

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik

Der Einfluss hohen hydrostatischen Drucks auf
polymere thermoplastische Lebensmittelverpackungen

Tobias Richter

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. R. F. Vogel
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. H.-Chr. Langowski
2. Univ.-Prof. Dr. K. Sommer (i.R.)
3. Univ.-Prof. Dr. J.-P. Majschak
Technische Universität Dresden
(nur schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 23.02.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 18.04.2011 angenommen.

Gewidmet meiner Mutter Karin

Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit entstand im Wesentlichen während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik des Wissenschaftszentrums Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski, der es mir durch sein großes Vertrauen ermöglicht hat, meine Theorien und Forschungsansätze in dieser Arbeit selbstständig und eigenverantwortlich zu verfolgen. Durch seine menschliche, offene Art und sein besonderes Fachwissen war er mir stets ein guter und wertvoller Mentor.

Insbesondere möchte ich dem Team am Lehrstuhl für die einzigartige Atmosphäre und Zusammenarbeit danken, aus der viele Freundschaften entstanden sind. Die Zeit wird mir immer sehr positiv in Erinnerung bleiben. Auch den Mitarbeitern am Fraunhofer IVV, vor allem in der Abteilung ME, gebührt mein Dank für die permanente Hilfsbereitschaft und hilfreichen Ratschläge.

Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Horst Weisser (i. R.), dem ich es zu verdanken habe, den ersten Schritt zur Promotion vollzogen zu haben.

Auch meinen weiteren Prüfern Herrn Univ.-Prof. Dr. K. Sommer (i.R.) und Herrn Prof. Dr.-Ing. Jens-Peter Majschak sowie dem Prüfungsvorsitzenden Univ.-Prof. Dr. R. F. Vogel danke ich für die Übernahme des jeweiligen Amtes.

Außerdem möchte ich allen Studenten, die mich im Rahmen ihrer Studien- und Diplomarbeiten oder als Hiwi unterstützt haben, meinen Dank aussprechen.

Vor allem meiner Familie möchte ich an dieser Stelle danken. Die bedingungslose Unterstützung in jeglichen Situationen hat es mir überhaupt erst ermöglicht, diesen Weg zu gehen und mir immer Rückhalt und Motivation gegeben.

Widmen möchte ich diese Arbeit meiner Mutter Karin, die den erfolgreichen Abschluss meiner Arbeit leider nicht mehr mit erleben konnte.

Memmingen im Mai 2011

Tobias Richter

Inhaltsverzeichnis

<i>Vorwort und Danksagung</i>	<i>III</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>IV</i>
<i>Symbole und Abkürzungen</i>	<i>VI</i>
<i>Abbildungsverzeichnis</i>	<i>X</i>
<i>Tabellenverzeichnis</i>	<i>XVI</i>
<i>Literaturverzeichnis</i>	<i>136</i>
<i>Anhang</i>	<i>148</i>
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN UND STAND DES WISSENS	5
2.1 Prinzipien und apparative Umsetzung der Hochdruckbehandlung	5
2.1.1 Druckerzeuger und Hochdruckautoklaven	5
2.1.2 Diskontinuierliche und semi-kontinuierliche Hochdruckbehandlung	6
2.2 Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln	7
2.2.1 Hochdruckeinfluss auf wichtige Lebensmittelinhaltsstoffe	8
2.2.2 Hochdruckeinfluss auf Mikroorganismen	9
2.3 Permeation durch polymere Lebensmittelverpackungen	11
2.3.1 Modelle zur Beschreibung des Stoffdurchgangs durch Polymere unter Normaldruckbedingungen	12
2.3.2 Einflussfaktoren auf die Permeation	23
2.4 Die Bedeutung einer Hochdruckbehandlung für Lebensmittelverpackungen	26
2.4.1 Hochdruckspezifische Aspekte von Vakuum- und Schutzgasverpackungen	26
2.4.2 Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf die Barrierefunktion	28
2.4.3 Hochdruckinduzierte morphologische und mechanische Veränderungen	31
2.5 Raman-Mikroskopie von Polymeren am Beispiel von Polyethylen	34
2.6 UV/VIS-Spektroskopie	41
3 VERFAHREN- UND ANLAGENENTWICKLUNG, MATERIAL UND METHODEN	43
3.1 Verwendete Packstoffe und Verpackungsfolien	43
3.2 Entwickeltes Verfahren zur in-situ-Messung des Stoffdurchgangs durch Packstoffe unter Hochdruck	47
3.2.1 Anforderungsprofil zur Konstruktion einer Hochdruck-Versuchsanlage	47
3.2.2 Entwickeltes Verfahren, Messprinzip, Konstruktion und Aufbau der Versuchsanlage	48
3.2.3 UV/VIS-Detektionssystem zur in-situ-Bestimmung des Stoffdurchgangs	51
3.2.4 Verwendete Modellschubstanzen für die in-situ-Bestimmung des Stoffdurchgangs	55

3.2.5	Versuchsablauf zur Bestimmung des Druck- und Temperatureinflusses auf den Stoffdurchgang während und nach der Hochdruckbehandlung	56
3.2.6	Detaillierte Versuchsdurchführung	58
3.2.7	Messung und Berechnung der Stoffdurchgangskoeffizienten während und nach einer Hochdruckbehandlung	59
3.2.8	Reproduzierbarkeit und Schwierigkeiten bei der Verwendung der Versuchsanlage	61
3.3	Verfahren und Anlagen zur ex-situ-Bestimmung von morphologischen Veränderungen und Schäden nach einer Hochdruckbehandlung	64
3.3.1	Versuchsanordnung zur Behandlung mit Drücken bis zu 1000 MPa	64
3.3.2	Probenvorbereitung und Ablauf der Versuche	65
3.4	Mess- und Analysemethoden zur ex-situ-Detektion von Morphologieveränderungen und Schäden	71
3.4.1	Optische Beurteilung und Klassifizierung von Schadensarten und –intensitäten	71
3.4.2	Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) in Kombination mit konfokaler Laser-Raman-Mikroskopie	73
3.5	Weitere Messmethoden	82
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	83
4.1	Hochdruckinduzierte Schäden an Siegelrandbeuteln aus Verbundfolien nach einer Hochdruckbehandlung	83
4.1.1	Schadensart 1: Delamination	83
4.1.2	Schadensart 2: Knickbrüche / Liniendefekte	85
4.1.3	Schadensart 3: Mikroskopische Defekte bei Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre („white spots“)	87
4.1.4	Darstellung und Diskussion der mechanischen und thermisch-mechanischen Effekte einer Hochdruckbehandlung auf Siegelrandbeutel	89
4.1.5	Mikroskopische Defekte bei Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre („white spots“)	94
4.2	Lösungsansätze zur Vermeidung mikroskopischer Defekte bei Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre	100
4.2.1	Variation der Druckabbauraten	100
4.2.2	Musterfolien mit modifizierter Polymerstruktur und Siegelschicht	104
4.3	Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf den Stoffdurchgang und die Morphologie von Monofolien	108
4.3.1	Veränderung des Stoffdurchgangs durch Monofolien während einer Hochdruckbehandlung	108
4.3.2	Irreversible Veränderungen des Stoffdurchgangs und der Morphologie von Monofolien nach einer Hochdruckbehandlung	118
4.4	Irreversible druckinduzierte Veränderungen des Stoffdurchgangs durch Verbundfolien	129
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	132

