mehrschichtige Kunststoffflaschen, die in einer mittleren Schicht hygroscopische Kunststoffe, wie PA oder EVOH, enthalten.

#### 2.1.2 Einflussfaktoren der Permeation

Polymere Packstoffe bestehen aus einem Netzwerk makromolekularer Verbindungen mit Zwischenräumen. Thermisch angeregte Kettenbewegungen verursachen Hohlräume, die vom diffundierenden Material belegt und durchdrungen werden können. Die Permeation hängt ab von der Anzahl, dem Abstand und der Größe solcher Hohlräume. Eine bestimmte Aktivierungsenergie ist außerdem notwendig, damit die diffundierenden Moleküle die Membran

durchdringen können. Die Permeation durch Polymere hängt also von einer Reihe von Faktoren ab [11]:

### 1. Beschaffenheit des Polymers:

Erwartungsgemäß beeinflusst die Beschaffenheit des Polymers dessen Barriereigenschaften. Ein Erhöhen des kristallinen Strukturanteils, der Molekülorientierung, der Dichte und der Molmasse führt zu einer Verringerung der Permeation. Die Permeation, z. B. von Wasserdampf, wird durch Doppelbindungen im Polymer und durch zunehmende Polarität erhöht. Darüber hinaus wird die Durchlässigkeit durch die Zugabe von Additiven und Weichmachern und durch den Vernetzungsgrad beeinflusst [23].

### 2. Wechselwirkung zwischen Gas und Polymer:

Die Größe und die Form des Gasmoleküls haben maßgeblichen Einfluss auf die Diffusion, während die Löslichkeit vor allem von der Polarität und dem Kondensationsvermögen beeinflusst werden. Es ist naheliegend, dass sich die Größe des Gasmoleküls auf die Permeation auswirkt: je kleiner das Molekül, desto höher der Diffusionskoeffizient. Für die nichtkondensierbaren Gase Stickstoff und Sauerstoff ist das Verhältnis der Permeationskoeffizienten in verschiedenen Polymeren relativ konstant. Dies setzt voraus, dass das Ficksche und das Henrysche Gesetz Gültigkeit besitzen und keine Wechselwirkung zwischen Gas und Polymer stattfindet.

Anders ist es bei kondensierbaren Gasen, wie Wasserdampf oder Kohlendioxid, bei denen die kritische Temperatur oberhalb der Messtemperatur liegt. So ist es auch zu erklären, dass das CO<sub>2</sub>-Molekül, das größer als das N<sub>2</sub>- oder O<sub>2</sub>-Molekül ist, höhere Permeationskoeffizienten hat als die beiden anderen Gas-Moleküle. Tatsächlich ist in PET bei 25 °C der CO<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizient etwa um den Faktor 5 kleiner als der Diffusionskoeffizient von O<sub>2</sub>. Jedoch ist der CO<sub>2</sub>-Löslichkeitskoeffizient etwa um den Faktor 30 größer [114, 115].

Polare Gruppen im Polymer beeinflussen ebenfalls die Wechselwirkung zwischen Gas und Polymer. Unpolare Gase, wie Sauerstoff oder Stickstoff lösen sich besser in unpolaren, hydrophoben Polymeren wie PE oder PP, was einen höheren Permeationskoeffizienten zur Folge hat. Diese hydrophoben Polymere stellen im Gegenzug eine gute Barriere gegenüber polarem Wasserdampf dar. Andererseits bilden Polymere mit polaren Gruppen (PET) eine gute Barriere gegenüber Sauerstoff und Stickstoff.

### 3. Temperatur:

*Barrer* zeigte, dass für die Temperaturabhängigkeit der Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten ein Arrhenius-Ansatz gilt [1]:

$$S = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{R \cdot T}\right) \quad (2-7)$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{R \cdot T}\right) \quad (2-8)$$

Die Lösungswärme  $\Delta H_S$  von idealen Gasen im Polymer ist positiv, so dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur steigt. Für leicht kondensierbare Dämpfe ist die Lösungswärme negativ und somit fällt der Löslichkeitskoeffizient mit steigender Temperatur.

Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsenergie  $E_D$  der Diffusionsprozesse immer positiv und die Diffusionskoeffizienten steigen immer mit der Temperatur. Deshalb gelten die Permeationskoeffizienten verschiedener Polymere immer nur bei einer bestimmten Temperatur [11]:

$$P = D \cdot S = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-(E_D + \Delta H_S)}{R \cdot T}\right) \quad \text{mit} \quad P_0 = D_0 \cdot S_0 \quad (2-9)$$

#### 4. Druck:

Im Fall von idealen Gasen ist der Permeationskoeffizient unabhängig vom Partialdruck des Gases. Dies gilt oftmals auch für nicht ideale Gase und Dämpfe, vorausgesetzt es gibt keine Wechselwirkung zwischen dem diffundierenden Material und dem Polymer [11]. Organische Dämpfe und Wasserdampf unterscheiden sich häufig, abhängig vom Polymer-Permeent-System, in ihrem Lösungs- und Diffusionsverhalten von den idealen Gasen, da gelöste Dämpfe in manchen Polymeren zu Plastifizierungseffekten führen. Der Diffusionskoeffizient kann dadurch steigen aber auch fallen [24].

Polymere enthalten im glasartigen Zustand eine Verteilung sogenannter Mikrohohlräume, die beim Abkühlen unterhalb der Glasübergangstemperatur in die Polymerstruktur eingefroren werden. Die Polymerketten können sich im glasartigen Zustand nicht frei bewegen, wodurch diese Mikrohohlräume überall im Polymer fixiert sind. Der Adsorptionsvorgang in diesen Mikrohohlräumen ist exotherm und die Beweglichkeit gelöster Gase ist kleiner als bei der Löslichkeit nach dem Henryschen Gesetz, wodurch sowohl der Löslichkeits- als auch der Diffusionskoeffizient beeinflusst werden [24]. Das aufgrund der beiden konkurrierenden Löslichkeitsvorgänge „Dual Sorption“-Theorie genannte Modell lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$c = c_D + c_H = k_D \cdot p + \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2-10)$$

Der Einfluss des Dual Sorption Effektes ist jedoch bei atmosphärischen Drücken oder darunter vergleichsweise gering, weshalb dieser Effekt in frühen Arbeiten auch nicht entdeckt wurde [24]. Die gesamte Löslichkeit setzt sich aus zwei Ausdrücken – dem Henry-Term und dem Langmuir-Term – zusammen. Der Henry-Term entspricht dem Anteil des gelösten Gases, wie es bei dem einfachen Lösungs-Diffusions-Modell zum Tragen kommt. Die in den Mikrohohlräumen immobilisierte Gasmenge wird durch den Langmuir-Term charakterisiert. Die

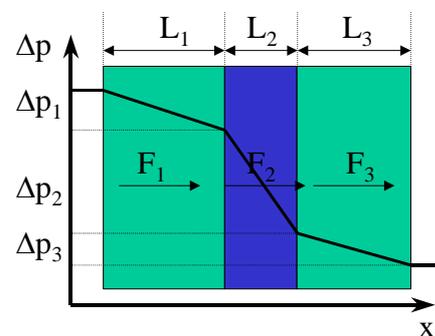
Größe des Langmuir-Terms im Vergleich zum Henry-Term steigt mit der Tendenz des Gases in der kondensierten Phase vorzuliegen [25]. Die Anwendung und experimentelle Überprüfung der Dual Sorption Theorie wird ausführlich bei Vieth beschrieben [26].

### 5. Konzentration und Zeit

In manchen Fällen, wenn durch Dämpfe ein Schwellen des Polymers verursacht wird, hängen der Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient von der Konzentration und der Zeit ab. In diesen Fällen muss der Löslichkeitskoeffizient in Abhängigkeit der Zeit bestimmt werden [11]. Das Diffusionsverhalten von O<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> durch PET kann jedoch generell durch die Fickschen Gesetze beschrieben werden.

### 6. Mehrschichteffekt

Der Einfluss der Zusammensetzung eines mehrschichtigen Aufbaus auf den Gasdurchgang kann durch Analogiebetrachtung aus der Elektrizitäts- oder Wärmelehre von hintereinander geschalteten Widerständen abgeleitet werden. Jede Schicht übt ihren eigenen Widerstand gegenüber dem Massentransport aus (Bild 2-2).



**Bild 2-2. Partialdruckgefälle innerhalb einer Multilayer-Schicht**

Man erkennt, dass sich die Partialdrücke in jeder Schicht linear ändern. Wenn keine Quellen oder Senken vorhanden sind, ist für den stationären Fall der Permeationsfluss durch alle Schichten  $i$  gleich groß:

$$F = F_i \Rightarrow P \cdot \frac{\Delta p}{L} = P_i \cdot \frac{\Delta p_i}{L_i} \quad (2-11)$$

Mit

$$\Delta p = \sum_{i=1}^n \Delta p_i \quad (2-12)$$

kann der Permeationswiderstand als Summe der Einzelwiderstände der verschiedenen Schichten betrachtet werden [27]:

$$\frac{L}{P} = \sum_{i=1}^n \frac{L_i}{P_i} \quad (2-13)$$

### 7. Wassergehalt des Polymers

Für die meisten in der Lebensmittelverpackungstechnik verwendeten Kunststoffe ist der O<sub>2</sub>-Permeationskoeffizient nahezu unabhängig von der relativen Feuchte. Es gibt jedoch einige Kunststoffe, wie etwa PA oder vor allem EVOH, die bezüglich ihrer Permeabilität eine starke Abhängigkeit von der relativen Feuchte zeigen. Wassermoleküle lösen sich in der Polymermatrix dieser Kunststoffe und treten mit den Polymerketten in Wechselwirkung. Sie wirken als Weichmacher, welche die Polymerkettenbeweglichkeit verändern, so dass die Diffusion anderer Permeenten (wie z. B. O<sub>2</sub>) beeinflusst wird. Dies hat wiederum Konsequenzen für das Verpacken von Lebensmitteln, da die Umgebungsfeuchte und die Wasseraktivität der Lebensmittel die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit der Verpackung beeinflussen.

## 8. Füllgut

Das Füllgut kann die Gas-Durchlässigkeit der Verpackung beeinflussen. Die Abhängigkeit der Durchlässigkeit von PA und EVOH von der Wasseraktivität des Füllgutes wurde oben schon genannt. Außerdem stellt das Füllgut selbst eine Gasbarriere dar, die darüber hinaus durch chemische Reaktion mit dem Permeenten in Wechselwirkung steht. Diese Arbeit wird sich im Folgenden noch eingehend mit dieser Problematik auseinandersetzen.

## 2.2 Permeation durch Hohlkörper

Das 1. Ficksche Gesetz gilt nur für die Permeation in eine Raumrichtung. Der Permeation durch vakuumbeschichtete Kunststofffolien, Kunststoffflaschen und Verschlüssen muss man sich jedoch mehrdimensional annähern. Soll darüber hinaus der instationäre Bereich der Gasdurchlässigkeit betrachtet werden, so tritt das 2. Ficksche Gesetz in Kraft.

### 2.2.1 Mehrdimensionale, instationäre Diffusion

Der Gasdurchgang im instationären Bereich wird durch eine Änderung der Partialdruckdifferenz ausgelöst. Die Zeitdauer bis zum Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustandes hängt von dem Diffusionskoeffizienten des permeierenden Gases und der Schichtdicke der Kunststoffprobe ab. Zur Herleitung des 2. Fickschen Gesetzes im kartesischen Koordinatensystem wird aus dem Definitionsbereich nach Bild 2-3 ein würfelförmiges Volumenelement herausgeschnitten.

#### Herleitung des 2. Fickschen Gesetzes

Das in  $x$ -Richtung durch die Fläche ABCD in das Volumenelement eintretende Gasvolumen ist

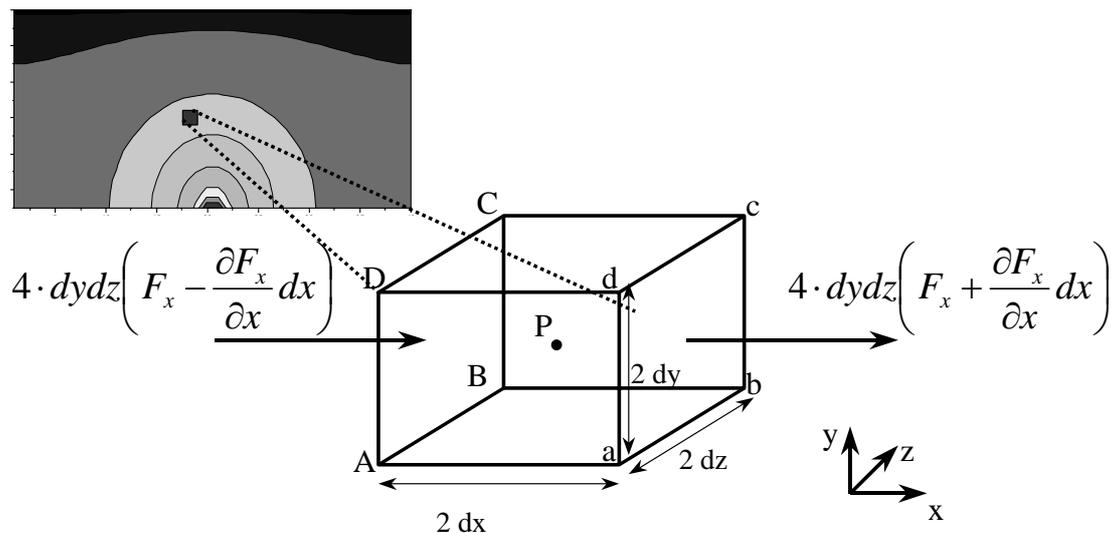
$$\dot{V}_{x, \text{ein}} = 4 \cdot dydz \left( F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (2-14)$$

Durch die Fläche abcd tritt das Gasvolumen

$$\dot{V}_{x, aus} = 4 \cdot dydz \left( F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (2-15)$$

aus dem Volumenelement wieder aus. Die sich dort aufgrund der Diffusion in x-Richtung an- bzw. abgereicherte Gasmenge berechnet sich nach

$$\Delta \dot{V}_x = -8 \cdot dx dy dz \left( \frac{\partial F_x}{\partial x} \right) \quad (2-16)$$



**Bild 2-3. Gasdurchgang durch ein würfelförmiges Volumenelement im instationären Fall**

Eine entsprechende An- bzw. Abreicherung ergibt sich auch für die beiden anderen Raumrichtungen:

$$\Delta \dot{V}_y = -8 \cdot dx dy dz \left( \frac{\partial F_y}{\partial y} \right) \quad (2-17)$$

$$\Delta \dot{V}_z = -8 \cdot dx dy dz \left( \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad (2-18)$$

Die zeitliche Konzentrationsänderung im betrachteten Volumenelement ist somit

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\Delta \dot{V}_x + \Delta \dot{V}_y + \Delta \dot{V}_z}{8 \cdot dx dy dz} = - \frac{\partial F_x}{\partial x} - \frac{\partial F_y}{\partial y} - \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (2-19)$$

Mit Gleichung (2-1) und unter Annahme eines richtungsunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D$  ergibt sich folgende Differentialgleichung, die auch als 2. Ficksches Gesetz bekannt ist.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2-20)$$

Für einfache Randbedingungen, wie z. B. die Diffusion durch flächige Materialien, existieren für Gleichung (2-20) analytische Lösungen [5]. Bei komplizierten Geometrien ist man jedoch auf numerische Lösungsverfahren angewiesen [3].

### Bestimmen des Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten bei eindimensionaler Diffusion

Die Diffusion kann näherungsweise als eindimensionaler Prozess betrachtet werden, wenn die Schichtdicke  $l$  des Kunststoffs klein gegenüber dem Durchmesser eines Hohlkörpers ist. Beim Bestimmen von Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient von flächigen Kunststoffen werden die Anfangsbedingungen meist so gewählt, dass zu Beginn der Messung die Ausgangskonzentration im Polymer annähernd  $c_0 = 0$  ist. Wird zum Zeitpunkt  $t = 0$  die eine Kunststoffseite mit dem Messgas beaufschlagt, so stellt sich dort gemäß dem Henryschen Gesetz die Konzentration  $c_1 > 0$  ein. Wird die andere Seite weiter bei  $c_2 = 0$  gehalten, dann bewirkt der sich einstellende Konzentrationsgradient die Anreicherung von diffundierendem Gas [5]. Die Lösung von Gleichung (2-20) ist dann nach *Barrer* [1] mit  $c_1 = S \cdot p_1$

$$V = \int d\dot{V} \cdot dt = A \cdot l \cdot S \cdot p_1 \left( \frac{D \cdot t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{-1^n}{n^2} \cdot \exp \left( \frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2} \right) \right) \right) \quad (2-21)$$

Wird die Zeit  $t$  in Gleichung (2-21) sehr groß, kann der exponentielle Teil vernachlässigt werden, d. h. der stationäre Zustand ist erreicht und die Auftragung des kumulierten Gasvolumens  $V$  über der Zeit  $t$  ergibt eine Gerade mit der Gleichung

$$V = \frac{A \cdot S \cdot p_1 \cdot D}{l} \cdot \left( t - \frac{l^2}{6 \cdot D} \right) \quad (2-22)$$

Da der Volumenstrom meistens nicht über eine sich anreichernde Gasmenge, sondern über einen sich zeitlich ändernden Volumenstrom  $dV/dt$  bestimmt wird, erhält man durch Ableiten von Gleichung (2-21) [5]

$$\dot{V} = \frac{A \cdot D \cdot S \cdot p_1}{l} \left( 1 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( -1^n \cdot \exp \left( \frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2} \right) \right) \right) \quad (2-23)$$

Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient können aus der gemessenen instationären Gasdurchlässigkeit eines flächigen Kunststoffs mit Hilfe von Gleichung (2-23) bestimmt werden. Dazu wird die Zeitpunkt  $t_{0,5}$  bestimmt, bei dem die Gasdurchlässigkeit  $\dot{V}(t_{0,5}) = 0,5 \cdot \dot{V}_{\infty}$ , wobei  $\dot{V}_{\infty}$  die Gasdurchlässigkeit im stationären Zustand ist. Aus Gleichung (2-23) kann der Diffusionskoeffizient bei Kenntnis von  $\dot{V}_{\infty}$  und der Permeationsfläche  $A$  berechnet werden. Es gilt [5]:

$$D = \frac{l^2}{7,199 \cdot t_{0,5}} \quad (2-24)$$

### 2.2.2 Permeation durch vakuumbeschichtete Kunststoffe

Für das Beschreiben der Barriereigenschaften von beschichteten Kunststoffen stellt man sich den Kunststoff als einen Verbund aus Kunststoff und Beschichtung vor. Da die Vakuumbeschichtungen keine messbare O<sub>2</sub>-Diffusion zulassen, sind für den Gastransport in erster Linie Fehlstellen verantwortlich, auch wenn daneben noch andere Transportmechanismen, wie die Diffusion durch Festkörpergitter, Kapillarkondensation und Oberflächendiffusion in Poren, diskutiert werden [28, 29, 30, 31]. Die möglichen Beschichtungsmaterialien und -verfahren werden in Kapitel 2.3.2 näher beschrieben.

Die meisten Modelle gehen von einer flächenbezogenen Anzahl kreisrunder Poren mit identischen Radien [32] oder mit einer bekannten Radienverteilung [33, 34] aus. *Prins* und *Hermans* stellten folgende Gleichung für den Gasdurchgang  $F$  durch oberflächenbehandelte Kunststoffe auf [32]:

$$F = D \cdot \frac{c_1 - c_2}{l} \cdot O_r \cdot \left( 1 + 1,18 \cdot \frac{l}{r_0} \right) \quad (2-25)$$

$D$  ist der Diffusionskoeffizient,  $l$  die Dicke der Trägerschicht,  $r_0$  ist der mittlere Porenradius,  $c_1$  und  $c_2$  sind die Oberflächenkonzentrationen, wobei  $c_1$  die Konzentration an der Grenzfläche Kunststoff-Beschichtung ist. *Beu* und *Mercea* [33] sowie *Mercea* u. a. [34] erweiterten das Modell von *Prins* und *Hermans* [32]. *Jamieson* und *Windle* [35] gingen beim Behandeln der Permeation durch aluminiumbedampfte PET-Folien ebenfalls davon aus, dass runde Poren in der Metallschicht vorhanden sind und die porenfreie Aluminiumfläche selbst undurchlässig ist. Die beiden Autoren verwendeten, im Gegensatz zu *Prins* und *Hermans*, die Methode der Finiten Elemente zur Bestimmung der Permeationsraten.

Die oben beschriebenen Modelle gehen von einem sogenannten 1-D-Lochmodell aus, bei dem die Permeation durch die Kunststoffschicht nur senkrecht zur Kunststoffoberfläche stattfindet, d. h., es wird von einem seitlichen Auseinanderfließen der Diffusionsfront abgesehen. Der Effekt des seitlichen Auseinanderfließens der Diffusionsfront ist nach *Kessler* [36] nur zu vernachlässigen, wenn der Porenradius  $r$  größer als die Schichtdicke  $d$  der Kunststoffolie ist. Anderenfalls, wenn  $r < d$  ist, muss dieses Modell modifiziert werden. Damit ergibt sich dann im Kunststoff nicht nur in Richtung der Flächennormalen, sondern auch radial dazu, ein Konzentrationsgradient.

### 2.2.3 Permeation durch Verpackungen

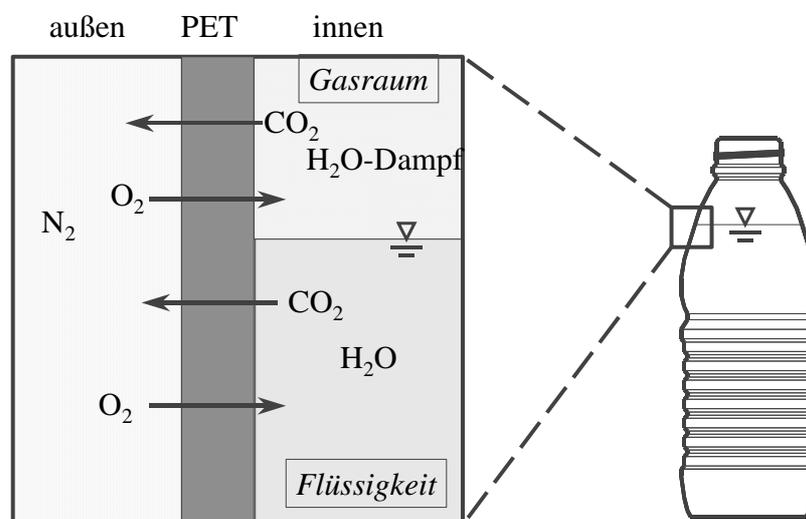
Getränkeverpackungen sind zumeist permeabel für Gase, eine Ausnahme stellen Glasflaschen und Getränkedosen dar, die keine messbare Permeation zulassen. Glas und Metalle sind für Sauerstoff und Kohlendioxid undurchlässig. Bei Glasflaschen findet eine Permeation deshalb nur im Verschlussbereich statt.

Beim Betrachten der Permeationswege durch Verschlüsse müssen ein- bzw. zweiteilige Kunststoffschraubverschlüsse auf der einen Seite und Kronenkorken bzw. Aluminiumanrollverschlüsse auf der anderen Seite unterschieden werden.

Bei den Kunststoffschraubverschlüssen kann die Permeation im gesamten Verschlussbereich auftreten. Die Permeation findet zum einen durch den Verschlusspiegel statt. Zum anderen permeieren aber auch Gase seitlich zwischen Flaschenmündung und Dichtscheibe. Treibende Kraft der Permeation ist das Partialdruckgefälle zwischen der Atmosphäre und dem Inneren der Flasche, so dass Sauerstoff bei  $O_2$ -freien bzw.  $O_2$ -armen Getränken von außen nach innen und umgekehrt, bei karbonisierten Getränken, Kohlendioxid von innen nach außen permeiert. Der in die Flaschenmündung eintretende Sauerstoff diffundiert im Kopfraum der Flasche zur Flüssigkeitsoberfläche, wo er sich im Getränk löst und schließlich zu unerwünschten Oxidationsreaktionen führt.

Weil die Bleche von Kronenkorken und Anrollverschlüssen undurchlässig für Gase sind, permeieren die Gase ausschließlich durch die Dichtungsmasse. Die maßgebende Permeationsfläche ist dadurch sehr klein, so dass Kronenkorken und Aluminiumanrollverschlüsse in der Regel bessere Barriereigenschaften aufweisen als einteilige und zweiteilige Kunststoffschraubverschlüsse. Die Barriereeigenschaft der zweiteiligen Kunststoffschraubverschlüsse kann durch Verwenden von Dichtscheiben mit verbesserten Barriereigenschaften, die z. B. PET enthalten, soweit gesteigert werden, dass sie die Barriereigenschaften von Kronenkorken erreichen [37].

Betrachtet man die Gasdurchlässigkeit von Kunststoffflaschen, müssen zwei Fälle unterschieden werden: Permeation im Kunststoffbereich, der vom Füllgut benetzt ist, und Permeation aus dem Gasraum der Flasche. Der Unterschied zwischen beiden Fällen ist in Bild 2-4 dargestellt und ergibt sich dadurch, dass die Selbstdiffusion in Gasen um etwa 4 Zehnerpotenzen höher liegt als die  $O_2$ -Diffusion in Flüssigkeiten. Die durch das Füllgut gebildete  $O_2$ -Barriere fällt aber vor allem bei Verpackungen mit schlechten Barriereigenschaften (z. B. PE oder PP) ins Gewicht.



**Bild 2-4. Permeationswege bei Kunststoffflaschen**

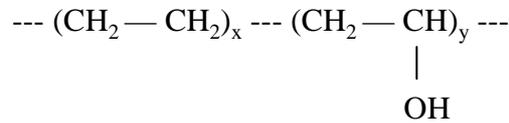
### **2.3 Möglichkeiten zur Verbesserung der Barriere-Eigenschaften**

Unter einer Barriereverpackung wird im allgemeinen eine mehrlagige Verpackung aus verschiedenen Packstoffen mit einer Sperrwirkung gegen die Permeation von Sauerstoff, Kohlendioxid, Aroma, Wasserdampf und ggf. Licht und UV-Strahlen verstanden [38, 44]. Standard-PET-Flaschen sind nicht geeignet zum Abfüllen O<sub>2</sub>-sensitiver Getränke, wie z. B. vitaminhaltige Getränke oder Bier. Zum Abfüllen solcher Produkte muss die Gasdurchlässigkeit des Gebindes gesenkt werden. Die drei wichtigsten Methoden zum Reduzieren der O<sub>2</sub>-Permeation in die Verpackung sind der Einsatz von Barrierekunststoffen, das Beschichten unter Vakuum und das Verwenden O<sub>2</sub>-absorbierender Materialien. Die O<sub>2</sub>-Permeations-, Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten für O<sub>2</sub> der für Getränkeverpackungen bedeutsamen Kunststoffe wurden verschiedenen Quellen entnommen [39-46] und sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst.

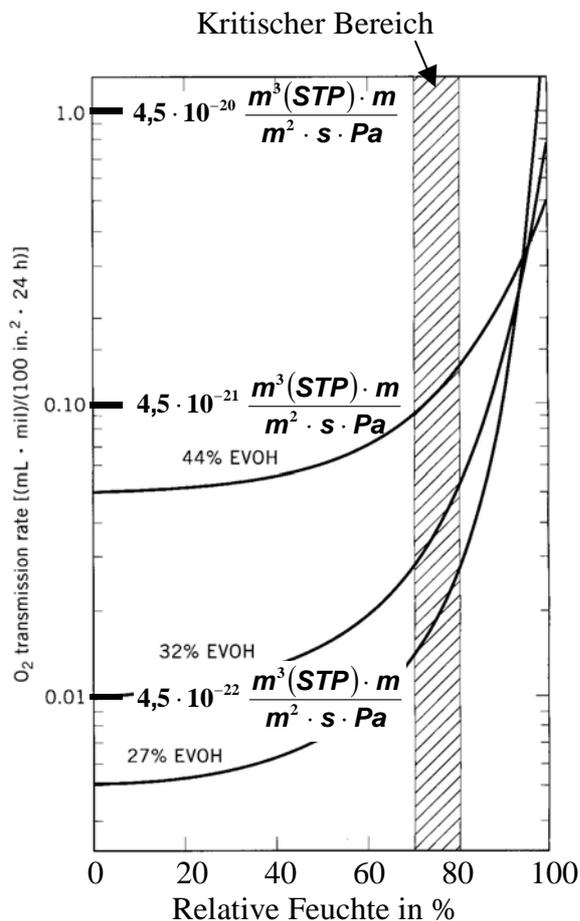


### 2.3.1 Einsatz von Barrierekunststoffen

Das verbreitetste Barrierepolymer mit dem besten Preis-Leistungs-Verhältnis ist EVOH. Entsprechend häufig wird es im Lebensmittelverpackungsbereich eingesetzt. Es ist ein Copolymer aus Ethylen und Vinylalkohol:



Der hauptsächliche Einsatzbereich ist die Lebensmittelverpackung und zwar immer dann, wenn exzellente O<sub>2</sub>-Barriereigenschaften gefordert sind, um O<sub>2</sub>-bedingten Verderb von Lebensmitteln zu vermeiden. Daneben besitzt es auch sehr gute Barriereigenschaften gegenüber N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. Die Barriereigenschaften von EVOH werden aber maßgeblich durch die relative Feuchte beeinflusst.



**Bild 2-5.** Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Permeation durch EVOH von der relativen Feuchte [47] (Die Angaben „% EVOH“ beziehen sich auf den Ethylengehalt im EVOH)

Wird beispielsweise ein feuchtes Füllgut in eine EVOH-haltige Verpackung abgepackt, empfiehlt es sich, die EVOH-Schicht möglichst weit nach außen zu legen, denn ein wesentlicher Nachteil des EVOH ist dessen hohe Affinität zu Wasser. Durch die hohe Affinität zu Wasser steigt die O<sub>2</sub>-Permeation mit der relativen Feuchte gemäß Bild 2-5.

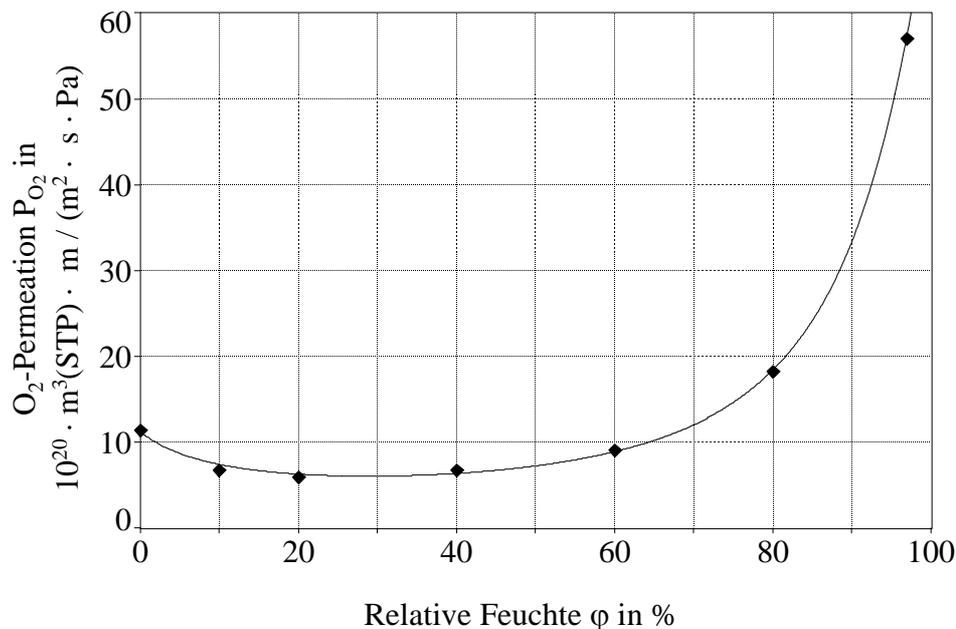
Die Außenfeuchte liegt in unseren Breiten im Mittel bei etwa 50 %, innerhalb der Packung herrschen bei feuchten Füllgütern annähernd 100 % Feuchte, so dass im Außenbereich der Verpackung niedrigere Luftfeuchten vorliegen. Durch Positionieren der EVOH-Schicht im Außenbereich kann eine bessere O<sub>2</sub>-Barriere erreicht werden als im umgekehrten Fall. Für trockene Füllgüter gilt dementsprechend genau das Umgekehrte. In diesem Fall ist es besser, die EVOH-Schicht möglichst weit innen zu platzieren.

### O<sub>2</sub>-Permeation durch Multilayerflaschen

Die O<sub>2</sub>-Permeation durch mehrschichtige Kunststoffflaschen (Multilayerflaschen) kann, wenn die Permeationskoeffizienten der einzelnen Schichten bekannt sind, nach Gleichung (2-26) berechnet werden.

$$F_{O_2} = \frac{A \cdot \Delta p_{O_2}}{\sum \frac{l_i}{P_i}} \quad (2-26)$$

Beim Einsatz von PA oder EVOH ist die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit der Barrierschicht eine Funktion der relativen Feuchte und damit der Lage der Schicht innerhalb des Verbundes. In diesem Fall kann die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit nicht mehr ohne weiteres berechnet werden, es sei denn die Feuchteabhängigkeit der Barrierschicht kann als Funktion der Lage der Barrierschicht innerhalb des Verbundes dargestellt werden. Wie in Bild 2-6 dargestellt, hat die Feuchteabhängigkeit der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von PA einen einseitig U-förmigen Verlauf.



**Bild 2-6. Feuchteabhängige O<sub>2</sub>-Permeation durch PA6 – Typ Akulon 136C (nach [48])**

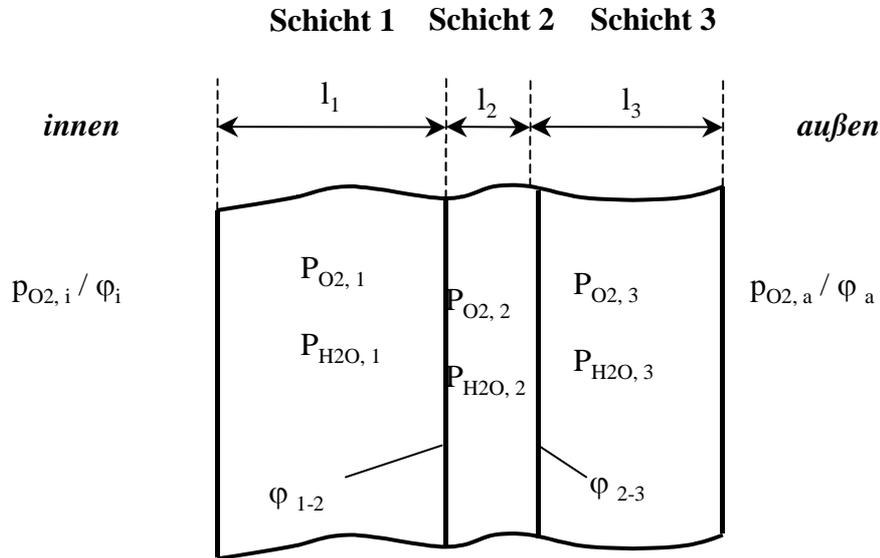
Die feuchteabhängige O<sub>2</sub>-Permeation kann für Polyamide durch Kurvenanpassung hinreichend mittels folgender empirischen Formel angenähert werden:

$$P = 10^{-20} \cdot (a + b \cdot \varphi + c \cdot \varphi^2 + d \cdot \varphi^3)^{-1} \quad (2-27)$$

wobei die relative Feuchte  $\varphi$  in % und der O<sub>2</sub>-Permeationskoeffizient  $P$  in  $\text{m}^3 \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  anzugeben sind. Für den Kunststoff PA6 – Typ Akulon 136C lauten die Anpassungsparameter nach Anpassung von Bild 2-6 an Gleichung (2-27):

$$a = 8,888 \cdot 10^{-2} \quad b = 5,763 \cdot 10^{-3} \quad c = -1,264 \cdot 10^{-4} \quad d = 6,124 \cdot 10^{-7}$$

Häufig sind die Multilayerflaschen dreischichtig aufgebaut mit der Barrierschicht in der Mittelschicht. Für diese Flaschen soll mit den Bezeichnungen in Bild 2-7 eine geschlossene Formel zum Berechnen der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Lage der Barrierschicht hergeleitet werden.



**Bild 2-7. Randbedingungen zum Berechnen der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit in Abhängigkeit der Lage der Barrierschicht**

Für die Berechnung der relativen Feuchte in der Mittelschicht 2 werden die relativen Feuchten an der Grenzschicht benötigt. An der Grenzschicht zwischen der Schicht 1 und 2 ist die relative Feuchte  $\varphi_{1-2}$  und an der Grenzschicht zwischen der Schicht 2 und 3 ist es  $\varphi_{2-3}$ . Die beiden Größen ergeben sich wie folgt:

$$\varphi_{1-2} = \varphi_i - \frac{l_1 \cdot [\varphi_i - \varphi_a]}{P_{H_2O,1} \cdot \left( \frac{l_1}{P_{H_2O,1}} + \frac{l_2}{P_{H_2O,2}} + \frac{l_3}{P_{H_2O,3}} \right)} \quad (2-28)$$

$$\varphi_{2-3} = \varphi_a + \frac{l_3 \cdot [\varphi_i - \varphi_a]}{P_{H_2O,3} \cdot \left( \frac{l_1}{P_{H_2O,1}} + \frac{l_2}{P_{H_2O,2}} + \frac{l_3}{P_{H_2O,3}} \right)} \quad (2-29)$$

Bei den gängigen Multilayerflaschen ist die Barrierschicht dünn gegenüber der Gesamtdicke. Die relative Feuchte nimmt in der Barrierschicht nur um etwa 2 % ab. Deshalb kann für die weiteren Berechnungen die mittlere Feuchte  $\varphi_2$  herangezogen werden:

$$\varphi_2 = 0,5 \cdot \left[ \varphi_i + \varphi_a + \frac{(l_3 \cdot P_{H_2O,1} - l_1 \cdot P_{H_2O,3}) \cdot [\varphi_i - \varphi_a]}{P_{H_2O,1} \cdot P_{H_2O,3} \cdot \left( \frac{l_1}{P_{H_2O,1}} + \frac{l_2}{P_{H_2O,2}} + \frac{l_3}{P_{H_2O,3}} \right)} \right] \quad (2-30)$$

Der H<sub>2</sub>O-Permeationskoeffizient  $P_{H_2O,2}$  von PA ist bei niedrigen Feuchten (< 20 %) abhängig von der relativen Feuchte in dieser Schicht, kann aber ab einer Feuchte von 20 % als konstant angenommen werden [49]. Bei relativen Feuchten unter 20 % muss Gleichung (2-30) iterativ gelöst werden. Da in unseren Breiten die relative Luftfeuchtigkeit im Mittel über 20 % liegt, ist  $P_{H_2O,2}$  konstant und Gleichung (2-30) analytisch lösbar.

Die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit des Verbundes kann dann wie folgt berechnet werden:

$$F_{O_2} = \frac{A \cdot \Delta p_{O_2}}{\frac{l_1}{P_{O_2,1}} + l_2 \cdot 10^{20} \cdot [a + b \cdot \varphi_2 + c \cdot \varphi_2^2 + d \cdot \varphi_2^3] + \frac{l_3}{P_{O_2,3}}} \quad (2-31)$$

wobei  $\varphi_2$  aus Gleichung (2-30) zu berechnen ist.

### 2.3.2 Beschichten im Vakuum

Auf Kunststoffe lassen sich im Hochvakuum dünne Schichten aus Metallen, Metalloxiden oder anorganischen Oxiden aufbringen. Das Aufdampfen einer 30 bis 100 nm dicken Aluminium-, Aluminiumoxid- oder Siliziumoxidschicht verbessert die Barriereigenschaften gegenüber Gase und Wasserdampf bei Folien um das 20- bis 200-fache, bei PET-Flaschen um das 3 bis 15-fache. Deshalb gewinnen vakuumbedampfte Kunststoffe in der Lebensmittel-Verpackungstechnik immer mehr an Bedeutung [31, 50].

Vakuumbeschichtete Folien haben in den letzten Jahren im Bereich der Kunststofffolien mit hohen Barriereanforderungen die Aluminiumverbundfolien teilweise substituieren können. Diese Entwicklung entspricht einem Trend, bei dem der Verpackungseinsatz kontinuierlich reduziert wurde [51, 52]. Seit 1999 gibt es auch vakuumbeschichtete PET-Flaschen auf dem Markt. Tabelle 2-4 teilt die verschiedenen Beschichtungsverfahren in drei Kategorien ein, Aufdampfen, reaktives Aufdampfen und Plasmaverfahren. Das Vakuumbeschichten von PET-Flaschen erfolgt entweder durch reaktives Aufdampfen oder durch Plasmabeschichten.

Zweck der Beschichtung von PET-Flaschen ist das Reduzieren des O<sub>2</sub>-Eintrages in die Flasche und des CO<sub>2</sub>-Verlustes karbonisierter Getränke. Des Weiteren kann die Migration unerwünschter Stoffe, allen voran Acetaldehyd aus PET, reduziert werden. Es besteht die Möglichkeit, die Flaschen entweder innen oder außen zu beschichten. Beide Varianten haben Vor-, aber auch Nachteile. Außenbeschichtungen sind empfindlicher gegenüber mechanische Beanspruchung der Flasche, haben aber keinen direkten Lebensmittelkontakt, wohingegen innenbeschichtete Flaschen bessere Barriereigenschaften aufweisen und einen effektiven Schutz vor Migration aus dem Kunststoff bieten. Da die Innenbeschichtung direkt mit dem Füllgut in

Kontakt kommt, muss ein möglicher Einfluss der Beschichtung auf das Lebensmittel bedacht werden [53].

**Tabelle 2-4. Klassifizierung der Beschichtungsverfahren unter Vakuum [64]**

Prozesse	Aufdampfen	Reaktives Aufdampfen	Plasmaverfahren
<b>Barrierschicht</b>	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>x</sub>	SiO <sub>x</sub> , C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
<b>Ausgangsmaterialien</b>	Al	Al+O <sub>2</sub> Si+O <sub>2</sub> , Si/SiO/SiO <sub>2</sub>	Methylsiloxan, Acetylen
<b>Verdampferquellen</b>	Widerstandsheizung	Elektronenstrahlen, Lichtbogen	-
<b>Plasmaquellen</b>	fakultativ	fakultativ	HF-Spannung Mikrowellen
<b>Systemdruck</b>	0,01 Pa	0,01 Pa	1 ... 10 Pa
<b>Verpackungsbeispiele</b>	(metallisierte Folien)	BESTPET	Glaskin, ACTIS

Europäische Hersteller derartiger Flaschen sind die Firma Sidel (Le Havre, Frankreich) mit Actis, Tetra Pak (Lund, Schweden) mit Glaskin<sup>TM</sup> and ein Zusammenschluss der Firmen Krones (Neutraubling, Germany) und Coca Cola mit der Universität Essen (Deutschland) mit BESTPET.

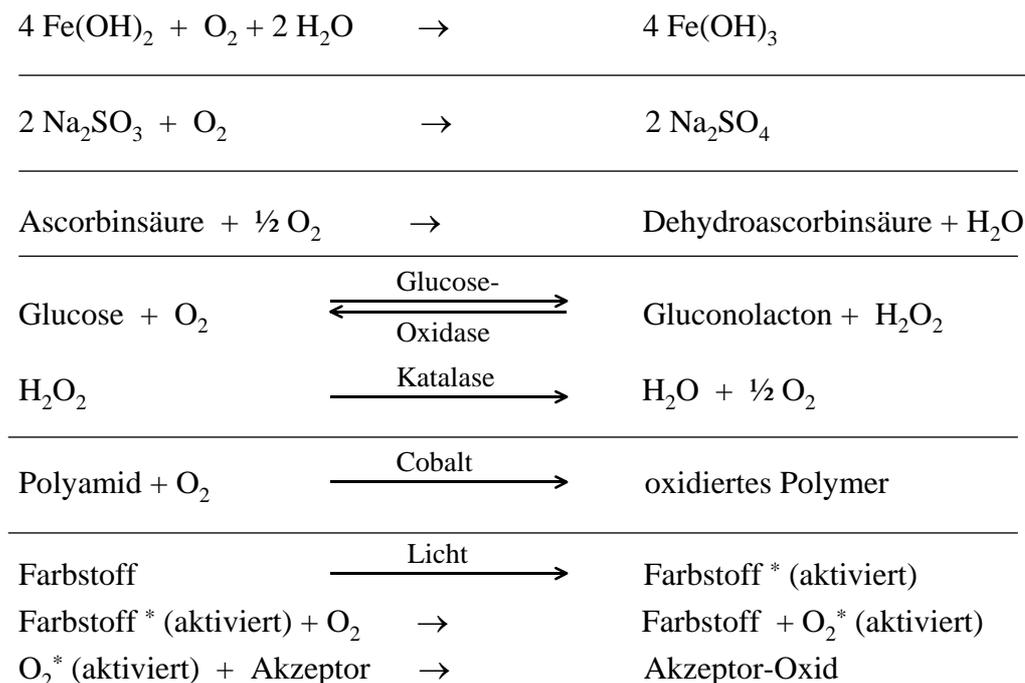
Das BESTPET-Verfahren benutzt ein plasmagestütztes, reaktives Verfahren. Dabei wird Silizium mittels Elektronenstrahlen verdampft, welches an der Außenseite der Flasche im O<sub>2</sub>-Plasma zu SiO<sub>x</sub> reagiert. Glaskin<sup>TM</sup> verwendet eine Mischung aus Methylsiloxan und Sauerstoff. Diese beiden Reaktanten bilden unter Einwirkung von Mikrowellen ein Plasma, das an der Innenseite der Kunststoffflasche zu SiO<sub>x</sub> reagiert. Beim ACTIS-Verfahren wird Acetylen anstelle von Methylsiloxan verwendet [54, 55].