Symbole und Abkürzungen

Formelzeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
<i>Lateinisches Alphabet</i>			
A	Fläche		mm ²
a	Brennweite		Mm
b	Hohlraumaffinitätskonstante (Dual-Mode-Sorption-Theorie)		-
c	Konzentration		mg·cm ⁻³ oder mol·l ⁻¹
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	2,997925 · 10 ⁸	m·s ⁻¹
c _D	Henry-Term (Dual Sorption Theorie)		mg·cm ⁻³
c _H	Langmuir-Term (Dual Sorption Theorie)		mg·cm ⁻³
c _L	Konzentration Permeat im Fluid über Polymer		mg·cm ⁻³
c _p	Konzentration Permeat im Polymer		mg·cm ⁻³
c' _H	Hohlraumsättigungskonstante (Dual-Mode-Sorption-Theorie)		-
CO ₂	Kohlenstoffdioxid		-
D	Diffusionskoeffizient		m ² ·s ⁻¹
D _l	Strahldurchmesser der Linse		Mm
d	Schichtdicke		µm
d _l	Durchmesser des fokussierenden Spot		µm
E	Extinktion		-
\vec{E}	elektrische Feldstärke		V·m ⁻¹
E _D	Aktivierungsenergie für die Diffusion		J·mol ⁻¹
E _{D,0}	Aktivierungsenergie für die Diffusion (unabhängig von der Konzentration des Permeats)		J·mol ⁻¹
E _{vibr}	Vibrationsenergie		J
E _{G0} /E _{G1}	Energieniveau (Grundzustand)		eV oder J·mol ⁻¹
EVOH	Ethylenvinylalkohol		-
F	Kraft		N
F _x	Stofftransport in x-Richtung		kg·(m ² ·s) ⁻¹
f	Fokale Länge/ Arbeitsabstand		mm
G	Freie Reaktionsenthalpie		kJ·mol ⁻¹
h	Plancksches Wirkungsquantum	6,6256 · 10 ⁻³⁴	J·s
h _l	Fokustiefe		mm
VI			

Formelzeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
I_i	Signal-/ Strahlungsintensität		$W \cdot sr^{-1}$
K	Verteilungskoeffizient		-
k	Federkonstante (Hook'sches Gesetz)		$N \cdot m^{-1}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,38054 \cdot 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
k_D	Löslichkeitskonstante nach dem Henry-Gesetz		$mg \cdot (Pa \cdot mol)^{-1}$
l	Schichtdicke		mm
m	Masse		kg
\dot{m}	Massenstrom		$kg \cdot s^{-1}$
N	Anzahl der Atome in einem Molekül		-
N_A	Avogadro-Konstante	$6,02214179 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
NA	Nummerische Apertur des Objektivs		-
n	Stoffmenge		mol
O_2	Sauerstoff		
P	Permeationskoeffizient		$(m^3_{(STP)} \cdot m) \cdot (m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa)^{-1}$ <i>oder</i> $(g \cdot 100 \mu m) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ bei $100 \mu g/cm^3 \rightarrow 0 \mu g/cm^3$
\vec{P}	Polarisierungstensor (Dipolmoment pro Volumen)		$C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$
p	Druck		MPa
p_c	kritischer Druck		bar
PA6	Polyamid 6		-
PE-HD	Polyethylen (hohe Dichte)		-
PE-LD	Polyethylen (niedrige Dichte)		-
PET	Polyethylenterephthalat		-
PP	Polypropylen		-
PE-VLLD	Very Linear Low Density Polyethylen		-
PE-LLD	Linear Low Density Polyethylen		-
PVC	Polyvinylchlorid		-
q	oszillierender Atomabstand eines zweiatomigen Moleküls		nm
q_0	Maximale Amplitude der Frequenz der Molekülschwingung		nm

Formel- zeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
q_0	Schwingender Kernabstand		nm
R	Allgemeine Gaskonstante	8,314	$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
S	Entropie		$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
S	Löslichkeitskoeffizient		-
S_r	Verteilungskoeffizient (realer Löslichkeitskoeffizient)		-
T	Temperatur		K
T_c	kritische Temperatur		K
T_G	Glasübergangstemperatur		K
t	Zeit		s
t_L	lag-time		s
V	Energie-Eigenzustände von Schwingungen in der Quantenmechanik (Vibrationsquantenzahl)	0...n	-
V	Volumen		m^3
V_{bottom}	Volumen untere Messkammer		ml
V_h	freies Hohlraumvolumen (Freie-Volumen-Theorie)		m^3
V_i	interstitielles Hohlraumvolumen (Freie-Volumen-Theorie)		m^3
V_{occ}	von Polymerketten besetztes Volumen bei 0 K (Freie-Volumen-Theorie)		m^3
V_{top}	Volumen obere Messkammer		ml
V_W	Spezifisches van-der-Waals-Volumen (Freie-Volumen-Theorie)		m^3
x	Streckenlänge		m
x_a	unharmonische Konstante der Schwingung		-

Formelzeichen	Bedeutung	Zahlenwert	Einheit
<i>Griechisches Alphabet</i>			
α	Polarisierbarkeit		$F \cdot m^2$
α_0	Polarisierbarkeit im Gleichgewicht		$F \cdot m^2$
α_V	Koeffizient für die thermische Volumenexpansion		-
γ	Korrekturfaktor (Freie-Volumen-Theorie)		-
δ	Sprungweite (Freie-Volumen-Theorie)		m^2
Δc_{tr}	treibendes Konzentrationsgefälle		$mg \cdot cm^{-3}$
$\Delta \bar{H}_{Kond}$	Kondensationswärme		$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta \bar{H}_L$	Vermischungswärme		$J \cdot mol^{-1}$
ΔH_s	Lösungsenergie		$J \cdot mol^{-1}$
Δx_{min}	lateraler Abstand zwischen zwei Strukturpunkten		mm
Δz_{min}	vertikaler Abstand zwischen zwei Strukturpunkten		mm
ε	Extinktionskoeffizient		$mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
ε_0	Vakuum-Dielektrizitätskonstante		$F \cdot m^{-1}$
λ	Wellenlänge		nm
μ	Chemische Potenzial		$J \cdot mol^{-1}$
μ	Dipolmoment		C·m
ν	Spezifisches Volumen		$m^3 \cdot kg^{-1}$
ν_s	Sprungfrequenz (Freie-Volumen-Theorie)		s^{-1}
τ_a	fokussierendes Volumen (konfokale Mikroskopie)		μm^3
τ_b	beugungslimitiertes Volumen (konfokale Mikroskopie)		μm^3
v	Scheinbare Phasengeschwindigkeit der Resultierenden		$m \cdot s^{-1}$
ν_0	Frequenz		$Hz = s^{-1}$
ν_L	Anregungsfrequenz		$Hz = s^{-1}$
ν_M	Frequenz der Molekülschwingung		$Hz = s^{-1}$
ν_{Vibr}	Schwingungsfrequenz		$Hz = s^{-1}$
$\tilde{\nu}$	Wellenlängen-Zahl		cm^{-1}
χ	elektrische Suszeptibilität		-

Abbildungsverzeichnis

Bild 1:	Untersuchungssystematik und Vorgehensweise	4
Bild 2:	Druckverstärker	5
Bild 3:	Direkte Druckerzeugung (links) und indirekte Druckerzeugung (rechts) [Fisc05]	6
Bild 4:	Stoffdurchgang an einer typischen Lebensmittelverpackung	11
Bild 5:	Zunahme der Konzentration einer Substanz in einem definierten Prüfvolumen durch die Permeation durch Polyethylenfolien verschiedener Schichtdicken	13
Bild 6:	Konzentrationsverlauf an einer Polymerfolie	13
Bild 7:	Stoffdurchgang durch einen plattenförmigen Volumenausschnitt einer Polymermatrix	15
Bild 8:	Konzentration von Methan in PE-HD (32 °C) nach dem <i>Dual-Sorption-Modell</i> [nach Solm04]	18
Bild 9:	Typische Arten von Sorptionsisothermen in Polymeren [Roge85]	18
Bild 10:	Temperaturabhängigkeit der Elemente des spezifischen Volumens [nach Budd05]	20
Bild 11:	Schematische Darstellung eines Diffusionsschritts [Scha03]	21
Bild 12:	Sauerstoff-Permeabilität von kommerziellen Packstoffen in Abhängigkeit vom <i>Freien Volumen</i> [nach Laga04]	22
Bild 13:	Phasenübergänge von CO ₂ [Comm10]	27
Bild 14:	Stoffdurchgang von 1-(4-Hydroxy-phenyl)-3-butanon durch PE-HD bei verschiedenen Drücken und 22 °C (ND: Normaldruck) [Schm04]	28
Bild 15:	Druckabhängigkeit der spezifischen Volumina von Perfluoro-Methyl-Vinyl-Ether (PMVE) bei 22,5 °C [nach Dlub05]	29
Bild 16:	Konzentration von CO ₂ in PE-HD als Funktion des Drucks [nach Solm04]	31
Bild 17:	Variation der Glasübergangstemperatur T _G von PS bei Anwesenheit von N ₂ als Funktion des Drucks [Boye05]	32
Bild 18:	Energiezustände der Raman-Streuung	34
Bild 19:	Schwingungen der Polymereinheiten im orthorhombischen PE-Kristall (a) A _g Rotation; (b) B _{3g} Rotation; (c) B _{1u} Translation; (d) B _{2u} Translation [Tasu65]	35
Bild 20:	Vergleich der Ramanspektren von Polyethylen hoher (<i>PE-HD</i>) und niedriger Dichte (<i>PE-LD</i>) [nach Hend93]	36
Bild 21:	Fingerprint-Region eines Raman-Spektrums von PE	37
Bild 22:	links: Kristalleinheit mit zwei Seitenketten; rechts: orthorhombisches Kristallgitter [Hend93]	38
Bild 23:	Übersicht über die Kettenfaltung aufgrund der trans- und gauche-Konformationen in PE	39
Bild 24:	Reflexion und Lichtbrechung an einer Grenzschicht	42
Bild 25:	Versuchsordnung der Versuchsanlage für in-situ-Permeationsversuche unter Hochdruck	49