### 2.3.3 Aktive Verpackungen

Seit Mitte der 70er Jahre wurden Anstrengungen unternommen, die herkömmlichen Verpackungsaufgaben, wie Transport, Schutz oder Kommunikation, durch aktive Eigenschaften zu ergänzen. Unter „Active Packaging“ wird allgemein eine Verpackungstechnik verstanden, die aktiv und nachhaltig die Verpackungseigenschaften positiv beeinflusst. Die ersten aktiven Verpackungsbestandteile wurden 1977 in Japan eingeführt und in Form von kleinen Kissen, sogenannten Sachets, der Verpackung zugegeben. Diese Kissen bestehen aus einer durchlässigen Membran, die ein O<sub>2</sub>-Absorbens enthält [56]. O<sub>2</sub>-Absorber sind aber nicht die einzigen Anwendungsfälle beim Aktiven Verpacken. Die Verpackungsatmosphäre kann des Weiteren durch Feuchtigkeits-Absorber und Regulatoren und durch CO<sub>2</sub>- oder Ethylen-Absorber, bzw. CO<sub>2</sub>- oder Ethanol-Emitter, beeinflusst werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ist der Zusatz von

antimikrobiellen Materialien [57]. Eine Sonderform des Aktiven Verpackens ist die sogenannte intelligente Verpackung, bei der ein interner oder externer Indikator die Produktqualität oder die Lebensgeschichte des Füllgutes vom Abfüller bis zum Kunden dokumentiert. Beispiele hierfür sind Zeit-, Temperatur-, Feuchte-, CO<sub>2</sub>- oder O<sub>2</sub>-Indikatoren [58, 59].

Die Sacchets sind zwar sehr effektive O<sub>2</sub>-Scavenger und besitzen ein hohes O<sub>2</sub>-Aufnahmevermögen, haben aber den Nachteil, dass sie für den direkten Kontakt mit Flüssigkeiten nicht geeignet sind. Das aktive Material wird bei Getränkeverpackungen in die Polymermatrix des Packstoffs eingebaut [60]. Die Reaktionsgeschwindigkeit der in der Polymermatrix gebundenen Scavenger ist im Allgemeinen langsamer als bei den in den Sacchets befindlichen, auf Eisen basierenden Materialien [61]. Theoretisch ist jede Substanz als O<sub>2</sub>-Scavenger einsetzbar, die mit O<sub>2</sub> reagiert. Wenn aber der Scavenger in Verbindung mit Lebensmittelverpackungen eingesetzt wird, muss er noch weitere Eigenschaften besitzen: Er muss leicht handhabbar sein und darf keine toxischen Produkte oder ungewünschte Geruchs- und Geschmacksstoffe produzieren. Er darf weiterhin nicht zu teuer sein, muss ein definiertes O<sub>2</sub>-Aufnahmevermögen und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Deshalb sind die zur Verfügung stehenden Chemikalien begrenzt [62].



**Bild 2-8. Reaktionsmechanismen kommerziell eingesetzter O<sub>2</sub>-Scavenger [64]**

Das O<sub>2</sub>-Absorbens kann entweder ein Polymer oder eine im Polymer gelöste oder dispergiertes Reagenz sein. Materialien mit O<sub>2</sub>-absorbierenden Eigenschaften, die bisher eingesetzt wurden, sind Metall-Sulfitverbindungen, Ascorbinsäure oder Eisen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Kombination der beiden Enzyme Glucoseoxidase und Katalase (vgl. Bild 2-8). Eine Übersicht über die im Getränkeverpackungsbereich einsetzbaren Scavenger zeigt Tabelle 2-5.

Der Scavenger muss in der Umgebungsatmosphäre stabil sein. Um die Lagerfähigkeit der Scavenger zu gewährleisten, werden sie häufig erst nach dem Verpacken aktiviert. Möglich ist dies beispielsweise durch einen photosensitiven Farbstoff, der, durch ultraviolettes Licht angeregt, den Sauerstoff in einen Singlet-Zustand aktiviert und so die O<sub>2</sub>-Verbrauchsreaktion beschleunigt. Häufiger jedoch wird der Scavenger durch Feuchtigkeit aktiviert [63]. Die Aktivierung wird durch hohe Temperaturen, z. B. beim Pasteurisieren, beschleunigt. Eine Möglichkeit der Aktivierung durch Feuchtigkeit ist durch das Mischen von Kaliumacetat und Natriumsulfit gegeben. Kaliumacetat ist hygroskopisch und absorbiert genügend Wasser um Natriumsulfit zu lösen. Erst dann kann dieses mit O<sub>2</sub> reagieren.

Tabelle 2-5: O<sub>2</sub>-Scavenger für Getränkeverpackungen [64]

	Verschluss	Flasche	Kunststoffolie
<b>Mögliche Platzierung des Scavengers</b>	Gesamter Verschluss oder Dichtscheibe eines Verschlusses; Weinkorken	Kernschicht einer Multilayer-Kunststoffflasche	Innere Kunststoffschicht einer Kartonverbundverpackung
<b>Aktives Material</b>	Eisen, Sulfite, Ascorbinsäure	PA (MXD6) + Cobalt Salz	Eisen, Sulfite, Ascorbinsäure Photosensitive Farbstoffe
<b>Aktivierung</b>	Wasserdampf	-	Wasserdampf, UV-Licht
<b>Abgefüllte Produkte</b>	Bier, Wein	Bier, Saft, Ketchup	Saft
<b>Kommerzieller Einsatz</b>	W. R. Grace mit Daraform <sup>®</sup>	Crown Cork and Seal mit Oxbar <sup>TM</sup>	Chevron Chemicals mit OSP <sup>TM</sup> ; Multisorb Technologies, Inc. mit FreshMax <sup>®</sup> , Ciba Corp. mit Shelfplus <sup>TM</sup>

In manchen Fällen spielt eine vorhergehende Aktivierung jedoch keine Rolle. Dazu gehören Flaschen, die erst direkt vor dem Befüllen auf einer Streckblasmaschine hergestellt werden. Bei PET-Flaschen, die MXD-6 als Blend oder in einer Multilayer-Schicht enthalten, ist die Gasdurchlässigkeit so gering, dass eine Zeitverzögerung vom Herstellen der Flasche bis zum Verschließen durchaus zumutbar ist, weil die O<sub>2</sub>-Diffusion in PET langsam vor sich geht [60].

In PET-Flaschen kann das O<sub>2</sub>-absorbierende Material dem PET in Form von Blends beigegeben werden. So ist beispielsweise eine PET-Flasche im Einsatz, die bis zu 7 % des Polyamids MXD-6 enthält. Durch Zugabe eines zusätzlich im Polymer gelösten Kobaltsalzes (z. B. Cobaltstearat) als Katalysator wird bewirkt, dass PA mit Sauerstoff reagiert [60].

Verschlusshersteller bieten derzeit Kronenkorken und Kunststoff-Schraubverschlüsse mit O<sub>2</sub>-Scavenger auch auf dem deutschen Markt an. Wichtig für den praktischen Einsatz ist jedoch, dass das Verschließen der Flaschen in herkömmlichen Verschließmaschinen durchgeführt werden kann und die Kosten für derartige Verschlüsse nicht zu hoch sind. Deshalb sind ausschließlich Systeme im kommerziellen Einsatz, bei denen der Scavenger in der Dichtscheibe eingearbeitet ist. Dabei muss der Scavenger bei Konzentrationen wirksam sein, bei denen die mechanischen Eigenschaften der Dichtscheibe noch den Anforderungen genügen. Die O<sub>2</sub>-Verbrauchsrate hängt ab von der Reaktionsfähigkeit und Konzentration des Scavengers, der Durchlässigkeit des Compounds und der Compoundoberfläche. Als Scavenger werden im Verschlussbereich entweder Natriumsulfit bis zu einer Konzentration von 7 %, Ascorbinsäure bis zu einer Konzentration von 4 % unter Zusatz von Metallkatalysatoren oder ein Gemisch aus Ascorbinsäure und Natriumsulfit eingesetzt. Die Ascorbinsäuremenge bestimmt dabei die O<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität, die Art und die Menge an Katalysator legt die Reaktionsgeschwindigkeit fest [65]. Im Allgemeinen ist die Reaktionsgeschwindigkeit anorganischer O<sub>2</sub>-Scavenger, wie etwa Eisen, höher als bei organischen Verbindungen [62].

***Wichtige Parameter, die die Eigenschaften eines O<sub>2</sub>-Scavengers beschreiben sind:***

- Das O<sub>2</sub>-Aufnahmevermögen,
- die O<sub>2</sub>-Reaktionskinetik,
- die Aktivierungsdauer,
- die Aktivierungsfeuchte,
- die Temperaturabhängigkeit.

Die Entwicklung aktiver Verpackungssysteme wird vor allem in Japan und den USA vorangetrieben. In Europa lässt diese Verpackungsform, wenn man von O<sub>2</sub>-Scavengern absieht, noch auf sich warten [66, 67]. Bedenken bestehen hinsichtlich der Sicherheitsaspekte beim Einsatz neuer Materialien, die mit dem Lebensmittel in Wechselwirkung treten können [68, 69].

### 3 Anforderung des Füllgutes an die Verpackung

Die Schutzfunktion stellt eine der wichtigsten Aufgaben der Verpackung dar. Die Schutzfunktion erstreckt sich über folgende Bereiche [70]:

- Mechanische Belastungen,
- Wasserdampfaufnahme bzw. Feuchtigkeitsverlust,
- oxidative Prozesse,
- CO<sub>2</sub>-Verlust karbonisierter Getränke,
- Erhalt der Atmosphäre bei Verpackung mit modifizierter Atmosphäre,
- mikrobieller Befall,
- Aromaverluste,
- Licht,
- tierische Schädlinge.

Um die Qualität des verpackten Lebensmittels während der Lagerdauer zu erhalten, muss die Verpackung richtig dimensioniert werden. Dazu müssen neben der Empfindlichkeit des Füllgutes auch die Eigenschaften der Verpackung bekannt sein [71]. Die Verpackung muss also den Anforderungen des Lebensmittels angepasst sein. Die gewünschte Mindesthaltbarkeit, die Transportbedingungen und die Bedingungen am Zielort sind zu berücksichtigen.

Durch folgende Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Füllgut kann es zur geschmacklichen Beeinträchtigung der Lebensmittel kommen [72]:

- Reaktion des Füllgutes mit permeiertem Sauerstoff,
- Gasverlust durch Permeation,
- chemische und physikalische Wechselwirkung zwischen Lebensmittel und Polymer,
- Migration von Aromastoffen aus dem Lebensmittel ins Polymer,
- Migration von Additiven aus dem Polymer ins Lebensmittel.

#### 3.1 Eigenschaften der in der Getränkeindustrie eingesetzten Verpackungen

##### 3.1.1 Glas und Metall

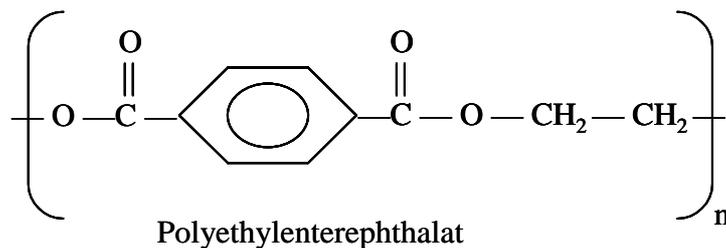
Zum Erfüllen der Verpackungsaufgabe werden in der Getränkeindustrie unterschiedliche Packstoffe eingesetzt. Naturstoffe finden dabei kaum noch Verwendung, mit Ausnahme von Naturkork, der im Winzereisektor immer noch das vorherrschende Verschlussmittel ist. Das gleiche gilt für Porzellan, das in Bügelverschlüssen verarbeitet wird. Der am häufigsten eingesetzte Packstoff, sowohl mengenmäßig als auch hinsichtlich des Gewichts, ist Glas, vor allem in Form von Flaschen. Nach dem 2. Weltkrieg hatte auch die Getränkedose in Deutschland Einzug gehalten. Sie besteht aus Weißblech oder Aluminium. Weiterhin wird Metall als Packstoff für Flaschenverschlüsse eingesetzt. Zu nennen sind hier vor allem Aluminiumrollverschlüsse sowie Kronenkorken und Nockenverschlüsse (Twist-off-Verschluss) aus Weißblech. Betrachtet man die Permeation von Gasen, wie etwa Sauerstoff oder Kohlendioxid,

oxid, so richtet sich das Hauptaugenmerk auf die Kunststoffe, die je nach chemischer Zusammensetzung mehr oder weniger permeabel für Gase, Dämpfe oder Aromen sind. Permeation tritt beim Einsatz von Kunststoffflaschen sowohl durch die Flaschenwand als auch durch den Verschluss auf. Weil beim Verschluss andere geometrische Verhältnisse herrschen als an der Flaschenwand, sollen beide getrennt voneinander betrachtet werden.

### 3.1.2 Kunststoffflasche

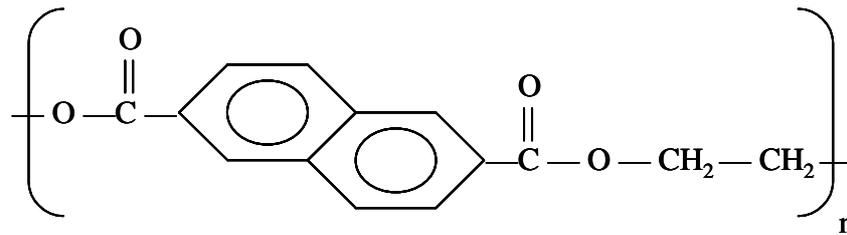
Zum Herstellen von Kunststoffflaschen kommen unterschiedliche Materialien zum Einsatz. Polycarbonat (PC) wird wegen seiner thermischen Stabilität vor allem für Milch eingesetzt. PC widersteht ohne Probleme Temperaturen von 121 °C, was für die Sterilisierbarkeit von Bedeutung ist [73]. Wegen seiner hohen Gasdurchlässigkeit ist PC aber ungeeignet zum Abfüllen O<sub>2</sub>-empfindlicher Produkte. Bei O<sub>2</sub>-empfindlichen Getränken werden andere Packstoffe, wie etwa PET oder PEN verwendet, weil diese, verglichen mit PC, bessere Barriereigenschaften aufweisen [74-76].

Polyethylenterephthalat (PET) ist ein Polyester, der erstmals 1941 für synthetische Fasern hergestellt wurde. Das Wachstum des PET-Absatzes begann aber erst Anfang der 70er Jahre, als man die Eignung dieses Materials für Getränkeverpackungen erkannte.



PET wird aus Dimethylterephthalat und Ethylenglykol synthetisiert. Er ist ein wichtiger Verpackungskunststoff, weil er gute mechanische Eigenschaften besitzt und weitgehend inert gegenüber Lebensmittel ist. PET gehört zu den wenigen Kunststoffen, die für den Lebensmittelkontakt bei höheren Temperaturen zugelassen sind [77]. Eine typischerweise eingesetzte 0,5-l-PET-Flasche wiegt nur 24 bis 40 g im Vergleich zu einer Mehrweg-Glasflasche des selben Nennvolumens, deren Gewicht sich auf etwa 350 g beläuft. Ein weiterer Vorteil von Kunststoffflaschen ist deren Bruchsicherheit [78].

Polyethylenaphthalat (PEN) ist ebenso wie PET ein Polyester. PEN wird aus Ethylenglykol und Dimethyl-2,6-Naphthalen-Dicarboxylat synthetisiert [79-80]. PEN hat deutlich bessere Barriereigenschaften als PET und ist beständiger gegenüber hohen Temperaturen und Chemikalien [81-82].



Polyethylenphthalat

Entscheidet sich ein Abfüller für die Einführung von Kunststoffflaschen, so muss er sich im Vorfeld darüber im Klaren sein, ob diese als Mehrweg- oder Einweggebinde eingesetzt werden sollen. Aus dieser Entscheidung ergeben sich nicht nur Konsequenzen für die dabei entstehenden Kosten, die Art der Abfüllanlage und die Distribution. Auch die Wahl des geeigneten Flaschenmaterials hängt von dieser Entscheidung ab. So ist PET für O<sub>2</sub>-empfindliche Produkte zu gasdurchlässig. Multilayer und beschichtete Kunststoffflaschen sind dagegen zu instabil für den Mehrwegeinsatz, und PEN-Flaschen sind für den Einwegbereich zu teuer.

### 3.1.3 Verschlussmittel

Gängige Verschlussmittel für Flaschen sind Kronenkorken (Bördelverschlüsse), Aluminiumanrollverschlüsse und Kunststoffschraubverschlüsse. Darüber hinaus sind z. B. für Saft- und Milchflaschen noch Nockendeckel, Korken für Weinflaschen und für Bierflaschen seit den 90er Jahren auch vermehrt wieder Bügelverschlüsse im Einsatz. In dieser Arbeit wird wegen ihrer dominierenden Bedeutung aber hauptsächlich auf die ersten drei Varianten eingegangen. Kronenkorken und Aluminiumanrollverschlüsse ähneln sich hinsichtlich der Permeationswege des Permeaten, denn Permeation tritt nur durch den Compound bzw. die eingelegten Dichtscheiben auf, da das Metall an sich keine messbare Gasdurchlässigkeit erlaubt. Der Permeationsweg durch reine Kunststoffschraubverschlüsse ist ein anderer. Sie können zwar auch mehrteilig aufgebaut sein, bestehen aber ausschließlich aus Kunststoff, so dass der gesamte Verschluss als Permeationsweg zu Verfügung steht.

#### **Kronenkorken**

Der Kronenkorken besteht aus elektrolytisch verzinnem oder verchromtem Weißblech nach DIN 6099 [83] mit einer Blechdicke von  $0,235 \pm 0,02$  mm. Das anfangs eingesetzte Dichtungsmaterial Presskork bzw. Presskork mit Aluminiumfolie gab dem Kronenkorken seinen Namen. Heute wird nur mehr Kunststoff als Dichtungsmaterial eingesetzt. Die Dichtungsmasse besteht aus geschäumtem und ungeschäumtem PVC, ungeschäumten EVA oder EVA-freien Blends. PVC-freie Compounds, die ohne Zugabe von Weichmachern hergestellt werden, bestehen aus Gemischen von PE, PP, EVA-Copolymeren und Elastomeren [84]. Die Compoundmasse beträgt bei den geschäumten PVC-haltigen Kronenkorken zwischen 200 und 250 mg, bei den ungeschäumten PVC-freien Compounds beträgt die Masse der Dichteinlage nur 170 bis 230 mg.

### **Aluminiumanrollverschlüsse**

Anrollverschlüsse aus Aluminium besitzen eine Blechdicke von  $0,21 \pm 0,02$  mm. Weitere Angaben über Anforderung, Gebrauchsfunktion und Prüfmethode der Anrollverschlüsse sind in den speziellen Technischen Liefer- und Bezugsbedingungen (STLB) für Anrollverschlüsse aus Aluminium zu finden [85]. Die Dichtungsmasse besteht, ebenso wie bei den Kronenkorken, aus geschäumtem oder ungeschäumtem PVC, ungeschäumtem EVA oder EVA-freien Blends. Die Compoundmasse beträgt bei den PVC-haltigen Verschlüssen zwischen 350 und 450 mg, sonst 230 bis 250 mg. Das Gewinde der Anrollverschlüsse wird erst während des Verschließvorgangs durch vertikal frei bewegliche Gewinderollen ausgebildet.

### **Kunststoffschraubverschlüsse**

Im Gegensatz zu den Aluminiumanrollverschlüssen besitzen Kunststoffschraubverschlüsse ein vorgefertigtes Gewinde. Die Schraubverschlüsse können ein- oder mehrteilig konstruiert sein. Für die Gasdurchlässigkeit der Kunststoffschraubverschlüsse ist, wie auch bei den anderen Verschlussvarianten, der Kontaktbereich zwischen der Dichtfläche des Verschlusses und der Mündungsoberkante der Flasche maßgebend. Einteilige Schraubverschlüsse dichten entweder durch einen trompetenförmigen Einsatz in der Flaschenmündung oder auf der horizontalen Mündungsfläche ab. Die horizontale Abdichtung an der Mündungsoberkante und an der Mündungsaußenseite ist meistens bei mehrteiligen Verschlüssen anzutreffen [86, 87]. Die Werkstoffe von einteiligen Schraubverschlüssen sind PE oder PP und somit als schlechte O<sub>2</sub>-Barrieren nur bedingt geeignet zum Abfüllen O<sub>2</sub>-empfindlicher Produkte. Mehrteilige Schraubverschlüsse können dagegen mit einer Dichtscheibe mit geringer O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Durchlässigkeit ausgestattet sein. Mehrschichtige Barriere-Dichtscheiben bestehen aus mindestens einer Barrierschicht in der Mitte (z. B. EVOH) und zwei äußeren Trägerschichten (z. B. EVA). Neuerdings werden vermehrt auch aktive O<sub>2</sub>-Barrieren in die Dichtscheiben mit eingearbeitet, die O<sub>2</sub>-verbrauchende Substanzen enthalten, und somit nicht nur von außen permeierenden Sauerstoff binden sondern nach Herstellerangaben zum Teil auch Rest-O<sub>2</sub>, der im Flaschenhals eingeschlossen wird, chemisch binden können.

#### **3.1.4 Einweg- und Mehrwegverpackungen**

Bezüglich des Recyclings unterscheidet man bei Kunststoffflaschen generell drei verschiedene Varianten:

- Einweg-Verpackungen,
- Zweiweg-Verpackungen und
- Mehrweg-Verpackungen.

*Einweg-Verpackungen* werden vom Verbraucher genau einmal bestimmungsgemäß verwendet und von ihm selbst über das DSD entsorgt. *Zweiweg-Verpackungen* werden, ebenso wie die Einwegverpackungen, nur einmal vom Verbraucher verwendet. Sie werden jedoch in Mehrweg-Transportverpackungen verkauft und vom Abfüller zum Zwecke des werkstoffli-

chen Recyclens zurückgenommen. Die Zweiweg-Verpackungen sind bepfandet. *Mehrweg-Verpackungen* sind ebenfalls bepfandet, werden jedoch mehrmals in Verkehr gebracht [88].

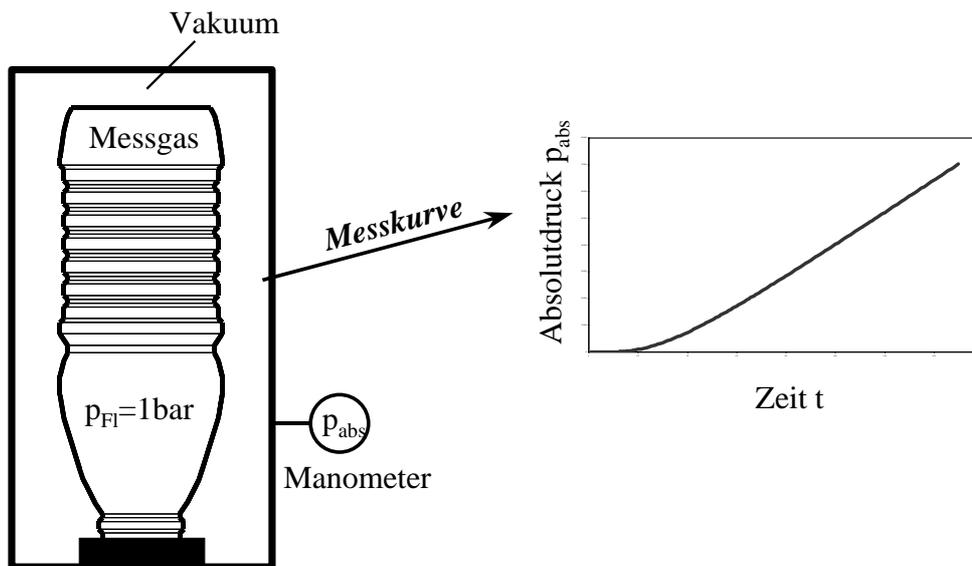
Der Einsatz von Verbundpackstoffen (PET/PA/PET oder PET/EVOH/PET) und bedampften Materialien (Actis, BESTPET, Glaskin) ist nur im Einwegbereich möglich. Nachteilig ist jedoch neben den technologischen Problemen auch die schwierige werkstoffliche Recyclierfähigkeit derartiger Flaschen.

PEN bietet im Vergleich zu anderen Polyestern im Verpackungsbereich derzeit die besten Materialeigenschaften bezüglich Gasbarriere, mechanischer und thermischer Stabilität, sind jedoch rund 5-10mal teurer als herkömmliches Polyester (5-6 €/kg PEN). Die Gesamtabfüllkosten sind beim Verarbeiten von PEN-Mehrwegflaschen höher als beim Abfüllen von Glasflaschen. Bei einer rund 42 g schweren 0,5-l-PEN-Flasche belaufen sich allein die Materialkosten einer Flasche auf etwa 0,25 €, der Preis einer fertigen Flasche liegt dann bei rund 0,30 €. Bezüglich der erreichbaren Umlaufzahl ist zu erwarten, dass diese nur etwa halb so groß sein wird wie bei Glasflaschen. Des Weiteren ist die Ausbringung der Abfüllanlagen für Polyesterflaschen geringer [89].

### 3.1.5 Klassifizierung der Messmethoden

Die Messmethoden zum Bestimmen der Gasdurchlässigkeit einer Flasche lassen sich in drei Kategorien einteilen: die Absolutdruckmethode, die isostatische Methode und die quasi-isostatische Methode. Die Unterschiede dieser drei Messmethoden und die dabei resultierenden Messwertkurven sind in Bild 3-1 bis Bild 3-3 dargestellt [90].

Eine manometrische und volumetrische Messtechnik zum Bestimmen der Gasdurchlässigkeit von Folien ist in der Norm ASTM D 1434 beschrieben [91]. Für die Messung an Hohlkörpern muss diese Norm entsprechend modifiziert werden (Bild 3-1). Bei der Absolutdruckmethode wird das zu untersuchende Gebinde, z. B. eine Kunststoffflasche, in einen Messzylinder mit bekanntem Innenvolumen eingebracht. Das Flascheninnere wird mit dem Messgas mit einem Absolutdruck von beispielsweise 1 bar beaufschlagt. Zwischen Flaschenaußenwand und Behälterwand wird ein Vakuum erzeugt. Aufgrund des Partialdruckgefälles permeiert das Messgas vom Flascheninneren nach außen. Nach der Durchbruchzeit steigt der Druck in der Messkammer zuerst langsam und dann schneller an, bis im stationären Bereich pro Zeiteinheit ein konstanter Druckanstieg zu verzeichnen ist. Da das Partialdruckgefälle im Laufe der Zeit sinkt, wird sich die Messkurve bei langen Messzeiten wieder abflachen. Aus dem Druckanstieg pro Zeiteinheit kann bei Kenntnis des Gasvolumens zwischen Behälteraußen- und Messbehälterinnenwand die permeierte Gasmenge berechnet werden. Es kommt ein Drucksensor zum Einsatz, der den Vorteil hat, dass damit die Gaspermeation aller Gase bestimmt werden kann, da es sich hierbei nicht um einen gasspezifischen Sensor handelt.



**Bild 3-1. Absolutdruckmethode**

Der Messaufbau bei der isostatischen Methode in Bild 3-2 ist vergleichbar mit der Absolutdruckmethode, mit dem Unterschied, dass hier kein Absolutdruckgefälle sondern ein Partialdruckgefälle zwischen Behälterinnen- und -außenseite herrscht. Dazu wird das Innere des Behälters mit einem Trägergas umspült, während die Außenseite mit dem Messgas umspült wird. Es ist in diesem Fall auch die umgekehrte Konfiguration möglich. Bei der isostatischen Methode herrscht, wie der Name schon sagt, innerhalb und außerhalb des Gebindes der gleiche Absolutdruck. Der Absolutdruck bleibt während der Messung auch konstant, während der Partialdruck des Messgases im Trägergas ansteigt bis im stationären Bereich ein konstanter Wert erreicht wird. Der Partialdruck des Messgases entspricht der Gasdurchlässigkeit dieses Messgases durch das Gebinde und wird mit einem spezifischen Sensor erfasst. Zum Detektieren des Sauerstoff werden häufig elektrochemische Sensoren eingesetzt.

Bei der quasiisostatischen Methode (Bild 3-3) wird das Innere des Gebindes mit Messgas oder einem Messgasgemisch umspült, außerhalb des Gebindes befindet sich das Trägergas. Durch Permeation reichert sich das Trägergas mit dem Messgas an. Zu verschiedenen Zeitpunkten werden Gasproben des mit Messgas angereicherten Trägergases entnommen und gaschromatographisch analysiert. Aus dem Anstieg des Partialdrucks in Abhängigkeit der Zeit kann, wie bei der Absolutdruckmethode, die permeierte Gasmenge berechnet werden. Die quasiisostatische Methode ermöglicht keine kontinuierliche Messung es können mit dem GC aber mehrere Messgase gleichzeitig untersucht werden.

Bei oben genannten Methoden ist die Verpackung nicht mit einem Produkt, sondern mit Gas gefüllt. Daneben existieren aber auch noch polarographische [92] und optische Sensoren [93], mit denen der Sauerstoff direkt im Füllgut bestimmt werden kann.

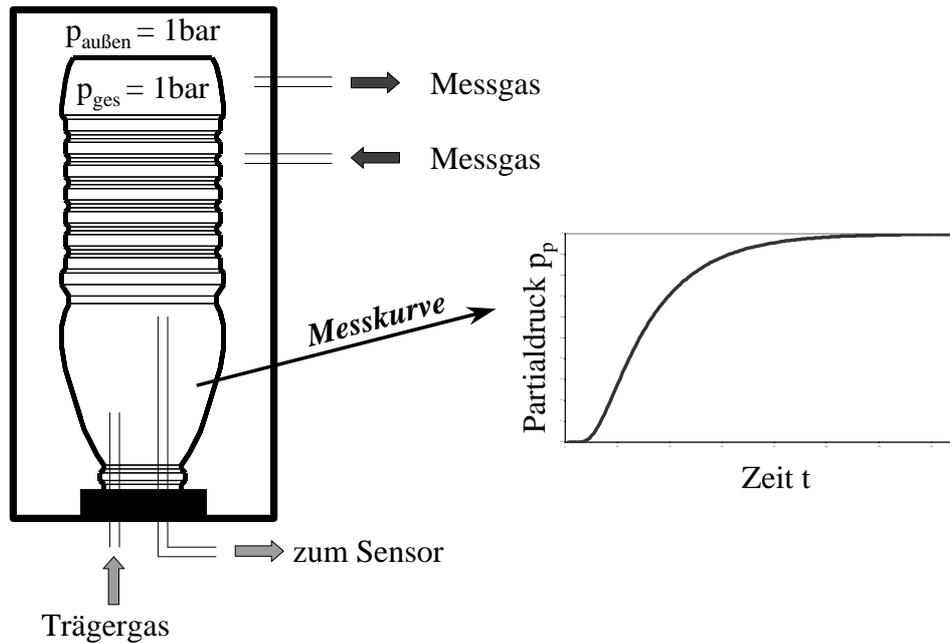


Bild 3-2. Isostatische Methode

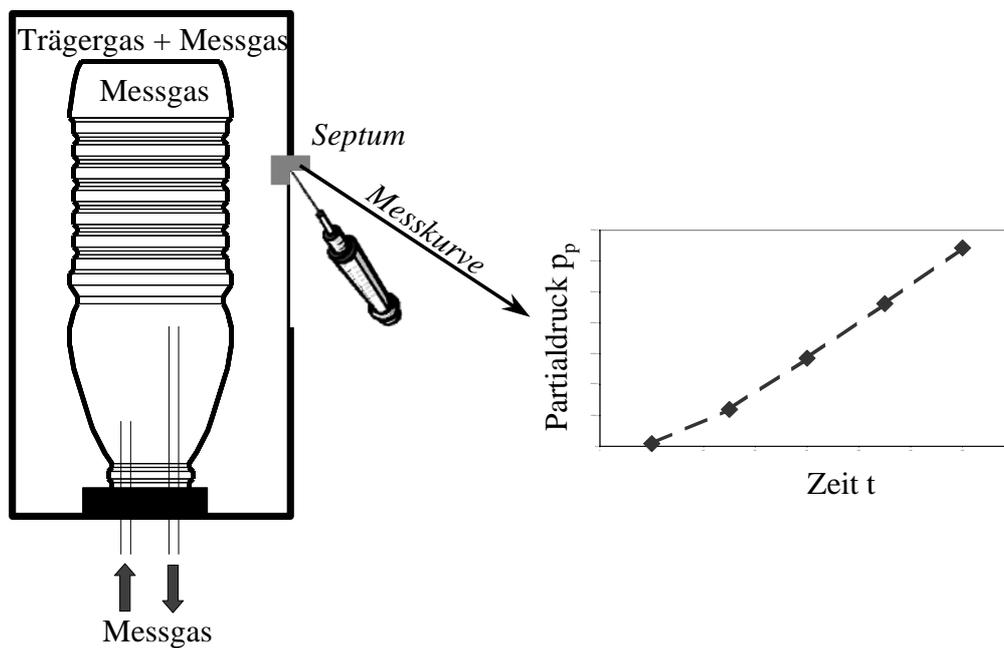
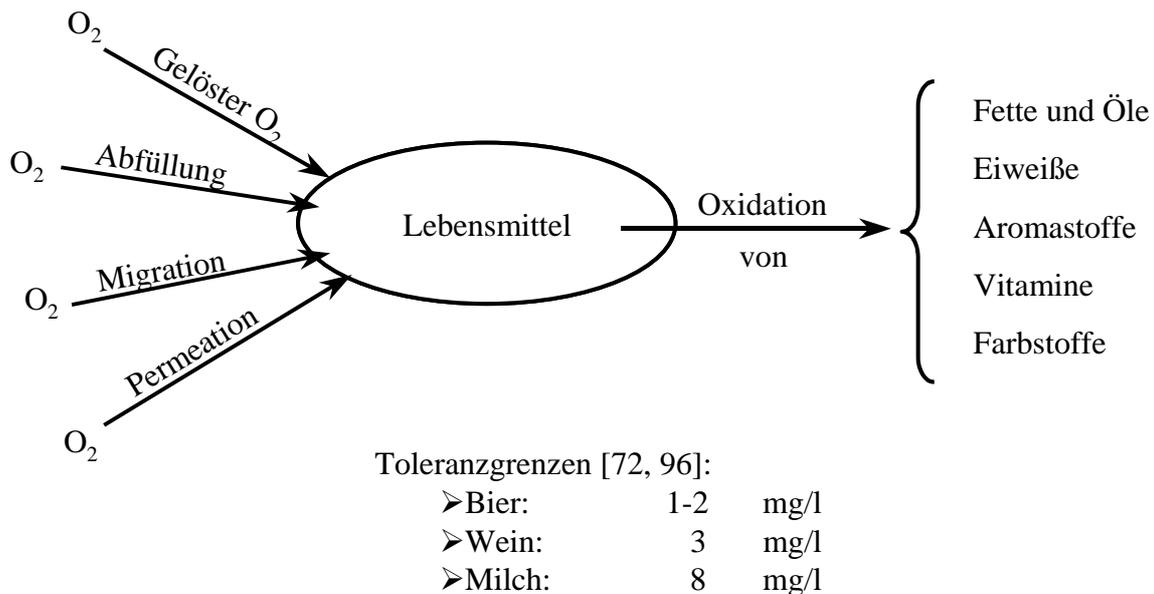


Bild 3-3. Quasiisostatische Methode

### 3.2 Gefährdung oxidationsempfindlicher Getränke durch Sauerstoff

Viele Lebensmittel sind aufgrund ihrer Zusammensetzung oxidationsgefährdet. Besonders gefährdete Inhaltsstoffe sind alle essentiellen Fettsäuren, Proteine, Aromastoffe, Farbstoffe sowie die Vitamine A, C und E. Die schädlichen oxidativen Prozesse hängen aber nicht nur

von der  $O_2$ -Permeation durch den Packstoff, sondern auch von dem vor dem Verschließen im Kopfraum und im Füllgut vorhandenen Sauerstoff ab. Zu den weiteren Einflussfaktoren zählen unter anderem der Wassergehalt der Lebensmittel, die Löslichkeit und Diffusion des Sauerstoffs im Lebensmittel, die Temperatur und der Lichteinfluss.  $O_2$ -induzierte Schädigungen von Lebensmitteln führen zu einer Veränderung des Aromaprofils, zur Bildung unerwünschter Geschmacksstoffe, Verfärbung oder zum Abbau von Vitaminen [94]. In Bild 3-4 sind die  $O_2$ -Quellen und die daraus resultierenden Schädigungen schematisch dargestellt.



**Bild 3-4. Schädigende Wirkung des Sauerstoffs**

Der Verderb  $O_2$ -empfindlicher Lebensmittel hängt aber nicht nur vom Überschreiten von Toleranzgrenzen ab, sondern auch von der Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher der Sauerstoff reagiert. Für den Qualitätserhalt von festen oder pastösen Gütern spielt darüber hinaus noch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Lebensmittel eine Rolle. Ist diese Diffusionsgeschwindigkeit kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit, so sind vor allem die Randschichten betroffen [70, 71].

### 3.2.1 Geschmackliche Veränderungen im Bier

Die Haltbarkeit von abgefülltem Bier war schon immer eines der wichtigsten Probleme in Brauereien. Bier ist wohl das  $O_2$ -empfindlichste Getränk überhaupt. Der schädliche Einfluss einer erhöhten  $O_2$ -Aufnahme bei der Abfüllung auf die Geschmacksstabilität des Bieres ist bekannt [z. B.: 95 - 97]. Die bei der Bieralterung auftretenden Veränderungen der Bieraromastoffe lassen sich sowohl sensorisch wahrnehmen als auch analytisch erfassen. Die meisten Methoden zur Vorhersage der Geschmacksstabilität des Bieres beruhen auf statistischen Korrelationen mit dem Auftreten eines Alterungsgeschmacks. Carbonylverbindungen, insbesondere ungesättigte aliphatische Aldehyde, tragen maßgeblich zur Ausbildung des Alterungsgeschmacks bei.

Wichtige Mechanismen, die während der Bieralterung auftreten, sind [98]:

- Streckerabbau von Aminosäuren,
- Melanoidin-aktivierte Oxidation höherer Alkohole,
- oxidativer Abbau von Isohumulonen,
- Autoxidation von Fettsäuren,
- enzymatischer Lipidabbau,
- Aldolkondensation von Aldehyden und
- sekundäre Oxidation langkettiger ungesättigter Fettsäuren.

Alterungsrelevante Aromastoffe entstehen vorwiegend durch Oxidation höherer Alkohole, durch Oxidation von Isohumulonen und aus Oxidationsprodukten langkettiger, ungesättigter Fettsäuren. Bisherige Arbeiten im Bereich der Geschmacksstabilität haben eine Reihe von Aromastoffen und Indikatorsubstanzen aufgezeigt, die eine signifikante Zunahme mit der Entstehung eines Alterungsgeschmacks des Bieres zeigen [99 - 101]. Einige der mittels Gaschromatographie bestimmten Alterungskomponenten lassen sich zudem als O<sub>2</sub>-Indikatoren oder Wärmeindikatoren interpretieren.

Des Weiteren wird die Geschmacksstabilität des Bieres über die Entstehung von Radikalreaktionen gemessen. Alle Biere enthalten natürlich vorhandene Antioxidantien, welche die Geschmacksstabilität verbessern, indem sie Oxidationsprozesse durch freie Radikale verhindern. Biere mit einer hohen antioxidativen Aktivität sind widerstandsfähiger gegenüber Oxidation und haben folglich eine bessere Geschmacksstabilität. Die von Brauereien angegebene Mindesthaltbarkeit variiert im Durchschnitt zwischen 6 und 12 Monaten.

### 3.2.2 Oxidativer Abbau von Fettsäuren in Milch

Fetthaltige Lebensmittel, wie etwa Milch, sind empfindlich gegenüber oxidativen Reaktionen. Die Geschwindigkeit des oxidativen Verderbs ist von folgenden Faktoren abhängig [102]:

- Konzentration und Wirksamkeit von Antioxidantien,
- O<sub>2</sub>-Partialdruck,
- der mit Sauerstoff in Berührung kommenden Fettoberfläche,
- Temperatur,
- Licht und
- Fettsäurespektrum.

So reagieren beispielsweise ungesättigte Fettsäuren schneller mit Sauerstoff als gesättigte und von den gesättigten Fettsäuren sind kürzere empfindlicher als längere. Die Phosphatide sind wegen ihres hohen Anteils an mehrfach ungesättigten Fettsäuren am empfindlichsten gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff. Letztendlich entstehen aus den Fettsäuren Spaltprodukte, wie etwa Octanal, 2-Nonenal oder 2,4-Dienale, die bei Überschreiten eines Geschmacks-

schwellenwertes einen ungewünschten Oxidationsgeschmack hervorrufen. Entscheidend für das Ausbilden des Oxidationsgeschmacks ist die Anwesenheit von Luftsauerstoff.

Milch unterscheidet sich in ihrer Oxidationsempfindlichkeit durch die Anwesenheit der Antioxidantien Tocopherol, Sulfhydrylgruppen oder Ascorbinsäure. Ascorbinsäure zeigt in Abhängigkeit von den Konzentration ein unterschiedliches Verhalten. Während es bei normalen Gehalten zwischen 10 und 20 mg/l oxidierend wirkt, fungiert sie bei Anreicherung auf 50 bis 100 mg/l als Antioxidans.

### 3.2.3 Abbau von Vitaminen

Vitamine sind wertgebende Substanzen, welche die physiologischen Eigenschaften von Getränken positiv beeinflussen. Durch den Einfluss von Sauerstoff werden Vitamine, wie beispielsweise die Ascorbinsäure, im Verlauf der Lagerzeit abgebaut. *Solomon* und *Svanberg* [103] haben Glasflaschen mit Orangensaft mit einem Ausgangssauerstoffgehalt von 1 mg/l befüllt und mit Verschlüssen von unterschiedlichen Barriereeigenschaften verschlossen. Der anfängliche O<sub>2</sub>-Gehalt führte innerhalb von sieben Tagen zu einer 20-prozentigen Abnahme des Ascorbinsäuregehaltes. Danach wurde der Ascorbinsäureabbau maßgeblich durch die Barriereeigenschaften des Verschlusses beeinflusst. Je schlechter die Barriereeigenschaften des Verschlusses war, desto mehr Ascorbinsäure wurde abgebaut. Leider sind in dieser Veröffentlichung nur die Zusammensetzung des Verschlussmaterials und nicht dessen Gasbarriereeigenschaften angegeben. Parallel dazu wurde der Lichteinfluss auf den Ascorbinsäureabbau untersucht und festgestellt, dass das Licht keinen signifikanten Einfluss auf den Ascorbinsäureabbau ausübte.

*Boy* [102] hat die Abbaurrate von Ascorbinsäure in Milch untersucht. Sie hat die Milch in Kartonverbund-Verpackungen mit und ohne Kopfraum abgefüllt und die Packungenteilweise geschüttelt. Wenn im Falle von Packungen ohne Kopfraum die zur Verfügung stehende O<sub>2</sub>-Menge begrenzt wird, folgt der Abbau der Ascorbinsäure einer Reaktion 0. Ordnung. Hierbei ist der Abbau der Ascorbinsäure eindeutig von der Geschwindigkeit der O<sub>2</sub>-Aufnahme durch die Verpackung abhängig. Nach Schütteln einer Kartonverpackung mit Kopfraum zeigt sich dahingegen eine exponentielle Abnahme der Ascorbinsäure. Durch das Schütteln wird so viel Sauerstoff in der Milch gelöst, dass die Abbaurrate nur noch von der Ascorbinsäurekonzentration abhängt und der O<sub>2</sub>-Gehalt nicht mehr der begrenzende Faktor ist. Der Abbau folgt dann einer Reaktion 1. Ordnung.

### 3.2.4 Verfärbung von Lebensmitteln

Neben der geschmacklichen Beeinträchtigung und dem oxidativen Abbau von Vitaminen und Fettsäuren treten im Beisein von Sauerstoff bei manchen Lebensmitteln auch farbliche Veränderungen auf. Diese Veränderungen sind abhängig von der Art und Konzentration natürlicher oder künstlicher Farbstoffe im Lebensmittel. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Bräunung an der Oberfläche von Tomatenketchup [104]. Die örtliche Begrenzung der Verfärbung ist dar-

auf zurückzuführen, dass durch die Textur des Ketchups keine Konvektion auftritt und die O<sub>2</sub>-verbrauchenden Reaktionen schneller ablaufen als die diffusiven Prozesse.