Bild 26: Versuchsaufbau der Versuchsanlage (rechts: Autoklav mit UV/VIS-Detektionseinrichtung)	49
Bild 27: Hochdruckautoklav mit Sichtzellen des UV/VIS-Detektionssystems der Versuchsanlage	50
Bild 28: Schematischer Aufbau der Trennzelle	50
Bild 29: Transmissionsspektrum von Saphir (Al_2O_3) [Esco10]	52
Bild 30: Strahlengang des UV-VIS-Spektrometers	52
Bild 31: Einstellung des Messbereichs am UV/VIS-Spektrometer auf 180 bis 280 nm (23 °C bei 200 MPa)	53
Bild 32: Einstellung des Messbereichs am UV/VIS-Spektrometer auf 270 bis 480 nm (23 °C bei 200 MPa)	53
Bild 33: Vergleich der Transmission beider Messbereiche (2,4 mg/ml Benzoesäure in 30 %-iger ethanolischer Lösung bei 23 °C, 200 MPa)	54
Bild 34: Berechnete Kalibrierkurven für Benzoesäure (in 30 %-iger ethanolischer Lösung) bei 23 °C jeweils bei 1 und 2000 bar	55
Bild 35: Stoffdurchgang bei einem exemplarischen Versuchsablauf	58
Bild 36: Erläuterung der Formelzeichen	59
Bild 37: Exemplarischer Verlauf des Stoffdurchgangs mit den charakteristischen Abschnitten	60
Bild 38: Exemplarischer Verlauf des Stoffdurchgangs unter Druck (blau) und nach der Druckentspannung (rot) im Vergleich zu dem Stoffdurchgang ohne Druckbehandlung bei 0,1 MPa (grün)	61
Bild 39: Nachlassende Intensität der Deuteriumlampe des UV/VIS Spektrometers	62
Bild 40: Skizze Trennzellen	62
Bild 41: Darstellung der Schwankungsbreite des Messsystems der in-situ-Versuchsanlage (bei 150 MPa und 60 °C für die Permeation von Carvacrol durch PA6-Folie)	63
Bild 42: Versuchsanordnung zur Behandlung mit Drücken bis zu 1000 MPa bei 4-80 °C	64
Bild 43: Exemplarische Prozessführung der Hochdruckversuche mit einer industriellen Anlage bei einer Ausgangstemperatur von 25 °C	67
Bild 44: Exemplarische Prozessführung der Hochdruckversuche mit einer industriellen Anlage bei einer Ausgangstemperatur von 70 °C	67
Bild 45: Exemplarische Übersicht über die Variationen der Druckabbaugeschwindigkeiten (reale Messwerte dargestellt)	70
Bild 46: AFM-Messprinzip [Holl02]	73
Bild 47: Konfokaler Aufbau des verwendeten Ramanmikroskops [nach Holl02]	74
Bild 48: Beispiel für die Definition von Softwarefiltern zur Visualisierung aufgenommener Raman-Spektren	76
Bild 49: Beispiel der Visualisierung von Raman-Spektren eines Vertikalscans mit 4 unterschiedlichen Softwarefiltern (siehe Bild 50) und einem kombinierten Falschfarbenbild	77

Bild 50: Untersuchung von Veränderungen der Polymerstruktur mittels Raman-Spektroskopie	77
Bild 51: Für die quantitative Auswertung der Raman-Spektren ausgewählte Banden	79
Bild 52: Reproduzierbare Integration der ausgewählten Banden bei gleicher Basisbreite	80
Bild 53: Für die Untersuchung der Messgenauigkeit der Raman-Scans untersuchte Sektoren einer PE-LD Folienprobe	81
Bild 54: Mehrfachmessung der Kristallinität einer PE-LD Folie zur Einschätzung der Messgenauigkeit der verwendeten Methode (Mittelwert: 48,31 %, Standardabweichung: 0,16 %)	81
Bild 55: Beispiel für Delamination an einem Siegelrandbeutel (bo-PET / Al / PE-LLD) nach der Hochdruckbehandlung	83
Bild 56: Risse in der metallisierten Schicht und Delaminationen des Verbundes	84
Bild 57: Mikrotomschnitt durch eine Schadstelle: Delamination der Schichten (bo-PET / Al / PE-LLD)	84
Bild 58: Mikrotomschnitt durch eine Schadstelle: Risse in der PE-LLD-Schicht (bo-PET AlOx / PE-LD)	84
Bild 59: Delamination aufgrund einer Verdickung / Ausdünnung der PE-Siegelschicht (Siegelrandbeutel aus bo-PET SiOx / PE-LLD)	85
Bild 60: Druckinduzierte Deformation der PE-Schicht und Delamination	85
Bild 61: Zwei unterschiedliche Beispiele für Knickbrüche im Kopfraum der Siegelrandbeutel: deckungsgleiches Faltenmuster auf den gegenüberliegenden Packstoffinnenseiten	86
Bild 62: Untersuchung eines Liniendefektes auf der PE-LD-Innenseite eines hochdruckbehandelten Siegelrandbeutels (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) mittels konfokaler Raman-Mikroskopie	86
Bild 63: Deckungsgleiche Mikrodefekte (white spots) auf den Packstoffinnenseiten eines Siegelrandbeutels (untere Darstellung = seitliche Aufsicht auf Siegelnahtbereich)	87
Bild 65: AFM-Untersuchung eines Risses / Krater auf der PE-LD-Innenseite von Siegelrandbeuteln (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD)	88
Bild 64: Einzelner Mikrodefekt auf der PE-Seite eines Siegelrandbeutels	88
Bild 66: Lichtmikroskopische Aufnahme typischer Risse und Strukturen einer Knickbruchlinie	93
Bild 67: Lichtmikroskopische exemplarische Aufnahmen von Mikrodefekten in Verbindung mit Delaminationsblasen (oben) und mit Knickbruchlinien (unten)	94
Bild 68: Raman-Vertikalscan eines leichten Mikrodefektes (Softwarefilter: 1390-1505 cm^{-1})	95
Bild 69: Druckinduzierte Schädigung eines Siegelrandbeutels: Aufwerfung ohne Aufbruch der PE-Oberfläche (links: Raman-Mikroskopie, rechts: AFM-Untersuchung der Folienoberfläche)	96