Da das Füllgut in Getränkeverpackungen nicht immobilisiert ist, treten in Getränken homogene Verfärbungen auf. Gefährdet sind beispielsweise Fruchtsäfte, wobei sich diese je nach Art und Zusammensetzung in ihrer Neigung zum Verfärben deutlich unterscheiden. Karotin ist als gelblicher Farbstoff in vielen Getränken natürlicherweise vorhanden. Durch Oxidation kann es zu einer unerwünschten Verfärbung (Bräunung) dieses Farbstoffes und damit des Saftes kommen. Es hat sich gezeigt, dass sich verschiedene Säfte in Anwesenheit von Sauerstoff verfärben bzw. entfärben. Dabei unterscheiden sich die Verfärbungsgrade je nach Gasdurchlässigkeit des gewählten Verpackungssystems. Auch die Zusammensetzung der Fruchtsäfte hat Einfluss auf den Grad der Verfärbung. So hat sich bei Acajoubaumsaft eine dunkle Verfärbung ergeben, wohingegen Maracujasaft, der ebenfalls Karotin enthält, unempfindlicher gegenüber oxidativer Verfärbung zu sein scheint. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied liegt in der Tatsache, dass Acajoubaumsaft β-Karotin enthält, Maracujasaft hingegen ξ-Karotin [105]. Aber auch andere Getränke, wie z. B. Orangensaft oder Bier, sind empfindlich gegenüber oxidationsbedingter Bräunung [98, 103].

### 3.3 O<sub>2</sub>-Aufnahme bei gleichzeitiger O<sub>2</sub>-Zehrung durch das Füllgut

Die O<sub>2</sub>-Aufnahme eines Lebensmittels beim Produktionsprozess, beim Verpacken und nach dem Verschließen bis zum Verzehr beim Kunden interessiert immer dann, wenn das Lebensmittel einem O<sub>2</sub>-bedingten Verderb ausgesetzt ist. Aber gerade dann ist das messtechnische Erfassen der O<sub>2</sub>-Aufnahme des Füllgutes während der Lagerzeit nicht möglich, da dieser durch die Reaktion mit Lebensmittelinhaltsstoffen verbraucht wird. Die aufgenommene O<sub>2</sub>-Menge kann jedoch bei Kenntnis der Reaktionskinetik des Sauerstoffs mit Füllgutbestandteilen und der Diffusionseigenschaften in der Packung mit Hilfe mathematischer Modelle ermittelt werden.

Forcierte Alterungsversuche durch Lagerung bei höheren Temperaturen oder durch Temperaturwechsel (0 °C/40 °C) sind bei O<sub>2</sub>-durchlässigen Verpackungsmaterialien nicht aussagekräftig, weil eine Temperaturerhöhung nicht nur die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beschleunigt, sondern auch mit einer größeren O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit der Verpackung einhergeht. Außerdem weist die Reaktionskinetik verschiedener Prozesse nicht die gleiche Temperaturabhängigkeit auf.

Die O<sub>2</sub>-Permeation im dreidimensionalen Fall bei gleichzeitiger O<sub>2</sub>-Zehrung wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - k \cdot c^n \quad (3-1)$$

Bei Getränken wird dabei von einer Reaktion 1. Ordnung ( $n = 1$ ) ausgegangen. Gleichung (3-1) kann für komplizierte Geometrien nicht mehr analytisch gelöst werden. Soll dennoch eine geschlossene Lösung gefunden werden, so sind vereinfachende Annahmen zu treffen.

*Ahrne u.a.* [106] haben die O<sub>2</sub>-Aufnahme von Orangensaft, der in quaderförmige Kartonverbund-Verpackungen abgefüllt wurde, bei gleichzeitiger O<sub>2</sub>-Zehrung durch das Füllgut untersucht. Sie haben ihr eindimensionales, mathematisches Modell mit eigenen Messungen und Messergebnissen abgesichert. Dabei hat sich, wie bereits oben angedeutet, gezeigt, dass bei Verpackungen mit guten Barriereigenschaften, wie sie die Kartonverbund-Verpackungen darstellen, die O<sub>2</sub>-Diffusion durch die Verpackung der limitierende Faktor ist.

*Hall und Otto* [107] haben mittels der Methode der Finiten Differenzen realistische Flaschenformen nachgebildet und die O<sub>2</sub>-Diffusion durch die Verpackung in das Füllgut numerisch simuliert. Die Annahmen, die dort getroffen wurden, sind jedoch zum großen Teil unrealistisch. So nehmen sie bei einem Rechenbeispiel an, dass die O<sub>2</sub>-Konzentration im Kopfraum atmosphärischen Bedingungen entspräche, beachten aber nicht, dass ein O<sub>2</sub>-empfindliches Produkt nicht mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt im Kopfraum von 21 % abgefüllt wird. Oder in einem anderem Fallbeispiel rechnen sie mit unrealistischen Schichtdickenverteilungen.

*Kim u.a.* [108] verwendeten die Methode der Finiten Differenzen, um die O<sub>2</sub>-Diffusion in quaderförmige Verpackungen bei gleichzeitiger chemischer Reaktion des Sauerstoffs mit Ascorbinsäure in Apfelsaft numerisch zu ermitteln. Zum Überprüfen des Modells haben sie für den eindimensionalen Fall den O<sub>2</sub>- und Ascorbinsäure-Gehalt bei Permeation durch eine 22 µm dicke Verpackung messtechnisch erfasst und mit Simulationsergebnissen verglichen.

*Barron* [109] hat den durch Ascorbinsäure bedingten O<sub>2</sub>-Verbrauch in Apfelsaft und Wasser in einer zylindrischen Verpackung, deren Boden und Deckel gasdicht waren, numerisch berechnet. Dazu hat er Gleichung (3-1) für die Zylindergeometrie mittels FEM numerisch gelöst. Er hat die Simulationsergebnisse mit Messergebnissen verglichen und dabei für die chemische Reaktion eine Reaktionskonstante erster Ordnung in Höhe von  $k = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ermittelt.

*Sadler u.a.* [110, 111] haben eine analytische Lösung von Gleichung (3-1) angewandt um die Gasdurchlässigkeit für den eindimensionalen Fall bei simultaner Reaktion des Sauerstoffs zu bestimmen. Dazu sind jedoch die folgenden, vereinfachenden Annahmen zu treffen: Wenn die Reaktion von 1. Ordnung ist und die Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit dem Füllgut so groß ist, dass der Sauerstoff verbraucht ist bevor er die gegenüberliegende Behälterwand erreicht, kann die O<sub>2</sub>-Konzentrationsverteilung durch folgende Gleichung beschrieben werden [5]:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{k}{D}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} - \sqrt{k \cdot t}\right) + \exp\left(x \cdot \sqrt{\frac{k}{D}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} + \sqrt{k \cdot t}\right)}{2} \quad (3-2)$$

Gleichung (3-2) gilt jedoch nur für feste oder pastöse Lebensmittel, wie z. B. Tomatenketchup, bei denen der Verderb räumlich begrenzt bleibt, nicht aber bei flüssigen Lebensmitteln.

Die O<sub>2</sub>-Aufnahme hängt maßgeblich vom Verhältnis der O<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizienten im Polymer und Füllgut, D<sub>P</sub>/D<sub>F</sub>, ab. Je größer das Verhältnis D<sub>P</sub>/D<sub>F</sub>, um so weniger wird die O<sub>2</sub>-Barriere durch das Füllgut beeinflusst. Für den eindimensionalen Fall eines halb-unendlichen Stabes, und falls das Füllgut nicht mit Sauerstoff reagiert, kann Gleichung (3-1) näherungsweise gelöst werden. Der O<sub>2</sub>-Partialdruck  $p$  an einer Stelle  $x$  innerhalb des Füllgutes berechnet sich dann nach [112]:

$$p = \frac{2 \cdot p_0}{1 + \sigma} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left( \alpha^n \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{(2 \cdot n - 1) \cdot l + k \cdot x}{2 \cdot \sqrt{D_P \cdot t}}\right) \right) \quad (3-3)$$

mit :

$$k = \sqrt{\frac{D_P}{D_F}}; \quad \sigma = k \cdot \frac{\rho_F \cdot S_F \cdot D_F}{\rho_P \cdot S_P \cdot D_P}; \quad \alpha = \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1}$$

Mit  $l$  ist die Polymerdicke und mit  $x$  ist die Tiefe im Füllgut bezeichnet. Gleichung (3-3) kann zwar nicht auf reale Verpackungen übertragen werden, aber mit ihr kann der Einfluss des Füllgutes auf den O<sub>2</sub>-Durchgang abgeschätzt werden. Demzufolge ist der Einfluss des Füllgutes auf die Barriereigenschaften der Verpackung bei Hochbarrierekunststoffen, wie etwa PVDC, zu vernachlässigen [111].

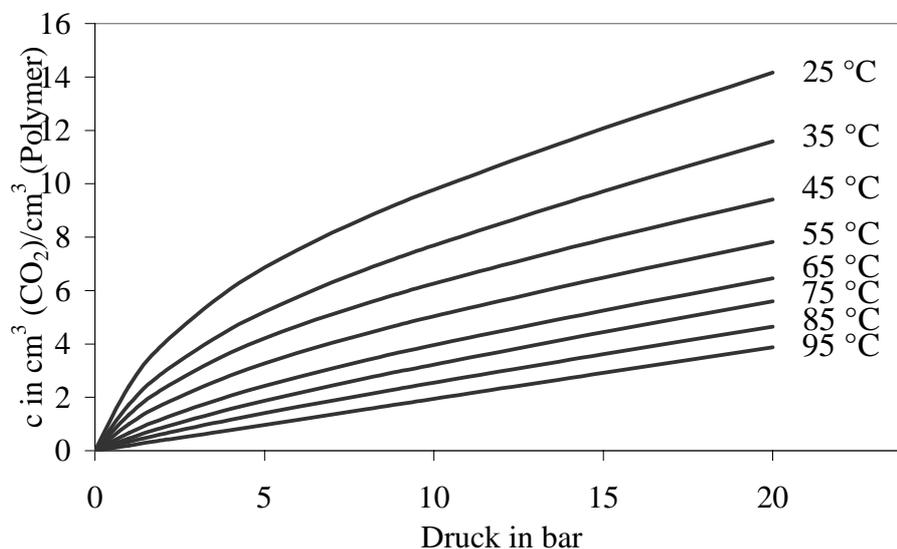
### 3.4 CO<sub>2</sub>-Verlust karbonisierter Getränke

Der Permeationskoeffizient bei der CO<sub>2</sub>-Diffusion durch Kunststoffe wird durch den Partialdruck und die Temperatur beeinflusst. Im Falle von PE wirkt sich oberhalb der kritischen Temperatur von Kohlendioxid (31 °C) eine Druckerhöhung erst bei Drücken über 20 bar signifikant auf den Permeationskoeffizienten aus. Je weiter die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur von Kohlendioxid liegt, desto stärker wächst der Permeationskoeffizient bei steigendem Druck. Bei Atmosphärendruck und darunter ist der Permeationskoeffizient auch bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur druckunabhängig [113]. Unterhalb der kritischen Temperatur von Kohlendioxid kann die Permeation also anhand der Dual-Sorption-Theorie beschrieben werden. Noch deutlicher wird der Effekt der Dual-Sorption-Theorie bei der CO<sub>2</sub>-Permeation durch PET [21, 25, 114, 115]. Die CO<sub>2</sub>-Löslichkeit unterhalb der Glasübergangstemperatur von PET lässt sich mit der Dual-Sorption-Theorie beschreiben. Oberhalb der Glasübergangstemperatur gilt das Henrysche Gesetz.

Karbonisierte Getränke besitzen erhöhte  $\text{CO}_2$ -Gehalte. Mineralwässer enthalten etwa 7,5 g/l Kohlendioxid. Die Beziehung zwischen der Temperatur und der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in Wasser ist gegeben durch [116]

$$S_{\text{CO}_2} = 10 \cdot \exp\left(-11,073 + \frac{2725}{T}\right) \quad (3-4)$$

wobei  $S_{\text{CO}_2}$  die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser in der Einheit g/(l·bar) und  $T$  die absolute Temperatur in K ist. Eine gelöste  $\text{CO}_2$ -Menge von 7,5 g  $\text{CO}_2$ /l bedingt folglich bei Raumtemperatur einen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von etwa 5 bar. Somit kann die  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit im Packstoff PET nicht mehr durch das Henrysche Gesetz beschrieben werden, was bei der Übertragung der Messergebnisse auf Praxisbedingungen zu berücksichtigen ist.



**Bild 3-5.**  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in PET in Abhängigkeit des Druckes (amorpher Anteil: 59 %) [berechnet nach 115]

Der Diffusionskoeffizient von Kohlendioxid durch PET ist im Gegensatz zum Löslichkeitskoeffizienten unabhängig vom Druck. Bei der Berechnung der Diffusion ist jedoch das Dual Sorption Verhalten des gelösten Kohlendioxid zu berücksichtigen. Das 1. Ficksche Gesetz lautet dann [115]:

$$\frac{(\partial c_D + \partial c_H)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c_D}{\partial x^2} \quad (3-5)$$

Gleichung (3-5) unterscheidet sich vom 1. Fickschen Gesetz, wie es beim einfachen Lösungsverhalten nach Henryschen Gesetz zum Tragen kommt, durch die Größe  $\partial c_H$ . Dies ist so zu verstehen, dass die in den Mikro-Hohlräumen adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Menge  $c_H$  nicht an der Diffusion beteiligt ist. Das Kohlendioxid wird vielmehr in die Hohlräume eingelagert, steht mit dem im Kunststoff gelösten Kohlendioxid im Gleichgewicht und ist dadurch für den Diffusi-

onsprozess nicht verfügbar. Das in den Hohlräumen adsorbierte Gas ist gewissermaßen immobilisiert.

Für kleine Partialdrücke (z. B. bei 25 °C und unter 0,2 bar) kann das in den Hohlräumen adsorbierte Kohlendioxid näherungsweise berechnet werden. Aus Gleichung (3-5) kann dann  $c_H$  eliminiert werden (Rechenweg: vgl. [115]):

$$\frac{\partial c_D}{\partial t} = \frac{D}{\left[1 + \left(\frac{b \cdot c'_H}{k_D}\right)\right]} \cdot \frac{\partial^2 c_D}{\partial x^2} \quad (3-6)$$

Für größere CO<sub>2</sub>-Partialdrücke ist Gleichung (3-6) nicht gültig. Es sei darauf hingewiesen, dass die Sorptionsparameter  $b$  und  $c'_H$  druckabhängig sind und Gleichung (3-6) deshalb nur für jeweils einen bestimmten Gasdruck Gültigkeit besitzt.

## 4 Messmethoden

### 4.1 Schichtdickenmessung

Aufgrund inhomogener Temperaturverteilungen beim Streckblasen von Polyesterflaschen entsteht eine Schichtdickenverteilung in axialer Richtung. Im Boden- und Halsbereich liegt die Schichtdicke um etwa eine Größenordnung über der Dicke der Flaschenzarge, was aus Gründen der mechanischen Stabilität auch erwünscht ist. Um aus der instationären O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit die Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten des Flaschenmaterials berechnen zu können, wird die Schichtdickenverteilung benötigt. Das hierfür zum Einsatz gekommene Messgerät MAGNA-MIKE<sup>®</sup> (Modell 8000) der Firma PANAMETRICS GmbH, Hofheim, nutzt den Hall-Effekt. Deshalb kann auch nur die Schichtdicke nichtferromagnetischer Materialien, wie etwa von Kunststoffen, Aluminium, Glas oder Papier, gemessen werden. Die Probe, deren Schichtdicke bestimmt werden soll, befindet sich zwischen einer magnetischen Messspitze und einer kleinen Kugel aus Stahl, die durch die magnetische Anziehungskraft gehalten wird.

Hierzu wird die magnetische Feldstärke zwischen der Kugel und der Messspitze gemessen, die mit steigendem Abstand der Kugel kleiner wird. Das Messgerät besitzt einen internen Speicher, so dass die Messergebnisse bei umfangreicheren Messreihen über eine serielle Schnittstelle auf einen PC übertragen werden können. Es können Kugeln mit drei verschiedenen Durchmessern eingesetzt werden. Der Messbereich und die Messunsicherheit hängen gemäß Tabelle 4-1 von dem Kugel-Durchmesser ab. Für die eigenen Messungen wurde ausschließlich eine Kugel mit 3,18 mm Durchmesser eingesetzt.

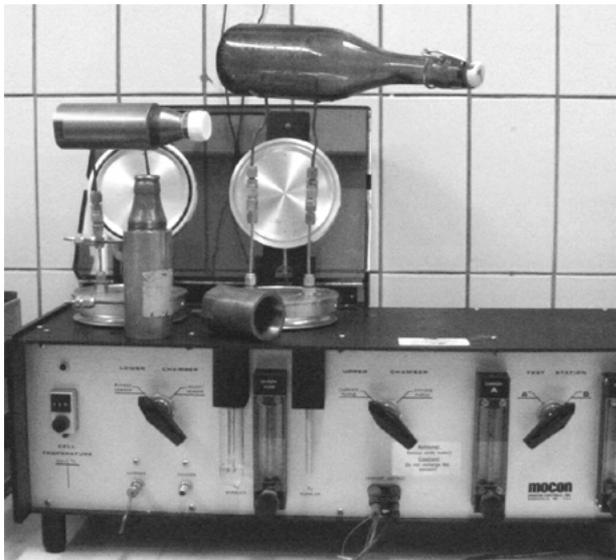
**Tabelle 4-1. Spezifikationen zum Schichtdickenmessgerät MAGNA MIKE<sup>®</sup> (Modell 8000)**

Durchmesser Kugel	Messbereich	Messunsicherheit
1/16" (1,59 mm)	2.590 µm	± 3 %
1/8" (3,18 mm)	4.570 µm	± 2 %
3/16" (4,76 mm)	6.350 µm	± 1 %

### 4.2 O<sub>2</sub>-Durchlässigkeitsmessung nach DIN 53380

Die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeitsmessung an den Flaschen und Verschlüssen erfolgte mit dem Gerät OxTran Twin der Modern Controls Inc., Minneapolis, USA, gemäß DIN 53380 [117]. Für die Messung von flächigen Materialien werden diese in eine Messzelle eingespannt. Zuerst wird die untere Hälfte der Messkammer mit auf etwa 50 % relative Feuchte befeuchtetem Formiergas (98 % N<sub>2</sub>, 2 % H<sub>2</sub>) gespült, um im System enthaltene O<sub>2</sub>-Reste zu entfernen. Danach wird auf etwa 50 % relative Feuchte befeuchteter Sauerstoff mit einer Reinheit von 99,5 % durch die obere Messkammer geleitet, während das Formiergas weiterhin die Messkammer unter-

halb der Folie durchströmt. Dieser Zustand wird 24 Stunden aufrechterhalten, damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Durch die Folie permeierender Sauerstoff wird vom Formiergas zum elektrochemischen Sensor geleitet, dessen Elektroden sich aus Nickel, Cadmium und aus mit Kalilauge getränktem Graphit zusammensetzen. Bei Scavengern muss die Luftfeuchte zwecks Aktivierung auf mindestens 95 % r. F. erhöht werden. Das Messgerät wurde ursprünglich zur Permeationsmessung von Kunststofffolien konzipiert. Es kann aber auch zum Messen der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Verpackungen und Verschlüssen modifiziert werden. Dazu werden Kupfer- oder Edelstahl-Röhrchen mit der Nennweite 1/8 Zoll mittels Swagelok-Verschraubungen mit dem Messgerät verbunden.



**Bild 4-1. O<sub>2</sub>-Permeationsmessung mit dem Gerät Mocon OxTran Twin**

Die Messaufsätze zur O<sub>2</sub>-Permeationsmessung von Kronenkorken, Kunststoffschraubverschlüssen und Bügelverschlüssen mit dem Gerät Mocon OxTran Twin sind in Bild 4-1 dargestellt. Die Kronenkorken werden unter definierten Bedingungen mittels eines Verschließers auf eigens konstruierte Messaufsätze aufgebracht. Messaufsatz ist eine laut DIN 6094 Teil 1 [118] genormtes Flaschenmundstück für Kronenkorken aus Messing. Der Kronenkorken wird außerhalb mit Sauerstoff umspült, innerhalb des Messaufsatzes strömt O<sub>2</sub>-freies Formiergas als Trägergas.

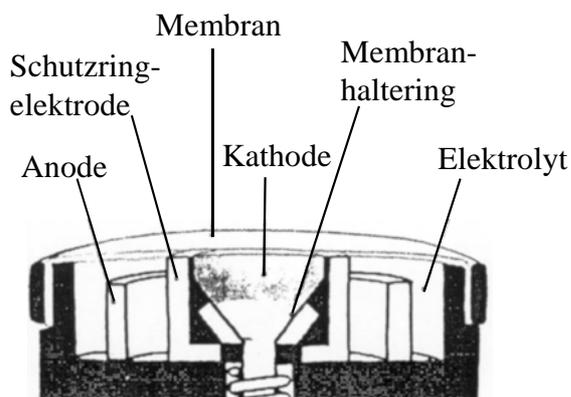
Der von außen durch den Verschluss permeierende Sauerstoff wird vom Trägergasstrom erfasst und vom Sensor detektiert. In ähnlicher Weise wird auch die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Schraubverschlüssen gemessen, nur mit dem Unterschied, dass der Messaufsatz mit einem Gewindemundstück versehen ist.

Zur Durchlässigkeitsmessung anderer Verschlüsse, für die keine Messaufsätze vorhanden sind, werden die Verschlüsse auf Flaschen mit entsprechenden Mundstücken aufgebracht. Um die Verbindung zum Messgerät herzustellen, werden die Flaschen über zwei Leitungen mit dem Messgerät verbunden, die mittels des Zweikomponentenklebers „plus schnellfest“ der Firma UHU GmbH, Bühl, mit den Proben fest verklebt werden. Dazu werden mit einem Glaschneider zwei Löcher mit je 3 mm Durchmesser in die Proben gebohrt. Der Zweikomponentenkleber hat sich als geeignet erwiesen, da er keine messbare Permeation erlaubt.

### 4.3 O<sub>2</sub>-Messung mittels Clark-Elektroden

Die Carkelektroden in Bild 4-2 erfassen den im Produkt gelösten Sauerstoff und verbrauchen dabei den Sauerstoff. Der Sensor setzt sich aus zwei Elektroden zusammen. Die Kathode be-

steht aus Gold oder Platin. Die Anode aus Silber ist über einen flüssigen Elektrolyten (KCl/KOH-Lösung) mit der Kathode verbunden. Als Bezugspotenzial dient das Eigenpotenzial der Anode, die mit einem in der Elektrolytlösung vorhandenen Anion eine reversible Elektrode 2. Art bildet (Zweielektrodenverfahren). Eine permeable Membran trennt die beiden Elektroden von dem zu messenden Medium.  $O_2$ -Moleküle diffundieren aufgrund eines Konzentrationsgradienten aus der Messlösung durch die Membran zur Kathodenoberfläche.



**Bild 4-2.** Aufbau des Sensors zur Messung des gelösten Sauerstoff mit dem Gerät Orbisphere, Gießen

Der Sensor reduziert die durch die Membran diffundierenden  $O_2$ -Moleküle zu Hydroxidionen. Entsprechend der Anzahl der an der Kathode reduzierten  $O_2$ -Moleküle fließt ein Strom, der gemessen wird. Dieser Strom ist proportional zum  $O_2$ -Partialdruck und korreliert über das Henrysche Gesetz mit der gelösten  $O_2$ -Menge [119]. Für die Messungen mit Clark-Elektrode wurde das Messgerät Orbisphere Modell 26072 der Firma Orbisphere GmbH, Gießen, eingesetzt.

#### 4.4 Gravimetrische Messung der $O_2$ -Aufnahme von Scavengern

Die Bestimmung der Aktivität von  $O_2$ -Scavengern kann gravimetrisch erfolgen, wenn die Reaktionspartner bekannt sind. Das Scavenger-Material muss sich dazu in definierten klimatischen Bedingungen befinden. Somit ist es möglich, die Temperaturabhängigkeit und bei feuchtigkeitsaktivierten Scavengern die Feuchteabhängigkeit der Aktivierung zu erfassen.

Die Messungen wurden an Schraubverschlüssen mit und ohne  $O_2$ -absorbierenden Dichtscheiben aus EVA-PE-Copolymer durchgeführt. Die gravimetrische Messung der  $O_2$ -Absorption des Rohmaterials (Kunststoffgranulat) ermöglicht es, eine Aussage darüber zu treffen, ob der Verarbeitungsprozess einen Einfluss auf die Aktivierung des  $O_2$ -absorbierenden Materials hat (EVA-PE-Copolymer:  $O_2$ -Bindungsvermögen etwa 1 mg/100 mg Material). Bei der aktiven Substanz handelte es sich um feuchteaktivierte Scavenger auf Sulfit-Basis.

Das Konditionieren der Proben erfolgte unter definierten Bedingungen (23 °C; 50 % r. F.) für eine Dauer von 2 Wochen, so dass sich ein konstantes Gewicht einstellte. Nach dem Wiegen des Probenmaterials mit einer Analysenwaage (Messunsicherheit  $\pm 0,1$  mg) erfolgte die Aktivierung der Scavenger bei verschiedenen klimatischen Bedingungen, um den Einfluss von Temperatur und relativer Feuchte zu untersuchen. Nach der definierten Lagerung wurden die Verschlüsse 24 Stunden bei 65 °C getrocknet. Die abschließende Konditionierung des Probenmaterials wieder für 2 Wochen bei den Ausgangsbedingungen (23 °C; 50 % r. F.), soll den anfänglichen Wassergehalt wieder einstellen, damit dieser das Messergebnis nicht verfälschen

kann. Es hat sich gezeigt, dass die langen Konditionierzeiten unbedingt einzuhalten sind, weil die Wasserdampfsorption und -desorption der Kunststoffproben langsam erfolgt.

#### 4.5 O<sub>2</sub>-Messung mittels GC-Analyse

Die Gaschromatographie ist eine weitere Möglichkeit, den O<sub>2</sub>-Gehalt in einem Gasraum zu bestimmen. Diese Versuche erfolgten mit 0,7-l-Glasflaschen der GDB, die mit entsalztem und abgekochtem Wasser bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von etwa 21 % im Kopfraum abgefüllt und mittels Schraubverschluss mit Scavengermaterial im Compound verschlossen wurden. Für die Messung musste das Volumenverhältnis zwischen Kopfraum und Flüssigkeit bekannt sein, weil der O<sub>2</sub>-Gehalt im Kopfraum mit 1000 ml / (1 · bar) etwa 32 mal größer ist als die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser mit 41 ml / (1 · bar) bei 23 °C. Der Kopfraum, der jeweils auf 15 ml eingestellt wurde, enthält somit 21 % O<sub>2</sub> und 79 % N<sub>2</sub> und ist mit Wasserdampf gesättigt.

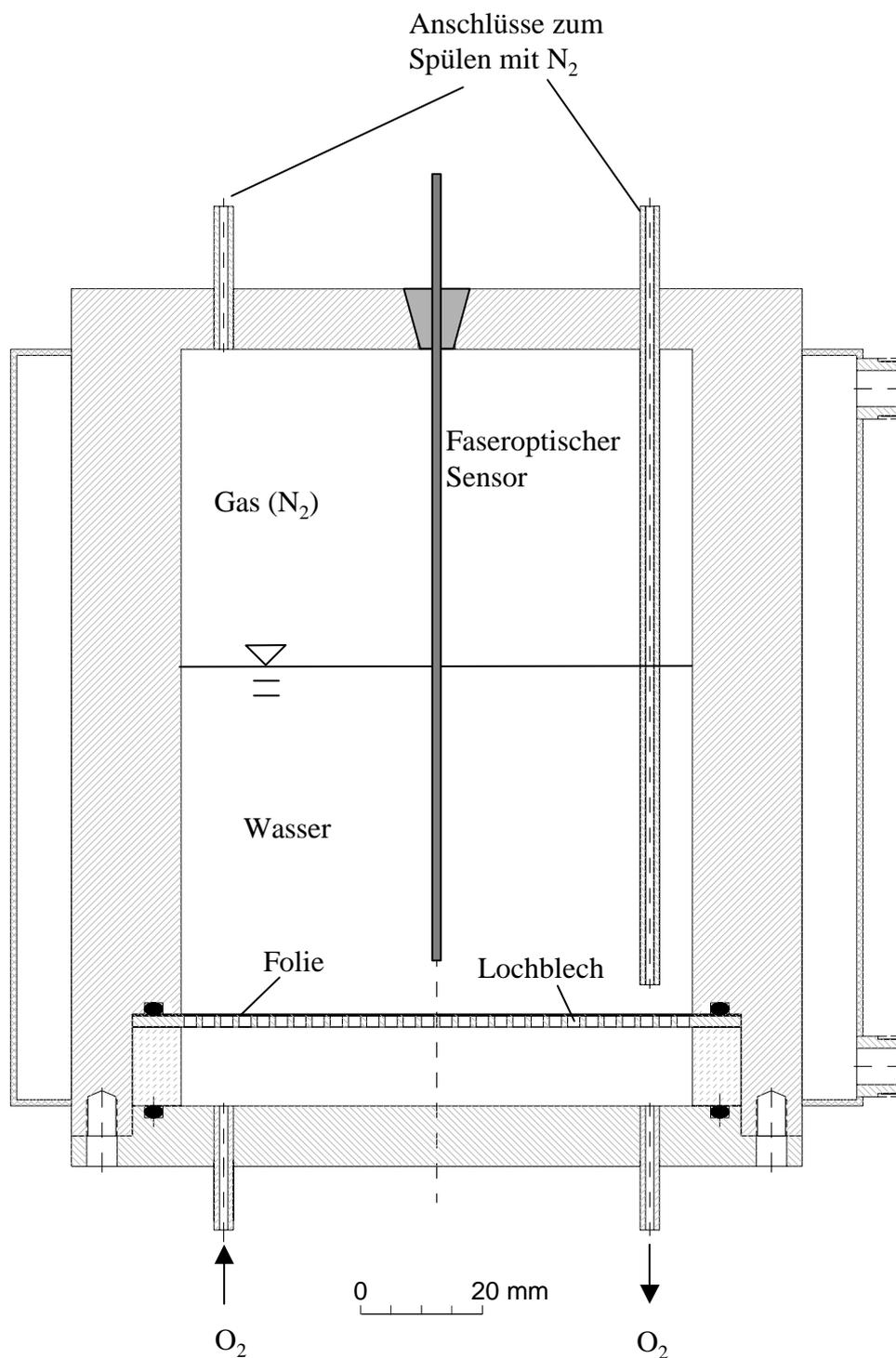
Die Lagerung der Proben erfolgte dann in einem Klimaraum bei  $23 \pm 0,5$  °C bzw. bei  $50 \pm 2$  °C. Zum Überprüfen der Abnahme des O<sub>2</sub>-Gehaltes im Gebinde wurden nach unterschiedlichen Lagerzeiten aus dem Gasraum der Proben mittels einer GC-Spritze jeweils 300 µl entnommen und in den Gaschromatograph GC320 der Firma Gasukuru Kogyo, Inc., Japan, eingespritzt. Das Gerät ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TDC) ausgestattet. Das Auftrennen des Gasgemisches geschieht in einer doppelten Säule. Eine innere, mit Poropak<sup>®</sup> gepackte Säule trennt O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> vom CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. In der äußeren Säule wird der Gasanteil, der in der inneren Säule nicht getrennt werden kann, mit aktivierten Molekularsieben in die Bestandteile O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zerlegt. Das verwendete Inertgas war Helium 4.6.

#### 4.6 O<sub>2</sub>-Messung mittels Fluoreszenzmesstechnik

Die in Bild 4-3 dargestellte Messapparatur dient zum Bestimmen der Stofftransportvorgänge über die Phasengrenze Kunststoff-Füllgut. Der Aufbau der Messzelle ist an den von *Schrader* [120, 121] entwickelten Messaufbau angelehnt, der den O<sub>2</sub>-Übergang aus der Gasphase in ein festes Lebensmittel untersucht hat. Die Messapparatur ist gegenüber der von *Schrader* dahingehend modifiziert, dass der Stoffübergang vom Kunststoff auf ein Fluid bestimmt werden kann. Sie besteht deshalb aus zwei Teilen, die durch eine mittels Lochblech stabilisierte Kunststofffolie voneinander getrennt sind. Der obere Teil enthält den Anschluss für den O<sub>2</sub>-Sensor und kann mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt werden. Der Teil unterhalb des Lochblechs dient zum Spülen mit Sauerstoff oder Stickstoff. Außerdem ist die Messzelle temperierbar.

Unterschiedliche Sensoren sind für diesen Zweck denkbar. *Schrader* [120] und *Riethues* [122] haben zum Bestimmen des Stoffübergangs aus einer Gas- in eine Flüssigphase beispielsweise Mikroelektroden mit einem Sensor-Querschnitt im µm-Bereich verwendet. Mit diesen amperometrischen Sensoren sind zwar sehr präzise Messungen in Gasen und Flüssigkeiten möglich, sie haben jedoch den Nachteil, dass die Elektrode des Sensors den Sauerstoff durch irre-

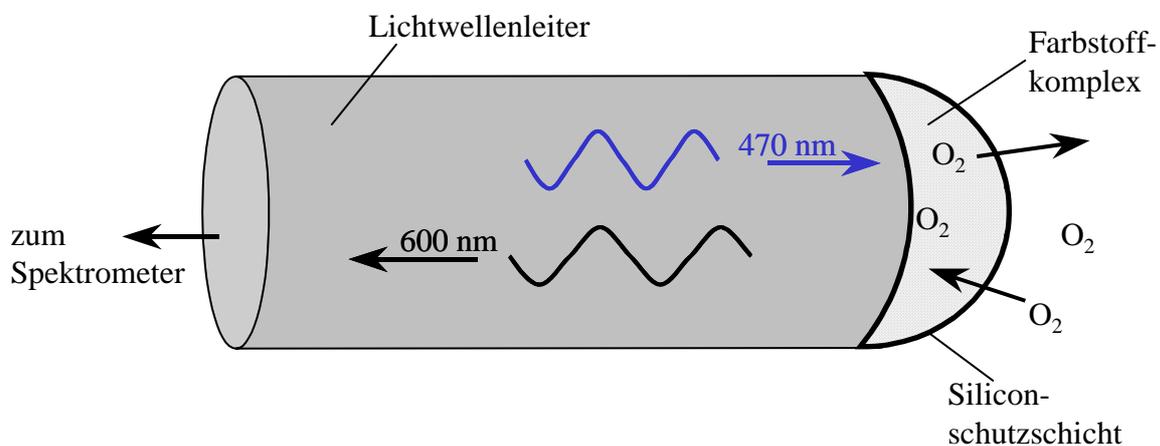
versible Reaktion verbraucht. Eine andere Möglichkeit der  $O_2$ -Messung besteht im Einsatz paramagnetischer Sensoren, die die Eigenschaft des Sauerstoffs ausnutzen, die magnetische Suszeptibilität eines homogenen Magnetfeldes zu verändern. Der Einsatz dieser Messgeräte ist aber auf gasförmigen Sauerstoff begrenzt [122].



**Bild 4-3. Schematische Darstellung einer Messapparatur zum Verfolgen von Stofftransportvorgängen in flüssigen Medien**

Eine neue Messmethode zum zerstörungsfreien Bestimmen der  $O_2$ -Durchlässigkeit ist die faseroptische Fluoreszenzmesstechnik. Der Vorteil dieser Messmethode gegenüber elektrochemischen Sensoren ist die Eigenschaft dieses Sensors, keinen Sauerstoff zu verbrauchen. *Draaijer u.a.* [123] haben diese Messmethode in Bierflaschen angewendet, indem sie das fluoreszierende Material an die innere Flaschenwand angebracht haben, das dann von außen und damit zerstörungsfrei mit einem Lichtlaser angeregt wurde. Mit diesem Sensor ist jedoch keine punktuelle Messung möglich. Diese vergleichsweise neue Messtechnik ist auch als Mikroelektrode erhältlich und somit ist es möglich, den  $O_2$ -Gradienten punktuell zu bestimmen.

Das Messprinzip beruht auf der Intensitätsänderung der Fluoreszenz eines metallorganischen Farbstoffs (z. B. Tris-(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-ruteniumchlorid), hervorgerufen durch  $O_2$ -Quenching. Die Anwesenheit von  $O_2$ -Molekülen verringert die Fluoreszenzintensität des Farbstoffes. Das  $O_2$ -Quenching verhält sich proportional zur  $O_2$ -Konzentration [124].



**Bild 4-4. Funktionsprinzip des Fluoreszenz-Sensors**

Das Funktionsprinzip des Sensors ist in Bild 4-4 dargestellt. Eine Halogen-Lichtquelle erzeugt Lichtwellen, die ein Lichtwellenleiter zum Sensor leitet. Blaues Licht regt den metallorganischen Farbstoff an. Die dabei vom Farbstoffkomplex erzeugte Fluoreszenz hängt vom  $O_2$ -Gehalt in der Farbstoffmatrix ab, die wiederum proportional zum  $O_2$ -Gehalt in dem umgebenden Medium ist. Je höher der  $O_2$ -Gehalt, um so stärker dämpft dieser die Fluoreszenz. Derselbe Lichtwellenleiter leitet das fluoreszierende Licht zu einem Spektralphotometer, das zum Auswerten mit einem PC mit entsprechender Auswertesoftware verbunden ist.

**Tabelle 4-2: Technische Daten des faseroptischen O<sub>2</sub>-Sensors FOXY R der Firma Mikropack GmbH, Ostfildern, Deutschland [125]**

Spezifikation	gelöster Sauerstoff	gasförmiger Sauerstoff
dynamischer Bereich	0 bis 20 mg/l	0 bis 100 %
Reaktionszeit	< 5 s	< 5 s
Kompensation	Temperaturkompensation notwendig	
empfindlich gegen Störung	nicht gegen pH-Änderung oder Salzgehalt	nicht gegen CH <sub>4</sub> , Aceton, Feuchtigkeit oder CO <sub>2</sub>
Auflösung	0,05 mg/l	0,1 %
Kalibrierung	Zweipunkt-Kalibrierung	
Stabilität	keine Drift über 6 Monate	
Nachkalibrierung	nur nötig, wenn eine neue Sonde eingesetzt wird	
Temperaturbereich	-80 °C bis +80 °C	
Lagerung	keine besonderen Vorkehrungen nötig	
Lebensdauer der Sonde	1 Jahr	

## 5 Numerische Verfahren

Die Finite Differenzen Methode (FDM) eignet sich insbesondere zum Lösen von Differentialgleichungen beim Vorliegen verhältnismäßig einfacher Geometrien. Mit Hilfe der FDM kann man mit entsprechenden Programmierkenntnissen schnell Ergebnisse erzielen. Für das Diskretisieren komplizierter Geometrien, die durch einfache mathematische Strukturen (Quader, Kugel, Zylinder) nicht mehr dargestellt werden können, ist die FDM weniger geeignet. Zur Simulation der O<sub>2</sub>-Aufnahme durch Kunststoffflaschen bietet sich deshalb eine andere numerische Methode, die Finite Elemente Methode (FEM), an.

### 5.1 Finite Differenzen Methode (FDM)

Gleichung (2-4) gilt nur im Falle der Gaspermeation durch flächige, homogene Packstoffe. In den Fällen, in denen die Permeation nicht durch einen eindimensionalen Prozess beschrieben werden kann, wird das 2. Ficksche Gesetz angewandt. Das 2. Ficksche Gesetz gemäß Gleichung (2-20) beschreibt die örtliche Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit.

Exakte, analytische Lösungen von Gleichung (2-20) existieren nur für wenige Spezialfälle. Bei komplizierten Geometrien und Randbedingungen ist man auf numerische Lösungsverfahren angewiesen. Eine detaillierte Übersicht über Anwendungen von FDM in Bezug auf Wärmetransportphänomene ist in *Croft und Lilley* [126] bzw. bei *Marek* [127] gegeben. Wegen der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport sind die Ansätze zum Lösen von Wärmetransportproblemen auch auf den Stofftransport übertragbar. Die notwendigen Schritte zum Lösen von Gleichung (2-20) mittels FDM sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

#### 5.1.1 Diskretisierung des Berechnungsgebiets und des Berechnungszeitraums

Um eine Differentialgleichung näherungsweise lösen zu können, wird ein Netzwerk von Gitterpunkten im Berechnungsgebiet entworfen (Diskretisierung). Bild 5-1 zeigt schematisch, wie im zweidimensionalen Raum eine Gitterbildung im Berechnungsgebiet aussehen kann.

Die Diskretisierung des Berechnungsgebiets erzeugt ein Gitter aus Knotenpunkten. Damit berechnet man nicht mehr die exakte Lösung der Differentialgleichung für das gesamte Berechnungsgebiet, sondern eine Näherungslösung an ausgewählten Gitterpunkten. Mit dem Prozess der Diskretisierung geht ein gewisser Informationsverlust einher, da die Lösung der Differentialgleichung nur noch an den Gitterpunkten zur Verfügung steht und nicht mehr im gesamten Berechnungsgebiet. Durch Gitterverfeinerung rücken die Gitterpunkte näher zusammen.

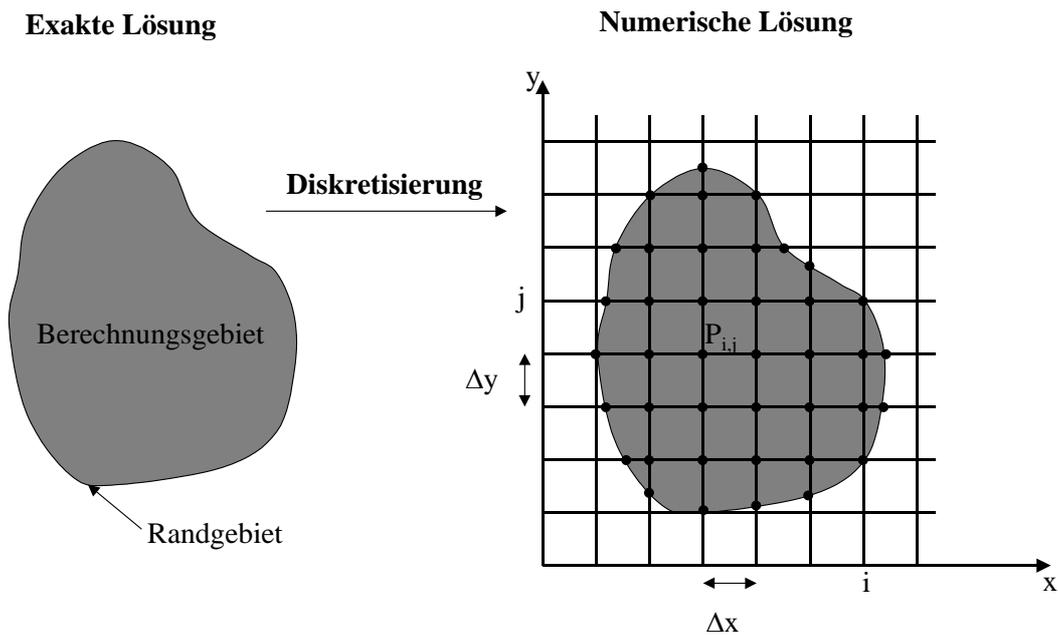


Bild 5-1. Diskretisierung des Berechnungsgebiets im zweidimensionalen Raum

### 5.1.2 Aufstellen der Approximationsgleichung für jeden Gitterpunkt

Da die Funktion der Konzentrationsverteilung stetig ist und ihre Ableitungen definiert sind, lassen sich die Konzentration  $c(x+\Delta x)$  und  $c(x-\Delta x)$  mittels einer Taylor-Reihen-Entwicklung näherungsweise entwickeln:

$$c(x + \Delta x) = c(x) + \Delta x \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \dots \quad (5-1)$$

$$c(x - \Delta x) = c(x) - \Delta x \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \cdot \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \dots \quad (5-2)$$

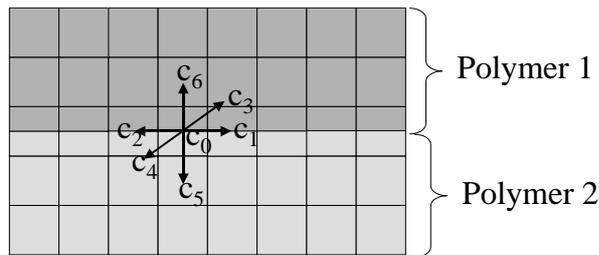
Durch Addition der Gleichungen (5-1) und (5-2) und unter Vernachlässigung der Glieder der Ordnung 4 und höher werden die 2. Ableitungen im 2. Fickschen Gesetz näherungsweise bestimmt.

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c(x + \Delta x) - 2 \cdot c(x) + c(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2} \quad (5-3)$$

Analog ist auch eine Zeitdiskretisierung möglich. Das Anwenden von Gleichung (5-3) auf das 2. Ficksche Gesetz ergibt für  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$  ein lineares Gleichungssystem.

$$c'_0 = c_0 + \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta^2} \cdot (c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_6 - 6c_0) \quad (5-4)$$

mit  $c'_0(t) = c_0(t + \Delta t)$ .



**Bild 5-2. Schematische Darstellung eines beschichteten Folienverbundes**

Die Indices  $i$  in  $c_i$  von Gleichung (5-4) beziehen sich auf die in Bild 5-2 dargestellten Raumrichtungen und kennzeichnen die benachbarten Gitterpunkte um den betrachteten Gitterpunkt  $c_0$ . Gleichung (5-4) gilt nur für äquidistante Gitterabstände. Bei nicht äquidistanten Gitterabständen sind für die Konzentrationen  $c_i$  ( $0 \leq i \leq 6$ ) Gewichtungsfaktoren einzuführen.

Die Berechnung der Gewichtungsfaktoren aus der Gittergeometrie ist bei *Croft* und *Lilley* [126] beschrieben.

### 5.1.3 Einarbeiten der Randbedingungen

Zum Lösen der Gleichungen des 2. Fickschen Gesetzes sind räumliche und zeitliche Randbedingungen erforderlich. Im stationären Fall, entfällt der Zeitterm. In diesem Fall müssen nur die räumlichen Randbedingungen bekannt sein. Es existieren grundsätzlich drei Arten von Randbedingungen:

- **Randbedingung 1. Art:**

Die Randkonzentration  $c_R$  ist bekannt. Sie kann zeitlich konstant oder auch eine Funktion der Zeit sein.

$$c_R = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad c_R = f(t) \quad (5-5)$$

- **Randbedingung 2. Art:**

Hier ist der Konzentrationsgradient und damit die diffundierende Gasmenge pro Zeiteinheit bekannt. Der Konzentrationsgradient kann konstant oder zeitlich veränderlich sein.

$$\dot{V} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \partial y \partial z = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \dot{V} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \partial y \partial z = f(t) \quad (5-6)$$

- **Randbedingung 3. Art:**

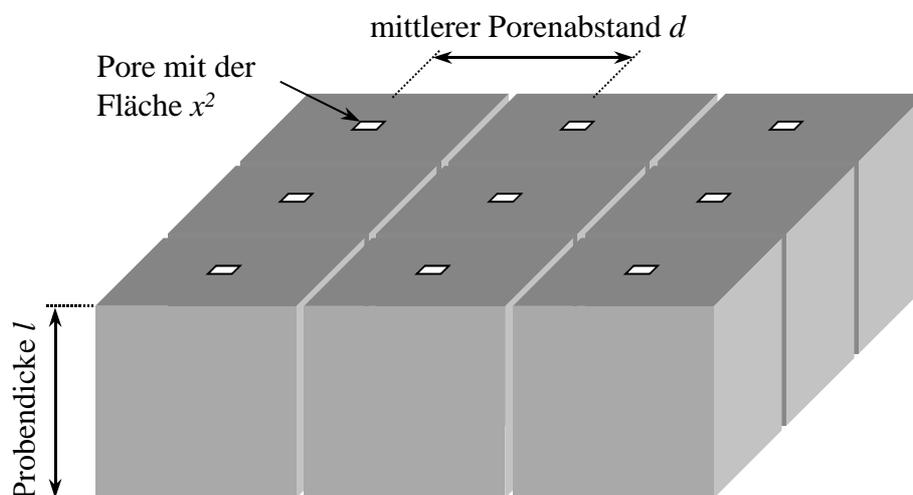
Findet ein Stoffübergang zwischen einem Fluid (Flüssigkeit, Gas) und einer Flüssigkeit bzw. einem Feststoff statt, spricht man von Lösung, die durch den Löslichkeitskoeffizienten  $S$  beschrieben wird. Findet ein Stoffübergang zwischen zwei Materialien innerhalb eines Verbundes statt, ändert sich (im Normalfall) an der Zwischenschicht sowohl der Diffusionskoeffizient  $D$  als auch der Löslichkeitskoeffizient  $S$ . Die Konzentration  $c_R$  an derartigen Grenzflächen kann entweder konstant oder zeitabhängig sein.

$$c_R = S \cdot p = const. \quad \text{bzw.} \quad c_R = S \cdot p(t) = f(t) \quad (5-7)$$

Unter Einbeziehung der Randbedingungen (5-5) bis (5-7) kann Gleichung (5-4) direkt oder durch Iteration gelöst werden. Direkte Lösungsverfahren bieten sich nur zum Berechnen weniger Gleichungen an. Iterative Lösungsverfahren sind bei großen Gleichungssystemen von über 100 Gleichungen zu bevorzugen.

#### 5.1.4 Beschichtete Kunststoffflaschen

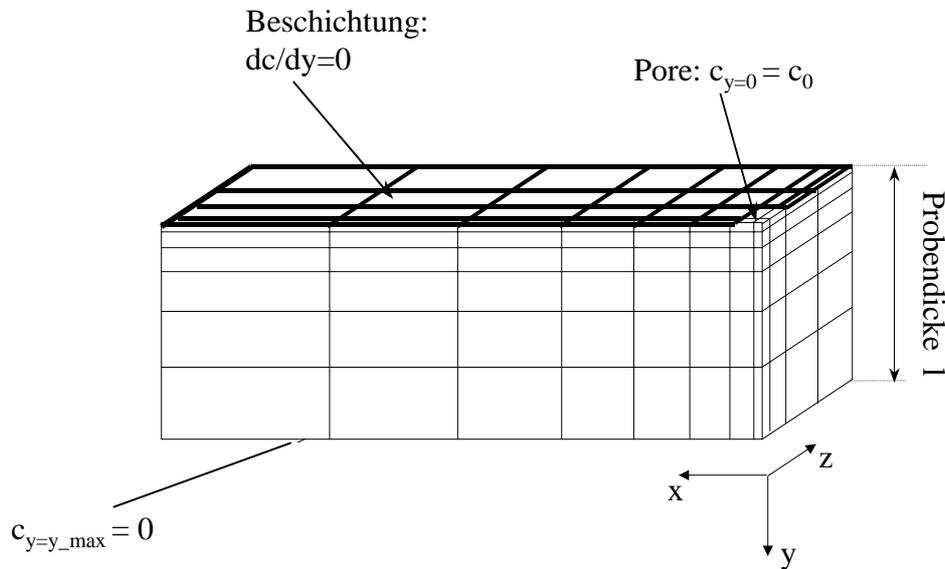
Die folgenden Ausführungen beschreiben eigene Modellvorstellungen für vakuumbeschichtete Kunststoffe auf Basis der FDM. Das Modell soll für unterschiedliche Porengrößen gültig sein, Wechselwirkungen zwischen den Poren berücksichtigen und nicht nur für bedampfte Monomaterialien, sondern auch für Packstoffverbunde gültig sein. Um den Einfluss benachbarter Fehlstellen berücksichtigen zu können, werden kartesische Koordinaten im Gegensatz zu *Kessler* [36] verwendet. Ein Vergleich eigener Berechnungen für den Spezialfall einer bedampften Kunststoffolie mit unendlich ausgedehnter Permeationsfläche mit den Ergebnissen von *Kessler* zeigt, dass in guter Näherung mit quadratischen Fehlstellen gerechnet werden kann, obwohl sich die Fehlstellen in mikroskopischer Abbildung fast ausschließlich als kreisrunde Lichtporen darstellen, weil sonst die periodischen Randbedingungen nach Bild 5-3 nicht darstellbar sind.



**Bild 5-3.** Schematische Darstellung der periodischen Randbedingungen bei der Diskretisierung der Geometrie

Zum Berechnen der realen Konzentrationsverteilung eines größeren Bereichs mit mehreren Fehlstellen wären mehrere Millionen Datenpunkte notwendig. Um die Berechnungen mit handelsüblichen Personal Computern durchführen zu können, müssen vereinfachende Annahmen getroffen und periodische Randbedingungen angenommen werden. Wie in Bild 5-3 dargestellt, ist  $d$  der Abstand zweier Poren zueinander,  $x^2$  die Porenfläche und  $l$  die Foliendicke. Die gegenseitige Beeinflussung der Poren ist um so stärker ausgeprägt, je näher die Poren beieinander liegen.

Ein äquidistantes Gitter eignet sich nicht zum Diskretisieren einer Geometrie mit sehr kleinen Fehlstellen ( $x < 1 \mu\text{m}$ ) in der aufgedampften Barrierschicht. Hier bietet sich ein nicht äquidistantes Gitter an, also eine Gittergeometrie, deren Gitterabstand, ausgehend von der Fehlstelle in der Beschichtung, mit der Potenz  $n$  ( $n > 1$ ) ansteigt. Bild 5-4 zeigt schematisch wie die Diskretisierung vorgenommen wird.



**Bild 5-4. Diskretisierung eines beschichteten Kunststoffes mit Fehlstelle mit nichtäquidistantem Gitter**

Für die Randbedingungen gilt folgendes: Bei außenbeschichteten Kunststoffen ist die  $\text{O}_2$ -Konzentration  $c_0 = S \cdot p_0$  im Bereich der Pore bei  $y = 0$  durch den Partialdruck des Permeanten (hier 0,21 bar  $\text{O}_2$ -Partialdruck) vorgegeben. Der Löslichkeitskoeffizient  $S$  hängt vom Kunststoff ab. An der Verpackungssinnenseite bei  $y_{\text{max}}$  ist die  $\text{O}_2$ -Konzentration bei  $\text{O}_2$ -empfindlichen Füllgütern annähernd gleich Null. Außer an der vorgegebenen Fehlstelle ist die aufgedampfte Barrierschicht gasdicht und damit ist dort  $\partial c / \partial y = 0$ . Die Werte an den Rändern des Berechnungsgebietes sind wegen der periodischen Randbedingungen durch Symmetrie definiert. Aus den Randbedingungen ergibt sich im stationären Fall für hinreichend große Zeiträume  $t$  für jeden Gitterpunkt, außer an Foliegrenzen, eine lineare Gleichung, die durch Iteration gelöst wird:

$$a_1 c_1 + a_2 c_2 + a_3 c_3 + a_4 c_4 + a_5 c_5 + a_6 c_6 - (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6) \cdot c_0 = 0 \quad (5-8)$$

Die Gewichtungsfaktoren  $a_1$  bis  $a_6$  leiten sich aus der Gittergeometrie ab [126]. Im stationären Fall und, falls die Folie nur aus einem Polymer besteht, ist die normierte Konzentrationsverteilung unabhängig vom Diffusionskoeffizienten. Besteht die Folie aus mehreren, verschiedenen Polymerschichten, ist die Konzentrationsverteilung abhängig von den Diffusionskoeffizienten. Da sich neben den Diffusionskoeffizienten zweier Polymere normalerweise auch deren Löslichkeitskoeffizienten unterscheiden, kommt es an der Grenzschicht zu einem Konzentrationsprung. Um das Problem eines Konzentrationsprunges zu vermeiden, hat es sich als günstig erwiesen, an derartigen Grenzschichten mit den Partialdrücken  $p_i$  anstelle der

Konzentrationen  $c_i$  zu rechnen. Der Diffusionskoeffizient  $D_i$  muss dann lediglich durch den Permeationskoeffizienten  $P_i$  ersetzt werden. Dies ist allerdings nur für den stationären Fall zulässig. An der Grenzschicht zweier Polymere gilt dann im stationären Fall für den Verbund aus Bild 5-2:

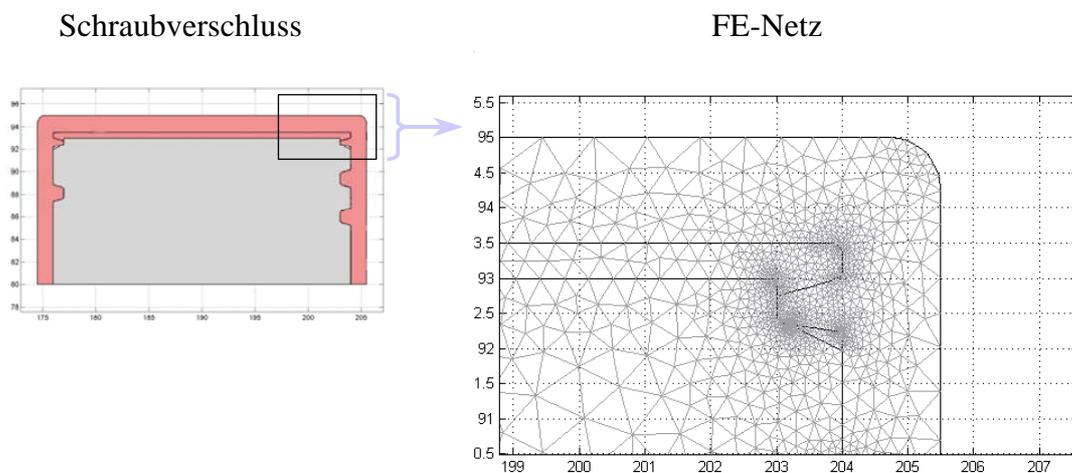
$$\left[ \left( \frac{a_1}{2} p_1 + \frac{a_2}{2} p_2 + \frac{a_3}{2} p_3 + \frac{a_4}{2} p_4 + a_6 p_6 \right) \cdot P_{P1} + \left( \frac{a_1}{2} p_1 + \frac{a_2}{2} p_2 + \frac{a_3}{2} p_3 + \frac{a_4}{2} p_4 + a_5 p_5 \right) \cdot P_{P2} \right] - \left[ \left( \frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} + \frac{a_4}{2} + a_6 \right) \cdot P_{P1} + \left( \frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2} + \frac{a_4}{2} + a_5 \right) \cdot P_{P2} \right] \cdot p_0 = 0 \quad (5-9)$$

Die Konzentrationen an den Gitterpunkten wurden in der Programmiersprache C durch Iteration bestimmt. Die grafische Auswertung der Daten erfolgte mit Microsoft Excel. Der Gasdurchgang durch die beschichtete Folie lässt sich aus der Konzentrationsverteilung an den Folienoberflächen wie folgt berechnen:

$$\dot{V} = \frac{D}{\Delta y} \cdot \Delta x \cdot \Delta z \cdot \sum_x \sum_z [c(y=1, x, z) - c(y=0, x, z)] \quad (5-10)$$

## 5.2 Finite Elemente Methode (FEM)

Grundprinzip der FEM ist das Zerlegen eines flächenhaften oder räumlich ausgedehnten Kontinuums in endliche Teile, d. h. Finite Elemente, die über Knoten miteinander verbunden sind [128]. Bild 5-5 zeigt das FE-Bild eines kompakten Bauteiles, in diesem Fall eines Kunststoffschraubverschlusses mit den dazugehörigen Knoten.



**Bild 5-5.** FE-Netz eines Kunststoffschraubverschlusses

Die Vorgehensweise bei der FEM ist ähnlich der bei der FDM. Die Berechnungsgrößen, in unserem Fall Massentransportphänomene, z. T. mit gleichzeitiger chemischer Reaktion, werden auf die Werte in den Knotenpunkten zurückgeführt. Wenn die Randbedingungen und die Bedingungen in den Berechnungsgebieten berücksichtigt werden, können die Gleichungssysteme der einzelnen Knoten gelöst werden.

Bei der FDM wird der Definitionsbereich einer Differentialgleichung durch ein diskretes Punktegitter ersetzt und jedes Differential durch einen Differenzenausdruck, der sich auf das Punktegitter bezieht. Dahingegen erfolgt bei der FEM die Aufteilung des Definitionsbereiches in Teilbereiche (= Finite Elemente) mehr oder weniger beliebiger Form. Für jedes finite Element wird nun eine analytische Näherungslösung  $U$  des Problems mit unbestimmten Koeffizienten, z. B. in Form eines Polynoms, angesetzt. Der Lösungsalgorithmus (Solver) eines FEM-Programms bestimmt die Koeffizienten der Näherungslösung  $U$  eines jeden Elements, so dass eine möglichst gute Annäherung für alle Finiten Elemente resultiert.  $U$  ist dann für jeden Punkt jedes Finiten Elements und damit für jeden Punkt des Definitionsbereichs definiert und nicht nur für einzelne Gitterpunkte. Die Anzahl der ein Element umgebenden Knoten spielt eine besondere Rolle, da die Anzahl der Knoten die Anzahl der unbestimmten Koeffizienten des Formelausdrucks für die Näherungslösung vorgibt. Setzt man beispielsweise für ein Finites Element  $E$  die Gleichung  $U=a+bx+cy$  mit den drei zu bestimmenden Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  an, muss man auf  $E$  drei nicht zusammenfallende Knoten festlegen. Dieser Ansatz ist so allgemein, dass er auf unterschiedlichste Probleme angewandt werden kann. Der große Vorteil der FEM – im Vergleich zur FDM – liegt also in ihrer Flexibilität [129].

Als Finite Elemente Umgebung wurde ein kommerzielles Programm, und zwar FEMLAB Version 2.3 der Firma COMSOL, Stockholm, eingesetzt. FEMLAB fußt auf MATLAB von der Firma MathWorks GmbH, München, und ist eine interaktive Umgebung zum Modellieren und Lösen wissenschaftlicher und ingenieurmäßiger Fragestellungen basierend auf partiellen Differentialgleichungen.

Nach Angabe der gewünschten Problemstellung (z. B. Stofftransport durch Diffusion oder Wärmetransport) im Modell-Navigator folgt die Festlegung der Geometrie eines Objekts. Einfache geometrische Objekte werden direkt in der Entwicklungsumgebung von FEMLAB konstruiert, die grafische Benutzeroberfläche bietet aber auch die Möglichkeit, mit CAD konstruierte Modelle als DXF- oder IGES-Dateien zu importieren. Nach der Konstruktion eines geometrischen Objektes werden die für die Berechnungsgebiete (Domain, Subdomain) geltenden Differentialgleichungen angegeben. Außerdem müssen Randbedingungen für die Ränder (Boundary) der Berechnungsgebiete definiert werden. Die dabei anzuwendenden Differentialgleichungen sind die gleichen wie bei der FDM (vgl. 5.1). Die zur Berechnung notwendigen Knotenpunkte können automatisch generiert, aber auch manuell modifiziert werden. Das manuelle Modifizieren der Knotenpunkte empfiehlt sich insbesondere an der Grenzschicht zweier Subdomains, deren Diffusionskoeffizienten sich stark unterscheiden, wie z. B.

an der Flaschenmündung einer Glasflasche. Hier muss ein besonders feines Gitter generiert werden, da sonst paradoxe Ergebnisse, wie z. B. negative Konzentrationen, entstehen können.

Nach dem Lösen der aufgestellten Differentialgleichungen folgt die grafische Darstellung des Ergebnisses, z. B. in Form einer Konzentrationsverteilung, innerhalb des Berechnungsgebiets. Weiterhin ist es möglich, aus der Konzentrationsverteilung weitere Informationen, wie etwa den Massenstrom durch eine Randgebiet, zu berechnen (Post Processing).

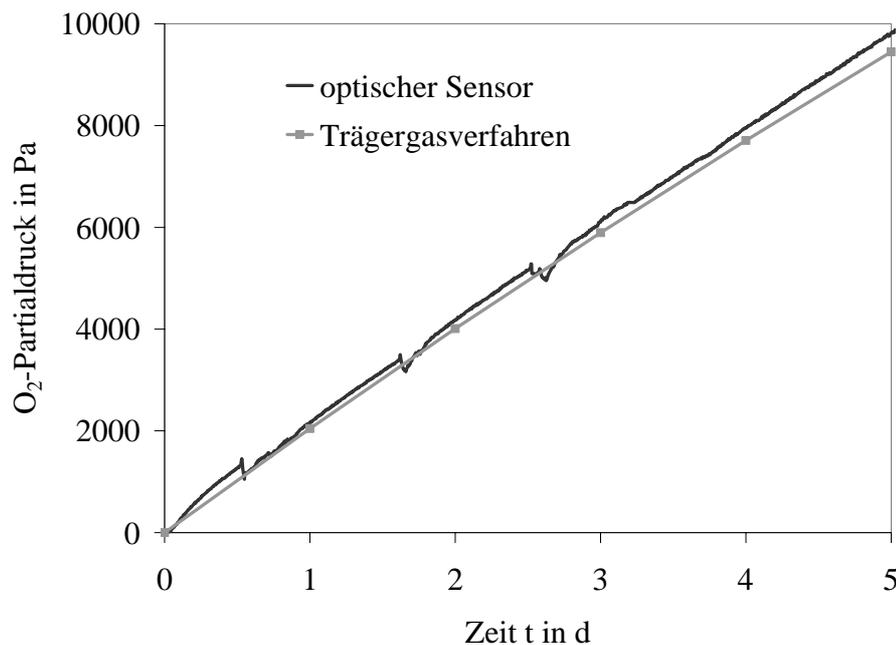
Eine Besonderheit ist die Möglichkeit, gekoppelte wissenschaftliche Fragestellungen, wie z. B. die Wechselwirkung zwischen Wärmeleitung und elektrischem Widerstand zu berücksichtigen. Das „Chemical Engineering“-Modul ermöglicht es, Stofftransportprobleme bei gleichzeitiger chemischer Reaktion zu simulieren. Diese Funktion des Programms wurde für Berechnungen der  $O_2$ -Aufnahme bei gleichzeitigem  $O_2$ -Verbrauch durch das Füllgut und Scavenger genutzt [130].

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Stoffübergang an Phasengrenzen

#### 6.1.1 Charakteristik des faseroptischen O<sub>2</sub>-Sensors

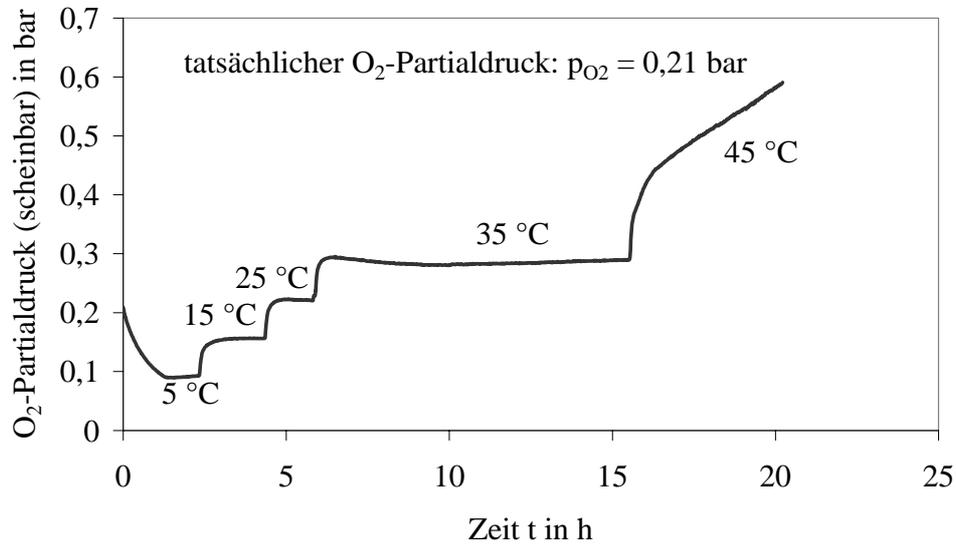
Die Messungen mit dem optischen Sensor dienen zur Aufklärung des Stoffübergangs aus dem Kunststoff und aus dem Kopfraum in das Füllgut.



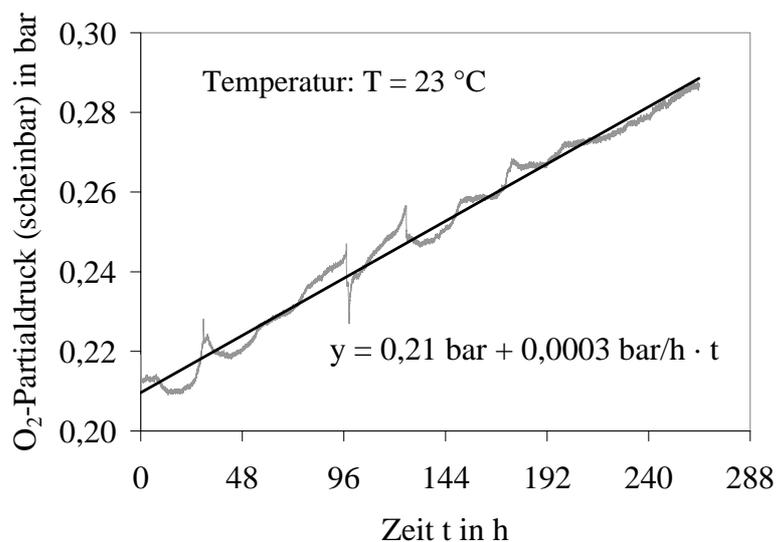
**Bild 6-1. Vergleich der Messwerte erhalten mit dem faseroptischen Sensor und dem Messgerät Mocon Oxtran**

Um den faseroptischen Sensor auf seine Eignung zur Messung in der Gasphase zu überprüfen, wurden die mit dem Sensor gemessenen Ergebnisse mit den nach DIN 53380 mit dem Messgerät Mocon erhaltenen Werten verglichen. Dazu wurde eine 20 µm dicke OPP-Folie in die Messapparatur (Bild 4-3) eingebracht, unterhalb der Folie mit O<sub>2</sub> mit 1 bar Partialdruck gespült und dann die sich im Gasraum oberhalb der Folie angesammelte O<sub>2</sub>-Konzentration mit dem Sensor erfasst. Im Gegensatz zu Bild 4-3 befindet sich während der Messung jedoch kein Wasser in der oberen Messzelle sondern nur Luft. Bild 6-1 zeigt den faseroptisch gemessenen O<sub>2</sub>-Partialdruck über der Zeit aufgetragen. Man erkennt 3 Sprünge im Kurvenverlauf, die im Abstand von etwa einem Tag auftreten. Als diese Messreihe aufgenommen wurde, war die Klimaanlage ausgefallen. Die durchschnittliche Temperatur betrug während der Versuchsreihe 26 °C. Um die Temperatur im Labor wieder zu senken, wurde morgens ein Fenster geöffnet. Obwohl die Messapparatur temperiert ist, wirken sich die Temperaturschwankungen also auf die Messergebnisse aus, da die Prüfgase den Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Dies zeigt die Notwendigkeit, die Messungen trotz Temperiereinheit in einem Klimaraum durchzuführen. Die zweite Kurve zeigt den rechnerisch erhaltenen Wert für die im Gasraum

kumulierte Gasmenge, die sich ergibt, wenn man die mit dem Messgerät Mocon bei 26 °C ermittelte O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit der 20 µm OPP-Folie von  $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  zugrunde legt. Es ist zu erkennen, dass die beiden Messsystemen hinreichend übereinstimmende Ergebnisse liefern.



**Bild 6-2. Temperaturempfindlichkeit des faseroptischen Sensors (vom Messgerät angezeigter O<sub>2</sub>-Partialdruck bei verschiedenen Temperaturen und einem tatsächlichen O<sub>2</sub>-Partialdruck  $p_{\text{O}_2}=0,21 \text{ bar}$ )**



**Bild 6-3. Sensordrift des faseroptischen Sensors (vom Messgerät angezeigter O<sub>2</sub>-Partialdruck bei  $T = 23 \text{ °C}$  und einem tatsächlichen O<sub>2</sub>-Partialdruck  $p_{\text{O}_2}=0,21 \text{ bar}$ )**



mit Luft ( $p_{O_2} = 0,21 \text{ bar}$ ) beaufschlagt. Die Temperatur im Klimaraum betrug während der Messungen  $T = 23,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Stoffaustauschfläche, d. h. die Oberfläche der Flüssigkeitsgrenzschicht, konnte durch Einstellen unterschiedlicher Füllhöhen variiert werden.

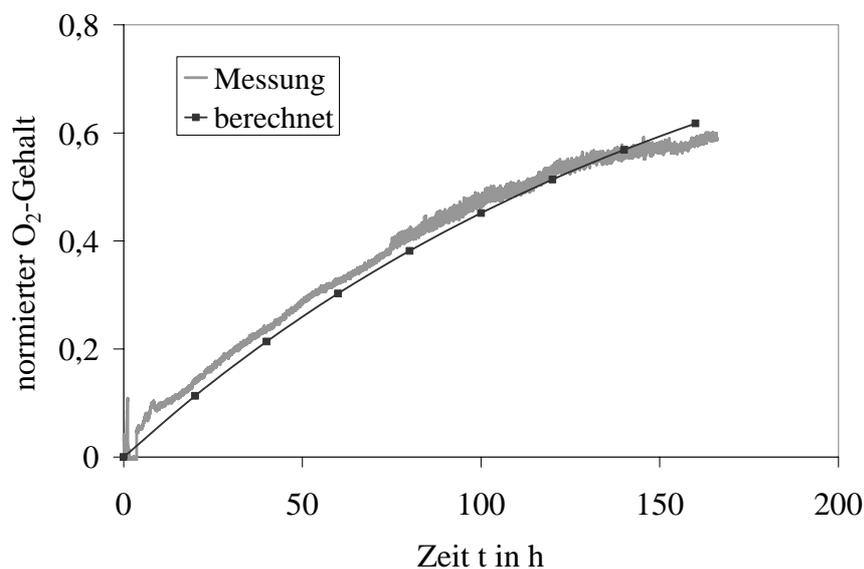
Wird von einer homogenen Konzentrationsverteilung unterhalb der Grenzschicht ausgegangen, kann der Stofftransport durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden.

$$\frac{dc_F}{dt} = \frac{\beta \cdot A}{V_{FG}} \cdot (S_{O_2} \cdot p_{GF} - c_F) \quad (6-1)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$c_F(t) = S_{O_2} \cdot p_{GF} + (c_0 - S_{O_2} \cdot p_{GF}) \cdot \exp\left(-\frac{\beta \cdot A}{V_{FG}} \cdot t\right) \quad (6-2)$$

wobei  $A$  die Flüssigkeitsoberfläche an der Grenzfläche Kopfraum-Füllgut ist. Durch Anpassen von Gleichung (6-2) an die Messwerte mit dem Computerprogramm Table Curve 2D wurde  $\beta$  ermittelt. In Bild 6-5 ist der gemessene und berechnete Konzentrationsverlauf innerhalb einer 0,5-l-NRW-Bierflasche als Funktion der Zeit aufgetragen.



**Bild 6-5. Typischer Verlauf des  $O_2$ -Gehalts in eine mit Wasser befüllte 0,5-l-Flasche**

Die Messungen ergaben, dass die Grenzschichtdicke 1-2 mm beträgt. Unterhalb der Flüssigkeitsgrenzschicht ist die örtliche Änderung des  $O_2$ -Gehalts nahezu zu vernachlässigen. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  wurde für verschiedene Oberflächen  $A$  und verschiedene Füllmengen  $V_{FG}$  ermittelt, um zu untersuchen, ob die Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf den Stoffübergang hat. Die Werte für den Stoffübergangskoeffizienten wurden durch Drei-

fachbestimmung ermittelt und sind zusammen mit den Konfidenzintervallen ( $n = 3$ ;  $\alpha = 0,05$ ) in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

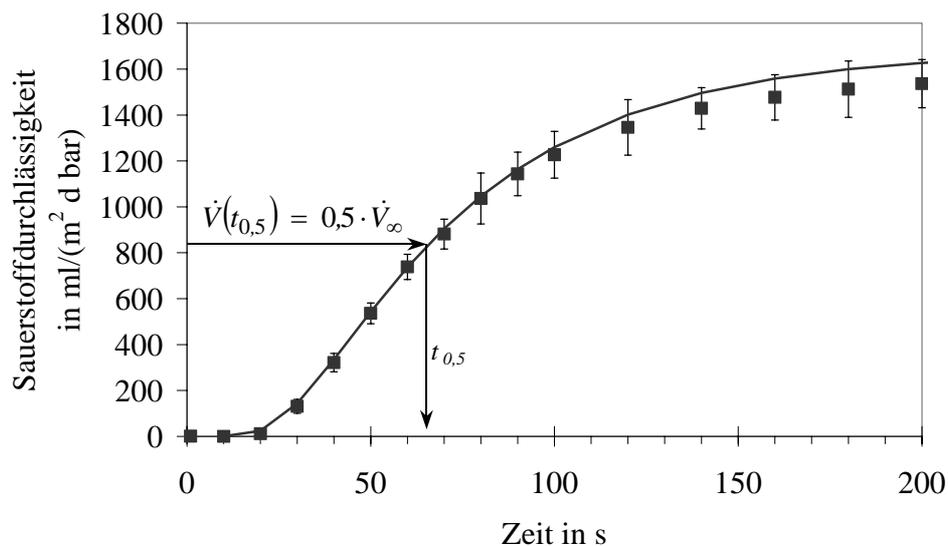
**Tabelle 6-1. Einfluss der Oberfläche  $A$  und der Füllmenge  $V_{FG}$  auf den Stoffübergangskoeffizienten**

$A$ in $\text{cm}^2$	$V_{FG}$ in l	$\beta_{O_2}$ in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
4,9	0,50	$(1,37 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$
9,6	0,49	$(1,32 \pm 0,28) \cdot 10^{-6}$
2,4	0,45	$(1,37 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$
3,1	0,40	$(1,19 \pm 0,20) \cdot 10^{-6}$

Der Vergleich der Werte in Tabelle 6-1 zeigt, dass der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  aus dem Kopfraum in das Getränk nicht von der Flüssigkeitsoberfläche  $A$  und dem Füllgutvolumen  $V_{FG}$  abhängig ist. Der Randeinfluss ist somit zu vernachlässigen. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  lag bei allen Versuchen bei rund  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 6.1.3 Stoffübergang an der Grenzschicht Kunststoff/Füllgut

Zum Bestimmen des instationären Stofftransports durch eine Grenzschicht Kunststoff/Füllgut müssen zunächst der Diffusions- und der Löslichkeitskoeffizient im Kunststoff bekannt sein. Deshalb wurde der instationäre Verlauf der Gasdurchlässigkeit (vgl. Kapitel 2.2.1) mit dem Messgerät Mocon Oxtran 100A gemessen.

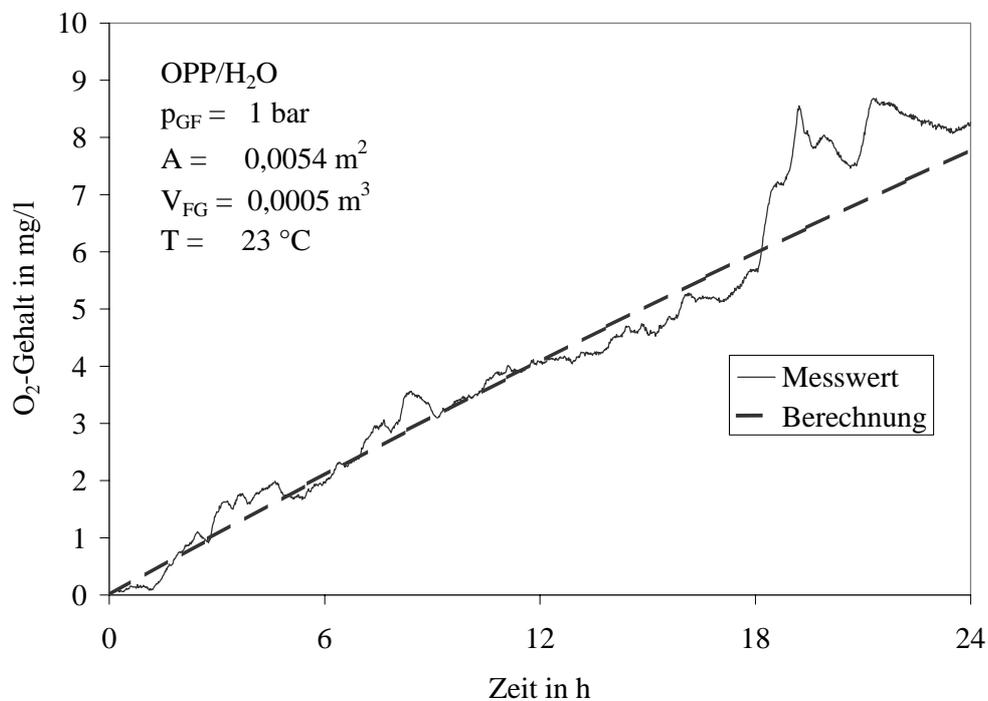


**Bild 6-6. Instationäre  $O_2$ -Durchlässigkeit einer 20  $\mu\text{m}$  dicken OPP-Folie; gemessen bei 1000 hPa und 23  $^\circ\text{C}$**

Der Verlauf der Messkurve in Bild 6-6 zeigt die Messpunkte bei instationärer Durchlässigkeitsmessung. Laut Kapitel 2.2.1 resultiert aus der grafisch ermittelten Größe  $t_{0,5} = 66 \text{ s}$  ein Diffusionskoeffizient von  $D_P = 8,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Aus der stationären Gasdurchlässigkeit ergibt sich ein Permeationskoeffizient von  $P_P = 3,9 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Aus den Größen  $D_P$  und  $P_P$  ergibt sich dann mit Gleichung (2-4) ein Löslichkeitskoeffizient  $S_P = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ .

Für diese Messung wurde in die Permeationsmesszelle eine  $20 \mu\text{m}$  OPP-Folie mit einer Durchlässigkeit von  $3,9 \cdot 10^{-20} \text{ (m}^3 \cdot \text{m) / (m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa) (= 336 (ml} \cdot 100 \mu\text{m) / (m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar))}$  eingespannt, die dann mit  $\text{O}_2$ -freien Wasser randvoll befüllt wurde.

Da die  $\text{O}_2$ -Durchlässigkeit der OPP-Folie bekannt ist, kann über den zeitlichen Verlauf (Bild 6-7) des  $\text{O}_2$ -Eintrags in die Messzelle der Stoffübergangskoeffizient an der Grenzschicht Kunststoff/Wasser berechnet werden.



**Bild 6-7. Stoffübergang von Sauerstoff durch OPP (20µm) in Wasser**

Der Stoffübergangskoeffizient an der Grenzschicht berechnet sich wie folgt:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_{ges}} - \frac{l_{OPP}}{P_{OPP} \cdot S_{O_2}} \quad (6-3)$$

wobei  $\beta_{ges}$  der Gesamtstoffübergangskoeffizient (inklusive Kunststoff),  $\beta$  der Stoffübergangskoeffizient an der Grenzschicht Kunststoff-Wasser und  $S_{OPP}$  die Löslichkeit des Sauerstoffs

im Kunststoff darstellt. Aus den Messungen resultiert mit Gleichung (6-3) ein Stoffübergangskoeffizient an der Grenzschicht Kunststoff-Wasser von  $\beta = 3,4 \pm 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ .

## 6.2 Stoffübergang bei gleichzeitigem O<sub>2</sub>-Verbrauch

Da das Auftreten von Konvektion in Getränkeflaschen durch lokale O<sub>2</sub>-Messung nachgewiesen wurde, wird bei den folgenden Überlegungen nur noch von flüssigen Füllgütern ausgegangen, bei denen Konvektion stattfindet.

### 6.2.1 O<sub>2</sub>-Eintrag über den Kopfraum

Die O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Kopfraum geschieht nicht nur bei Kunststoff- sondern auch bei Glasflaschen über den Verschluss. Der O<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf durch die Grenzschicht in das Kernvolumen des Füllgutes ist in Bild 6-4 schematisch dargestellt.

Die stationäre O<sub>2</sub>-Aufnahme des Füllgutes über den Verschluss und den Kopfraum bei gleichzeitiger O<sub>2</sub>-Reaktion kann aus der von *Schlünder* beschriebenen Stoffübertragung mit homogener chemischer Reaktion für den stationären Fall abgeleitet werden [131]. Vernachlässigt man die Tatsache, dass sich der Querschnitt *A* im Bereich der Flüssigkeitsgrenzschicht ändert, lässt sich die stationäre Konzentrationsverteilung in der Grenzschicht bei Reaktion 1. Ordnung mit folgender Gleichung beschreiben:

$$D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} - k \cdot c = 0 \quad (6-4)$$

Da Diffusion über den Kopfraum größer ist als die über die Grenzflächen, ergibt sich die Konzentration an der Flüssigkeitsoberfläche nach dem Henryschen Gesetz:

$$c_{GF} = S \cdot p_K \quad (6-5)$$

Die am Ende der Unterschicht bei  $x = l$  ankommende O<sub>2</sub>-Menge tritt in das Kernvolumen  $V_F$  ein und reagiert mit dem Füllgut.

$$-A \cdot D \cdot \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=l} = k \cdot c_F \cdot V_F \quad (6-6)$$

Führt man ein dimensionslose Koordinate  $\xi = x/l$  und die Hatta-Zahl  $Ha$  (als Relation der Reaktionsgeschwindigkeit zur Diffusion) ein, so ergibt sich aus Gleichung (6-4) folgender Zusammenhang:

$$\frac{d^2 c}{d\xi^2} - Ha^2 \cdot c = 0 \quad (6-7)$$

mit

$$Ha = \sqrt{\frac{k \cdot l^2}{D}} \quad (6-8)$$

Die Lösung der Differentialgleichung (6-7) für die O<sub>2</sub>-Konzentration am Ende der Unterschicht lautet dann:

$$c_F = c_{GF} \cdot \left[ \cosh(Ha) + V_F^* \cdot \sinh(Ha) \right]^{-1} \quad (6-9)$$

mit

$$V_F^* = \sqrt{\frac{k}{D}} \cdot \frac{V_F}{A} \quad (6-10)$$

Der O<sub>2</sub>-Volumenstrom an der Phasengrenze wird beschrieben durch folgende Gleichung:

$$\dot{V}_{O_2} = A \cdot c_{GF} \cdot \sqrt{k \cdot D} \cdot \frac{(1 + V_F^*) \cdot \exp(Ha) - (1 - V_F^*) \cdot \exp(-Ha)}{(1 + V_F^*) \cdot \exp(Ha) + (1 - V_F^*) \cdot \exp(-Ha)} \quad (6-11)$$

Die Durchlässigkeit eines Flaschenverschlusses hängt vom Partialdruckgefälle zwischen Außen- und Innenseite und damit auch von der Konzentration im Kopfraum  $c_{GF}$  ab. Je größer  $c_{GF}$  wird, um so kleiner wird das treibende Gefälle, d. h. beide sind voneinander abhängige Größen. Die O<sub>2</sub>-Volumenstrom  $\dot{V}_{O_2}$  wird von der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit des Flaschenverschlusses  $PVS_{O_2}$  und dem Partialdruckgefälle nach Gleichung (6-12) beeinflusst:

$$\dot{V}_{O_2} = PVS_{O_2} \cdot \left( p_{Luft} - \frac{c_{GF}}{S_{O_2}} \right) \quad (6-12)$$

Die Kombination der beiden Gleichungen (6-11) und (6-12) ergibt die Konzentration an der Grenzfläche zwischen Kopfraum und Füllgut, wenn die Gasdurchlässigkeit des Verschlusses  $PVS_{O_2}$  bekannt ist:

$$c_{GF} = \left[ \frac{1}{S_{O_2} \cdot p_{Luft}} + \frac{A \cdot \sqrt{k \cdot D}}{PVS_{O_2} \cdot p_{Luft}} \cdot \frac{(1 + V_F^*) \cdot \exp(Ha) - (1 - V_F^*) \cdot \exp(-Ha)}{(1 + V_F^*) \cdot \exp(Ha) + (1 - V_F^*) \cdot \exp(-Ha)} \right]^{-1} \quad (6-13)$$

Ein Kronenkork mit guten Barriereigenschaften hat nach eigenen Messungen (Bild 7-7) eine Gasdurchlässigkeit von  $PVS_{O_2} = 2,52 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$  ( $\approx 3 \text{ } \mu\text{g/d}$ ). Weiterhin wird eine 0,5-l-Flasche mit einer Flüssigkeitsoberfläche von  $7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$  im Flaschenhals angenommen, die mit einem O<sub>2</sub>-empfindlichen Getränk ( $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und  $D_{O_2} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) befüllt ist, was realistische Werte für O<sub>2</sub>-empfindliche Getränke wie Bier sind. Die Konzentration an der Grenzfläche  $c_{GF}$  wird maximal, wenn keine Konvektion im Füllgut stattfindet. In diesem Fall

wird der Bruchterm in Gleichung (6-13) annähernd gleich 1. Und somit ergibt sich für dieses Fallbeispiel (stationärer Fall) eine Konzentration  $c_{GF}$  von  $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$  (entspricht etwa 0,43 mg/l).

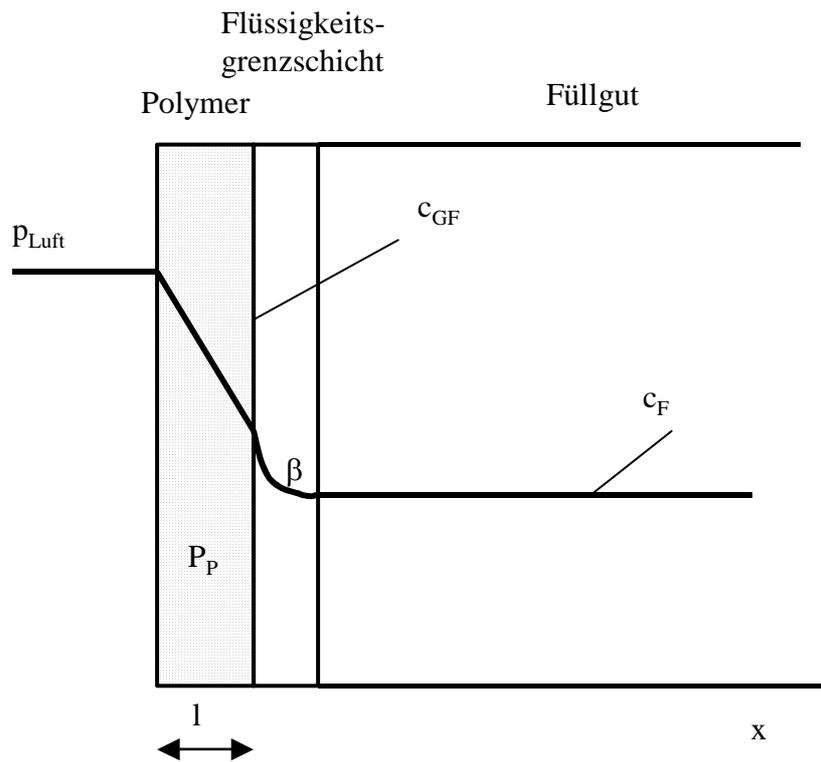
Es tritt jedoch Konvektion im Füllgut auf und wie weiter oben gezeigt wurde beträgt der Stoffübergangskoeffizient  $\beta \approx 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  bei einer Grenzschichtdicke von etwa 1,4 mm. Damit ergibt sich eine Hatta-Zahl von  $Ha = 0,077$  und ein dimensionsloses Volumen von  $V_F^* = 38,76$ . Nach Gleichung (6-13) beträgt die Konzentration an der Grenzschicht  $c_{GF} = 3,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$  (entspricht 0,046 mg/l). Die Gleichgewichtskonzentration im Füllgut kann anschließend mit Gleichung (6-9) berechnet werden. Sie beträgt  $c_F = 8,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3(\text{STP})/\text{m}^3$  (entspricht 0,011 mg/l). Dieser berechnete Wert stimmt mit  $\text{O}_2$ -Gehalten in Bier in 0,5-l-Glasflaschen nach mehrwöchiger Lagerung überein, die je nach Verschluss im Bereich von unter 0,01 bis 0,05 mg/l liegen können.