Bild 70:	Druckinduzierter Schaden eines Siegelrandbeutels: Krater mit Aufbruch der PE-Oberfläche (links: Raman-Mikroskopie, rechts: AFM-Untersuchung der Folienoberfläche)	97
Bild 71:	Untersuchung der Integrität der EVOH-Barrierschicht eines typischen Mikrodefektes an der Folienoberfläche (links: Raman-Mikroskopie, rechts: Intensitätsprofile von 2-dimensionalen Raman-Horizontalscans)	98
Bild 72:	Schichtweise Untersuchung eines hochdruckinduzierten Schadens ohne Aufbruch der PE-Oberfläche (Siegelrandbeutel aus <i>bo-PET / PE / EVOH / PE-LD</i>)	98
Bild 73:	Raman-Mikroskopie von Mikrodefekten an der EVOH-Barrierschicht eines hochdruckbehandelten Siegelrandbeutels	99
Bild 74:	Hochdruckinduzierte Schäden / Löcher an der auf PET aufgedampften SiO _x -Barrierschicht (Siegelrandbeutel aus <i>bo-PET SiO_x / PE-LLD</i>). Die Falschfarben im rechten Raman-Horizontalscan bedeuten: grün = PET, magenta = Klebstoff / SiO _x , blau = PE-LD	100
Bild 75:	Typische hochdruckinduzierte mikroskopische Veränderungen der Musterfolie C (links und rechts unten: Knickbrüche mit „white spots“ / rechts oben: „white spots“)	104
Bild 76:	Raman-Untersuchung einer white spots Schadstelle der Folie E mit ionomerer Siegelschicht	105
Bild 77:	Raman-Spektren der durch eine Hochdruckbehandlung veränderten Schicht (Morphologieveränderung in Folie E); blau: Raman-Signal oberhalb der Schadstelle / rot: Raman-Signal der Schadstelle	106
Bild 78:	Permeationskoeffizienten von <i>Benzoessäure</i> durch eine <i>PA6-Monofolie</i> während der Druckhaltezeit (bestimmt bei 23 °C)	112
Bild 79:	Diffusions- und Verteilungskoeffizienten von <i>Benzoessäure</i> und <i>PA6-Monofolie</i> während der Druckhaltezeit (bestimmt bei 23 °C)	112
Bild 80:	Druckabhängigkeit der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten (gemessen bei 23 °C)	113
Bild 81:	Korrelation der druckinduzierten prozentualen Veränderung der Permeationskoeffizienten $P(p)/P_0$ mit der Volumenveränderung $V(p)/V_0$ von PA6	115
Bild 82:	Korrelation der druckinduzierten prozentualen Veränderung der Permeationskoeffizienten $P(p)/P_0$ mit der Volumenveränderung $V(p)/V_0$ von PE-LD und PE-HD	116
Bild 83:	Prozentuale Volumenveränderung der untersuchten Polymere mit steigendem Druck (berechnet nach Formel 4.3 mit Literaturwerten aus Tabelle 25)	117
Bild 84:	Permeation von <i>Benzoessäure</i> durch PA6 (40 µm) während und nach einer Druckbehandlung (50 °C Ausgangstemperatur)	118
Bild 85:	Permeation von <i>Himbeerketon</i> durch PA6 (40 µm) während und nach einer Druckbehandlung (23 °C Ausgangstemperatur)	119

Bild 86:	Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-LD (30 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (23 °C Ausgangstemperatur)	120
Bild 87:	Schichtdickenverteilung der PE-Folienmuster gemessen nach der Hochdruckbehandlung in der in-situ-Versuchsanlage	120
Bild 88:	Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-LD (30 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (40 °C Ausgangstemperatur)	121
Bild 89:	Vergleich des Raman-Spektrums (Fingerprint-Region) unbehandelter PE-LD und PE-HD Proben	122
Bild 90:	Vergleich des Raman-Spektrums unbehandelter PE-LD- und PE-HD Proben	122
Bild 91:	Vergleich des Raman-Spektrums (Fingerprint-Region) der unbehandelten PE-HD-Folie mit PE-HD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage	123
Bild 92:	Vergleich des Raman-Spektrums der unbehandelten PE-HD-Folie mit PE-HD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage	124
Bild 93:	Veränderung des Raman-Spektrums von PE-HD nach der Hochdruckbehandlung (200 MPa)	125
Bild 94:	Vergleich der mit DSC (nach DIN EN ISO 11357) und Raman-Mikroskopie (über Peakverhältnis) ermittelten Kristallinitäten einer PE-HD-Folie (45 μm) nach einer Druckbehandlung bei 23 °C mit β -Ionon als Permeat	125
Bild 95:	Vergleich der mit DSC (nach DIN EN ISO 11357) und Raman-Mikroskopie (über Peakverhältnis) ermittelten Kristallinitäten einer PE-LD-Folie (45 μm) nach einer Druckbehandlung bei 40 °C	126
Bild 96:	Einfluss einer Hochdruckbehandlung (23 °C) auf die kristalline, amorphe und Interphase einer PE-HD-Folie (45 μm)	127
Bild 97:	Vereinfachte Darstellung der <i>gauche</i> und planaren <i>all-trans</i> -Bindungen in PE	128
Bild 98:	Einfluss einer Hochdruckbehandlung (40 °C) auf die kristalline, amorphe und Interphase einer PE-LD-Folie (45 μm)	128
Bild 99:	Einfluss von Schutzgas, Prozessführung und Temperatur auf die Gasdurchlässigkeit (Helium-Permeation nach DIN 53380-2) von Siegelrandbeuteln (PET AlOx/o-PA/PE-VLLD)	129
Bild 100:	Einfluss von Schutzgasen und Prozessführung auf die Wasserdampfdurchlässigkeit von Siegelrandbeuteln (PET AlOx/o-PA/PE-VLLD)	130
Bild 101:	Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie A (bo-PET SiOx / PE-LLD) nach der Hochdruckbehandlung	151
Bild 102:	Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie B (bo-PET AlOx / PE-LD) nach der Hochdruckbehandlung	151
Bild 103:	Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie C (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) nach der Hochdruckbehandlung	152
Bild 104:	Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie Z (PE-LD + ZeocatPZ-2/25H + Zeoflair100) nach der Hochdruckbehandlung	152

Bild 105: Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-HD (45 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (23 $^{\circ}\text{C}$)	153
Bild 106: Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-HD (45 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (40 $^{\circ}\text{C}$)	153
Bild 107: Vergleich des Raman-Spektrums (Fingerprint-Region) der unbehandelten PE-LD-Folie mit PE-LD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage	154
Bild 108: Vergleich des Raman-Spektrums der unbehandelten PE-LD-Folie mit PE-LD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage	154

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Kritische Temperaturen und Drücke für typische Gase von Schutzatmosphären.....	27
Tabelle 2	Literaturüberblick über die Interpretation der Hauptpeaks von PE	40
Tabelle 3	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Packstoffe	44
Tabelle 4	Übersicht über die verwendeten Folien.....	46
Tabelle 5	Eigenschaften der ausgewählten Modellsubstanzen [NLM09].....	56
Tabelle 6	Übersicht über die Versuchsreihen der in-situ-Versuchsanlage zur Bestimmung des Stoffdurchgangs unter Hochdruck.....	57
Tabelle 7	Versuchsparameter der Hochdruckversuche mit einer industriellen Anlage. Die angegebenen Prozentwerte beziehen sich auf den Anteil des Schutzgases am Beutelvolumen	66
Tabelle 8	Behandlungsparameter der Versuchsreihen mit modifizierten Versuchsfolien.....	68
Tabelle 9	Übersicht über die Variationen der Hochdruckprozessführung	69
Tabelle 10	Diskretisierung hochdruckinduzierter Schäden in Intensitätsstufen	71
Tabelle 11	Ermittlung der Schadensintensitäten mittels Blob-Analyse (links: Knickbrüche; rechts: Mikrodefekte)	72
Tabelle 12	Einstellung des Messgeräts <i>alpha 300</i> für die Untersuchung der PE-Schicht	78
Tabelle 13	Übersicht über weitere verwendete Messmethoden	82
Tabelle 14	Übersicht I der Versuchsergebnisse von hochdruckinduzierten Veränderungen auf die untersuchten Verbundfolien.....	89
Tabelle 15	Übersicht II der Versuchsergebnisse von hochdruckinduzierten Veränderungen auf die untersuchten Verbundfolien.....	90
Tabelle 16	Einfluss unterschiedlicher Druckabbauraten P1 bis P4 auf 3 Verbundfolien (Füllgut Wasser, N ₂ -Schutzgas, Behandlungstemperatur 40 °C).....	101
Tabelle 17	Übersicht über den Einfluss verschiedener Prozessführungen auf druckinduzierte Schäden an Siegelrandbeuteln aus Folie C (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD); Füllgut: Wasser und Schutzgas.....	102
Tabelle 18	Auswirkungen unterschiedlicher Prozesstemperaturen und Schutzgase bei langsamer und schneller Druckentspannung (Folie C: bo-PET / PE / EVOH / PE-LD)	103
Tabelle 19	Übersicht über die Schädigung der Musterfolien mit modifizierter Siegelschicht.....	107
Tabelle 20	Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von <i>Benzoessäure</i> und <i>PA6-Folien</i> in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C).....	109
Tabelle 21	Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von <i>Himbeerketon</i> und <i>PA6-Folien</i> in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C).....	110
Tabelle 22	Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von <i>Carvacrol</i> und <i>PA6-Folien</i> in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C).....	110
Tabelle 23	Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von β -Ionon und PE-LD Folien in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C).....	111