### 6.2.2 $\text{O}_2$ -Eintrag durch die Flaschenwand

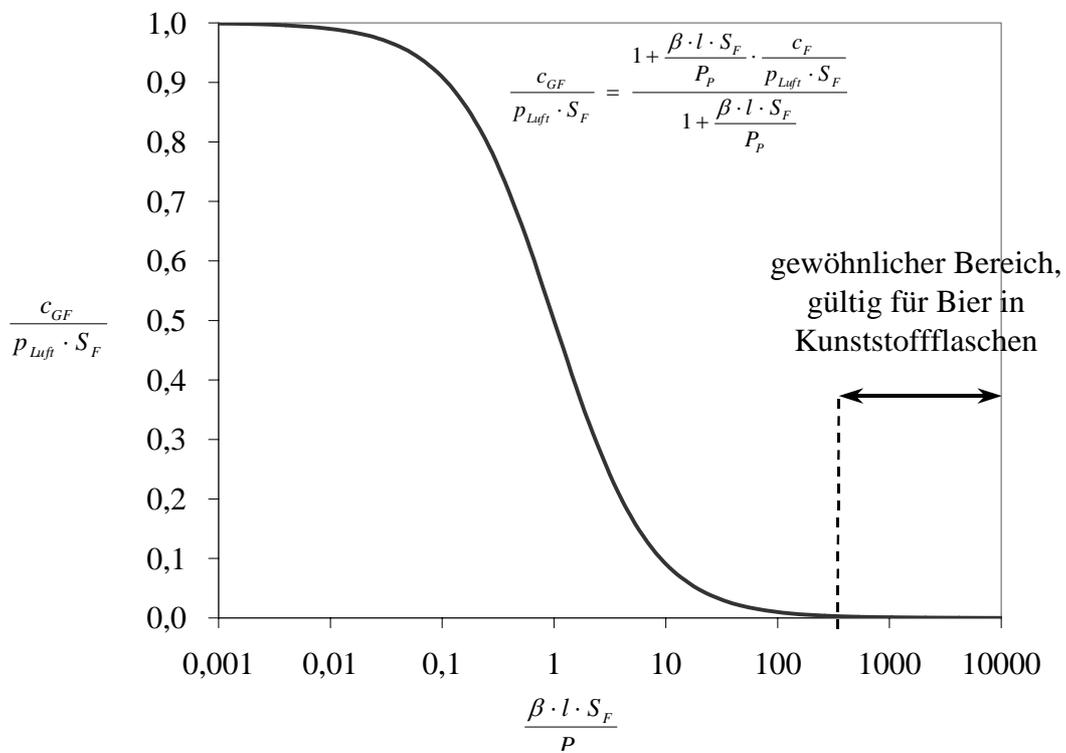
Im Bereich der Flascheninnenwand einer Kunststoffflasche entsteht eine Grenzschicht zwischen Polymer und Füllgut, die durch den Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  definiert ist. Für diesen Fall ergibt sich qualitativ der in Bild 6-8 dargestellte Verlauf des  $\text{O}_2$ -Partialdrucks [132]. Der Stoffstrom durch das Polymer und durch die Grenzschicht stimmen im stationären Fall überein:

$$\dot{V} = \frac{P_P \cdot A \cdot \left( p_{\text{Luft}} - \frac{c_{GF}}{S_F} \right)}{l} = \beta \cdot A \cdot (c_{GF} - c_F) \quad (6-14)$$

Aus Gleichung (6-14) kann der in Bild 6-9 dargestellte Zusammenhang zwischen der Konzentration an der Grenzfläche Kunststoff/Füllgut und dem Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  gefunden werden. Die graphische Darstellung von Gleichung (6-14) in dimensionsloser Form in Bild 6-9 zeigt, dass für  $(\beta \cdot l \cdot S_F)/P_P > 100$  der Einfluss der Grenzschicht auf die Gesamtpermeation vernachlässigbar wird. Wird von einem  $\beta = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ausgegangen, so trifft dies für PET-Flaschen zu und der  $\text{O}_2$ -Partialdruck an der Grenzschicht entspricht dem in der restlichen Flüssigkeit. Folglich ist der Einfluss des Füllguts auf die Barriereigenschaften zu vernachlässigen. Trägt aber das Füllgut nicht zum Gesamt-Permeationskoeffizienten bei, ist also nur der Permeationskoeffizient des Kunststoffs maßgeblich, dann kann der eindimensionale Gasdurchgang bei gleichzeitiger Reaktion 1. Ordnung durch eine einfache Differentialgleichung beschrieben werden.



**Bild 6-8.** O<sub>2</sub>-Aufnahme über die Flaschenwand einer Kunststoffflasche



**Bild 6-9.** Einfluss des Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  auf den Partialdruck an der Grenzfläche Kunststoff-Flüssigkeit ( $p_F = 0$ )

Unter der Prämisse

$$\dot{V}_{O_2} = \frac{P_P \cdot A \cdot (p_{Luft} - 0)}{l}$$

gilt Gleichung (6-15):

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F} - \left( \frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F \cdot S_F \cdot p_{Luft}} + k \right) \cdot c \quad (6-15)$$

### 6.2.3 O<sub>2</sub>-Eintrag über die Flaschenwand unter Berücksichtigung des Kopfraumvolumens

Ist zusätzlich noch ein Kopfraum vorhanden, muss die Gleichung noch durch einen Korrekturterm ergänzt werden, da der im Kopfraum vorhandene Sauerstoff den Partialdruck im Vergleich zu einer Packung ohne Kopfraum senkt und nicht mit den Inhaltstoffen des Füllgutes reagiert. Die Differentialgleichung (6-15) muss dann folgendermaßen erweitert werden:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F} - \left( \frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F \cdot S_F \cdot p_{Luft}} + k \right) \cdot \left( 1 + \frac{V_G}{V_F} \cdot \frac{1}{S_F} \right)^{-1} \cdot c \quad (6-16)$$

Die Lösung von Gleichung (6-16) ist:

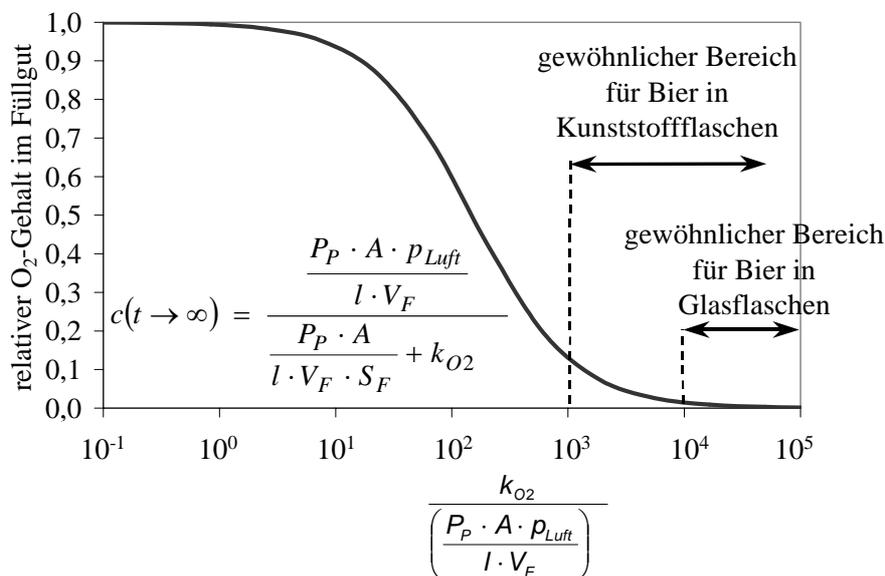
$$c(t) = \frac{\frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F}}{\frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F \cdot S_F \cdot p_{Luft}} + k} + \left\{ \left( c_0 - \frac{\frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F}}{\frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F \cdot S_F \cdot p_{Luft}} + k} \right) \cdot \exp \left[ - \frac{\left( \frac{\dot{V}_{O_2}}{V_F \cdot S_F \cdot p_{Luft}} + k \right)}{1 + \frac{V_G}{V_F} \cdot \frac{1}{S_F}} \cdot t \right] \right\} \quad (6-17)$$

wobei  $c(t)$  die zeitlich aufgelöste O<sub>2</sub>-Konzentration in der Flüssigphase beschreibt. Die Konzentration im Kopfraum der Flasche ergibt sich durch Multiplikation mit dem Faktor

$$\frac{V_G}{V_F} \cdot \frac{1}{S_F}$$

Gleichungen (6-16) und (6-17) gehen vereinfachend davon aus, dass der O<sub>2</sub>-Partialdruck im Kopfraum derselbe ist wie im Füllgut. Wird jedoch gleichzeitig O<sub>2</sub> über den Verschluss auf-

genommen, unterscheiden sich die  $O_2$ -Partialdrücke im Kopfraum und Füllgut. In diesem Fall ist man auf numerische Lösungsverfahren angewiesen.



**Bild 6-10.**  $O_2$ -Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit der Verpackung und  $O_2$ -verbrauchender Reaktionen

Nach hinreichend langer Zeit strebt die Exponentialfunktion in Gleichung (6-17) gegen Null und die Gleichgewichtskonzentration kann in dimensionsloser Form, wie in Bild 6-10 dargestellt, formuliert werden. Es zeigt sich, dass der  $O_2$ -Gehalt sich bei langsamer Reaktionskinetik und hoher Gasdurchlässigkeit einer höheren Sättigungskonzentration annähert. Im anderen Fall, bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit und niedriger Durchlässigkeit, liegt die  $O_2$ -Konzentration nahe bei Null.

### 6.3 $O_2$ -Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen

#### 6.3.1 Spüldauer bei dem $O_2$ -spezifisches Trägergasverfahren

Bei Messung der  $O_2$ -Durchlässigkeit nach DIN53380 mit dem Messgerät Mocon ist die Flasche zunächst mit Luft (21 % Sauerstoff) gefüllt ist. Durch Messung und gleichzeitige Berechnung soll deshalb abgeschätzt werden, wie lange es dauert, bis eine Flasche hinreichend gespült ist. Die Messmethode ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Der Zweck dieser Spülversuche ist es, den instationären Bereich der  $O_2$ -Diffusion möglichst vollständig und genau zu erfassen, um damit die Stoffparameter  $D$ ,  $S$  und  $P$  zu ermitteln. Dazu werden die in Bild 6-11 dargestellten Stoffströme benötigt. Der im Spülgas vorhandenen  $O_2$ -Volumenstrom  $\dot{V}_{O_2}$  setzt sich zusammen aus dem  $O_2$ -Volumenstrom  $\dot{V}_{w,O_2}$ , der an der Innenseite der Flaschenwand desorbiert und dem  $O_2$ -Volumenstrom  $\dot{V}_{i,O_2}$ , der vor Spülbeginn in der Flasche vorhanden war.

$$\dot{V}_{O_2} = \dot{V}_{i,O_2} + \dot{V}_{w,O_2} \quad (6-18)$$

Im stationären Fall ist der O<sub>2</sub>-Volumenstrom  $\dot{V}_{w,O_2}$ , der an der Innenseite der Flaschenwand desorbiert gleich dem von außen durch die Kunststoffwand permeierenden O<sub>2</sub>-Volumenstrom  $\dot{V}_{a,O_2}$ . Im instationären Fall ist  $\dot{V}_{w,O_2} > \dot{V}_{a,O_2}$ , worauf in Kapitel 6.3.2 noch näher eingegangen wird.

Die Konzentrationsänderung im Inneren der Flasche lässt sich für den Fall der idealen Durchmischung mit Hilfe von Differentialgleichung (6-19) beschreiben:

$$V \cdot \frac{dc_i}{dt} = -\dot{V}_T \cdot (c_{aus} - c_{ein}) + \dot{V}_{w,O_2} \quad (6-19)$$

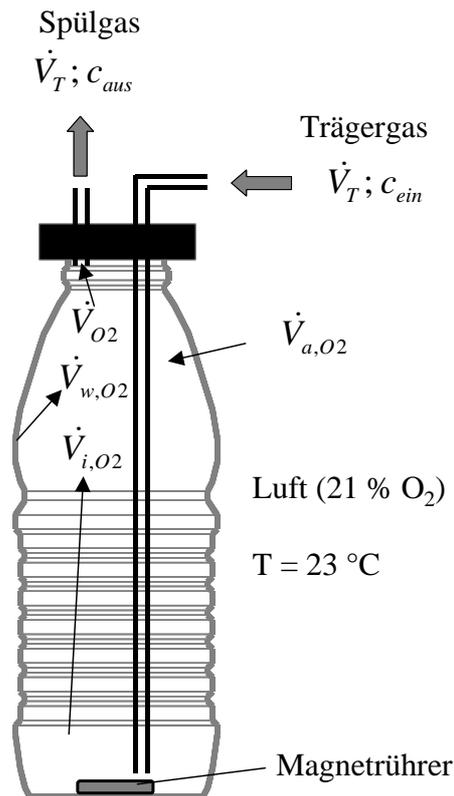
Nimmt man vereinfachend an, dass  $\dot{V}_{w,O_2}$  zeitlich konstant ist, wird die zeitabhängige Konzentrationsänderung im Flascheninneren durch folgende Funktion beschrieben:

$$c(t) = \frac{\dot{V}_{w,O_2}}{\dot{V}_T} + \left( c_0 - \frac{\dot{V}_{w,O_2}}{\dot{V}_T} \right) \cdot \exp\left( -\frac{\dot{V}_T}{V} \cdot t \right) \quad (6-20)$$

In der Realität wird der Gasraum aber nicht ideal durchmischt und es lassen sich drei Phasen unterscheiden, die sich – in logarithmischer Form dargestellt – gut durch Geraden annähern lassen [133]

- Phase I:  $c_I = c_0$
- Phase II:  $c_{II} = A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$
- Phase III:  $c_{III} = A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$

Die unterschiedlichen Phasen lassen sich durch die unterschiedlichen Mechanismen beim Spülen eines Hohlkörpers erklären. In der ersten Phase (I) wird das im Hohlkörper befindliche Gas (vor allem O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>), wie bei einer Kolbenströmung, ohne Durchmischung ausgeschoben. Dadurch hat das aus der Flasche austretende Gasgemisch die Konzentration  $c_0$ . Der wirksame Mechanismus in der zweiten Phase (II) ist eine Durchmischung, die durch Turbulenzen bzw. konvektive Strömungen entsteht. Vernachlässigt man die durchströmte Randbereiche, kann diese Phase durch ein Rührkesselmodell beschrieben werden. Im dritten Teilbereich (III) ist der größte Teil des Sauerstoffs bereits aus der Flasche entfernt. Der Restsauerstoff befindet sich dann hauptsächlich in den wandnahen Bereichen. Der maßgebliche Mechanismus in dieser dritten Phase ist die Diffusion aufgrund von Konzentrationsunterschieden. Die Parameter  $A_1$  bzw.  $k_1$  in Phase II sind immer größer als  $A_2$  und  $k_2$  aus Phase III.

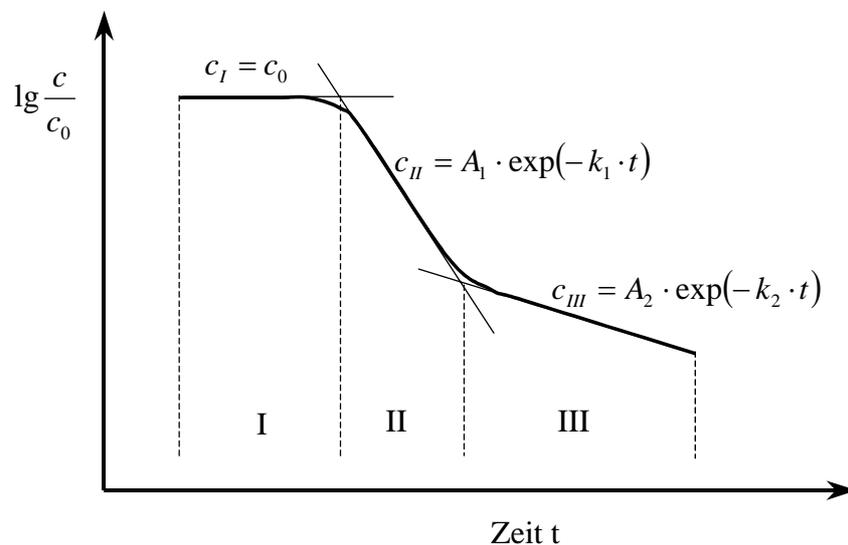


**Bild 6-11.** Stoffströme beim Spülen mit Trägergas

In der Praxis gibt es keine ideale Durchmischung. Um zu überprüfen, welcher Kinetik der Spülprozess folgt, wurde der Konzentrationsverlauf beim Spülen von Glasflaschen ermittelt, bei der  $\dot{V}_{O_2}$  gleich 0 ist.

Trägt man die dimensionslose Konzentration  $c/c_0$  in logarithmischer Form über der Spülzeit auf so ergibt sich für alle Spülversuche ein typischer Verlauf, der sich aus drei Teilbereichen zusammensetzt (Bild 6-12). Dieser Kurvenverlauf ist qualitativ vergleichbar mit dem von *Thor* und *Loncin* [133] beschriebenen Verlauf der Reinigungsmittelkonzentration beim Spülen von Rohren oder Plattenwärmeübertragen.

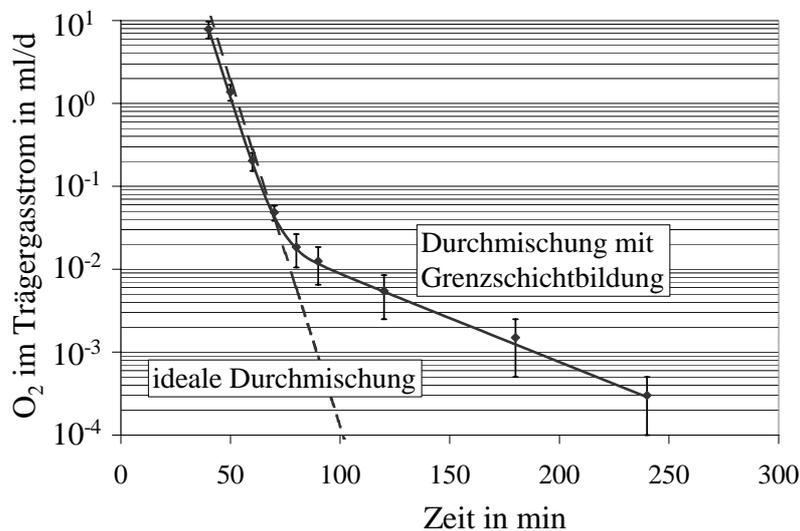
Während der ersten Phase (I) des Spülens kann der elektrochemische Sensor nicht eingeschaltet werden, weil derart hohe O<sub>2</sub>-Konzentrationen den Sensor irreversibel schädigen würden.



**Bild 6-12.** Kinetik des Spülverlaufs

In den folgenden Beispielen werden weiterhin nicht die Konzentrationen im Gasstrom, sondern die O<sub>2</sub>-Volumenströme betrachtet, weil damit die Definition des Messbeginns durch Vergleich mit der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen leichter veranschaulicht werden kann. Wird der Flascheninhalt mit Hilfe eines Magnetrührers während des Spülens durch-

mischt, so kann die Phase I zeitlich auf ein Minimum reduziert werden und die gemessenen Werte stimmen bis zu einer Messdauer von 70 min hinreichend genau mit dem Modell einer idealen Durchmischung überein. Danach verläuft die Messkurve zunehmend flacher und geht in die oben beschriebene Phase III über.



**Bild 6-13. Vergleich des berechneten und gemessenen Konzentrationsverlaufs beim Spülen mit Magnetrührer (Spülgasvolumenstrom: 100 ml/min)**

Der Bodenbereich des Flascheninhalts kann mit einem Magnetrührer zwar durchmischt werden, an der Flaschenwand im Bereich von Flaschenzarge und Flaschenhals entstehen dennoch Grenzschichten, die nicht durchmischt werden. Wird anstelle von Konzentrationen mit O<sub>2</sub>-Volumenströmen gerechnet, gilt gemäß Bild 6-12 für die Änderung des O<sub>2</sub>-Volumenstroms unter Vernachlässigung der ersten Phase folgende Gleichung:

$$\dot{V}_{O_2}(t) = A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + A_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \quad (6-21)$$

wobei sich die Parameter  $A_1$  und  $k_1$  bzw.  $A_2$  und  $k_2$  durch Anpassung mit dem Programm Table Curve 2D ergeben. Die vier Parameter hängen vom Spülgas-Volumenstrom und von den Stellen und der Größe der nicht durchmischten Bereiche und damit von der Flaschenform und der Einleitung des Gases ab. Bei Einsatz eines Magnetrührers und bei einem Spülgasvolumenstrom von 100 ml/min ergeben sich folgende Systemparameter:

$$A_1 = 1,7 \cdot 10^4 \text{ ml/d}$$

$$A_2 = 0,1 \text{ ml/d}$$

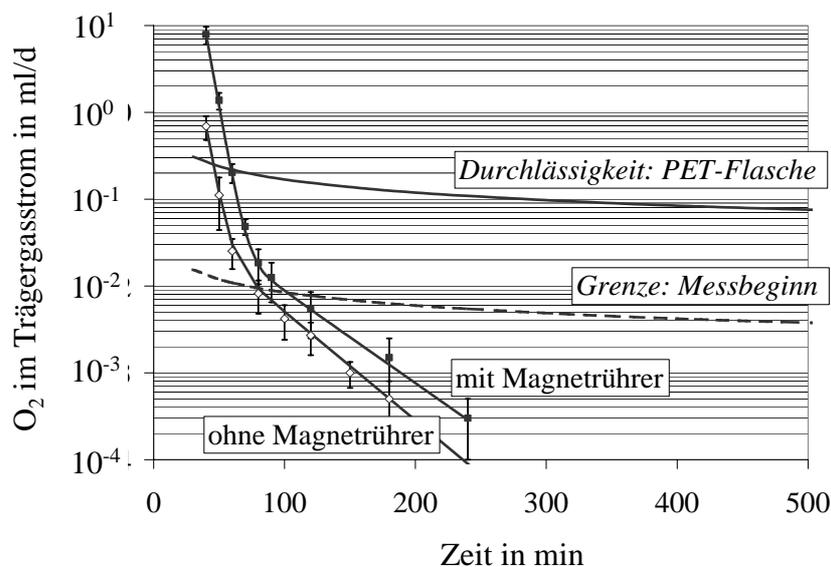
$$k_1 = 0,19 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,0244 \text{ min}^{-1}$$

Der Messbeginn für die Permeationsmessung wird festgelegt, wenn

$$\frac{\dot{V}_T \cdot c_{aus} - \dot{V}_{w,O_2}}{\dot{V}_{w,O_2}} < 0,05,$$

wobei  $\dot{V}_{O_2}$  der tatsächlich aus dem Kunststoff desorbierte  $O_2$ -Volumenstrom und  $\dot{V}_T \cdot c_{aus}$  der zum Sensor gelangende  $O_2$ -Volumenstrom ist. Die Differenz aus beiden Größen enthält dann die  $O_2$ -Moleküle, die schon vor Spülbeginn in der Flasche vorhanden waren.

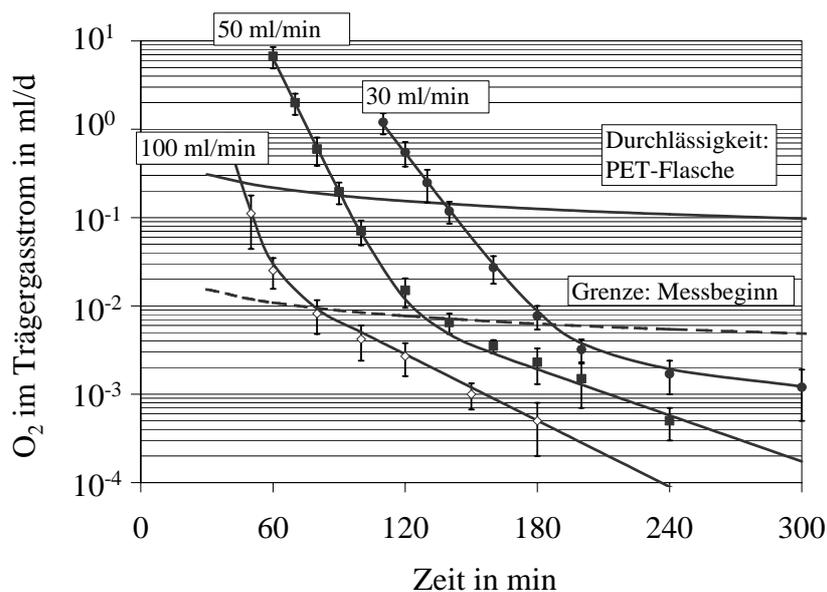


**Bild 6-14. Spülen mit und ohne Magnetrührer (Trägergasvolumenstrom: 100 ml/min)**

Die Spülversuche zeigten, dass der  $O_2$ -Gehalt in der Flasche am schnellsten abnimmt, wenn die Trägergasleitung bis etwa 5 mm über den Flaschenboden reicht. Die aus dem Kopfraum der Flasche zum Sensor führende Leitung sollte möglichst kurz gehalten werden. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden deshalb mit dieser Anordnung durchgeführt.

In Bild 6-14 bis Bild 6-16 sind zusätzlich je zwei Kurven eingezeichnet. Die obere, durchgezogene Kurve stellt die instationäre  $O_2$ -Durchlässigkeit einer 0,5-l-PET-Flasche mit einer Masse von 38 g dar. Die untere, gestrichelt dargestellte Kurve, symbolisiert die Grenze, ab der mit der Durchlässigkeitsmessung oben genannter PET-Flasche begonnen werden kann. Deren Wert beträgt genau 5 % der  $O_2$ -Durchlässigkeit der Flasche.

Der Einfluss der Durchmischung des Flascheninnenraums mittels Magnetrührer auf die Spüldauer ist in Bild 6-14 dargestellt. Die zum Sensor transportierte  $O_2$ -Menge ist beim Verwenden eines Magnetrührer nach einer Stunde größer als ohne Rühren, weil beim Rühren ständig der  $O_2$ -freie Trägergasstrom mit dem  $O_2$ -beladenen Flascheninhalt vermischt wird, während zu Beginn des Spülens ohne Magnetrührer mehr Sauerstoff aus der Flasche geschoben wird. Weil der Magnetrührer nicht verhindern kann, dass im Flaschenhals nichtdurchmischte Grenzschichten entstehen, ist die Grenze des Messbeginns bei Verzicht auf den Magnetrührer (nach 90 min) früher erreicht als mit dem Magnetrührer (120 min). Zum Optimieren des Spülvorgangs wurde deshalb im Folgenden auf den Einsatz eines Magnetrühreres verzichtet.



**Bild 6-15.** Einfluss des Spülvolumenstroms auf die Spüldauer (20, 50, 100 ml/min) einer 0,5-l-PET-Flasche

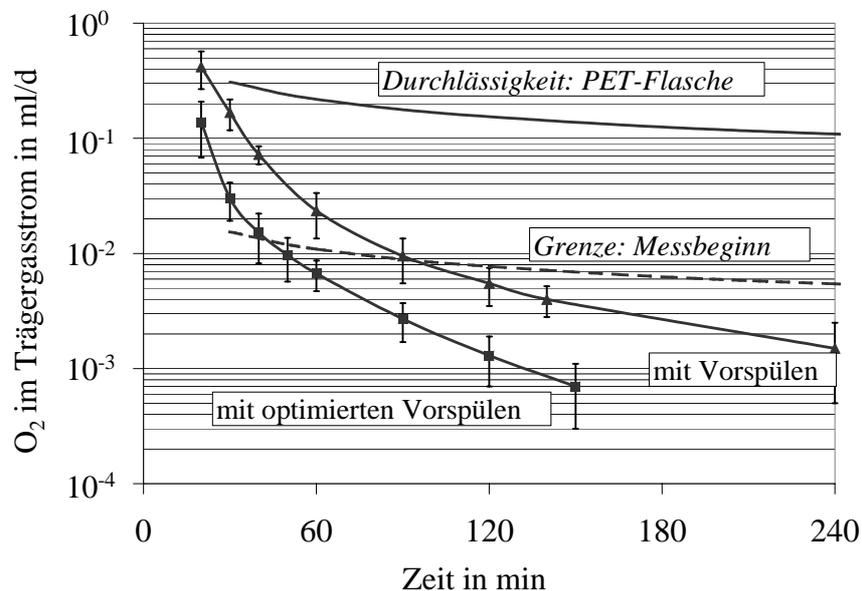
Die Spüldauer ist nach Bild 6-15 vom Trägergasvolumenstrom abhängig. Je größer der Volumenstrom, um so früher kann mit der Messung begonnen werden. Bei 100 ml/min nimmt die Spülprozedur 90 min, bei 50 ml/min 140 min und bei 30 ml/min immerhin 200 min in Anspruch. Die relevanten Systemparameter gemäß Gleichung (6-21) sind für die drei unterschiedlichen Trägergasströme in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

**Tabelle 6-2.** Berechnete Parameter gemäß Gleichung (6-21) beim Spülen einer 0,5-l-Glasflasche bei drei unterschiedlichen Trägergasströmen

Trägergasstrom	30 ml/min	50 ml/min	100 ml/min
$A_1$ in ml/d	4300	7200	1440
$A_2$ in ml/d	0,01	0,07	0,09
$k_1$ in $\text{min}^{-1}$	0,08	0,12	0,19
$k_2$ in $\text{min}^{-1}$	0,007	0,020	0,029

Zu hohe Trägergasvolumenströme verursachen aber eine hohe Messunsicherheit und verbrauchen bei langen Messdauern viel Trägergas. Um die Spülzeit weiter zu reduzieren, wird die Spülprozedur modifiziert. Zuerst wird 10 min mit einem Trägergas-Volumenstrom von 10 l/min gespült. Erst dann wird die Flasche an das Messgerät angeschlossen. Das Ergebnis dieser Spülmethode ist in Bild 6-16 dargestellt. Bei der oberen Kurve wurde sofort nach dem Vorspülen (10 l/min) mit einem Trägergasvolumenstrom von 50 ml/min gespült. Die Messgrenze ist dann nach 100 min erreicht. Die besten Resultate lieferte aber folgende Vorgehensweise (optimiertes Vorspülen): Zuerst wird 10 min mit 10 l/min gespült und nach Anschließern der Flasche an das Messgerät nochmals 20 min lang bei 100 ml/min. Erst nach die-

ser 30-minütigen Vorbereitungsphase wird der Trägergasvolumenstrom auf die spätere Messbedingung (50 ml/min) eingestellt. Mit dieser Methode kann die Konditionierphase auf 50 min reduziert werden.



**Bild 6-16. Spüldauer bei optimierten Spülvorgang (10 Minuten Vorspülen mit 10 l/min)**

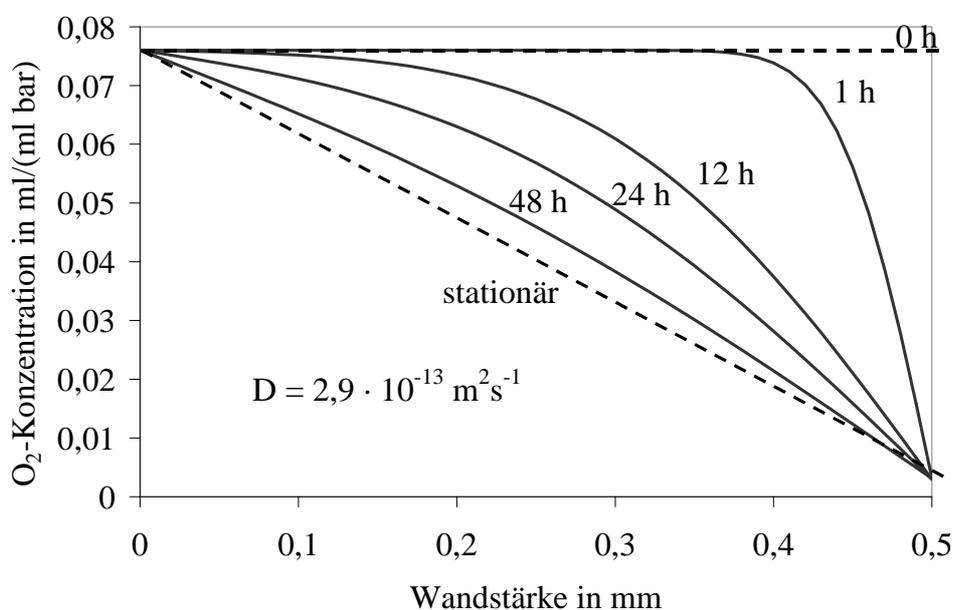
### 6.3.2 O<sub>2</sub>-Migration aus dem Kunststoff ins Flascheninnere

Die Permeationsproblematik beim Abfüllen O<sub>2</sub>-empfindlicher Materialien ist allgemein bekannt. Die Migration von im Polymer gelöstem Sauerstoff in das Füllgut wird aber meistens außer Acht gelassen. Die O<sub>2</sub>-Migration kann abgeschätzt werden, wenn Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient von Sauerstoff im Kunststoff gegeben sind. *Michaels* [114, 115] hat die Löslichkeit verschiedener Gase in PET in Abhängigkeit des amorphen und kristallinen Anteils im Kunststoff untersucht. Er gibt die O<sub>2</sub>-Löslichkeit bei 23 °C mit 0,100 ml O<sub>2</sub>/(ml PET·bar) für rein amorphes PET und 0,073 ml O<sub>2</sub>/(ml PET·bar) für PET mit 40 % kristallinen Anteil an.

Da das Flaschen-PET teilkristallin ist, wird für das Abschätzen der O<sub>2</sub>-Migration der Wert von 0,073 ml O<sub>2</sub>/(ml PET·bar) herangezogen. Dieser Wert besagt, dass bei 1 bar O<sub>2</sub>-Partialdruck 0,073 ml O<sub>2</sub> in 1 ml PET gelöst sind. Unter atmosphärischen Bedingungen lösen sich in einer 40 g schweren Flasche mit einer Dichte von 1,37 g/ml also 0,45 ml O<sub>2</sub>, was unter Normbedingungen einer Masse von 0,64 mg/Flasche entspricht. Da der O<sub>2</sub>-Partialdruck im stationären Permeationszustand in der befüllten Flasche näherungsweise bei  $p = 0$  bar und in der Umgebungsluft weiterhin bei 0,21 bar liegt, muss bei einer Kunststoffflasche aus Monomaterial (z. B. reines PET) die Hälfte des im Kunststoff gelösten Sauerstoffs in das Füllgut migrieren und zwar so lange, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Das geschieht in Abhängigkeit der Flaschendicke und des Diffusionskoeffizienten innerhalb weniger Tage. Danach erst stellen sich die Permeationswerte ein. Die Permeation und die Migration sind im

instationären Bereich aber nicht getrennt voneinander zu sehen, vielmehr treten sie parallel auf, wobei die Permeation im Laufe der instationären Phase immer mehr dominiert.

Bild 6-17 zeigt die O<sub>2</sub>-Partialdruckverteilung innerhalb des PET bei einer Temperatur von 23 °C und einem daraus resultierenden O<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizienten von  $D = 2,9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  [115]. Die migrierte O<sub>2</sub>-Menge ist proportional zu der zwischen der gestrichelten horizontalen Linie nach 0 Stunden und den Kurven nach x Stunden befindlichen Fläche. In der ersten Stunde migrieren demzufolge etwa 0,08 mg/l in das Füllgut, nach 12 Stunden sind es bereits 0,29 mg/l, danach verlangsamt sich der Migrationsprozess zusehends. Der messbare, stationäre Bereich (1) ist erst nach etwa 3 bis 4 Tagen erreicht, wenn sich bei Auftragen des Partialdrucks über der Schichtdicke annähernd eine Gerade ergibt. Dies verdeutlicht, wie wichtig eine ausreichende Konditionierphase beim Messen der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit ist, wenn man die Durchlässigkeit im stationären Zustand messen will.

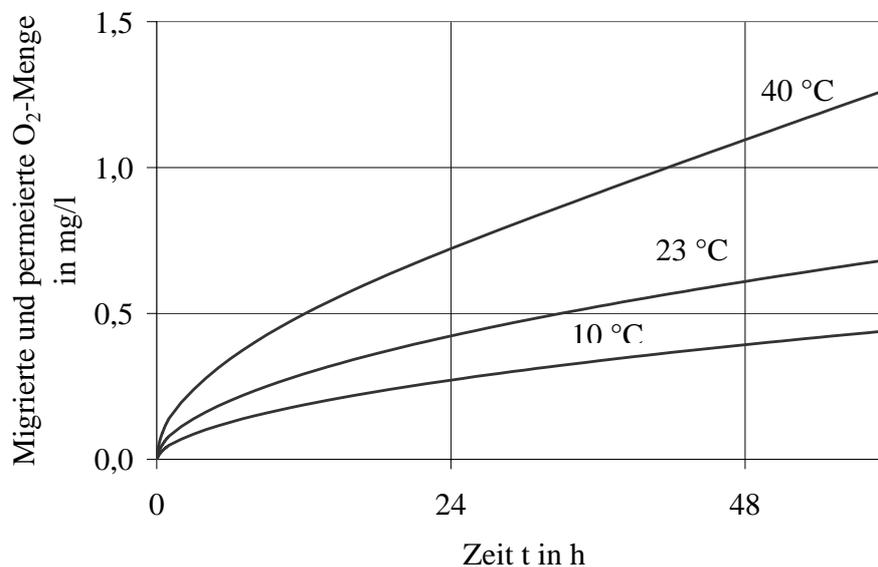


**Bild 6-17.** Berechnete O<sub>2</sub>-Konzentrationsverteilung im instationären Zustand in teilkristallinem PET der Schichtdicke 0,5 mm bei 23 °C

Der Diffusionskoeffizient hängt nach einer Arrhenius-Beziehung von der Temperatur ab. Deshalb ist die Dauer des instationären Bereichs, wie Bild 6-18 veranschaulicht, von der Temperatur abhängig. Innerhalb eines Tages migrieren und permeieren bei 10 °C 0,27, bei 23 °C 0,42 und bei 40 °C 0,72 mg O<sub>2</sub>/l in eine 0,5-l-Flasche. Der messbare stationäre Zustand ist bei einer Temperatur von 40 °C nach etwa 36 Stunden, bei 23 °C nach etwa 4 Tagen und bei 10 °C nach etwa 9 Tagen erreicht. Diese Ergebnisse werden auch von eigenen Messungen

1 Unter dem messbaren stationären Bereich ist der Zeitraum zu verstehen, ab dem die Auflösung des Messgerätes keine Änderung mehr in der Durchlässigkeit registrieren kann.

gestützt, da das Einstellen eines konstanten Messwerts bei der Permeationsmessung durch eine 32g-PET-Flasche bei 23 °C etwa 72-96 Stunden in Anspruch nimmt.



**Bild 6-18. Temperaturabhängigkeit der O<sub>2</sub>-Migration im instationären Bereich**

Die nach dem Abfüllprozess das Füllgut belastende O<sub>2</sub>-Menge ergibt sich aus der Summe des migrierten und des permeierten Anteils. Aus Bild 6-18 und dem Messwert für die Permeation im stationären Zustand kann eine zeitlich aufgelöste O<sub>2</sub>-Belastung des Füllguts für die gesamte Lagerdauer berechnet werden. Die hier dargestellten Ergebnisse gelten selbstverständlich nicht für Kunststoffe mit aktiven Barriereigenschaften, weil hier, neben Permeation und Migration, noch O<sub>2</sub>-verbrauchende Reaktionen im Verpackungsmaterial stattfinden.

### 6.3.3 Bestimmen des Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten

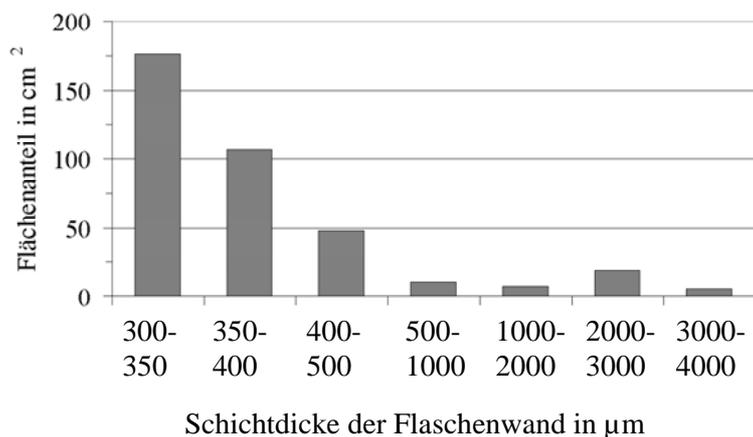
Die zeitabhängige O<sub>2</sub>-Konzentrationsverteilung im Polymer kann für den eindimensionalen Fall nach Crank [4] durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 c(x, t) = & c_1 + (c_2 - c_1) \cdot \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{c_2 \cdot \cos(n \cdot \pi) - c_1}{n} \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{l}\right) \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2}\right) \right) \\
 & + \frac{4c_0}{\pi} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left( \frac{1}{2m+1} \cdot \sin\left(\frac{(2m+1) \cdot \pi \cdot x}{l}\right) \cdot \exp\left(\frac{-D \cdot (2m+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2}\right) \right)
 \end{aligned} \quad (6-22)$$

Dabei ist  $c$  die Konzentration des Permeanten an der Stelle  $x$ ,  $c_1$  die Konzentration an der Stelle  $x = 0$ ,  $c_2$  die Konzentration bei  $x = l$ ,  $c_0$  die Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $l$  die Schichtdicke des zu durchdringenden Mediums. Wenn angenommen wird, dass die Konzentration im Flascheninneren konstant bei  $c_1 = 0$  liegt und die Wanddicke konstant ist, dann berechnet sich der O<sub>2</sub>-Eintrag nach Gleichung (6-22) für  $(l - x) \ll l$  in die Kunststoffflasche zu einem beliebigen Zeitpunkt nach:

$$\dot{V} = \frac{D \cdot c(x,t) \cdot A}{l-x} \quad (6-23)$$

Der Diffusionskoeffizient und der Löslichkeitskoeffizient könnten aus dem instationären Verlauf der Gasdurchlässigkeit berechnet werden [134], wenn die Wandstärke der Flasche konstant wäre.



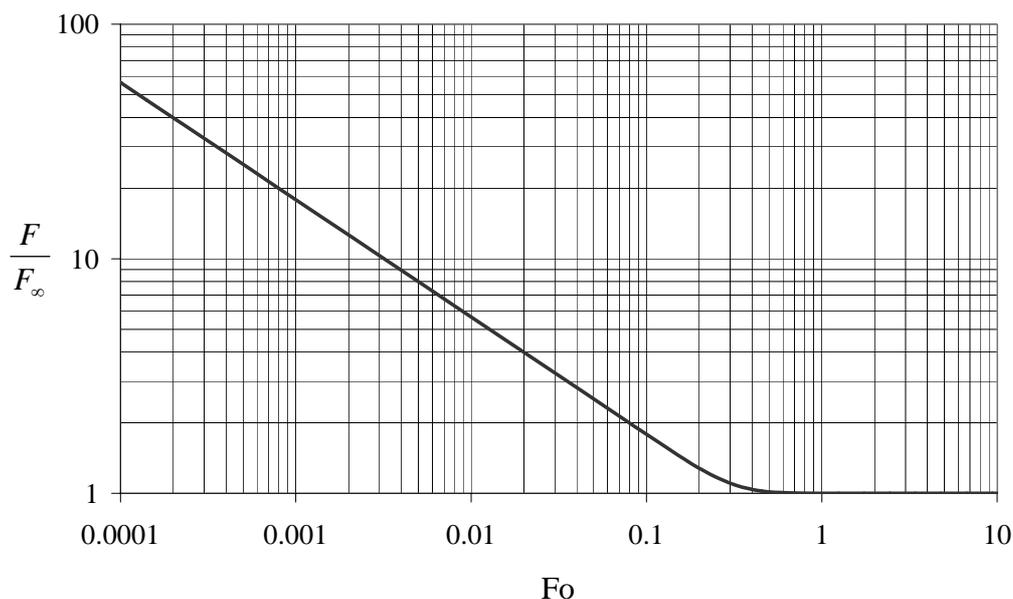
**Bild 6-19. Dickenverteilung einer 0,5-l-PET-Einwegflasche (32 g)**

Die Wandstärke einer PET-Flasche ist jedoch nicht konstant, sondern unterliegt Schwankungen um bis zu einer Zehnerpotenz (vgl. Bild 6-19). Im Bereich der Zarge findet man Wandstärken von 0,3 bis 0,6 mm vor, im Mündungsbereich und am Flaschenboden sind Wandstärken von bis zu 4 mm vorzufinden. Deshalb muss zum Berechnen von Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten im Flaschenmaterial die Dickenverteilung der Flaschenwand bestimmt werden.

Eine maßgebliche Kennzahl der instationären Diffusion ist die Fourier-Zahl,  $Fo$ :

$$Fo = \frac{D \cdot t}{l^2} \quad (6-24)$$

Wird der instationäre Gasfluss, wie in Bild 6-20 dargestellt, durch eine anfangs mit Sauerstoff gesättigte Kunststoffprobe in dimensionsloser Form dargestellt, so ergeben sich drei Teilbereiche. Im ersten Teilbereich für  $Fo < 0,1$  ist nur die Migration für den Gasfluss maßgeblich, im Bereich von  $0,1 < Fo < 1$  überlagern sich Permeations- und Migrationseffekte und im dritten Teilbereich bei für  $Fo > 1$  ist der Einfluss der Migration zu vernachlässigen, es hat sich der stationäre Zustand eingestellt.



**Bild 6-20.** Dimensionslose Darstellung des eindimensionalen  $O_2$ -Flusses durch eine anfangs mit  $O_2$  gesättigte Kunststoffprobe (berechnet nach Gleichung (6-22))

Eine Anpassung der nach Gleichung (6-22) berechneten Werte mittels Table Curve hat gezeigt, dass die Bereiche  $Fo < 0,1$  und  $Fo > 0,1$  durch zwei einfache, in Tabelle 6-3 dargestellte, empirische Gleichungen angenähert werden können:

**Tabelle 6-3.** Näherungsgleichungen für den  $O_2$ -Eintrag durch eine anfangs mit  $O_2$  gesättigte Kunststoffprobe

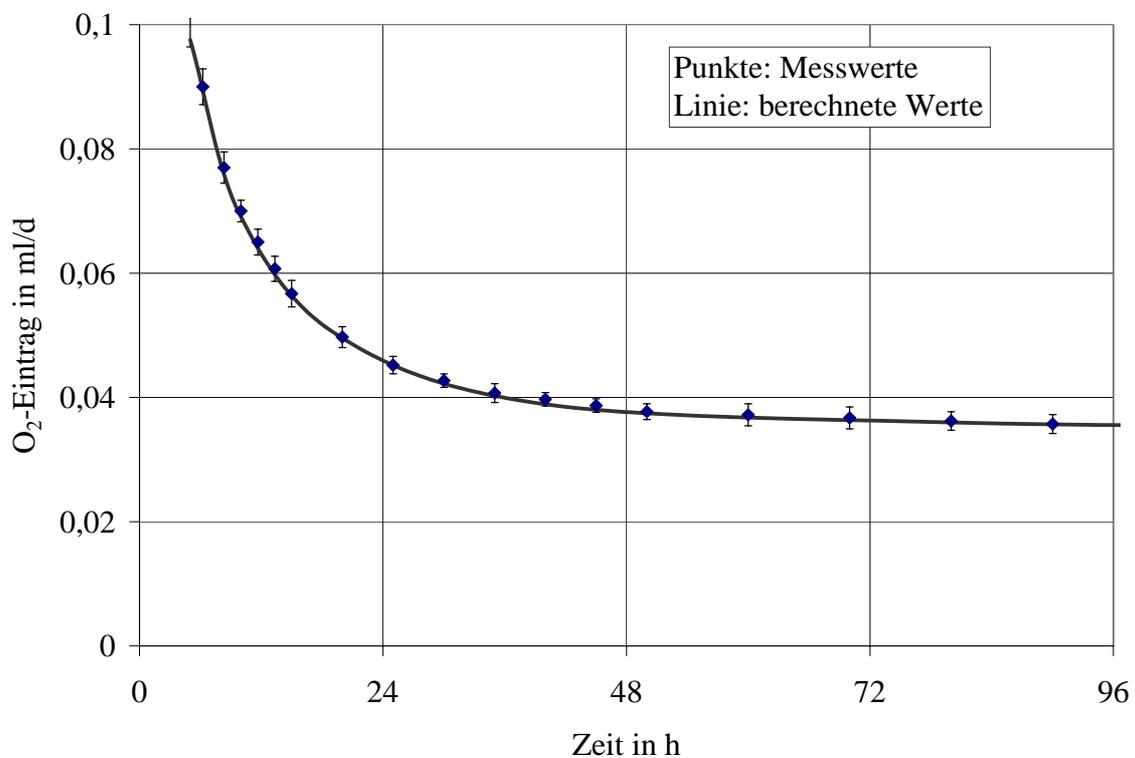
Teilbereich	Näherungsgleichung	Max. rel. Abweichung zwischen Näherung und Anpassfunktion
$\frac{D \cdot t}{l^2} < 0,1$	$\frac{\dot{V}(t)}{\dot{V}_\infty} = \frac{F(t)}{F_\infty} \approx 0,5643 \left( \frac{D \cdot t}{l^2} \right)^{-0,5}$	0.02 %
$\frac{D \cdot t}{l^2} > 0,1$	$\frac{\dot{V}(t)}{\dot{V}_\infty} = \frac{F(t)}{F_\infty} \approx 1 + 2,164 \exp \left[ -10,15 \cdot \left( \frac{D \cdot t}{l^2} \right) \right]$	0.80 %

Interessant ist vor allem der 1. Teilbereich ( $Fo < 0,1$ ), für den der Einfluss der Schichtdicke  $l$  auf den Gaseintrag in das Gebinde vernachlässigbar ist. Der Gaseintrag wird bis dahin ausschließlich von der Migration und nicht von der Permeation beeinflusst. Bei einer PET-Flasche mit einer minimalen Wandstärke von  $400 \mu\text{m}$  dauert diese Phase etwa 15 Stunden. Erst dann geht im Bereich der Flaschenzarge die Migration langsam in Permeation über. Dies kann auch rechnerisch belegt werden, weil durch Umformen die Schichtdicke  $l$  eliminiert werden kann:

$$\dot{V}(t) = \dot{V}_{\infty} \cdot 0,5643 \left( \frac{D \cdot t}{l^2} \right)^{-0,5} = \frac{\Delta p \cdot A \cdot D \cdot S}{l} \cdot 0,5643 \left( \frac{D \cdot t}{l^2} \right)^{-0,5} \quad (6-25)$$

$$\dot{V}(t) = 0,5643 \cdot \Delta p \cdot A \cdot S \cdot \left( \frac{D}{t} \right)^{0,5}$$

Der Gaseintrag hängt nur noch vom Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Löslichkeit  $S$ , der Permeationsfläche  $A$  und dem Partialdruckgefälle  $\Delta p$  ab. Die Schichtdicke  $l$  entfällt in Gleichung (6-25). Aus den Messwerten bei der instationären  $O_2$ -Durchlässigkeitsmessung durch PET-Flaschen kann für  $Fo < 0,1$  somit ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Löslichkeit  $S$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  ermittelt werden.



**Bild 6-21.**  $O_2$ -Durchlässigkeit einer anfangs mit  $O_2$  gesättigten 0,5-l-PET-Flasche

Eine 32-g-PET-Flasche hat die in Bild 6-21 abgebildete, zeitlich aufgelöste Gasdurchlässigkeit. Für diese PET-Flasche ergibt sich aus den Messwerten der ersten 15 Stunden und durch Anpassung der Messwerte an Funktionsgleichung (6-25) die folgende Beziehung zwischen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient:

$$S \cdot \sqrt{D} = (3,25 \pm 0,05) \cdot 10^{-13} \frac{m}{Pa \cdot s^{0,5}} \quad (6-26)$$

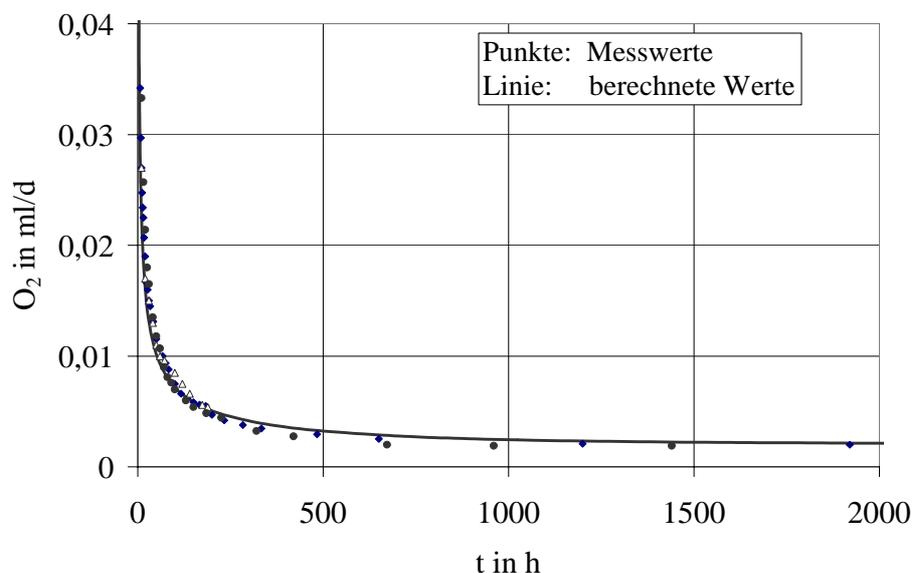
Zum Bestimmen der expliziten Werte für die beiden Parameter  $S$  und  $D$  muss aber der Permeationskoeffizient  $P$  aus der Dickenverteilung und der gemessenen stationären Gasdurchlässigkeit  $\dot{V}_\infty$  berechnet werden:

$$P = \dot{V}_\infty \cdot \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{A_i} \quad (6-27)$$

wobei  $l_i$  die Schichtdickenbereiche aus Bild 6-19 und  $A_i$  die korrespondierenden Flächen sind. Die relevanten Stoffparameter für die Gasdurchlässigkeit dieser PET-Flasche sind somit:

- $D = 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $S = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 / (\text{m}^3 \text{ Pa})$
- $P = 1,94 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

Das Einstellen des stationären Zustandes kann aber im Falle einer Kunststoffflasche aus Barrierekunststoff je nach Dickenverteilung mehrere Wochen, bei PEN sogar zwei bis drei Monate in Anspruch nehmen. Der Grund für die lange Dauer des instationären Stoffdurchgangs ist der vergleichsweise kleine Diffusionskoeffizient.



**Bild 6-22. O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit einer anfangs mit O<sub>2</sub>-gesättigten 0,5-l-PEN-Flasche**

Für diese PEN-Flasche ergibt sich aus der Dickenverteilung, den Messwerten aus den ersten 120 Stunden und durch Anpassung der Messwerte an Funktionsgleichung (6-25) die folgende Beziehung zwischen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient:

$$S \cdot \sqrt{D} = (1,20 \pm 0,10) \cdot 10^{-13} \frac{m}{\text{Pa} \cdot \text{s}^{0,5}} \quad (6-28)$$

Bei Kenntnis der Gasdurchlässigkeit im stationären Zustand können mit den Gleichungen (2-4) und (6-28) die folgenden Parameter für die Gasdurchlässigkeit (alle Werte bei 23 °C) ermittelt werden:

- $D = 1,82 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $S = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$
- $P = 1,62 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

Die O<sub>2</sub>-Löslichkeit  $S$  in PEN liegt in der selben Größenordnung wie der in PET. Jedoch beträgt der Diffusionskoeffizient etwa nur ein Zwanzigstel desjenigen von PET. Dies bewirkt zum Einen wesentlich bessere Barriereigenschaften, und zum Anderen dauert es aber auch etwa 20-mal so lange, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, weil die Dauer des instationären Bereichs über die Fourier-Zahl definiert ist, d. h. sie ist proportional zum O<sub>2</sub>-Diffusionskoeffizienten im Kunststoff. So ist die lange Spüldauer bei PEN-Flaschen von bis zu 12 Wochen zu erklären. Erst nach dieser langen Zeit stellt sich eine konstante O<sub>2</sub>-Permeation ein.

#### 6.3.4 Wirksamkeit von O<sub>2</sub>-Scavengern in Verschlüssen

##### Untersuchungen zur Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der Aktivierung

Die Aktivierung feuchteaktivierter Scavenger-Verschlüsse bei 100 % r. F. und 20 °C, 40 °C und 50 °C konnte nachgewiesen werden. Die Verarbeitung des Granulats zu Dichtscheiben hat keinen Einfluss auf die Funktionsfähigkeit des Scavengers, wie die gleichzeitige Messung an Granulat und an Verschlüssen zeigt. Bei relativen Feuchten von 50, 80 und 85 % und Temperaturen von 20, 40 und 50 °C konnte nach 4 Wochen Lagerzeit unter atmosphärischen Bedingungen (21 % O<sub>2</sub> in der Luft) gravimetrische keine Scavengeraktivität nachgewiesen werden.

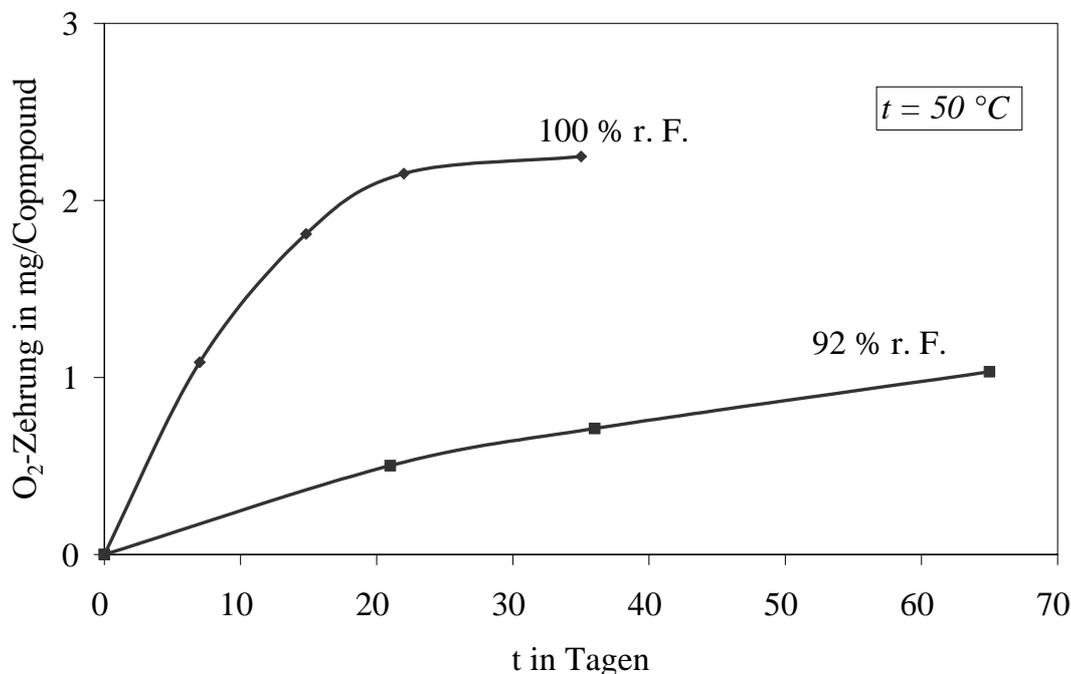
**Tabelle 6-4. Temperatur- und Feuchteabhängigkeit der Aktivierung von O<sub>2</sub>-Scavengern in Schraubverschlüssen**

	20 °C	40 °C	50 °C
<b>50 % r. F.</b>	nicht aktiv	nicht aktiv	nicht aktiv
<b>80 % r. F.</b>	nicht aktiv	nicht aktiv	nicht aktiv
<b>85 % r. F.</b>	nicht aktiv	nicht aktiv	nicht aktiv
<b>90 % r. F.</b>	nicht aktiv	(aktiv)	(aktiv)
<b>95 % r. F.</b>	aktiv	aktiv	aktiv
<b>100 % r. F.</b>	aktiv	aktiv	aktiv

Die Aktivierungsgrenze bei feuchteaktivierten Scavengern in Flaschenverschlüssen liegt bei etwa 90 % r. F. Die Ergebnisse bei 90 % r. F. und 50 °C haben eine zeitabhängige Gewichtszunahme des Compoundmaterials ergeben. Die Lagerung der Verschlüsse sollte folglich bei

Temperaturen unter 40 °C und bei relativen Feuchten unter 85 % erfolgen, um eine vorzeitige Zehrung des Scavengers zu vermeiden.

### Untersuchungen zur Kinetik der O<sub>2</sub>-verbrauchenden Reaktionen



**Bild 6-23.** Zeitabhängigkeit der O<sub>2</sub>-Aufnahme durch einen Scavenger bei 50 °C von der relativen Feuchte

Zusätzlich zu der gravimetrischen Bestimmung der Scavenger-Aktivierung wurden Lagerversuche mit Scavenger-Verschlüssen auf Glasflaschen und auf PET-Preforms durchgeführt und gaschromatographisch ausgewertet. Dadurch war es möglich, die Ergebnisse der zeitlich aufgelösten O<sub>2</sub>-Aufnahme mittels zweier Messmethoden zu vergleichen. Die in Bild 6-23 dargestellten Ergebnisse bestätigen die bei der gravimetrischen Messmethode ermittelten Werte. Die Grenze der Aktivierung der Scavenger liegt bei 90 % r. F. Bei 92 % r. F. und einer Temperatur von 50 °C ist der Scavenger aktiv. Die Reaktion läuft jedoch langsamer ab als bei Sättigungsfeuchte.

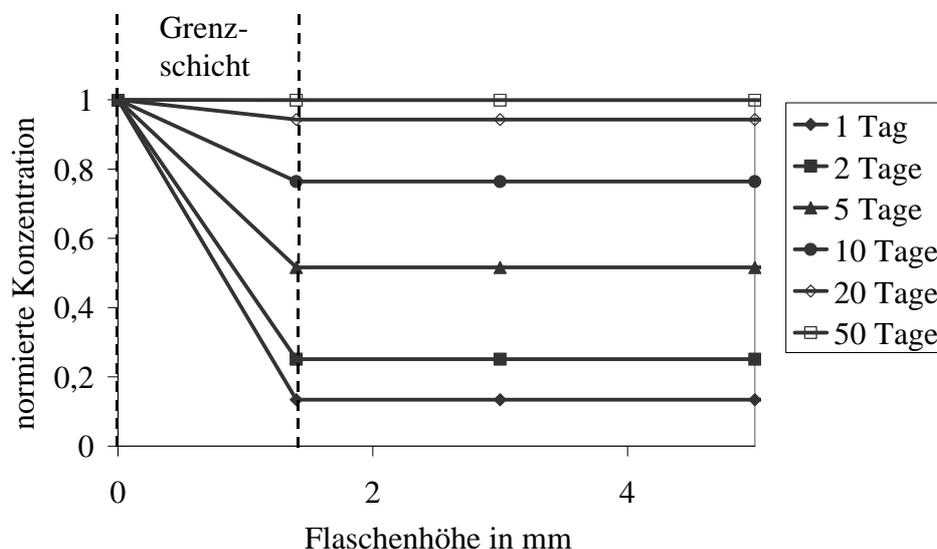
## 6.4 Numerische Simulation zur O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit

### 6.4.1 Stoffübergang aus dem Kopfraum

In Bild 6-24 bis Bild 6-26 ist der Einfluss der Konvektion auf die O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Kopfraum einer 0,5-l-NRW-Flasche dargestellt. Sie zeigen den Unterschied zwischen flüssigen Füllgütern, bei denen bedingt durch Temperaturschwankungen Konvektion auftritt, und höherviskosen Füllgütern, bei denen der Stofftransport durch Diffusion geprägt ist.

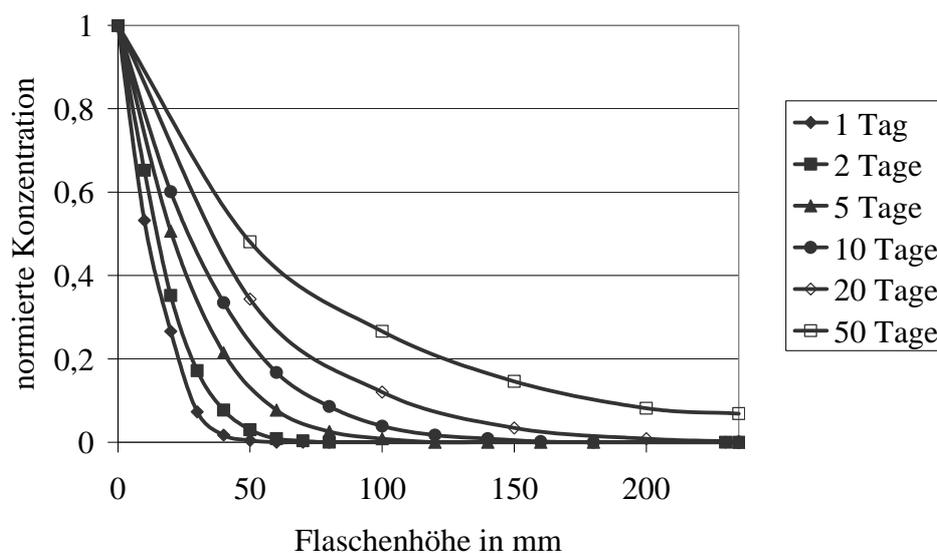
Bei flüssigen Füllgütern (Bild 6-24) existiert eine 1 bis 2 mm dicke Grenzschicht (hier 1,4 mm), bei der der Stoffübergang aufgrund eines Konzentrationsgradienten in dieser Grenz-

schicht stattfindet. Im restlichen Füllgut ist die Konzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt ,bis auf konvektionsbedingte Konzentrationsschwankungen, nahezu konstant.



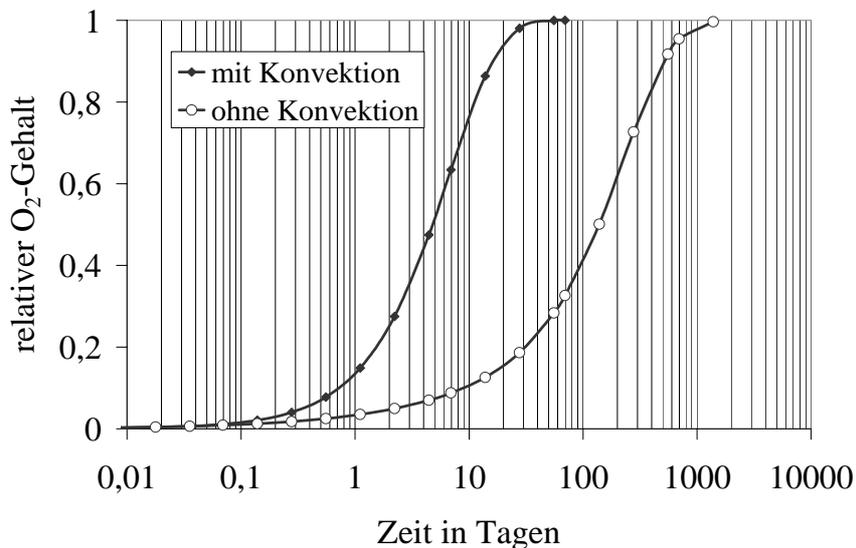
**Bild 6-24.** Normierte Konzentrationsverteilung (Simulationsergebnisse) in einer 0,5-l-NRW-Flasche bei Auftreten von Konvektion; kein O<sub>2</sub>-Verbrauch

Bei Füllgütern, in denen keine Konvektion auftritt (Bild 6-25), ergeben sich grundlegend andere Konzentrationsverläufe. Der Konzentrationsgradient erstreckt sich über die gesamte Flaschenhöhe (etwa 200 mm) im Gegensatz zu newtonschen Flüssigkeiten mit Konvektion, bei denen der Konzentrationsabfall auf eine kleine Grenzschicht (1 bis 2 mm) beschränkt bleibt. Deshalb ist die Sättigungskonzentration beim Auftreten von Konvektion innerhalb von 50 Tagen erreicht, während sich nach dem gleichen Zeitraum bei Füllgütern ohne Konvektion ein ausgeprägtes Konzentrationsgefälle ausgebildet hat.



**Bild 6-25.** Normierte Konzentrationsverteilung (Simulationsergebnisse) in einer 0,5-l-NRW-Flasche ohne konvektive Einflüsse; kein O<sub>2</sub>-Verbrauch

Bild 6-26 zeigt anhand von Simulationsergebnissen den Einfluss der Konvektion auf die O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Kopfraum einer Flasche. Wie erwartet, verläuft die O<sub>2</sub>-Aufnahme bei Auftreten von Konvektion erheblich schneller, als ohne Konvektion. Bei Annahme der in Bild 6-24 dargestellten Grenzschichtdicke von 1,4 mm ist der Flascheninhalt nach 5 Tagen zu 50 % entsprechend dem O<sub>2</sub>-Partialdruck an der Grenzfläche Flüssigkeit-Gasraum gesättigt.



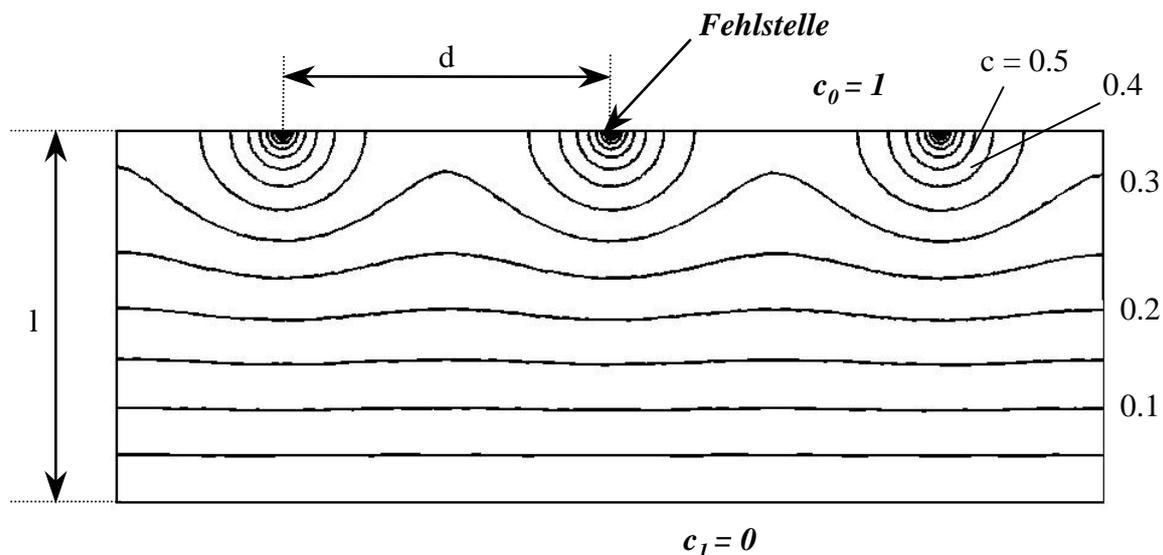
**Bild 6-26.** Einfluss der Konvektion im Füllgut bei O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Kopfraum einer 0,5-l-NRW-Flasche (Simulationsergebnisse)

Wird aber die Konvektion unterbunden, dauert es etwa 30-mal so lange (150 Tage) bis ein durchschnittlicher O<sub>2</sub>-Gehalt von 50 % erreicht ist.

#### 6.4.2 Permeation durch vakuumbeschichtete Kunststoffflaschen

Bevor auf die Ergebnisse der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit vakuumbeschichteter Kunststoffflaschen eingegangen wird, werden Ergebnisse von metallisierten Kunststofffolien dargestellt, weil die Metallisierung lichtmikroskopisch untersucht werden kann. Dadurch ist ein Vergleich der Messergebnisse mit Simulationsergebnissen möglich. Die Simulationsergebnisse werden dann auf beschichtete Kunststoffflaschen übertragen. Beschichtete PET-Flaschen können nicht lichtmikroskopisch untersucht werden, weil die Beschichtung der Flaschen (SiO<sub>x</sub> oder C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) im Gegensatz zu metallischen Flächen lichtdurchlässig sind.

Beispielhaft ist die Konzentrationsverteilungen von Sauerstoff in außenbeschichteten Kunststoffen in Bild 6-27 dargestellt. Die Bereiche gleicher Konzentrationen sind durch Linien gekennzeichnet. Im Bereich der Fehlstelle in der aufgedampften Barrierschicht ist der Konzentrationsgradient deutlich höher als im Bereich der gegenüberliegenden Folienoberfläche. Im Gegensatz dazu nimmt die Konzentration in einer homogenen Kunststoffolie ohne Metallisierung linear mit der Foliendicke ab.



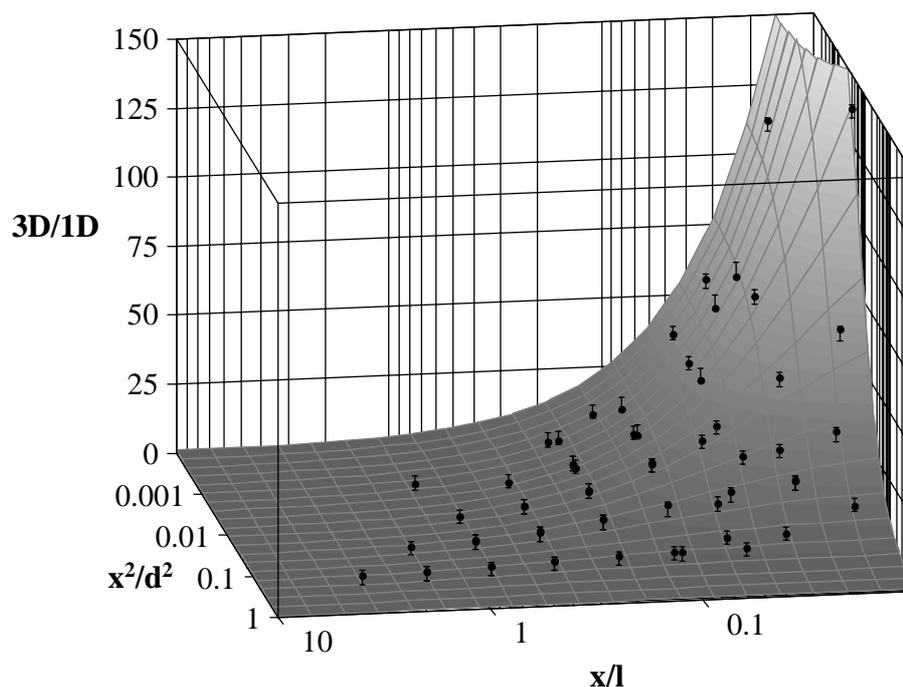
**Bild 6-27.** Qualitative Konzentrationsverteilung (normierte Konzentrationen im stationären Zustand) von Sauerstoff in außenbeschichteten Kunststoffen

Die Ergebnisse der numerischen Berechnungen werden in Form dimensionsloser Kenngrößen dargestellt. Die eine Kenngröße ist der Quotienten aus der 3D-Permeation und der 1D-Permeation. Die 1D-Permeation ist diejenige Gas-Durchlässigkeit für eine Folie ohne aufgedampfte Schicht, die sich ergeben würde, wenn die Diffusion ausschließlich in Richtung der Flächennormalen stattfindet. Sie ist nach dem 1. Fickschen Gesetz zu berechnen. Der Faktor  $3D/1D$  hängt zum Einen vom Verhältnis des äquivalenten Porendurchmessers  $x$  zur Foliendicke  $l$  ab und zum Andern wird der Faktor  $3D/1D$  durch den Quotienten aus der Porenfläche  $x^2$  und dem Quadrat des mittleren Porenabstand  $d^2$  beeinflusst.

Die empirisch gefundene Relation der drei Kenngrößen zueinander ist für beschichtete Kunststoffe in Bild 6-28 dargestellt. Der Faktor  $3D/1D$  hängt gemäß Gleichung (6-29) vom Verhältnis  $x/l$  und  $x^2/d^2$  ab:

$$\frac{\dot{V}_{3D}}{\dot{V}_{1D}} = \left[ 1 - \exp\left(-0.432 \cdot \frac{x}{l}\right) + \frac{x^2}{d^2} \right]^{-1} \quad (6-29)$$

Gleichung (6-29) ist zum Einen durch Plausibilitätsüberlegungen entstanden, zum Andern durch Anpassen mit dem Programm Table Curve 3D der Firma Jandel Scientific. Sie besitzt in dieser Form Gültigkeit für  $x/l$  im Bereich von  $10^{-3}$  bis 10 und für  $x^2/d^2$  im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$ . Die maximale Abweichung der durch numerische Berechnung erhaltenen Werte von den nach der Gleichung (6-29) bestimmten Werte beträgt in diesem Bereich weniger als 15 %.



**Bild 6-28.** Permeation durch eine Pore in einer bedampften Monofolie:  $3D/1D$  in Abhängigkeit der dimensionslosen Kenngrößen  $x/l$  und  $x^2/d^2$

Das Maximum  $3D/1D$  beträgt  $d^2/x^2$ , also dem Verhältnis der Permeationsfläche pro Pore geteilt durch die Porenfläche. In diesem Fall nähert sich die Permeation durch die beschichtete Folie der Permeation der unbeschichteten Folie an, bei diesem Grenzfall hätte die Beschichtung keinen Effekt auf die Gasdurchlässigkeit.

Gleichung (6-29) gilt nicht nur für bedampfte Monomaterialien, sondern in guter Näherung auch für Kunststoffverbunde vom Aufbau Polymer1/Beschichtung/Polymer2, wenn für die Permeationskoeffizienten  $P$  und die Schichtdicken  $l$  der beiden Polymerschichten gilt:

$$\frac{P_{\text{Polymer1}} \cdot l_{\text{Polymer2}}}{P_{\text{Polymer2}} \cdot l_{\text{Polymer1}}} > 10 \quad \text{bzw.} \quad \frac{P_{\text{Polymer1}} \cdot l_{\text{Polymer2}}}{P_{\text{Polymer2}} \cdot l_{\text{Polymer1}}} < 0,1$$

**Unter dieser Voraussetzung hat die Polymerschicht mit der höheren Durchlässigkeit einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Barriereigenschaften des Verbundes. Mit der Gleichung (6-29), den Porengrößenverteilungen und den mittleren Porenabständen konnte die  $O_2$ -Durchlässigkeit aluminiumbedampfter Kunststofffolien näherungsweise berechnet werden.**

Tabelle 6-5 zeigt einen Vergleich der theoretisch berechneten  $O_2$ -Durchlässigkeit der untersuchten Folienverbunde mit gemessenen Werten.

Tabelle 6-5. Vergleich der Messwerte mit den im Modell berechneten Durchlässigkeitswerten

Folienverbund	gemessener Wert in ml/(m <sup>2</sup> ·d·bar)	berechneter Wert in ml/(m <sup>2</sup> ·d·bar)	Abweichung $\frac{\text{Messw.} - \text{Berechn.}}{\text{Messw.}} \cdot 100 \%$
PET <sub>met</sub> /LDPE 12/75	0,43±0,07	0,80	+86 %
OPP <sub>met</sub> /OPP 20/40	14,6 ± 0,3	16,6	+14 %
OPP <sub>met</sub> /OPP 30/30	31,1± 2,0	38,7	+ 24 %

Die gemessenen O<sub>2</sub>-Durchlässigkeiten der metallisierten OPP-Verbunde lassen sich durch Simulation gut beschreiben. Lediglich für die Folie PET<sub>met</sub>/LDPE weicht das Modell um 86 % vom Messwert ab. Zu dieser Folie ist jedoch zu sagen, dass 85 % der Fehlstellen ≤ 1 µm sind. Eine lichtmikroskopische Analyse derart kleiner Fehlstellen hat sich aber als problematisch erwiesen. Die Vermutung liegt nahe, dass die Porengrößenanalyse in höherem Maße als die den Berechnungen zugrundeliegenden Modellannahmen für die Abweichung verantwortlich ist.

#### Übertragung der Ergebnisse auf beschichtete Kunststoffflaschen:

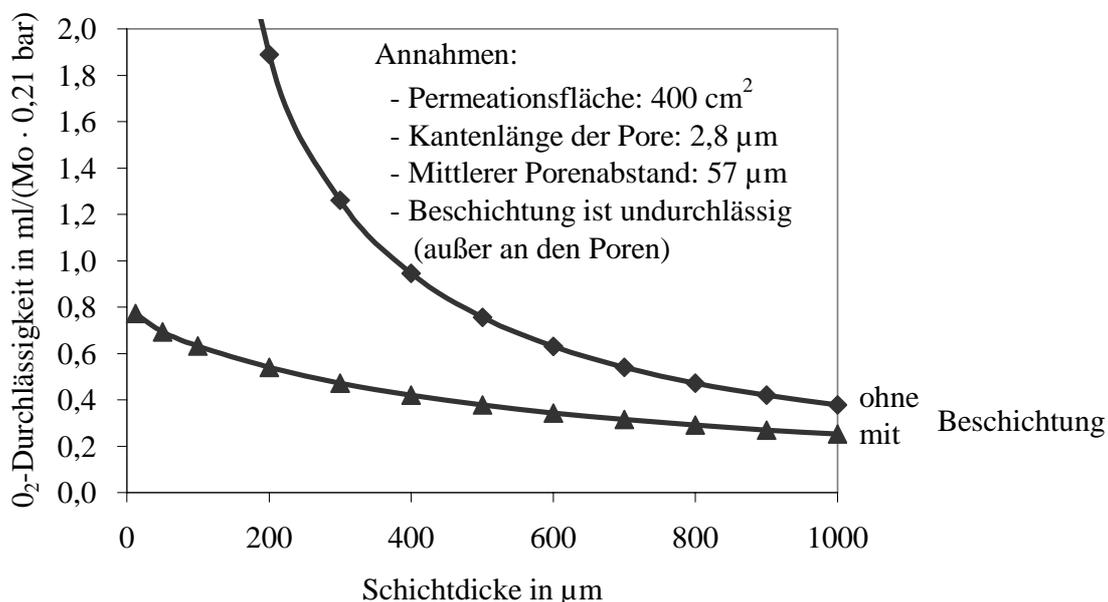
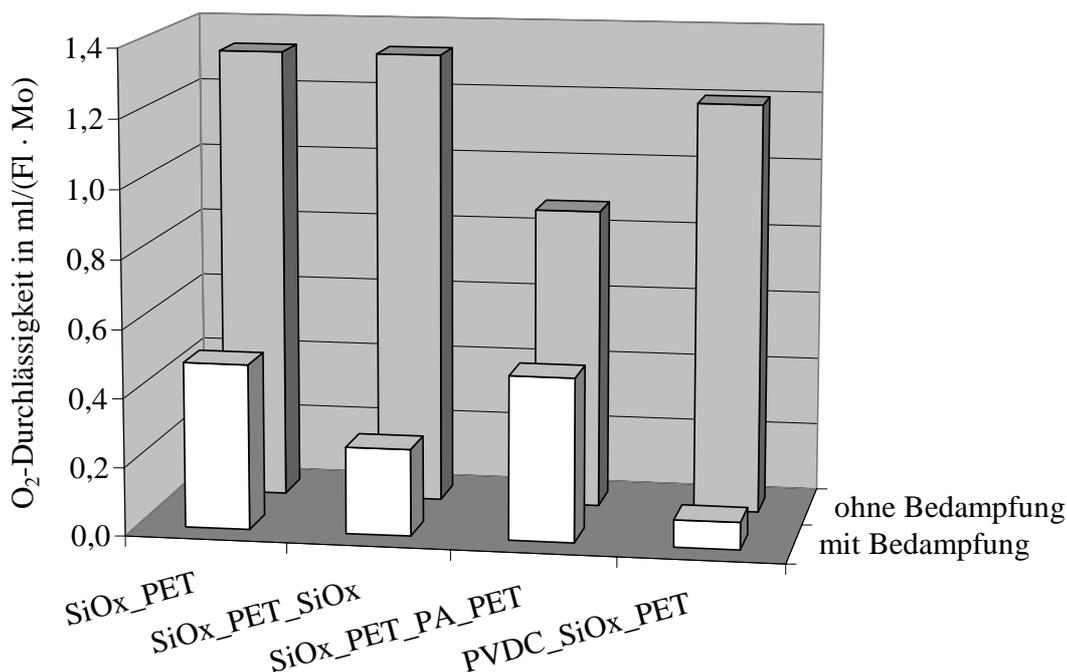


Bild 6-29. O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit vakuumbeschichteter Flaschen bei Variation der Trägerschichtdicke (Simulation mittels FDM)

Bild 6-29 zeigt einen Vergleich der Gasdurchlässigkeit beschichteter und unbeschichteter Kunststoffflaschen in Abhängigkeit der Wanddicke einer PET-Monolayer-Flasche. Dabei wurden für die Berechnung realistische Randbedingungen angenommen, wie sie für das BESTPET-Verfahren zutreffen, bei dem eine O<sub>2</sub>-Barriereverbesserung etwa um den Faktor 3 erreicht wird. Bei einer unbeschichteten Kunststoffflasche verhält sich die Gasdurchlässigkeit

umgekehrt proportional zur Schichtdicke. Das Vermindern der Wandstärke bei einer beschichteten Flasche wirkt sich weniger stark auf deren Gasdurchlässigkeit aus. Daraus lässt sich schließen, dass der Barriereverbesserungsfaktor (BIF) um so größer ist, je dünner die Trägerschicht ist. Folglich können beim Beschichten von Kunststoffflaschen nicht so hohe BIF wie bei Kunststofffolien erreicht werden.

Bild 6-30 zeigt Ergebnisse numerischer Simulationen zur O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen verschiedener Zusammensetzung.



**Bild 6-30.** Einfluss des Verbundaufbaus auf die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit vakuumbeschichteter PET-Flaschen (Simulation mittels FDM)

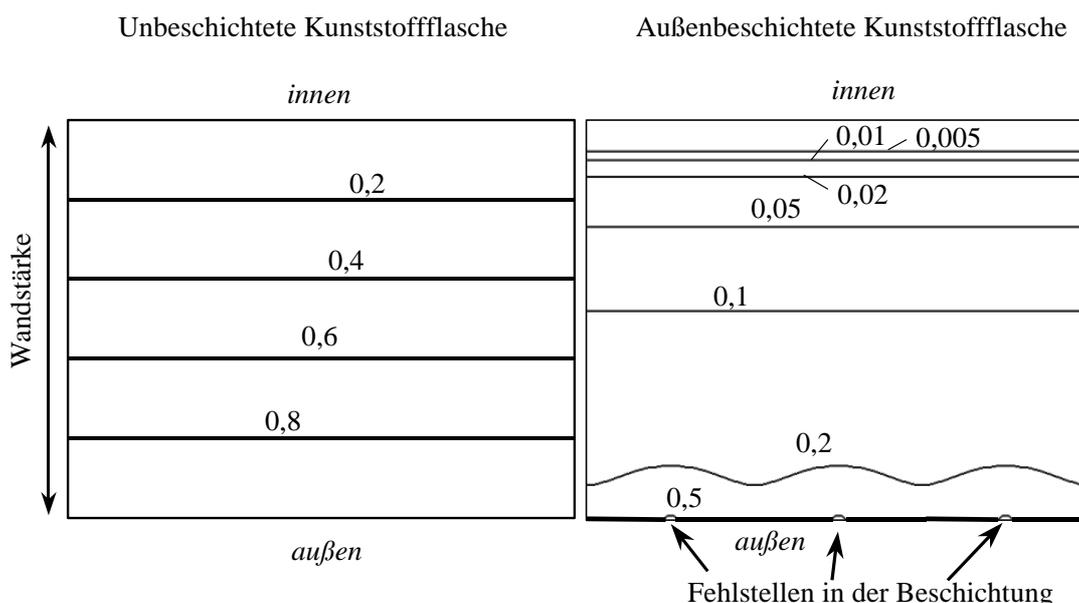
Zum Vergleich wird eine PET-Monolayer-Flasche betrachtet, bei der die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit durch Beschichten mit SiO<sub>x</sub> von 0,044 ml/d auf 0,0161 ml/d gesenkt werden kann, was einem BIF von 2,8 entspricht. Durch beidseitiges Beschichten mit SiO<sub>x</sub> könnte die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit auf 0,0084 ml/d gesenkt werden, was annähernd einer Verdopplung des BIF entspricht. Multilayerflaschen mit einer Barrierschicht haben an sich schon eine kleinere O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit als PET-Monolayerflaschen. Hat ein PET/PA-Verbund eine Durchlässigkeit von 0,029 ml/d, kann die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit durch Beschichten nur um den Faktor 1,8 auf 0,0159 ml/d verbessert werden. Die Gasdurchlässigkeitsmessung an einer Flasche mit diesem Verbundaufbau, die von einem Flaschenhersteller tatsächlich hergestellt wurde, bestätigt dieses Simulationsergebnis und zeigt, wie wichtig es bei der Vakuumbeschichtung ist, dass die Trägerschicht gute Barriereigenschaften besitzt. Da liegt der Schluss nahe, eine bereits vakuumbeschichtete Flasche noch zusätzlich mit einer dünnen Barrierschicht zu überziehen. Diese dünne Schicht muss direkt auf die aufgedampfte Barrierschicht aufgebracht werden. Denkbar ist beispielsweise der Einsatz von PVDC. Durch Aufbringen einer 3 µm dicken

PVDC-Schicht könnte so rein rechnerisch eine Verbesserung der Barriere um den Faktor 15,2 auf 0,0026 ml/d erreicht werden.