Tabelle 24	Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von β -Ionon und PE-HD Folien in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C).....	111
Tabelle 25	Aus den Permeationskoeffizienten abgeleitete Kennzahlen für die elastischen Eigenschaften im Vergleich zu Literaturwerten (bei Raumtemperatur).....	117

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit den in allen Industrienationen steigenden Erwartungen an Lebensmittel erhöhen sich auch die Anforderungen an die Produzenten. Verbraucher fordern eine lange Haltbarkeit bei gleichzeitig hoher sensorischer und ernährungsphysiologischer Wertigkeit der Lebensmittel. Eine übergeordnete Anforderung ist die Gewährleistung eines Höchstmaßes an Produktsicherheit, zum Beispiel im Hinblick auf gesundheitsschädliche Mikroorganismen, welche nicht nur durch den Gesetzgeber gefordert wird.

Dies macht die Problematik deutlich, vor die Lebensmittelproduzenten oftmals gestellt werden. Eine längere Haltbarkeit von fertig verpackten Lebensmitteln ohne den Einsatz von Konservierungsmitteln und Einbußen an sensorischen Merkmalen oder Nährwerten zu erreichen, ist nur ein Beispiel für diese Herausforderungen. Thermische Verfahren zur Haltbarmachung, wie die Sterilisation oder Pasteurisation, haben in der Regel unerwünschte Auswirkungen auf die Produktqualität.

Ergänzend zu den thermischen Verfahren können verpackte Lebensmittel zur schonenden Entkeimung mit hohem hydrostatischen Druck behandelt werden. Dies ist wissenschaftlich bereits detailliert untersucht worden. Vor allem für den Druckbereich von 400 bis 800 MPa gibt es zahlreiche Arbeiten über die Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf Lebensmittel (siehe Kapitel 2.2). In der Praxis wird diese Art der Haltbarmachung bislang noch wenig angewendet. Vor allem in Japan und den USA sind hochdruckbehandelte Produkte vermehrt im Handel zu finden. In Europa wurden erste derart produzierte Lebensmittel, wie Schinken, Ready-to-eat-Fleischprodukte und Orangensaft, in den Markt eingeführt.

In Bezug auf eine deutlich verbesserte Produktqualität sind die Potenziale der Hochdruckbehandlung gegenüber konventionellen Verfahren groß. Die Hochdruckbehandlung gestattet, analog zur thermischen Pasteurisation, eine weitgehende Abtötung von Mikroorganismen [Heji03, Hug02]. Thermische Verfahren zur Haltbarmachung haben dagegen den Nachteil, dass sie den Gehalt an wertgebenden Inhaltsstoffen, wie Vitaminen oder Aromen, vermindern oder unerwünschte Reaktionsprodukte, wie Acrylamid, entstehen lassen können. Desweiteren wird der Geschmack der Lebensmittel, zum Beispiel durch Maillard-Reaktionen, beeinflusst. Der Vorteil des Hochdruckverfahrens ist, dass die sensorische und ernährungsphysiologische Wertigkeit nach der Behandlung wesentlich besser erhalten bleibt. Daraus resultiert bei für das Verfahren geeigneten Lebensmitteln eine höhere Produktqualität bei vergleichbarer oder sogar verbesserter mikrobiologischer Stabilität. Desweiteren ist die gezielte Beeinflussung von Produkteigenschaften, wie eine Steigerung der Viskosität oder eine Verminderung des Allergenpotenzials, möglich [Ahm03, Butz02, Schei02].

In der Regel ist es das Ziel einer Hochdruckbehandlung, das endverpackte Lebensmittel analog zu einer thermischen Pasteurisation haltbar zu machen. Eine echte Sterilisation unter Hochdruck ist im Grundsatz möglich, jedoch im Hinblick auf die Anlagenauslegung und die

Behandlungsdauer sehr viel aufwendiger. Daher ist es sinnvoll, für länger haltbare Produkte auf zusätzliche verpackungstechnische Maßnahmen zurückzugreifen. Dies sind zum Beispiel Vakuumverpackungen oder das Verpacken unter einer Schutzgasatmosphäre.

Eine Vakuumverpackung hat den Nachteil, dass sie das Produkt zusammengedrückt wirken lässt. Im Hinblick auf die Hochdruckstabilität ist es bei einer Vakuumverpackung dagegen vorteilhaft, dass die gesamte Packung bei der Behandlung weniger stark komprimiert wird und der Packstoff dadurch einer geringeren mechanischen Belastung unterliegt.

Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre, speziell tiefgezogene Folien und Tray-Verpackungen, gestatten durch das enthaltene Schutzgas eine gute Produktpräsentation und sind handhabungsfreundlicher als Vakuumverpackungen. Sie stellen allerdings weitaus größere Anforderungen an die Verpackungstechnologie, um die Hochdruckstabilität der Packung zu gewährleisten.

Die Verpackung von Lebensmitteln hat je nach Zusammensetzung der Produkte unterschiedliche Funktionen zu erfüllen. Diese können sich durch eine Hochdruckbehandlung einerseits ändern und sich andererseits vollständig von den Anforderungen konventioneller Verpackungskonzepte unterscheiden. In der Praxis hat sich gezeigt, dass eine Hochdruckbehandlung, vor allem von Schutzgasverpackungen, den Packstoff sichtbar verändern und beschädigen kann. Würde dabei auch die Barrierefunktion des Packstoffs beeinflusst oder käme es nach einer Behandlung zu Schäden, dann könnten beispielsweise sauerstoffempfindliche Produkte schneller verderben.

Dennoch müssen hochdruckbehandelte Lebensmittel überwiegend in ihrer Verkaufsverpackung behandelt werden. Dafür werden, trotz bestehender Defizite, flexible Verpackungen auf Polymerbasis eingesetzt, da diese eine gleichmäßige Druckverteilung ermöglichen. Einer der Hauptgründe für die Hochdruckbehandlung bereits endverpackter Lebensmittel ist, dass eine Rekontamination durch eine nachgeschaltete Abfüllung vermieden wird und eine aufwändige Packstoffentkeimung entfallen kann.

Die Verpackungskonzepte der sich bereits auf dem Markt befindlichen hochdruckbehandelten Produkte stellen individuelle, empirisch gefundene Lösungen dar, die sich in der Regel nicht auf andere Anwendungen übertragen lassen. Aufgrund der insgesamt geringeren Ausfallraten finden sich fast ausschließlich Vakuumverpackungen ohne Schutzatmosphäre.

Die Ursachen der durch die Hochdruckbehandlung an Kunststoffen bewirkten Phänomene und Schäden sind nicht geklärt. Die Wechselwirkungen des Packgutes sowie der Schutzgase mit der Verpackung unter Hochdruck, dessen Auswirkungen auf die Barriere und Morphologie der Packstoffe sowie die Integrität der Verpackung sind weitgehend unbekannt. Die überwiegende Zahl der publizierten Untersuchungen wurden an Vakuumverpackungen durchgeführt, die jedoch keine Rückschlüsse auf die Auswirkungen von Schutzgasen während der Hochdruckbehandlung zulassen.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, den Einfluss von hohem hydrostatischen Druck auf polymere thermoplastische Verpackungen zu untersuchen und aus dem gewonnenen Wissen Möglichkeiten zum Beheben der bestehenden Defizite aufzuzeigen. Ausgehend von der

Betrachtung ausgewählter Monomaterialien bis zu typischen Hochbarriere-Verbundfolien sollte der Hochdruckeinfluss auf die Polymerstruktur, die Integrität und die Barrierewirkung von Folien- und Beuterverpackungen untersucht werden. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Betrachtung von verpackungstechnologisch vorteilhaften Schutzgasverpackungen. Dabei wurden druckinduzierte Veränderungen mit Hilfe neu entwickelter Versuchsanlagen und Methoden analysiert. Aus dem gewonnenen Wissen wurden ursächliche Mechanismen und Theorien abgeleitet, um schließlich Lösungsansätze zum Beheben der festgestellten Defizite zu erarbeiten und zu verifizieren.

In dieser Arbeit werden in Kapitel 2 zunächst die Grundlagen vorgestellt, die zur Interpretation und Diskussion der Untersuchungen notwendig sind. Zu Beginn des Kapitels wird auf die Erzeugung von hohem hydrostatischen Druck und die verfügbaren apparativen Umsetzungen für die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln eingegangen. Anschließend werden die Auswirkungen dieses Verfahrens auf Lebensmittel und deren Inhaltsstoffe zusammenfassend beschrieben. Des Weiteren werden die Grundlagen und Modellvorstellungen zur Permeation durch flächige, polymere Lebensmittelverpackungen vorgestellt. Der inhaltliche Schwerpunkt von Kapitel 2 liegt auf dem Stand des Wissens über den Hochdruckeinfluss auf polymere Verpackungsmaterialien und Packungen. Dabei wird insbesondere auf Veränderungen der Barrierefunktion und der mechanischen Eigenschaften der Packstoffe eingegangen. Schließlich werden der Stand des Wissens und die Grundlagen der Raman- und UV/VIS-Spektroskopie von Polymeren dargestellt.

In Kapitel 3 werden die bei dieser Arbeit verwendeten Verfahren, Messtechniken und Anlagen erläutert. Zum in-situ-Messen des Stoffdurchgangs durch Verpackungsfolien unter Hochdruck wurde eine Versuchsanlage entwickelt und konstruiert. Mithilfe der Apparatur wurden die Stoffdurchgangparameter verschiedener Lebensmittelsimulanzien unterschiedlicher Polarität und Molekülgröße mit ausgewählten Thermoplasten untersucht, die typischerweise für Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden (siehe Bild 1). In Kapitel 3 wird sowohl auf das Anforderungsprofil, die verfahrenstechnische Umsetzung wie auch auf Schwierigkeiten bei der Verwendung der Versuchsanlage eingegangen.

Zudem werden in Kapitel 3 die verschiedenen Mess- und Analysemethoden beschrieben, um hochdruckinduzierte Veränderungen der Morphologie von Packstoffen zu charakterisieren. Dabei wurde unter anderem ein neuartiges Messverfahren aus einer Kombination von Raman-Mikroskopie und Raster-Kraftmikroskopie (*AFM*) eingesetzt, das die zerstörungsfreie mikroskopische Untersuchung der Packstoffoberfläche und der Polymerstruktur im Inneren einer Folienprobe an exakt der gleichen Messposition ermöglicht. Durch diese Art der Analytik lassen sich Oberflächendefekte mit chemischen oder morphologischen Informationen korrelieren und Schadensmechanismen aufklären.

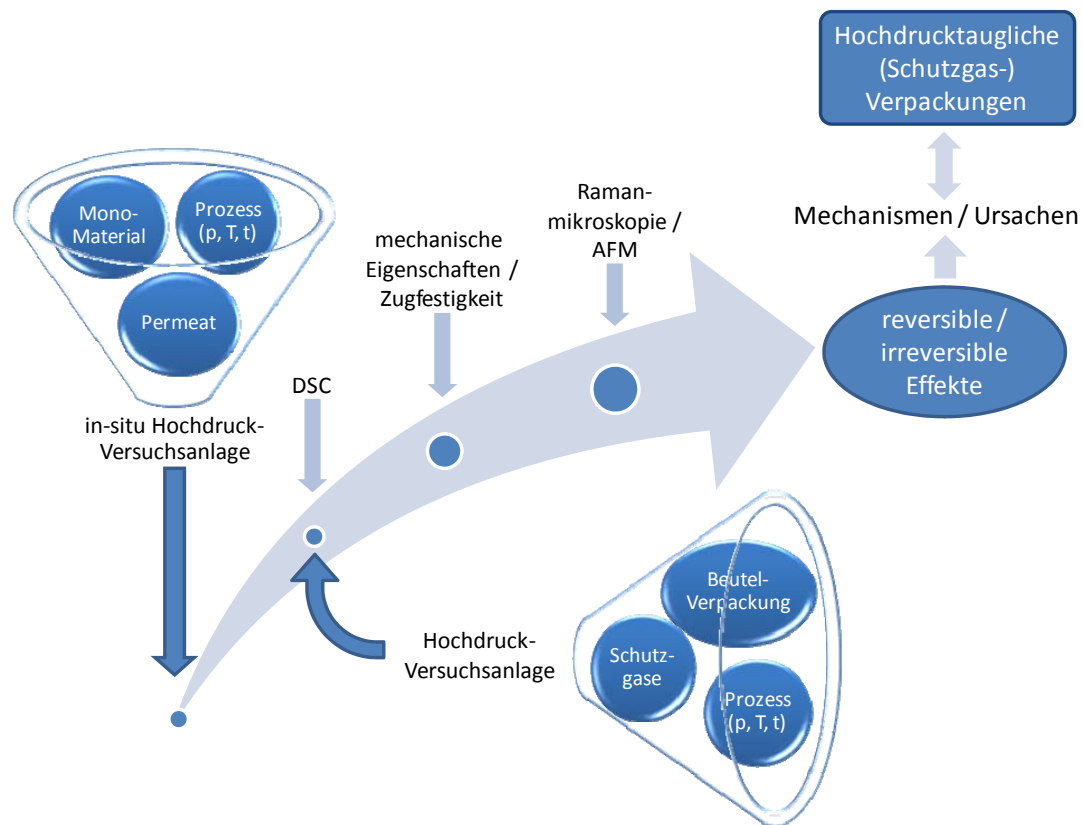


Bild 1: Untersuchungssystematik und Vorgehensweise

Neben den Veränderungen des Stoffdurchgangs durch Polymere kann es nach einer Hochdruckbehandlung auch zu hochdruckinduzierten Schäden kommen und die Morphologie von Packstoffen irreversibel beeinflusst werden. Um die mit der in-situ-Versuchsanlage an Flachfolien gewonnenen Ergebnisse weiter zu vertiefen und die beobachteten Phänomene ursächlich einzuengen, wurden daher Beutelverpackungen aus Mono- und Verbundfolien in einer ex-situ-Hochdruckversuchsanlage behandelt (siehe Bild 1). Dabei lag der Schwerpunkt der Versuche auf den Auswirkungen verschiedener Prozessführungen, Temperaturen, Schutzgase und Packstoffe.

In Kapitel 4 werden die erarbeiteten Ergebnisse dargestellt und auf der Basis der vorgestellten Grundlagen diskutiert. Insbesondere werden die Bedeutung der Morphologie von Polymeren, des Schichtaufbaus von Verbundfolien und der Einfluss einer möglichen druckinduzierten Veränderung in der Polymerstruktur auf den Stoffdurchgang erörtert. Darüber hinaus wird auf Lösungsansätze zur Vermeidung hochdruckinduzierter Schäden an Schutzgasverpackungen, die aufgrund der gewonnenen Untersuchungsergebnisse erarbeitet wurden, eingegangen.

Kapitel 5 bietet eine zusammenfassende Übersicht und einen Ausblick auf den weiteren Forschungsbedarf.