### 6.4.3 Gasdurchlässigkeit im instationären Bereich

Der Schichtaufbau des Kunststoffs hat wesentlichen Einfluss auf die ins Füllgut migrierende  $O_2$ -Menge. Damit die migrierende  $O_2$ -Menge möglichst klein wird, muss der Schichtaufbau so gewählt werden, dass die Schicht mit den besten Barriereigenschaften der Flascheninnen-seite zugewandt ist. Dies wird offensichtlich, wenn man die  $O_2$ -Konzentrationsverteilung im Polymer einer außenbeschichteten Kunststoffflasche im Vergleich zur unbeschichteten Kunststoffflasche betrachtet. Da  $O_2$ -Diffusion nur durch Fehlstellen in der Beschichtung auftritt, verändert sich das  $O_2$ -Konzentrationsprofil. Der unterschiedliche Konzentrationsverlauf bei einer unbeschichteten und einer außenbeschichteten Kunststoffflasche ist in Bild 6-31 anhand von Linien gleicher Konzentration dargestellt, die durch numerische Simulation mittels FDM erhalten wurden. Zur besseren Übersicht sind die Konzentrationen auf den normierten Wert 1 bezogen.

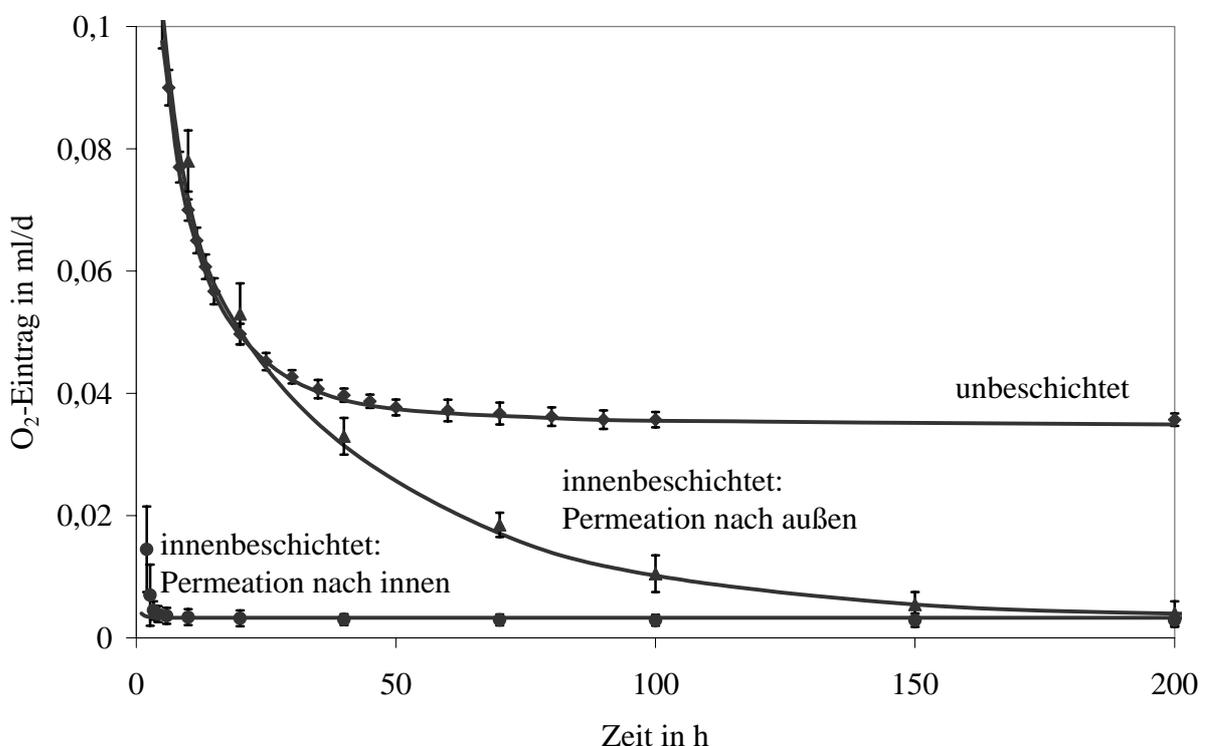
Bei einer unbeschichteten Kunststoffflasche nimmt die  $O_2$ -Konzentration linear von außen nach innen ab. Bei den außenbeschichteten Flaschen nimmt die gelöste  $O_2$ -Menge im Bereich der Fehlstelle rasch ab, was zur Folge hat, dass bei einer außenbeschichteten Flasche ein Großteil des im Polymer gelösten Sauerstoffs in das Füllgut migriert. Bei der innenbeschichteten Kunststoffflasche verhält es sich umgekehrt. Die Konzentration im Bereich der Beschichtung steigt bei innenbeschichteten Flaschen von innen nach außen rasch an, so dass nach dem Abfüllen nur eine geringe  $O_2$ -Menge in das Füllgut migriert. Innenbeschichtete Kunststoffflaschen sind hinsichtlich der  $O_2$ -Migrationsproblematik folglich besser zum Abfüllen oxidationsempfindlicher Füllgüter geeignet als außenbeschichtete Flaschen.



**Bild 6-31.**  $O_2$ -Konzentrationsverteilung im stationären Zustand bei unbeschichteten und außenbeschichteten Kunststoffflaschen

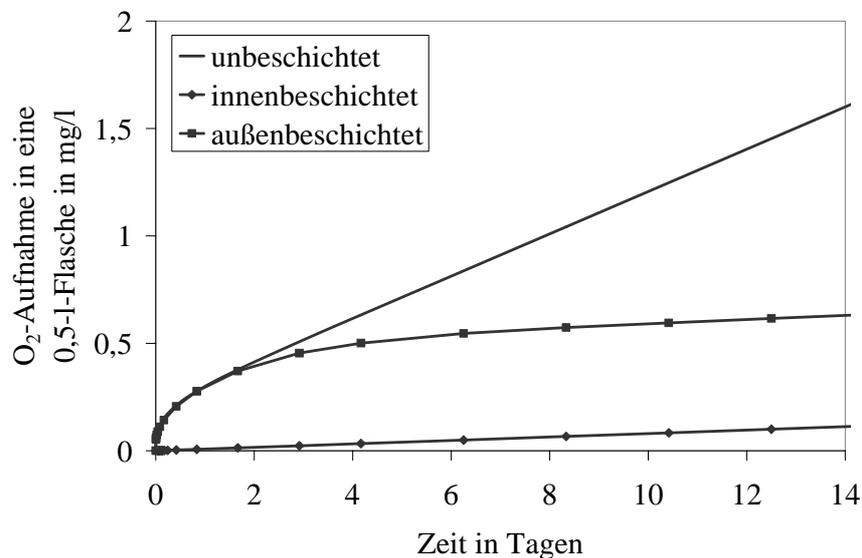
Bild 6-32 zeigt deutlich den Unterschied des  $O_2$ -Eintrags in beschichtete und unbeschichtete 0,5-l-Flaschen. Die Kurven der un- und innenbeschichteten Flaschen sind Messwerte von Flaschen, die innen mit Trägergas gespült wurden, d. h. die  $O_2$ -Moleküle permeieren von außen nach innen. Die dritte Kurve stammt ebenfalls von Messwerten der gleichen innenbeschichteten Flasche. Diese wurde jedoch außen mit Trägergas gespült. Dadurch permeieren die  $O_2$ -Moleküle in die umgedrehte Richtung von innen nach außen. Dies entspricht den geometrischen Verhältnissen bei der  $O_2$ -Permeation durch eine außenbeschichtete Kunststoffflasche, bei der die  $O_2$ -Moleküle zuerst die Beschichtung und dann den Kunststoff durchdringen. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass man den Einfluss der Permeationsrichtung bei einer beschichteten Flasche mit identischen Barriereigenschaften untersuchen kann. Die Punkte in Bild 6-32 symbolisieren die Messwerte mit den dazugehörigen Konfidenzintervallen, die durchgezogenen Linien sind Simulationsergebnisse, die mittels FDM berechnet wurden.

Die innenbeschichtete Flasche hat während der gesamten Messdauer den geringsten  $O_2$ -Eintrag. Die etwas höheren Werte der ersten 3 Stunden stammen vor allem vom Restsauerstoff, der durch das Vorspülen nicht vollständig entfernt werden kann. Bereits nach 3 Stunden ist der messbare stationäre Zustand auf niedrigem Niveau erreicht, d. h. die Gasdurchlässigkeit im stationären Zustand beträgt nur noch etwa 1/12 des Wertes von der unbeschichteten Flasche.



**Bild 6-32.** Zeitlicher Verlauf der  $O_2$ -Permeation bei innen, außen- und unbeschichteten Kunststoffflaschen; die Punkte sind Messwerte, die durchgezogene Linien sind Ergebnisse aus FDM-Simulationen

Der  $O_2$ -Eintrag in der außenbeschichteten Flasche unterscheidet sich aufgrund der  $O_2$ -Migration aus dem Kunststoff innerhalb der ersten 24 Stunden nicht von der unbeschichteten Flasche. Erst dann fällt die Messkurve steiler ab, bis nach etwa 200 Stunden der Durchlässigkeitswert der innenbeschichteten Flasche erreicht wird.



**Bild 6-33. Vergleich der  $O_2$ -Aufnahme in un-, innen- und außenbeschichteten 0,5-l-PET-Flaschen**

Durch Integration der Messkurven in Bild 6-32 ergibt sich die in Bild 6-33 dargestellte, kumulierte  $O_2$ -Aufnahme. Diese Darstellung macht den Unterschied zwischen un-, innen- und außenbeschichteten Flaschen hinsichtlich der resultierenden  $O_2$ -Belastung für das Füllgut besonders deutlich. Innerhalb der ersten zwei Tage unterscheidet sich die  $O_2$ -Belastung des Füllgutes in der außen- und unbeschichteten Flasche nur unwesentlich. Danach verläuft die  $O_2$ -Aufnahme in die außenbeschichtete Flasche zunehmend flacher, bis die  $O_2$ -Aufnahmen nach etwa 10 Tagen in der außen- und innenbeschichteten Flasche parallel verlaufen. Die  $O_2$ -Belastung des Füllgutes in der außenbeschichteten Flasche liegt letztendlich um 0,6 mg/l höher als bei der innenbeschichteten Kunststoffflasche.

## 7 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

### 7.1 Einflussfaktoren bei der O<sub>2</sub>-Permeation durch Kunststoffflaschen

#### 7.1.1 Grenzschichtbildung im Füllgut

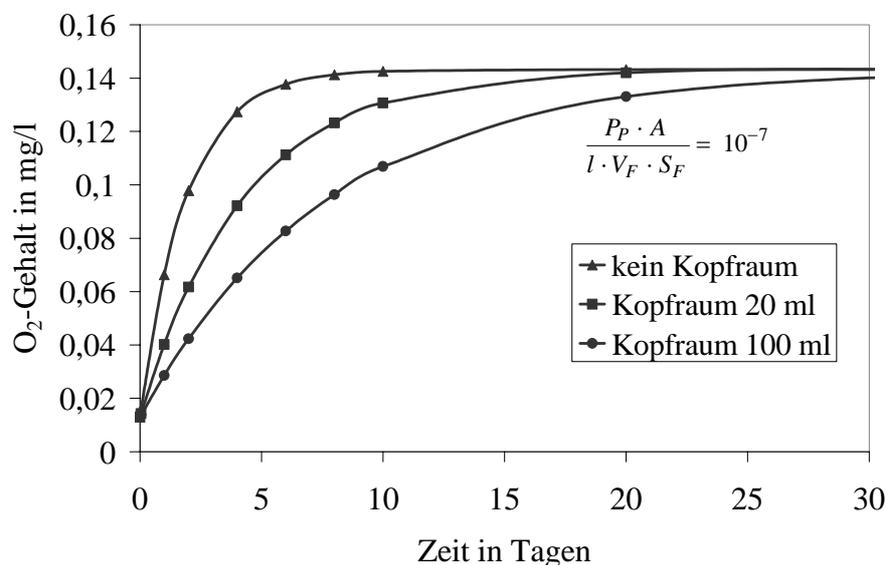
Faseroptische O<sub>2</sub>-Messungen mit einer Mikroelektrode belegen, dass konvektive Strömungen die Gasdiffusion aufgrund von Temperaturschwankungen innerhalb des Füllguts einer Getränkeflasche beeinflussen. Die sich dabei bildende Grenzschichtdicke, und damit der Stoffübergangskoeffizient, hängen davon ab, ob die wässrige Flüssigkeit an den Kopfraum oder an den Kunststoff angrenzt. Beim Übergang zwischen Kopfraum und Füllgut bildet sich unter den im Labor herrschenden Bedingungen ( $23 \pm 0,5$  °C) eine Grenzschicht von 1-2 mm aus, die einen Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  von  $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  zur Folge hat. Der Stoffübergangskoeffizient an der Grenzschicht zwischen Kunststoff und Füllgut ist im Vergleich dazu mit  $\beta = (0,34 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$  kleiner. Diese Phasengrenze zwischen Kunststoff und Füllgut bildet einen Widerstand gegenüber permeierenden O<sub>2</sub>-Molekülen. Ist der durch die Grenzschicht gebildete Widerstand kleiner als 1 % des durch den Kunststoff gebildeten Widerstand, dann kann der Einfluss der Grenzschicht im Rahmen der Messunsicherheit vernachlässigt werden:

$$\frac{P_p}{l_p \cdot \beta \cdot S_F} < 0,01 \quad (7-1)$$

Bei einer mittleren Wandstärke einer 0,5-l-PET-Flasche von 400 µm Dicke beträgt der Einfluss 0,5 % und ist somit vernachlässigbar. Der Einfluss der Grenzschicht ist um so kleiner, je besser die Barriereeigenschaft der Kunststoffflasche ist. Deshalb ist der Einfluss der Grenzschicht im Falle von beschichteten PET-Flaschen, PEN- und Multilayerflaschen ebenfalls zu vernachlässigen. Bei Kunststoffflaschen mit höherer Durchlässigkeit gewinnt die Grenzschicht zunehmend an Gewicht, wie Bild 6-9 zeigt. In dieser Arbeit wurden Flaschen mit schlechter O<sub>2</sub>-Barriere nicht berücksichtigt, weil diese ohnehin nicht zum Abfüllen O<sub>2</sub>-empfindlicher Füllgüter geeignet sind. Die zeitliche O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Kopfraum in das Füllgut hängt von der Permeationsgrenzfläche  $A$  ab. Da die Grenzschichtdicke mit etwa 1 bis 2 mm sehr klein ist, spielt die Konizität des Flaschenhalses im Rahmen üblicher Füllhöhen-schwankungen keine Rolle. Der Stoffübergang aus dem Kopfraum kann als eindimensionaler Prozess behandelt werden und der Stoffübergangskoeffizient hängt nicht von der Permeationsfläche ab. Die Gasdurchlässigkeit einer Kunststoffflasche setzt sich also aus der Durchlässigkeit des Flaschenmaterials und derjenigen des Verschlusses zusammen, wobei das Füllgut keinen Einfluss auf die Gasbarriere ausübt. Der O<sub>2</sub>-Partialdruck im Kopfraum und im Füllgut sind aber nicht gleich, der Zusammenhang dieser beiden Partialdrücke besteht für Glasflaschen über Gleichung (6-9). Bei Kunststoffflaschen ist das Verhältnis des O<sub>2</sub>-Partialdrucks im Kopfraum und im Füllgut nur numerisch zu bestimmen, weil die O<sub>2</sub>-Aufnahme gleichzeitig über die Flaschenwand und den Verschluss stattfindet. Gleichung (6-9) besitzt aber nur Gültigkeit bei ausschließlicher O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Verschluss.

### 7.1.2 Kopfraumvolumen

Der O<sub>2</sub>-Gehalt im Kopfraum einer Flasche ist proportional zum O<sub>2</sub>-Partialdruck, er beträgt rund 10<sup>-5</sup> ml O<sub>2</sub>/(ml H<sub>2</sub>O·Pa), die Löslichkeit von Sauerstoff in reinem Wasser bei 23 °C ist mit 3,1·10<sup>-7</sup> ml O<sub>2</sub>/(ml H<sub>2</sub>O·Pa) erheblich kleiner. D. h., im Kopfraum ist der O<sub>2</sub>-Gehalt im Gleichgewichtszustand etwa 32- mal so groß wie in der angrenzenden Flüssigphase. Die Relation des Kopfraumvolumens zur Füllmenge beeinflusst deshalb die zeitliche Änderung der Konzentration im Flascheninneren. Ein relativ großer Kopfraum verändert zwar nicht die O<sub>2</sub>-Aufnahme über Flasche und Verschluss im stationären Bereich, bewirkt aber, dass die Konzentration im Füllgut langsamer ansteigt. Der Kopfraum wirkt gewissermaßen als O<sub>2</sub>-Puffer. Der zeitliche Verlauf der O<sub>2</sub>-Konzentration bei gleichzeitigen O<sub>2</sub>-Verbrauch kann annähernd nach Gleichung (6-17) berechnet werden. Bild 7-1 zeigt das Ergebnis eines Rechenbeispiels für eine 0,5-l-PET-Flasche mit unterschiedlichen Kopfraumvolumina.



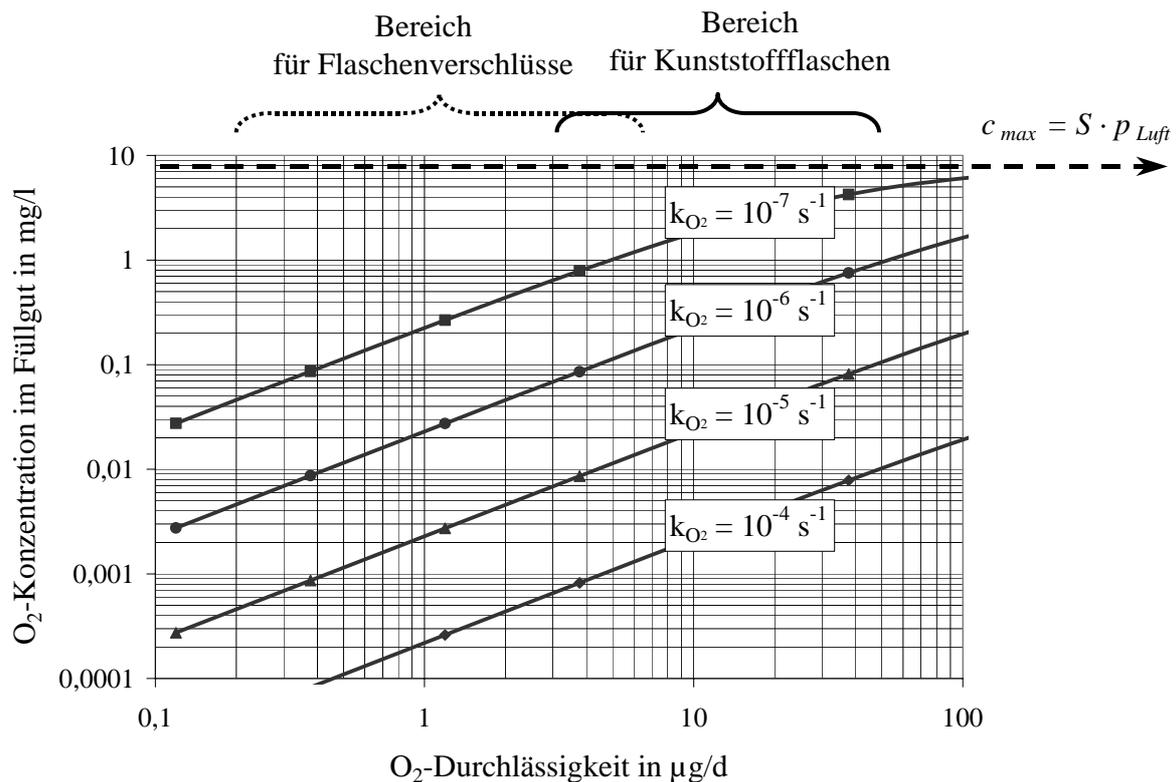
**Bild 7-1.** Instationärer O<sub>2</sub>-Gehalt (gelöster Sauerstoff) bei Lagerung eines O<sub>2</sub>-empfindlichen Füllguts in einer 0,5-l-PET-Flasche mit unterschiedlichen Kopfraumvolumina ( $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ )

Der Einfluss des Kopfraumvolumens auf den gelösten Sauerstoff im Füllgut bleibt auf die instationäre Phase begrenzt. Je kleiner die Reaktionskonstante  $k$  und je größer das Kopfraumvolumen  $V_G$ , desto länger dauert das Einstellen des stationären Zustandes. Im stationären Zustand schließlich spielt das Kopfraumvolumen keine Rolle mehr.

### 7.1.3 O<sub>2</sub>-verbrauchende Reaktionen

Bild 7-2 stellt eine Relation zwischen der O<sub>2</sub>-Konzentration in einem O<sub>2</sub>-empfindlichen Füllgut und der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Flaschen und Verschlüssen grafisch dar. Die Darstellung gilt nur für 0,5-l-Flaschen. Je langsamer der Sauerstoff im Füllgut verbraucht wird (kleines  $k$ ), desto größer muss auch die O<sub>2</sub>-Konzentration im Füllgut sein. Die natürliche Obergrenze des O<sub>2</sub>-Gehalts, die durch die Sättigungskonzentration definiert ist, ist gestrichelt dargestellt. Der

bei O<sub>2</sub>-empfindlichen Füllgütern interessante Bereich für die Durchlässigkeit von Flaschenverschlüssen liegt bei 0,2 bis 7 µg/d, bei Kunststoffflaschen im Bereich von 3 bis 50 µg/d. Der Sauerstoff wird dabei mit einer Rate von 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> verbraucht. Folglich ist bei Glasflaschen mit Verschluss ein stationärer O<sub>2</sub>-Gehalt im Füllgut von 0,001 bis 0,2 mg/l zu erwarten. Allerdings werden nach längerer Zeit die Reduktone im Getränk aufgebraucht, so dass der O<sub>2</sub>-Gehalt im Füllgut dann langsam weiter ansteigt, was in der Praxis auch beobachtet werden kann.



**Bild 7-2.** Abhängigkeit der stationären O<sub>2</sub>-Konzentration in einem O<sub>2</sub>-empfindlichen Füllgut von der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit des Verschlusses (0,5-l-Flasche)

In PET-Flaschen liegen die Gleichgewichtskonzentrationen höher. In 0,5-l-PET-Bierflaschen ohne zusätzliche Barrierschicht liegt die Gleichgewichtskonzentration, je nach Reaktionskinetik, bei etwa 0,1 bis 1,0 mg/l. Durch Einsatz besserer Barriermaterialien werden auch bei Kunststoffflaschen Gleichgewichtskonzentrationen von 0,05 bis 0,1 mg/l erreicht. Bei Verwendung von Scavengern in Verschluss oder Flaschenmaterial sind sogar Konzentrationen im Füllgut im Bereich von 0,01 bis 0,02 mg/l erreichbar, solange dieser aktiviert ist. Wie aber in Kapitel 7.2.3 gezeigt wurde, sind dies rein rechnerische Werte, weil durch den Verbrauch der Reduktone des Getränks die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Lagerzeit sinkt wodurch die O<sub>2</sub>-Konzentration ansteigt.

## 7.2 Eignung der entwickelten Modelle

Die Ergebnisse in Kapitel 6 haben gezeigt, dass sich sowohl die analytische als auch die numerische Mathematik eignen, die Gaspermeation durch Kunststoffe zu beschreiben. Inwieweit sich die verschiedenen Modellansätze zum Beschreiben der unterschiedlichen Randbedingungen bei der Gasdiffusion einsetzen lassen, soll im Folgenden diskutiert werden.

Am einfachsten kann die Gasdurchlässigkeit einer PET-Flasche mit Gleichung (2-4) abgeschätzt werden, indem man aus dem Flaschengewicht und der Materialdichte eine mittlere Wandstärke bestimmt. Die Stoffwerte von PET müssen dann der Literatur entnommen werden. Diese Methode ist jedoch unbefriedigend und resultiert in zu kleinen Werten, da die Schichtdicke in PET-Flaschen um eine Zehnerpotenz schwankt und somit für die Berechnung eine zu große mittlere Wandstärke vorgetäuscht wird. Der nächste Schritt hin zu genaueren Ergebnissen ist das Bestimmen der Wanddickenverteilung, die eine Berechnung der Gasdurchlässigkeit mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  ermöglicht, wenn die Stoffparameter  $D$ ,  $S$  und  $P$  bekannt sind. Die in Kapitel 6.3.3 beschriebene Methode ermöglicht es, diese Parameter durch Messung der instationären Gasdurchlässigkeit zu bestimmen. Die Parameter  $D$ ,  $S$  und  $P$  bilden dann die Basis späterer Modellierungen.

Bei der Modellierung der  $O_2$ -Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und der  $O_2$ -Konzentration im Füllgut ist grundsätzlich zu überlegen, ob stationäre oder instationäre Vorgänge betrachtet werden sollen und ob Reaktionen im Füllgut auftreten oder nicht.

### 7.2.1 $O_2$ -Durchlässigkeit von Flaschen ohne Füllgut

#### **PET-Monolayerflaschen**

Die  $O_2$ -Durchlässigkeit einer *einschichtigen Kunststoffflasche* ohne Füllgut, also der Übergang Gas-Kunststoff-Gas, wie er bei der  $O_2$ -Durchlässigkeitsmessung nach DIN 53380 stattfindet, kann bei Kenntnis der Wanddickenverteilung nach der in Kapitel 6.3.3 dargestellten Methode berechnet werden.

#### **Beschichtete PET-Flaschen**

Die instationäre Phase bei der  $O_2$ -Permeation durch *innenbeschichtete Flaschen* dauert weniger als eine Stunde (siehe Bild 6-32), weil die  $O_2$ -Migration aufgrund der geometrischen Verhältnisse nahezu zu vernachlässigen ist. Die instationäre Phase spielt bei innenbeschichteten Flaschen aus diesem Grund keine Rolle. Die Berechnung der  $O_2$ -Durchlässigkeit erfordert aber neben den Parametern  $D$ ,  $S$ ,  $P$  und der Schichtdickenverteilung des Kunststoffs Kenntnisse bezüglich der Beschichtungseigenschaften. Die Randbedingungen der  $O_2$ -Diffusion werden dadurch derart komplex, dass die Gasdurchlässigkeit nicht mehr analytisch, sondern nur noch mittels FDM oder FEM berechnet werden kann. Für *außenbeschichtete Flaschen* gilt das gleiche, auch sie erfordern numerische Methoden zum Berechnen der Gasdurchlässigkeit. Zusätzlich weisen außenbeschichtete Flaschen eine ausgeprägte instationäre Phase auf, weil

der überwiegende Teil des im Kunststoff gelösten Sauerstoffs in das Füllgut migriert, bis sich die stationäre Phase einstellen kann (Kapitel 6.3.2 und 6.4.2).

### Mehrschichtige PET-Flaschen

Die stationäre O<sub>2</sub>-Permeation durch *mehrschichtige Kunststoffflaschen* kann bei Kenntnis der Schichtdickenverteilung und der Parameter  $D$ ,  $S$  und  $P$  der einzelnen Schichten nach Gleichung (2-13) berechnet werden. Zum Beschreiben der instationären Gasdurchlässigkeit empfiehlt sich wieder die Anwendung numerischer Methoden. Die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit der Barrierschicht (PA oder EVOH) ist zudem feuchteabhängig, so dass das Permeationsverhalten von mehrschichtigen Flaschen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Feuchtigkeit innerhalb und außerhalb der Flaschen abhängt (vgl. Kapitel 2.3.1).

### PET-Flaschen mit Scavenger

Zusätzlich zu den für mehrschichtige Flaschen beschriebenen Phänomenen treten bei *Flaschen und Verschlüssen mit Scavenger* O<sub>2</sub>-verbrauchende Reaktionen im Verpackungsmaterial auf. Eine instationäre, feuchteabhängige Permeation durch ein dreidimensionales Gebilde bei gleichzeitig auftretenden O<sub>2</sub>-verbrauchenden Reaktionen kann nur noch mittels numerischer Methoden beschrieben werden.

#### 7.2.2 O<sub>2</sub>-Aufnahme des Füllgutes

Ist es das Ziel, die O<sub>2</sub>-Aufnahme des Füllgutes zu modellieren, so müssen, ebenso wie bei der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Flaschen ohne Füllgut, stationäre und instationäre Vorgänge unterschieden werden. Zusätzlich können im Füllgut O<sub>2</sub>-verbrauchende Reaktionen auftreten.

Der Fall einer instationären O<sub>2</sub>-Aufnahme durch Flasche oder Verschluss ohne Reaktion im Füllgut tritt bei Messung der Gasdurchlässigkeit mittels Clarkelektroden auf. Unter der Annahme, dass der O<sub>2</sub>-Partialdruck bei den gängigen Kunststoffflaschen und Verschlüssen im Kopfraum und im Füllgut annähernd gleich groß wären, könnte die O<sub>2</sub>-Konzentration im Füllgut analytisch nach Gleichung (7-2) berechnet werden.

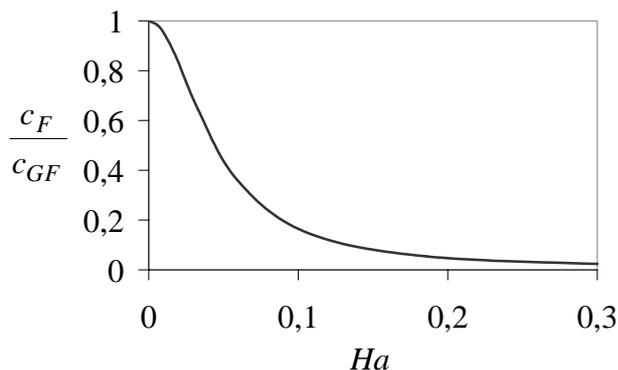
$$c(t) = p_{Luft} \cdot S_F + (c_0 - p_{Luft} \cdot S_F) \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\dot{V}_{O_2}}{(V_F \cdot S_F + V_G) \cdot p_{Luft}} \right) \cdot t \right] \quad (7-2)$$

Dabei kann  $\dot{V}_{O_2}$  die O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Verschluss oder die Flaschenwand sein. Treten zusätzlich O<sub>2</sub>-verbrauchende Reaktionen im Füllgut auf, so kann die zeitlich aufgelöste O<sub>2</sub>-Konzentration in grober Näherung nach Gleichung (6-17) berechnet werden. In beiden Fällen müssen jedoch folgende vereinfachende Annahmen getroffen werden:

- Die Konzentration im Füllgut hängt proportional über das Henrysche Gesetz mit dem Partialdruck im Kopfraum zusammen (Kein Konzentrationsgradient an den Grenzflächen),

- die O<sub>2</sub>-Migration aus dem Kunststoff wird vernachlässigt.

Im stationären Zustand spielt die O<sub>2</sub>-Migration aus dem Kunststoff keine Rolle mehr, jedoch besteht über Gleichung (6-9) bzw. Bild 7-3 ein Zusammenhang zwischen der Konzentration im Füllgut und derjenigen an der Grenzfläche Kopfraum-Füllgut. Die in Bild 7-3 dargestellte Relation muss dann als Korrekturfaktor in Gleichung (6-17) eingeführt werden.



**Bild 7-3. Abhängigkeit des Verhältnisses der Konzentration im Füllgut zur Konzentration an der Grenzfläche Kopfraum-Füllgut von der Ha-Zahl**

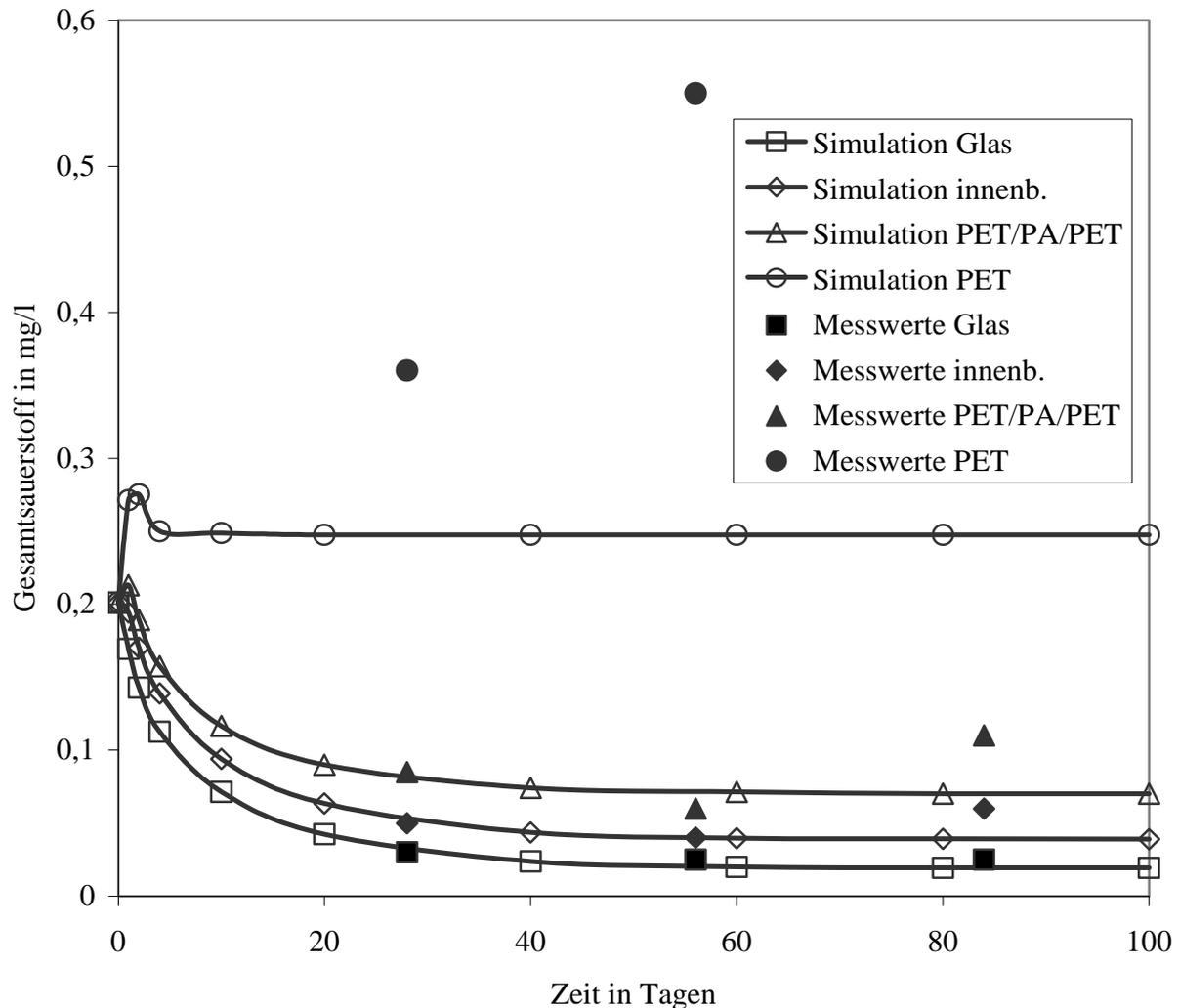
Die O<sub>2</sub>-Migration bei instationärer Diffusion ist gerade bei den Barrierekunststoffen (außer bei innenbeschichteten Kunststoffflaschen) nicht vernachlässigbar. Zur Lösung dieses Problems muss dann auf numerische Lösungsverfahren zurückgegriffen werden.

Wenn analytische Lösungen für ein Diffusionsproblem existieren, wie etwa bei der O<sub>2</sub>-Aufnahme über den Flaschenverschluss einer Glasflasche, dann stimmen die Ergebnisse analytischer und numerischer Berechnungen gut überein. Numerische Methoden haben jedoch den Vorteil, dass sie generell auch instationäre Bereiche erfassen können, und dass die O<sub>2</sub>-Migration aus dem Kunststoff berücksichtigt werden kann. Außerdem ist es mit Hilfe der Numerik möglich, den Einfluss des O<sub>2</sub>-Verbrauchs im Getränk und ggf. im Scavenger mit in die Berechnung einzubeziehen.

Die FDM ist gut dazu geeignet, Problemstellungen zu lösen, bei denen sich die geometrischen Verhältnisse leicht mathematisch beschreiben lassen. Dazu zählen beispielsweise beschichtete Kunststoffe mit periodischen Randbedingungen oder mehrlagige Kunststoffe mit integriertem O<sub>2</sub>-Scavenger. Die FDM stößt bei komplizierteren Geometrien schnell an ihre Grenzen. Hier liegt die Stärke kommerzieller FEM-Tools mit deren Hilfe es beispielsweise möglich ist, die Gasdiffusion durch Kunststoffschraubverschlüsse zu simulieren. Die Option, geometrische Daten aus CAD-Programmen einzulesen, bietet in diesem Zusammenhang mannigfaltige Möglichkeiten.

### 7.2.3 Instationäre O<sub>2</sub>-Konzentration in einem O<sub>2</sub>-empfindlichem Getränk

Bild 7-4 zeigt einen Vergleich zwischen gemessenen Werten des O<sub>2</sub>-Gehaltes in unterschiedlichen Bierverpackungen [aus 135] und den Werten, die sich durch FEM-Simulation ergeben. Für die Simulation wurde die O<sub>2</sub>-Verbrauchskinetik  $k$  mit  $6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  angenommen.



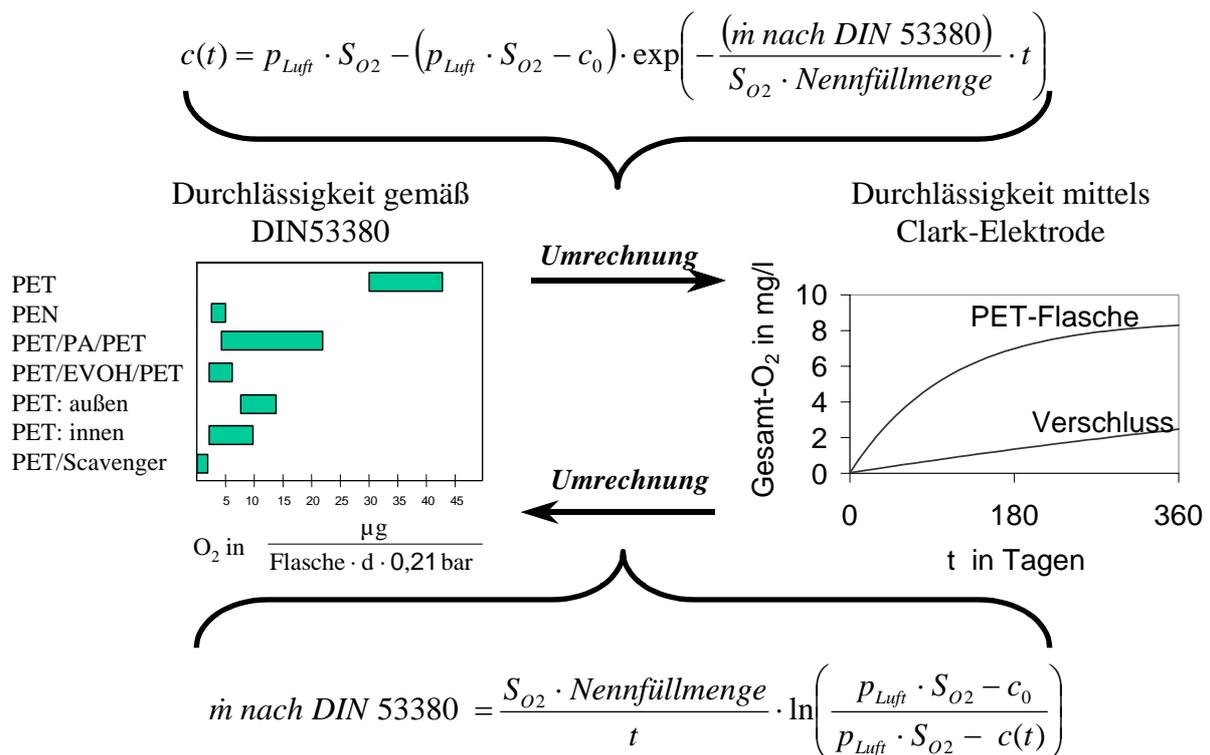
**Bild 7-4.** Vergleich von Simulations- und Messwerten der zeitlichen Konzentrationsänderung bei Bier in einer Glas- und drei verschiedenen Kunststoffflaschen (die Messwerte stammen aus [135])

Wie zu sehen ist, unterscheiden sich die Messwerte kaum von den Ergebnissen der Simulation. Bei der Kunststoffverbundflasche (PET/PA/PET) stimmen nach 56 Tagen Messdauer Mess- und Simulationswerte auch noch gut überein. Erst danach steigt der gemessene  $O_2$ -Gehalt wieder an, wohingegen die Simulation nach Erreichen des stationären Zustandes konstante Werte liefert. Die Ursache liegt im Verbrauch  $O_2$ -verbrauchender Reduktone, die zu einer Verlangsamung der  $O_2$ -verbrauchenden Reaktionen im Bier führt. Die  $O_2$ -Konzentration in Kunststoffflaschen aus reinem PET steigt bei der Simulation in den ersten Tagen aufgrund der  $O_2$ -Migration an, bevor sich nach 5 Tagen ein konstanter Wert einstellt. Da das Füllgut bei Kunststoffflaschen aus reinem PET stark mit Sauerstoff belastet wird, sind die Reduktone in der Praxis jedoch schnell verbraucht. Deshalb stellt sich bei PET-Flaschen keine Gleichgewichtskonzentration ein, vielmehr ist ein stetiger Konzentrationsanstieg zu verzeichnen. Allein diese Tatsache verdeutlicht schon, dass PET-Flaschen ohne barriereverbessernden Maßnahmen nicht für lange Lagerzeiten  $O_2$ -empfindlicher Füllgüter geeignet sind.

### 7.3 Beurteilung der Messsysteme

#### 7.3.1 Trägergasverfahren nach DIN 53380

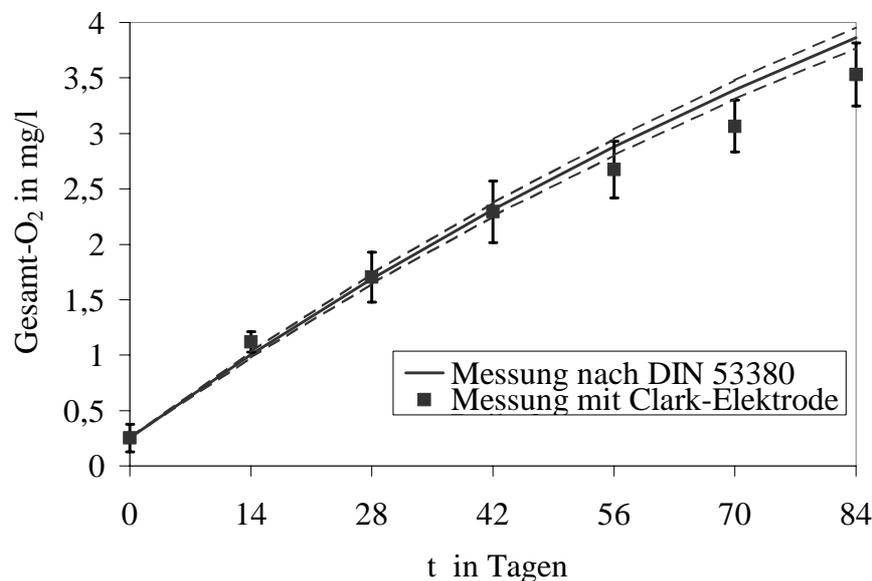
Das Getränk (z. B. Bier oder Orangensaft) hat, wie in Kapitel 6.1 rechnerisch gezeigt wurde, keinen signifikanten Einfluss auf die Barriereigenschaften von Kunststoffflaschen, wenn das Kunststoffmaterial mindestens die Barriereigenschaften von PET aufweist. Man kann diese Tatsache auch messtechnisch belegen, indem die Messergebnisse nach DIN 53380 mit Messungen des gelösten Sauerstoffs mittels Clarkelektrode verglichen werden.



**Bild 7-5. Umrechnung der Gasdurchlässigkeit bei Messung des gelösten Sauerstoffs und bei Messung nach DIN 53380**

Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass sich der Sauerstoff bei Messungen mit einer Clarkelektrode im Laufe der Messdauer in der Flasche anreichert und so das Partialdruckgefälle sinkt, was nicht den realen Verhältnisse bei O<sub>2</sub>-empfindlichen Füllgütern entspricht. Mit der in Bild 7-5 dargestellten Methode ist es jedoch möglich, die Messwerte beider Verfahren ineinander umzurechnen. Bild 7-6 zeigt das Ergebnis eines derartigen Vergleichs bezüglich der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit einer 1-l-PET-Flasche. Die durchgezogene Linie ist die O<sub>2</sub>-Aufnahme in die Flasche, wie sie nach Bild 7-5 aus Messwerten nach DIN 53380 berechnet werden. Die gestrichelten Linien oberhalb und unterhalb dieser Linie sind die Konfidenzintervalle bei Messungen nach DIN 53380. Die Punkte stellen die Messwerte bei Messung des gelösten Sauerstoffs mit einer Clarkelektrode dar. Die Fehlerbalken symbolisieren die Konfidenzintervalle. Es zeigt sich, dass die Werte beider Messungen gut übereinstimmen. Jedoch ist die Messung nach DIN 53380 genauer und weniger zeitaufwändig. Die Messung des gelösten

Sauerstoffs mittels Clarkelektrode eignet sich jedoch besser für den praktischen Einsatz im abfüllenden Betrieb.