2 Grundlagen und Stand des Wissens

2.1 Prinzipien und apparative Umsetzung der Hochdruckbehandlung

Bei einer Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln wird industriell mit hydrostatischem Druck bis 600 MPa gearbeitet. Auf wissenschaftlicher Ebene ist darüber hinaus bereits der Einfluss von Drücken über 1 GPa auf Lebensmittel untersucht worden (siehe Kapitel 2.2). Zur Erzeugung dieser Drücke und zur Behandlung der Produkte und Versuchsmuster werden die in den folgenden Kapitel näher beschriebenen Apparaturen und Verfahren verwendet.

2.1.1 Druckerzeuger und Hochdruckautoklaven

In einem Hochdruckautoklaven, einem druckfesten Stahlbehälter, wird das Produkt mit Hilfe eines Übertragungsmediums druckbehandelt, dessen Viskosität sich nur wenig mit dem angelegten Druck ändert. Wasser oder Öle und gegebenenfalls Additive, wie Frostschutzmittel, sind die am häufigsten für die Hochdruckbehandlung eingesetzten Druckmedien. Der Grund für die Verwendung von Wasser liegt in der relativ geringen Kompressibilität (etwa 14 % bei 600 MPa), der guten Wärmeleitfähigkeit und der einfachen Verfügbarkeit. Andere Druckmedien, wie n-Hexan, bieten darüber hinaus den Vorteil, dass der Temperaturanstieg des Fluids bei der Kompression größer als bei Wasser ist (bei n-Hexan um bis zu 40 K pro 100 MPa). Dies kann beispielsweise bei der Inaktivierung von Mikroorganismen zweckmäßig sein. Einen Überblick über Temperaturveränderungen geben TING ET AL. [Ting02].

Die genannten Druckmedien haben zusätzlich den Vorteil eines unmittelbaren Druckaufbaus auf das zu behandelnde Lebensmittel. Da der Druck allseitig, unmittelbar und auch innerhalb geeigneter Produkte homogen wirkt, wird die Struktur der Lebensmittel nicht zerstört, sondern das Produkt insgesamt komprimiert. Nach der Druckentspannung dehnt sich das Lebensmittel wieder bis auf den Ursprungszustand aus.

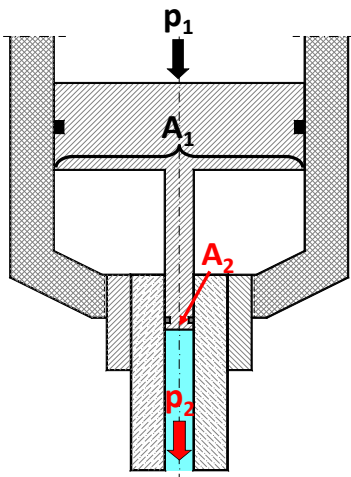


Bild 2: Druckverstärker

Die Hochdrucktechnologie hat im Vergleich zu einer thermischen Behandlung den Vorteil, dass sich kaum Temperaturgradienten im Lebensmittel ausbilden. Je nach Druckaufbaugeschwindigkeit und optionaler Temperierung der Anlage sind produktschonende, nahezu isotherme Behandlungen möglich.

Der Druckaufbau innerhalb eines Autoklaven erfolgt über einen Druckverstärker (Bild 2) entweder mit einem hydraulisch oder pneumatisch angetriebenen Kolben, der sich im Hochdruckautoklaven befindet (direkte Druckerzeugung) oder indirekt über einen externen Druckerzeuger (siehe Bild 3). Bei der direkten Kompression wird auf das zu behandelnde Medium durch einen Kolben Kompressionsarbeit ausgeübt. Vorteile dieses Verfahrens sind der verminderte Platzbedarf und das insgesamt geringere zu komprimierende Volumen an Druckmedium. Mit der direkten Kompression erreicht man sehr schnell den gewünschten

Druck und die Temperaturverteilung ist homogener. Allerdings verringert sich das Nutzvolumen bei dieser Art der Behandlung. Zudem beschränken die Abdichtungsmöglichkeiten zwischen Kolben und Zylinderwand den Einsatz des Verfahrens auf Versuchsanlagen mit kleinem Durchmesser.

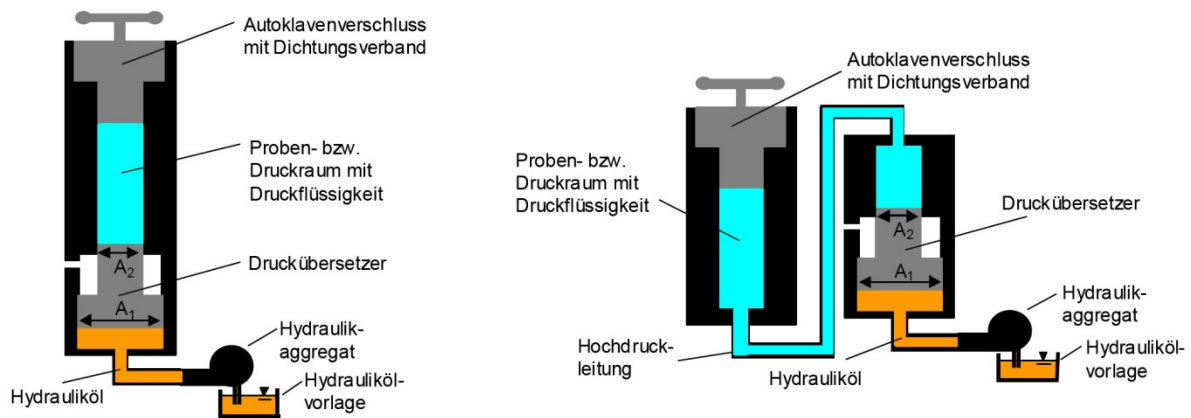


Bild 3: Direkte Druckerzeugung (links) und indirekte Druckerzeugung (rechts) [Fisc05]

Der Hochdruck wirkt bei dem indirekten Verfahren über einen vom Autoklaven getrennten Druckerzeuger und eine Druckleitung auf das Produkt. Dieses Verfahren wird in der Industrie am meisten verwendet, weil das Nutzvolumen größer sein kann und bei der Behandlung konstant bleibt. Der Druckaufbau wird, abweichend von Bild 3, durch die Verwendung von Druckerzeugern mit Rückschlagventil verwirklicht. Darüber hinaus ermöglicht das Verfahren eine Nachregulierung des aufgebauten Drucks (z. B. aufgrund von Temperaturschwankungen oder Undichtigkeiten) während der Druckhaltezeit. Dies steht im Gegensatz zu der direkten Druckerzeugung, bei welcher der zu erreichende Maximaldruck und die Regelungsmöglichkeit über die zur Verfügung stehende Wegstrecke des Druckerzeugerkolbens limitiert sind. Zudem bietet die räumliche Trennung von Antrieb- und Behandlungsraum bei der indirekten Druckerzeugung ein höheres Maß an Lebensmittelsicherheit und Hygiene, da das Produkt nicht in Kontakt mit Schmiermitteln kommen kann [Mert93]. In der vorliegenden Arbeit wurden daher ausschließlich indirekte Druckerzeugersysteme verwendet.

2.1.2 Diskontinuierliche und semi-kontinuierliche Hochdruckbehandlung

Das diskontinuierliche indirekte Batch-Verfahren zur Hochdruckbehandlung bietet die Möglichkeit, verpackte Produkte ohne die Gefahr einer Rekontamination durch Mikroorganismen oder chemische Substanzen zu behandeln. Neben dem Verzicht auf eine aseptische Abfüllung kann eine Packstoffentkeimung in der Regel entfallen. Durch die einfache Anlagenkonstruktion gibt es im Störfall kein Risiko, dass größere Mengen von Lebensmitteln kontaminiert werden. Für den Betrieb solcher Anlagen ist eine Reinigung des Autoklaven zwischen den einzelnen Behandlungszyklen nicht notwendig. Der Energieverbrauch einer Hochdruckpasteurisation liegt unter dem einer vergleichbaren thermischen Pasteurisation.