**Bild 7-6. O<sub>2</sub>-Aufnahme in eine mit Wasser gefüllte 1-l-PET-Flasche: Vergleich der Messergebnisse nach DIN 53380 und mittels Clarkelektrode**

### 7.3.2 Scavengermessung

Die gravimetrische Methode liefert grundsätzlich höhere Werte als die Messung mittels GC. Bei der gravimetrischen Methode wird der Sauerstoff quantitativ erfasst, der vom Scavenger gebunden werden kann. Diese Methode eignet sich folglich, um die O<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität zu bestimmen. Die Lagerung der Verschlüsse bei der gravimetrischen Messung sollte bei 50 °C durchgeführt werden, um die Messung zu beschleunigen, denn selbst bei 50 °C dauert es je nach O<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität etwa 1 Monat bis der Scavenger mit Sauerstoff gesättigt ist. Bei Raumtemperatur muss mit 6 Monaten gerechnet werden.

Die Messung mit dem GC erfasst die Sauerstoffabnahme im Kopfraum einer Flasche. Der dabei resultierende Messwert setzt sich zusammen aus dem im Scavenger gebundenen Sauerstoff abzüglich des Sauerstoffs, der aufgrund des ansteigenden O<sub>2</sub>-Partialdruckgefälles von außen ins Flascheninnere permeiert. Mit diesem Verfahren ist also keine quantitative Aussage über das O<sub>2</sub>-Aufnahmevermögen des Scavengers möglich.

Um aber letztendlich eine Aussage über die Effektivität der Scavenger bei niedrigen O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Füllgut treffen zu können, werden zwei andere Verfahren empfohlen: Das erste Verfahren ist die Messung mittels Trägergasverfahren nach DIN 53380, allerdings bei einer relativen Feuchte von mindestens 95 %, anstelle von 50 %, wie in der DIN 53380 vorgesehen. Die zweite Möglichkeit sind Lagerversuche mit O<sub>2</sub>-arm abgefüllten Wasser.

### 7.3.3 Faseroptische O<sub>2</sub>-Messung

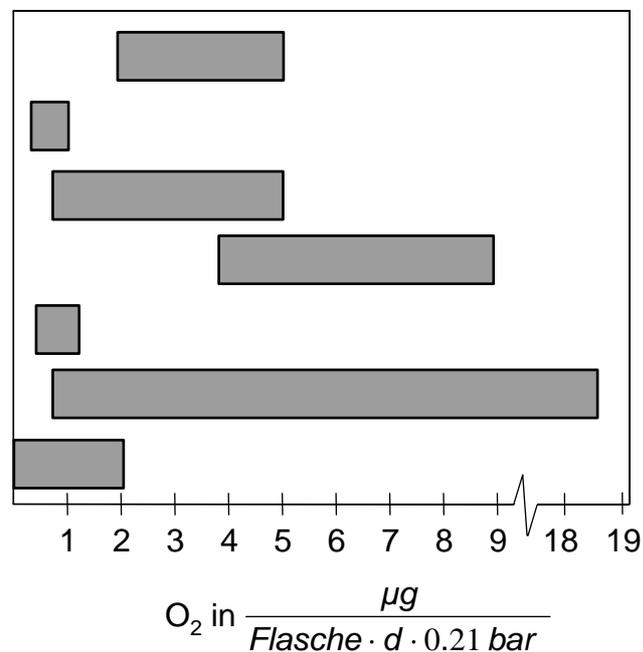
Der faseroptische Sensor wurde eingesetzt, um die O<sub>2</sub>-Konzentration in flüssigen Füllgütern örtlich und zeitlich aufgelöst zu bestimmen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Modellierung des Stoffübergangs an den Grenzflächen Kopfraum-Füllgut und Kunststoff-Füllgut ein. Der in dieser Arbeit verwendete Sensor eignet sich nur bedingt für diesen Zweck, denn er liefert keine stabilen Messwerte. Als besonders problematisch hat sich das Ausbleichen des Sensors erwiesen, was zu einer Sensordrift (Bild 6-3) führt. Diese Drift erfordert eine Kalibrierung unmittelbar vor und unmittelbar nach einer Messung, die es ermöglicht, die Messkurve zeitlich aufgelöst zu korrigieren.

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften eignet sich dieser Sensor nicht für Langzeitmessungen über Wochen oder gar Monate hinweg. Um die Drift bei Langzeitmessungen zu minimieren, besteht die Möglichkeit, einen Sensor auf Basis der Fluoreszenzabklingzeit einzusetzen, die unabhängig von der Farbstoffmenge ist. Diese Sensoren arbeiten auf Basis der sogenannten Impulsmethode, die die Integrale unter der Fluoreszenzabklingkurve auswertet [122].

## 7.4 Eignung der verschiedenen Verschlüsse und Flaschentypen zum Abfüllen O<sub>2</sub>-empfindlicher Getränke

### 7.4.1 Verschlussysteme

Kronenkorken – Standard  
 Kronenkorken – Barriere  
 „Twist-off“-Kronenkorken  
 KS-Schraubverschluss – Standard  
 KS-Schraubverschluss – Barriere  
 Bügelverschluss  
 Scavengerverschluss



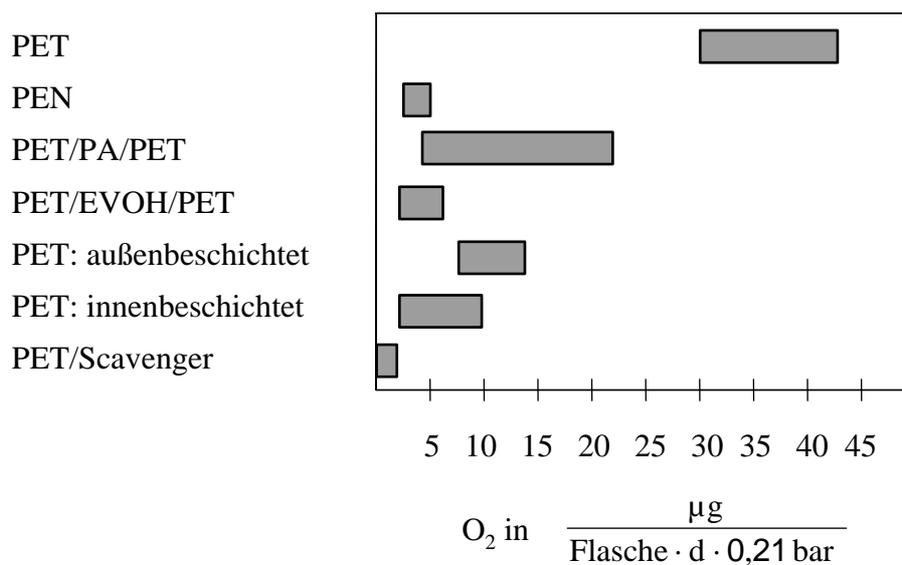
**Bild 7-7. Gasdurchlässigkeit von Flaschenverschlüssen**

Bild 7-7 zeigt eine Zusammenfassung der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeitswerte von Flaschenverschlüssen. Zum Verdeutlichen der Größenordnungen soll hier ein Rechenbeispiel zeigen, wie diese Ergebnisse zu interpretieren sind. Ein Standardkronenkorken, z. B. mit PVC-geschäumtem

Compound, hat eine  $O_2$ -Durchlässigkeit von  $4,0 \mu\text{g}/(\text{Verschluss} \cdot \text{d} \cdot 0,21\text{bar})$ . Bezogen auf ein halbes Jahr belüftet sich die durch Permeation bedingte  $O_2$ -Belastung auf  $0,7 \text{ mg}/\text{Verschluss}$ . Bei einer 0,5-l-Glasflasche beträgt die  $O_2$ -Belastung im halben Jahr demnach  $1,4 \text{ mg}/\text{l}$ . Mit einem Barriereverschluss kann dieser Wert um bis zu einer Zehnerpotenz gesenkt werden. Bei einem Barrierekronenkorken mit einer Gasdurchlässigkeit von  $0,6 \mu\text{g}/(\text{Verschluss} \cdot \text{d} \cdot 0,21\text{bar})$  wird das  $O_2$ -empfindliche Getränk in einer 0,5-l-Glasflasche im halben Jahr nur mit  $0,2 \text{ mg}/\text{l}$  belastet. Im Vergleich dazu liegt die  $O_2$ -Aufnahme bei den heute üblichen, modernen Flaschenabfüllanlagen in Brauereien bis zum Verschließen der Flasche unter  $0,03 \text{ mg}/\text{l}$ .

#### 7.4.2 Kunststoffflaschen

Kunststoffflaschen aus reinem PET haben sich als ungeeignet für die Abfüllung  $O_2$ -empfindlicher Füllgüter, wie etwa Bier, erwiesen, da sie je nach Wandstärke eine  $O_2$ -Durchlässigkeit von etwa  $40 \mu\text{g}/(\text{Flasche} \cdot \text{d})$  unter atmosphärischen Bedingungen haben. Dies würde einer rechnerischen  $O_2$ -Belastung von etwa  $14 \text{ mg}/\text{l}$  im halben Jahr bei einer 0,5-l-Flasche entsprechen.



**Bild 7-8.  $O_2$ -Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen**

Wie Bild 7-8 zeigt, lässt sich die  $O_2$ -Barriere durch verschiedene Maßnahmen entscheidend verbessern. Durch den Einsatz von PEN, das eine bessere  $O_2$ -Barriere aufweist als PET, kann die Durchlässigkeit gegenüber der PET-Flasche etwa um den Faktor 10 gesenkt werden. Durch den Einsatz von Multilayerflaschen, z. B. mit PA oder EVOH als Barriermaterial in einer mittleren Schicht, kann die  $O_2$ -Barriere ebenfalls verbessert werden. Das Barriermaterial kann dem Kunststoff aber auch als sog. Blend beigemischt werden. Die Multilayerflaschen und Blendflaschen haben aber den Nachteil einer schlechten werkstofflichen Recyclisierbarkeit. In ihrer Recyclisierbarkeit liegt der Vorteil der vakuumbeschichteten Kunststoffflaschen, bei denen im Hochvakuum eine 20 bis 100 nm dünne Schicht aus  $\text{SiO}_x$  oder  $(\text{CH}_2)_n$  auf die Flaschenwand aufgebracht wird. Je nach Herstellungsverfahren kann durch die Be-

schichtungstechnik die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit dieser Flaschen bis auf einen Wert von 1 mg/l im halben Jahr bei einer 0,5-l-Flasche gesenkt werden. Schließlich sind noch die PET-Flaschen mit integriertem O<sub>2</sub>-Scavenger zu nennen, die bei aktiviertem Scavenger, über mehrere Monate keinen messbaren O<sub>2</sub>-Eintrag über die Flaschenwand in das Getränk aufweisen. Allerdings müssen auch diese Flaschen mit einer passiven O<sub>2</sub>-Barriere ausgestattet sein, damit das O<sub>2</sub>-absorbierende Material nicht zu schnell erschöpft wird.

## 7.5 Ausblick

Dass die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Verpackungen für O<sub>2</sub>-empfindliche Getränke eine große Rolle spielt, steht ohne Zweifel fest. Diese Arbeit hat grundsätzlich verdeutlicht, welche Faktoren bei der Gasdurchlässigkeit von Getränkeflaschen und Verschlüssen zu berücksichtigen sind und welche O<sub>2</sub>-Belastung für das Füllgut dabei zu erwarten sind.

Im Laufe dieser Arbeit haben sich durch die hier dargestellten Ergebnisse, aber auch bei Gesprächen mit Verantwortlichen aus der Verpackungs- und Getränkebranche, weitere Fragestellungen ergeben, die in zukünftigen Arbeiten noch zu klären wären.

Die hier dargestellten Modelle betrachten die Getränke als newtonsche Flüssigkeiten, die mit einer bestimmten Kinetik mit dem Sauerstoff reagiert. In zukünftigen Arbeiten ist eine stärkere Ausrichtung auf die Wechselwirkung der Verpackung mit dem Getränk geplant. Es bleibt also zu klären, inwieweit sich Parameter, wie etwa Gas-, Strahlungsdurchlässigkeit, Temperatur oder Bewegung einer Packung auf wertgebende Eigenschaften des verpackten Getränks auswirken. Auch sollten zukünftige Projekte nicht auf Getränke beschränkt bleiben, sondern auf pastöse und feste Lebensmittel ausgedehnt werden. Dabei sind dann auch andere Verpackungsformen zu berücksichtigen, wie etwa Kartonverbundverpackungen oder Schlauchbeutel.

Scavenger bieten die Möglichkeit, O<sub>2</sub>-Permeation effektiv zu unterbinden. Die Literatur über Scavenger beschränkt sich vor allem auf Firmenschriften und Veröffentlichungen von Firmen, die aber insbesondere Marketingzwecken dienen und deshalb nicht als objektive Quellen zu bewerten sind. In diesem Zusammenhang wäre insbesondere zu klären, ob und wie viel Scavenger aus dem Kunststoff in das Füllgut migriert. Um die Wirksamkeit der am Markt angebotenen Scavenger genauer definieren zu können, muss außerdem die Reaktionskinetik der Scavenger mit Sauerstoff bestimmt werden.

## 8 Zusammenfassung

Sauerstoff permeiert in Getränkeverpackungen entlang eines Partialdruckgefälles aus der Atmosphäre in das Füllgut und reagiert dort mit den Getränkeinhaltsstoffen. Mathematisch werden diese Vorgänge mit den beiden Fickschen Gesetzen beschrieben. Weil viele Lebensmittel aufgrund ihrer Zusammensetzung oxidationsgefährdet sind, genügt häufig die im Lebensmittel gelöste O<sub>2</sub>-Menge oder der Sauerstoff im Kopfraum der Verpackung, um es irreversibel durch Oxidation zu schädigen. O<sub>2</sub>-induzierte Schädigungen von Lebensmitteln führen zu einer Veränderung des Aromaprofils, zur Bildung unerwünschter Geschmacksstoffe, Verfärbung und zum Abbau von Vitaminen.

Um diese unerwünschten Reaktionen in Getränken zu vermeiden, werden bei Einsatz von Kunststoffflaschen derzeit drei verschiedene Maßnahmen zur Barriereverbesserung getroffen. Zum Einen kann der am häufigsten bei der Getränkeflaschenabfüllung eingesetzte Kunststoff PET durch bessere Barrierekunststoffe ergänzt bzw. ersetzt werden. Kommerziell eingesetzt werden PEN-Flaschen und mehrschichtige PET-Flaschen, mit PA oder EVOH in einer mittleren Schicht, oder als Blend. Zum Anderen werden Kunststoffflaschen zur Barriereverbesserung innen oder außen im Vakuum mit einer dünnen Karbon- oder SiO<sub>x</sub>-Schicht beschichtet. Die dritte Möglichkeit zur Reduzierung der Permeation besteht im Einsatz sogenannter Scavenger, also O<sub>2</sub>-absorbierender Materialien, die sowohl im Flaschenmaterial als auch in Verschlüssen eingesetzt werden können.

Die O<sub>2</sub>-Durchlässigkeitsmessung bei Flaschen und Verschlüssen erfolgte vor allem gemäß DIN 53380 Teil 3 mit einem O<sub>2</sub>-spezifischen Trägergasverfahren. Das Trägergasverfahren liefert die Ergebnisse mit der kleinsten Messunsicherheit. Bei Multilayerflaschen mit dem Barrierematerial PA oder EVOH bzw. Verschlüssen oder Flaschen mit integriertem Scavenger muss gewährleistet sein, dass die relative Feuchte im Flascheninneren annähernd 100 % beträgt, um Messergebnisse zu erhalten, die den Praxisbedingungen gerecht werden. Neben dem Trägergasverfahren wurde in dieser Arbeit ein faseroptischer Sensor zur Bestimmung von Stoffübergangskoeffizienten eingesetzt. Für Langzeitmessungen von mehr als einer Woche hat sich der faseroptische Sensor jedoch nicht bewährt, weil er zum Ausbleichen neigt, das mit einer Sensordrift einhergeht.

Bei den Messungen zur Aktivierung von Scavengern wurden neben dem Trägergasverfahren zwei weitere Verfahren erprobt, Gaschromatographie und ein gravimetrisches Verfahren. Das Trägergasverfahren hat sich letztendlich bei der Fragestellung bewährt, welche Restpermeation bei Flaschen oder Verschlüssen mit integriertem Scavenger auftritt. Die Gaschromatographie und Gravimetrie dienen der Bestimmung der O<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität.

Durch Messungen der Schichtdickenverteilung und der O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit im instationären Bereich war es möglich, den Löslichkeits-, Diffusions- und Permeationskoeffizienten von Sauerstoff in PET-Flaschen zu ermitteln und somit die instationäre Permeation mathematisch zu beschreiben. Betrachtet man eine befüllte Flasche, spielen zusätzlich Stoffübergangsvor-

gänge an Grenzflächen eine Rolle. Deshalb wurden mit Hilfe faseroptischer  $O_2$ -Messungen die sich durch Konvektion bildenden Grenzschichten und damit die Stoffübergangskoeffizienten bestimmt. Das Kopfraumvolumen und die Kinetik der  $O_2$ -verbrauchenden Reaktionen beeinflussen zusätzlich die  $O_2$ -Konzentration im Füllgut und im Kopfraum. Der Einfluss der sich zwischen Kunststoff und Füllgut ausbildenden Grenzschicht ist um so kleiner, je besser die  $O_2$ -Barriere des Flaschenmaterials ist. Bei PET-Flaschen und erst recht bei PEN-, Multi-layer-, oder beschichteten Flaschen ist der Einfluss dieser Grenzschicht aber vernachlässigbar. Das Verhältnis zwischen den  $O_2$ -Partialdrücken im Kopfraum und im Füllgut einer Flasche wird ebenfalls durch eine sich bildende Grenzschicht beeinflusst. Der Zusammenhang dieser beiden Partialdrücke kann für Glasflaschen analytisch berechnet werden. Bei Kunststoffflaschen ist das Verhältnis des  $O_2$ -Partialdrucks im Kopfraum und im Füllgut nur numerisch zu bestimmen, weil die  $O_2$ -Aufnahme gleichzeitig über die Flaschenwand und den Verschluss stattfindet.

Kunststoffflaschen aus reinem PET haben sich als ungeeignet für die Abfüllung  $O_2$ -empfindlicher Füllgüter, wie etwa Bier, erwiesen, da sie je nach Wandstärke eine  $O_2$ -Durchlässigkeit von etwa  $40 \mu\text{g}/(\text{Flasche}\cdot\text{d})$  unter atmosphärischen Bedingungen aufweisen. Durch Einsatz von Barrierekunststoffen kann die  $O_2$ -Durchlässigkeit jedoch etwa um den Faktor 10 gesenkt werden. Derselbe Wert ist auch durch Beschichten im Hochvakuum möglich, wobei innenbeschichtete besser abschneiden als außenbeschichtete Flaschen.

Die diese Phänomene beschreibenden Differentialgleichungen können für den eindimensionalen Fall analytisch gelöst werden, wenn der Konzentrationsgradient an der Grenzschicht Kopfraum-Füllgut und die  $O_2$ -Migration aus dem Kunststoff vernachlässigt werden. Die resultierenden analytischen Lösungen sind zum Beschreiben des stationären Zustands gut geeignet. Die instationäre Phase ist im Fall von Barrierekunststoffen jedoch nicht zu vernachlässigen, weil sie, wie z. B. bei PEN-Flaschen, mehrere Wochen dauern kann. Werden im Packstoff zusätzlich noch  $O_2$ -Scavenger eingesetzt, ist die Problemstellung der instationären Diffusion nur mehr numerisch lösbar. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit auch numerische Lösungsverfahren (FDM, FEM) zum Beschreiben des Stofftransports in befüllte Kunststoffflaschen angewandt.

Aufgrund der Ergebnisse konnten die Gesetzmäßigkeit der Permeation durch Kunststoffflaschen geklärt, Modelle aufgestellt und die Eignung einzelner Kunststoffflaschen und Verschlüsse für verschiedene Getränke abgeschätzt werden. Dadurch ergab sich ein tieferer Einblick in die bei Kunststoffflaschen ablaufenden Stofftransportprozesse bei gleichzeitiger chemischer Reaktion des Sauerstoffs. Die Kenntnis dieser Prozesse ist eine grundlegende Voraussetzung zum Optimieren von Getränkeverpackungen für den Einsatz bei  $O_2$ -empfindlichen Getränken.

## 9 Literatur

- 1 BARRER, R. M.: Diffusion in and through solids. Cambridge: University Press, 1941
- 2 PIRINGER, O.: Verpackungen für Lebensmittel. Eignung, Wechselwirkung, Sicherheit. Weinheim: VCH, 1993
- 3 PIRINGER, O.; BANER, A. L.: Plastic Packaging Materials for Food. Weinheim: Wiley-VCH, 2000
- 4 CRANK, J.; PARK, G. S. (Hrsg.): Diffusion in polymers. London: Academic Press, 1968
- 5 CRANK, J.: The Mathematics of Diffusion. 2. Aufl. University Press: Oxford, 1975
- 6 VIETH, W. R.: Diffusion in and through Polymers. Hanser: München, 1990
- 7 COMYN, J.: Polymer Permeability. London: Elsevier, 1985
- 8 HOPFENBERG, H. B.; STANNET, V.: The Diffusion and Sorption of Gases and Vapors in Glassy Polymers. In: Howard, R. N. (Hrsg.): The Physics of Glassy Polymers. London: Applied Science Publishers LTD, 1973, S. 504-547
- 9 VAN AMERONGEN, G. J.: Diffusion in Elastomers. Rubber Chemistry and Technology (1964), Nr. 37, S. 1065-1152
- 10 BAUER, H.: Stoffaustausch - einschließlich chemischer Reaktionen. Aarau: Sauerländer, 1971
- 11 ROBERTSON, G. L.: Food Packaging - Principles and Practice. New York: Marcel Dekker, 1993
- 12 COMYN, J.: Introduction to polymer permeability and the mathematics of diffusion. In: Comyn, J. (Hrsg.): Polymer Permeability. London: Elsevier, 1985, S. 1-10
- 13 STANNET, V.: Simple gases. In: Crank, J.; Park, G. S. (Hrsg.): Diffusion in polymers. London: Academic Press, 1968
- 14 ATKINS, P.W.: Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1978
- 15 BRYDSON, J. A.: Plastic materials. 5. Aufl. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1989
- 16 MEARES, P.: Diffusion of Allyl Chloride in Polyvinyl Acetate. Part II. The Transient State of Permeation. Journal of Polymer Science 27 (1958), Nr 115, S. 405-418
- 17 BRANDT, W. W.: Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers. J. Phys. Chem. 63 (1959), S. 1080-1084
- 18 DI BENEDETTO, A. T.; PAUL, D. R.: An interpretation of gaseous diffusion through polymers using fluctuation theory. J. Poly. Sci. Pt A 2 (1964), Nr. 2, S. 1001-1015
- 19 STERN, S. A.; TROHALAKI, S.: Fundamentals of gas diffusion in rubbery and glassy polymers. In: Koros, W. J. (Hrsg.): Barrier Polymers and Structures. ACS Symposium Series 423. Washington, DC: American Chemical Society, 1990

- 20 FUJITA, H.: Diffusion in Polymer-diluent systems. Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3 (1961), Nr. 1, S. 1-47
- 21 KOROS, W. J.; PAUL, D. R.: CO<sub>2</sub> Sorption in Poly(ethylene Terephthalate) above and below Glass Transition. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 16 (1978), Nr. 11, S. 1947-1963
- 22 SAMMANIEGO-ESGUERRA, C. M.; ROBERTSON, G. L.: Development of a Mathematical Model for the Effect of Temperature and Relative Humidity on the Water Vapour Permeability of Plastic Films. Packaging Technology and Science 4 (1991), Nr. 2, S. 61-68
- 23 PASCAT, B.: Study of some Factors Affecting Permeability. In: Mathlouthi, M. (Hrsg.): Food Packaging and Preservation. London: Elsevier, 1986, S. 7-24
- 24 STANNETT, V.: The permeability of plastic films and coated papers to gases and vapors. Vierteljährige Beilage zu Tappi Journal 68 (1985), Nr. 9, S. 22-26
- 25 KOROS, W. J.; PAUL, D. R.: Sorption and Transport of various Gases in Polycarbonate. Journal of Membrane Science 2 (1977), Nr. 2, S. 165-190
- 26 VIETH, W. R.; HOWELL, J. M.; HSIEH, J. H. : Dual Sorption Theory. Journal of Membran Science 1 (1976), Nr. 2, S. 177-222
- 27 HWANG, S.: Effect of Thickness on Permeability. In: Hopfenberg, H. B. (Hrsg.): Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapor and Liquids. Polymer Science and Technology. Volume 6. New York: Plenum Press, 1974, S. 197-203
- 28 LANGOWSKI, H.-C.; UTZ, H.: Dünne organische Schichten für Barriereigenschaften. ZFL 43 (1992), Nr. 9, S. 520-526
- 29 MERCEA, P.; MURESAN, L.; MECEA, V.: Permeation of gases through metallized polymer membranes. Journal of Membrane Science 24 (1985), Nr. 3, S. 297-307
- 30 DEL NOBILE, M. A.; MENSITIERI, A.; ALDI, A.; NICOLAIS, L.: Moisture Transport Properties of a Degradable Nylon for Food Packaging Applications. Packaging Technology and Science 10 (1997), Nr. 6, S. 311-330
- 31 UTZ, H.: Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststoffolien. München, Technische Universität, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Dissertation, 1995
- 32 PRINS, W.; HERMANS, J. J.: Theory of permeation through metal coated polymer films. Journal of Physical Chemistry 63 (1959) Nr. 5, S. 716-719
- 33 BEU, T. A.; MERCEA, P. V.: Gas transport through metalized polymer membranes. Materials Chemistry and Physics 26 (1990), Nr. 3-4, S. 309-322
- 34 MERCEA, P.; MURESAN, L.; MECEA, V.; SILIPAS, D.; URSU, I.: Permeation of gases through poly(ethylene terephthalate) membranes metallized with pallidium. Journal of Membran Science 35 (1988), Nr. 3, S. 297-307

- 35 JAMIESON, E. H. H.; WINDLE, A. H.: Structure and oxygen-barrier properties of metalized polymer membranes. *Journal of Material Science* 18 (1983), Nr. 1, S. 64-80
- 36 KESSLER, K.: O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Permeation durch SiO<sub>x</sub>-beschichtete PET-Folien. Zürich, ETH, Dissertation, 1994
- 37 MÜLLER, K.; WEISSER, H.: Gasdurchlässigkeit von Flaschenverschlüssen. *Brauwelt* 142 (2002), Nr. 17, S. 617-619
- 38 FEISTKORN, W.: Modulare Extrusionsanlagen für Barrierefolien. In: Sperrschicht-Folien in der Lebensmittelverpackung, Fachtagung des Süddeutschen Kunststoff-Zentrums am 25./26. März 1998 in Würzburg. S. J1-J18
- 39 PAULY, S.: Permeability and Diffusion Data. In: Brandrup, J.; Immergut E. H. (Hrsg.): *Polymer Handbook*. New York: Wiley Interscience Publication, 1989, S. 435-449
- 40 STEHLE, G.: *Verpacken von Lebensmitteln*. Hamburg: Behr's, 1997
- 41 FRANCK, A.: *Kunststoffkompendium*. Würzburg: Vogel, 1996
- 42 DELVENTHAL, J.: Eigenschaften und Anwendungsbereiche coextrudierter Barrierefolien für die Verpackung. *Verpackungsrundschau – Technisch-wissenschaftliche Beilage* 42 (1991), Nr. 3, S. 19-23.
- 43 HERTLEIN, J.; SINGH, R. P.; WEISSER, H.: Prediction of Oxygen Transport Parameters of Plastic Packaging Materials from Transient State Measurements. *Journal of Food Engineering* 24 (1995), Nr. 4, S. 543-560
- 44 JENKINS, W. A.; HARRINGTON, J. P.: *Lebensmittelverpackungen aus Kunststoff*. Hamburg: Behr's, 1992
- 45 Langowski, H.-C.: Persönliche Mitteilung, 24.04.2003
- 46 Scharper, M.: Qualitätsanforderungen und Gasbarriereigenschaften von Polyesterflaschen für Bier. *Brauerei Forum* 15 (2000), Nr. 3, S. 72-73
- 47 BRODY, A. L.; MARSH, K. S.: *Encyclopedia of Packaging Technology*. New York: John Wiley, 1997
- 48 SCHMIDT, A.; STROEKS, A.: Unter der Lupe - Wovon hängt die Sauerstoffdurchlässigkeit von PA 6 ab? *Kunststoffe* 92 (2002), Nr. 1, S. 66-71
- 49 HERNANDEZ, R. J.; GAVARA, R.: Sorption and Transport of Water in Nylon-6 Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 (1994), S. 2367-2374
- 50 HERTLEIN, J.: Untersuchungen über Veränderungen der Barriereigenschaften metallisierter Kunststofffolien beim maschinellen Verarbeiten. München: Universität, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diss., 1998
- 51 Lange, J.; Büsing, B.; Hertlein, J.; Hediger, S.: Water vapour transport through large defects in flexible packaging: modeling, gravimetric measurement and magnetic resonance imaging. *Packaging Technology and Science* 13 (2000), Nr. 4, S. 139-147

- 52 LANGOWSKI, H.-C.: Wachstumspotential im Verpackungsmarkt: Flexible Verpackungen mit hohen Barriereeigenschaften. LVT 43 (1998), Nr. 3, S. 149-153
- 53 N. N.: Further Developments in Plasma Coating. PETplanet insider 3 (2002), Nr. 3, S. 16- 18
- 54 BRIEM, J.: Die Bombe ist geplatzt. Verpackungs-Rundschau 50 (1999), Nr. 6, S. 42-43
- 55 DESOUTTER, L.: Latest ACTIS Development for PET Beer Bottles. In: Beer in Plastic Bottles E.B.C. Symposium (Monograph 30) im November 2000 in Oslo, Norwegen. Hans Carl: Nürnberg, 2002
- 56 ROONEY, M. L.: Overview of active food packaging. In: Rooney, M. L. (Hrsg.): Active Food Packaging. Glasgow: Black Academic & Professional
- 57 DEVLIEGHERE, F.; VERMEIREN, L.; JACOBS, M.; DEBEVERE, J. : The Effectiveness of Hexamethylenetetramine-incorporated Plastic for Active Packaging Foods. Packaging Technology and Science 13 (2000), Nr. 2, S. 117-122
- 58 HENNLICH, W.: Active Packaging – Neue Herausforderung an die Verpackungsindustrie. LVT 45 (2000), Nr. 4, S. 221-224
- 59 BRODY, A. L.: Action in Active and Intelligent Packaging. Food Technology 56 (2002), Nr. 2, S. 70-71
- 60 ROONEY, M. L.: Active packaging in polymer films. In: Rooney, M. L. (Hrsg.): Active Food Packaging. Glasgow: Black Academic & Professional, 1997
- 61 KRUIJF DE, N.: Active and intelligent packaging : applications and regulatory aspects. Food Additives and Contaminations 19 (2002), S. 144-162
- 62 HARIMA, Y.: Free Oxygen Scavenging Packaging. In: Kadoya, T. (Hrsg.): Food Packaging. San Diego: Academic Press, 1990
- 63 AHVENAINEN, R.; HURME, E. SMOLANDER, M.: Active and smart packaging for food products. Verpackungsrundschau - Techn.-wiss. Beilage 49 (1998), Nr. 7, S. 36-40
- 64 MÜLLER, K.; WEISSER, H.; GÖTZ, J.: Plastic Containers for Beverages. Eingereicht bei Food Review
- 65 TEUMAC, F. N.: The history of oxygen scavenger bottle closures. In: Rooney, M. L. (Hrsg.): Active Food Packaging. Glasgow: Black Academic & Professional
- 66 HOLLEY, C.: Wo bleibt die Aktive Verpackung?. Verpackungsrundschau - Techn.-wiss. Beilage 53 (2002), Nr. 7, S. 37
- 67 HOLLEY, C.: Aktive Verpackung – Intellegente Verpackung. Verpackungsrundschau - Techn.-wiss. Beilage 49 (1998), Nr. 9, S. 51
- 68 N. N.: Die Folie wird aktiv. Verpackungsrundschau - Techn.-wiss. Beilage 53 (2002), Nr. 1, S. 44-46

- 69 N. N.: Verpackungstrends. Verpackungsrundschau 53 (2002), Nr. 5, S. 51-54
- 70 BUCHNER, N.: Verpacken von Lebensmitteln. Berlin: Springer, 1999
- 71 SCHRICKER, G.: Anforderungen an Verpackungsfolien zum Schutze des Packguts. In: VDI (Hrsg.): Verpacken mit Kunststoff-Folien. Düsseldorf: VDI, 1982
- 72 SALAME, M.: The Use of Low Permeation Thermoplastics in Food and Beverage Packaging. In: Hopfenberg H. B. (Hrsg.): Permeability of Plastic Films and Coatings, Vapors and Liquids. Polymer Science and Technology, Volume 6. New York: Plenum Press, 1974
- 73 HERTLEIN, J.: Eignung von Kunststoffflaschen zur Bierabfüllung. Brauwelt 137 (1997), Nr. 21-22, S. 860-866
- 74 OLIVEIRA DE, L. M.: Influence of PET Bottle Weight, Closure Performance and Filling Technique on the Oxygen Content of Soya Cooking Oil. Packaging Technology and Science 14 (2001), Nr. 5, S. 203-208
- 75 APPEL, O.: Barriere-Eigenschaften von PET- und PEN-Flaschen. Kunststoffe 86 (1996), Nr. 5, S. 650-654
- 76 WEPNER, B.; TACKER, M.: Untersuchungen der Barriereigenschaften von modifizierten PET-Flaschen für sauerstoffempfindliche Füllgüter. Ernährung/Nutrition 24 (2000), Nr. 5, S. 200-204
- 77 JENKINS, W. A.; HARRINGTON, J. P.: Packaging Food with Plastics. Lancaster: Technomic Publication, 1991
- 78 O'NEIL, T.: Dressed to Fill: Producing and Filling PET Bottles. Heidelberg: PET planet Publisher, 2001
- 79 WAGENSEIL, I.: PEN der Packstoff der Zukunft? Erste Verpackungen im Testmarkt in Japan und Uruguay. Neue Verpackung 48 (1995), Nr. 12, S. 26-28
- 80 VOGELPOHL, H.: Kunststoffflaschen für Bier? Der Weihenstephaner 65 (1997), Nr. 4, S. 186-189
- 81 STEWART, M.: Barrier Developments for Polyester Packages. In: Polyester Containers for Food and Beverages. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Nova-Pack Americas; Skillman: Scotland Business Research, 1999
- 82 HARTWIG, K.: Maßgeschneidert. Anforderungen an eine PET-Flasche und deren Herstellungsweise. Getränkeindustrie 53 (1999), Nr. 6, S. 337-341
- 83 DIN 6099 07.1997: Packmittel - Kronenkorken
- 84 VOGELPOHL, H.: Flaschenverschlüsse – Qualitative und haftungsrechtliche Aspekte. Brauwelt 139 (1999), Nr. 5, S. 195-198

- 85 VERBAND METALLVERPACKUNGEN E. V.; GENOSSENSCHAFT DEUTSCHER BRUNNEN eG (GDB): Spezielle Technische Liefer- und Bezugsbedingungen (STBL) für Anrollverschlüsse aus Aluminium, November 1989
- 86 Heidenreich, R.: Untersuchungen zur Dichtheit von Aluminiumanrollverschlüssen und Kunststoffverschlüssen für die 0,7-l-GDB-Brunneneinheitsflasche. München, Technische Universität, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Dissertation, 1987
- 87 VOGELPOHL, H.: Flaschenverschlüsse – Qualitative und haftungsrechtliche Aspekte. Brauwelt 139 (1999), Nr. 9/10, S. 379-380
- 88 FRITZ, T.: Glas kontra PET: Flüssiges Obst 69 (2002), Nr. 10, S. 645-647
- 89 VOGELPOHL, H.: Kunststoffflaschen für die Bierabfüllung. In: Heyse, K.-U. (Hrsg.): Praxishandbuch der Brauerei. Hamburg: Behr's, Dezember 2002
- 90 MÜLLER, K.; WEISSER, H.: O<sub>2</sub>-Belastung von Getränken nach dem Abfüllen in Kunststoffflaschen. Der Weihenstephaner 70 (2002), Nr. 2, S. 94-98
- 91 ASTM D 1434; 1982 Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Kunststofffolien
- 92 HITCHMAN, M. L.: Measurement of Dissolved Oxygen. John Wiley Sons: York, 1978
- 93 FITZGERALD, M.: Nondestructive Monitoring of Oxygen Profiles in Packaged Foods Using Phase-Fluorimetric Oxygen Sensor. Journal of Food Science 66 (2001), Nr. 1, S. 105-110
- 94 HEISS, R.: Verpacken von Lebensmitteln. Berlin: Springer, 1980
- 95 BAMFORTH, C. W.: Oxygen and Oxygen Radicals in Malting and Brewing: A Review. Journal of American Brewing Chemists 51 (1993), Nr. 4, S. 79-88
- 96 LUSTIG, S.: Beeinflussung alterungsrelevanter Aromastoffe durch technologische Maßnahmen bei der Malz-, Würze- und Bierbereitung. Proceedings of the 25<sup>th</sup> Congress of the European Brewery Convention. Oxford: Oxford University Press, S. 499-506
- 97 WACKERBAUER, K.; HARDT, R.: Radikalreaktionen und die Geschmacksstabilität des Bieres. Brauwelt 136 (1996), Nr. 40/41, S. 1880-1889
- 98 KAMIMURA, M.; KANEDA, H.: Shelf-Life of Beer. In: Charalambous, G., (Hrsg.): Shelf-Life Studies of Foods and Beverages. Elsevier: Amsterdam, 1993, S. 821-890
- 99 NARZIß, L.; MIEDANER H.; EICHHORN, P.: Untersuchungen zur Geschmacksstabilität des Bieres. Monatsschrift für Brauwissenschaft 52 (1999), Nr. 3/4, S. 49-57; 5/6 S. 80-85
- 100 NARZIß, L.; MIEDANER H.; LUSTIG, S.: Das Verhalten flüchtiger Aromastoffe bei der Alterung des Bieres. Monatsschrift für Brauwissenschaft 52 (1999), Nr. 9/10, S. 164-175
- 101 BAMFORTH, C.: Making Sense of Flavor Change in Beer. MBAA. 37 (2000), Nr. 2, S. 165-171

- 102 BOY, E.: Sauerstoffeinfluss auf Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure und Fett in ultra-hocherhitzter Milch bei der Lagerung in Packungen. Stuttgart, Universität, Institut für Lebensmittelchemie, Diss., 1982
- 103 SOLOMON, O.; SVANBERG, U.: Effect of oxygen and fluorescent light on the quality of orange juice during storage at 8 °C. *Food Chemistry* 53 (1995), Nr. 4, S. 363-368
- 104 BURGESS, C.: Oxygen Diffusion Rate Through the Gamma Bottle and Associated Kinetic Effects on Tomato Ketchup. *Packaging Technology and Science* 3 (1990), Nr. 3, S. 233-239
- 105 ALVES, R. ; SARANTOPOULOS, C.; SARON, E.; BORDIN, M.: Stability of Fruit Juice Drinks in Aseptic Packages. *Packaging Technology and Science*. 14 (2001), Nr. 2, S. 79-86
- 106 AHRNE, L.; OLIVEIRA, F.; MANSO, M.; DRUMOND, M.; ÖSTE, R.; GEKAS, V. : Modelling of Dissolved Oxygen Concentration During Storage of Packaged Liquid Foods. *Journal of Food Engineering* 34 (1997), Nr. 2, S. 213-224
- 107 HALL, J. E.; OTTO, S. R.: A Study of the Diffusion of Oxygen in Bottled Food Using Realistic Bottle Shapes. *Journal of Food Processing and Preservation* 21 (1997), Nr. 2, S. 141-159
- 108 KIM, J. N.: Diffusion of oxygen into a packaged product (apple juice) with simultaneous oxidation of ascorbic acid. *Journal of Food Process Engineering* 21 (1998), Nr. 4, S. 279-300
- 109 BARRON, F. H.; HARTE, B.; GIACIN, J.; HERNANDEZ, R.: Modelling of oxygen Diffusion through a Model Permeable Package and Simultaneous Degradation of Vitamin C in Apple Juice. *Packaging Technology and Science* 6 (1993), Nr. 6, S. 301-309
- 110 SADLER, G.; NELSON, P.: Altered Oxygen Permeation Through Packaging Polymers in Contact with Liquids - a Mathematical Model Confirmed in a Dilute Xanthan Gum Solution. *Journal of Food Science* 53 (1988), Nr. 3, S. 873-876
- 111 SADLER, G. N.; NELSON, P. E.: Mathematical Prediction of Shelf life for Foods Packaged in Oxygen Permeable Polymers. In: *Aseptic Processing and Packaging of Foods. International-Union-of-Food-Science-&-Technology-[Aseptic-Symposium]*, Dep. of Food Sci., Purdue Univ., W. Lafayette, Indiana, USA1985, S. 278-289
- 112 CARLSLAW, H. S.; JAEGER, C.: *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Oxford University Press, 1959
- 113 STERN, S. A. : The Effect of Pressure on the Permeation of Gases and Vapors through Polyethylene. Usefulness of the Corresponding States Principle. *AIChE Journal* 15 (1969), Nr. 1, S. 64-73
- 114 MICHAELS, A. S.: Solution of Gases in Polyethylene Terephthalate. *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 1, S. 1-12

- 115 MICHAELS, A. S.: Diffusion of Gases in Polyethylene Terephthalate. *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 1, S. 13-20
- 116 RAMMERT, M.; PAHL, M. H.: Die Löslichkeit von Kohlendioxid in Getränken. *Brauwelt* 131 (1991), Nr. 12, S. 488-499
- 117 DIN 53380 Teil 3 07.98: Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit – Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergasverfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen
- 118 DIN 6094 Teil 1 02.1998: Packmittel – Mundstücke für Flaschen – Teil 1: Kronenkorkmundstücke
- 119 PFENNINGER, H.: Brautechnische Analysenmethoden Band 2. Freising-Weihenstephan: Selbstverlag der MEBAK (Mittleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission), 1993
- 120 SCHRADER, U.; BECKER, K.; HEISS, R.: Der Einfluss der Diffusion und Löslichkeit auf die Reaktion von Sauerstoff mit kompakten Lebensmitteln. *Verpackungs-Rundschau* 31 (1980), Nr. 6, Technisch wissenschaftliche Beilage, S. 33-40
- 121 SCHRADER, U.: Der Einfluss der Diffusion und Löslichkeit auf die Reaktion von Sauerstoff mit kompakten Lebensmitteln. München: Universität, Fachbereich Maschinenwesen, Diss., 1979
- 122 RIETHUES, M.: Untersuchung des Stoffübergangs aus einzelnen Gasblasen mit Sauerstoffmikroelektroden. Dortmund: Universität, Fachbereich Chemietechnik, Diss., 1985
- 123 DRAAIJER, A.; KÖNIG, J. W.; GANS DE, O.; JETTEN, J.; DOUMA, A. C.: A novel optical method to determine oxygen in beer bottles. *Proceedings of the 27<sup>th</sup> Congress. European Brewery Convention: Cannes, 1999*
- 124 KÖNEKE, R.; COMTE, A.; JÜRGENS, H.; KOHLS, O.; LAM, H.; SCHEPER, T.: Faserotische Sauerstoffsensoren für Biotechnologie, Umwelt- und Lebensmitteltechnik. *Chemie Ingenieur Technik* 70 (1998), Nr. 12, S. 1611-1617
- 125 MIKROPACK GMBH. Spektrometer, Lichtquellen, Faseroptik, Zubehör. 2002. Firmenschrift
- 126 CROFT, D.; LILLEY, D.: Heat transfer calculations using finite difference equations. London: Applied Science Publishers LTD, 1977
- 127 MAREK, R.: Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen mit finiten Differenzen. Buchlohe: Moreno, 1995
- 128 MAYR, M.; THALHOFER, U.: Numerische Lösungsverfahren in der Praxis FEM – BEM – FDM. München: Carl Hanser, 1993
- 129 MARSAL, D.: Finite Differenzen und Elemente. Berlin: Springer, 1989
- 130 COMSOL: FEMLAB – Reference Manual. November 2001. Firmenschrift

- 
- 131 SCHLÜNDER, E.-U.: Einführung in die Stoffübertragung. Braunschweig: Vieweg, 1996
- 132 METTE, M.: Ein Beitrag zur Gasdurchlässigkeit permeabler Getränkeflaschen unter dem Aspekt der Haltbarkeit des Füllgutes. Brauindustrie 85 (2000), Nr. 3, S. 150-153 / Nr. 4, S. 202-208
- 133 THOR, W.; LONCIN, M.: Reinigen, Desinfizieren und Nachspülen in der Lebensmittel-Industrie. Chemie-Ingenieur-Technik 50 (1978), Nr. 3, S. 188-193
- 134 FELDER, R. M.; SPENCE, R. D.; FERRELL, J. K.: A Method for the Dynamic Measurement of Diffusivities of Gases in Polymers. Journal of Applied Polymer Science 19 (1975), Nr. 12, S. 3193-3200
- 135 METHNER, F.-J.; PETERS, U.: Comparison of Different PET Bottles for Beer. In Beer in Plastic Bottles, E.B.C. Symposium (Monograph 30), Oslo, Norway, November 2000. Hans Carl: Nürnberg, 2002, S. 30-39