Kurze Druckzyklen sind prinzipiell ökonomischer und können Vorteile bei der Inaktivierung von Mikroorganismen bieten. Sie führen jedoch zu einer rascheren Materialermüdung. Bei

Drücken über 400 MPa steigen daher das Gewicht und die Kosten der Anlagen durch die Notwendigkeit zur Verwendung druckfester Werkstoffe und größerer Materialdicken stark an.

Eine vollständig kontinuierliche Druckbehandlung ist dagegen bis zum jetzigen Zeitpunkt aufgrund von Dichtungsproblemen industriell nicht durchführbar. Durch die sequentielle Anordnung mehrerer Batch-Anlagen ist allerdings ein quasi-kontinuierlicher Produktstrom möglich. Dabei hat sich gezeigt, dass die Produktionskosten durch die Umstellung einer Batch-Anlage (500 l/h) mit direkter Druckerzeugung auf eine semi-kontinuierliche Anlage um 27 % verringert werden konnten [Sing01].

2.2 Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Eine Hochdruckbehandlung kann verschiedene Auswirkungen auf Lebensmittel und deren Inhaltsstoffe haben. Dennoch sind die lebensmittelrechtlichen Bestimmungen und die Auflagen der *Novel-Food-Verordnung* bereits für viele hochdruckbehandelte Lebensmittel erfüllt. Die in der *Novel-Food-Verordnung* geforderte „substanzielle Äquivalenz“ von hochdruckbehandelten Lebensmitteln mit konventionell produzierten Produkten lässt sich in der Regel nachweisen, so dass hochdruckbehandelte Produkte nicht deklarationspflichtig sind [StMJV08].

Mithilfe der chemischen Thermodynamik lassen sich hochdruckinduzierte Effekte in vielen Modellsystemen beschreiben [Fisc05]. Eine Kompression durch Hochdruck beschleunigt chemische Reaktionen, die Volumenabnahmen zur Folge haben. So lässt sich beispielsweise das Absinken des pH-Wertes oder Selbst-Ionisierung von Wasser bei steigendem Druck erklären: die Ionen haben im Vergleich zu den neutralen Molekülen ein kleineres Reaktionsvolumen [Hendr02]. Mit der chemischen Thermodynamik lassen sich weitere volumenreduzierende Reaktionen, wie enzymatische Zersetzungsprozesse, beschreiben [Malo03]. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Aromaprofil von Erdbeeren durch druckinduzierte enzymatische Zersetzungsreaktionen über die Zeit nicht so stark verändert wie bei unbehandelten Referenzproben [Nava02].

Für eine Aussage über die Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf verpackte Lebensmittel ist es hingegen notwendig, die Variationsbreite der gesamten Prozesskette zu berücksichtigen. Lebensmittel, die mit Hochdruck behandelt werden können, bestehen aus sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen und Matrices. Die Produkte können sowohl fest, flüssig als auch stückig sein. Zur Verpackung kommen daher auch verschiedene flexible Verpackungskonzepte, wie Trays oder Beutelverpackungen, mit variierenden Packstoffen zum Einsatz. Die endverpackten Produkte können dabei mit Drücken von 100 bis 1000 MPa, Temperaturen von 0 bis 110 °C und Druckhaltezeiten von einigen Millisekunden bis zu 20 min behandelt werden. Bei einem Druckaufbau werden die zu behandelnden Lebensmittel beziehungsweise Druckmedien (in der Regel Wasser) um circa 3 °C pro 100 MPa aufgeheizt [Morr07].

Obwohl Hochdruck unmittelbar und allseitig auch im Produkt wirkt, kann es durch eine meist inhomogene Lebensmittelmatrix zu lokalen Hot-Spots im Produkt kommen. Dies ist darin begründet, dass sich bestimmte Lebensmittelinhaltsstoffe, wie Fette, während einer

Hochdruckbehandlung stärker erwärmen. Das hat einen Einfluss auf alle Wechselwirkungen des Behandlungsprozesses.

Die Einflüsse von Hochdruckbehandlungen auf Lebensmittel sind wissenschaftlich bereits soweit untersucht worden [Krzik07], dass Abschätzungen über die Auswirkungen möglich sind, die in der Regel durch Tests verifiziert werden können. Allerdings wurden bei den meisten wissenschaftlichen Untersuchungen keine Interaktionen mit der Verpackung berücksichtigt. Das Fehlen geeigneter Verpackungskonzepte und auftretende Probleme sind Gründe dafür, dass bislang nur wenige Lebensmittel industriell hochdruckbehandelt werden.

Eine Hochdruckbehandlung kann das Lebensmittel direkt oder indirekt durch den resultierenden Temperaturanstieg beeinflussen. Zudem spielt bei Schutzgasverpackungen unter Druck die Löslichkeit und Reaktion von Schutzgasen, wie CO₂, mit dem Lebensmittel eine Rolle. Unklar ist, ob und in welchem Umfang Mechanismen, die zu Veränderungen der Lebensmittelinhaltsstoffe führen, auch einen Einfluss auf die polymeren Packstoffe haben.

Im Folgenden wird, ohne die Verpackungsaspekte zu berücksichtigen, zunächst ein Abriss der Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf Lebensmittelinhaltsstoffe und Mikroorganismen gegeben. Einen weiterführenden Überblick geben HENDRICKX ET AL. und LUDWIG ET AL. [Hendr02, Ludw99].

2.2.1 Hochdruckeinfluss auf wichtige Lebensmittelinhaltsstoffe

Niedermolekulare Stoffe und wertgebende Lebensmittelinhaltsstoffe mit einer kleinen Molekülstruktur, wie Aromen, werden durch eine Hochdruckbehandlung nicht beeinflusst [Lamb99]. Bei einer Hochdruckbehandlung von eiweißhaltigen Lebensmitteln kann es jedoch zu einer reversiblen und irreversiblen Veränderung der Proteine kommen, da Hochdruck die Sekundär- und Tertiärstruktur von Makromolekülen beeinflusst. Hauptsächlich werden elektrostatische und hydrophobe Bindungen durch Hochdruck zerstört, Ionenbindungen aufgebrochen oder geladene funktionelle Gruppen deprotoniert. Im Gegensatz dazu wirkt eine Hitzedenaturierung vollkommen anders und verursacht eine Bildung oder Zerstörung von kovalenten Bindungen [Barb98]. Es lässt sich allgemein feststellen, dass durch druckinduzierte Umfaltungen reversible intermediäre Strukturen erzeugt werden können, was bei Temperatureinwirkung nicht der Fall ist [Hendr02].

Die Umfaltung, Aggregation und Gelbildung von Proteinen sind oftmals unerwünschte Prozesse bei der Lebensmittelherstellung, die mit verschiedenen Krankheiten, wie BSE, in Verbindung gebracht werden oder die zur Veränderung von Produkteigenschaften führen [Morr07]. So können enzymatische Substratsätze in Lebensmitteln durch Hochdruckeinwirkung einerseits beschleunigt und andererseits behindert werden [Rube99, Tang99]. Bei Fleisch lässt sich beispielsweise eine Steigerung der proteolytischen Aktivität nach einer Hochdruckbehandlung beobachten, was in einer weicheren Fleischstruktur resultiert [Homm94]. Die Aktivität der Polyphenol-Oxidase in Birnen erhöht sich nach einer Behandlung bei 400 MPa und 25 °C für 10 min um den Faktor fünf [Asak91].

Daher müssen druckinduzierte Effekte ermittelt und vorhersagbar sein. Verschiedene Untersuchungen machen deutlich, dass die strukturellen Veränderungen der Proteine sehr

komplex sind. Vereinfachte physikalische Modelle ermöglichen die mathematische Berechnung von Phasenübergängen, die sich auch auf andere Systeme, wie Kohlenhydrate oder die Bakterieninaktivierung, übertragen lassen [Hein02, Math08].

Bei Kohlenhydraten kann eine Hochdruckbehandlung eine Gelbildung induzieren. KANNO ET AL. konnten zeigen, dass vor allem die Druckhöhe und nicht die Druckhaltezeit für die Ausbildung von Gelstrukturen verantwortlich ist [Kann99]. Es wird berichtet, dass hochdruckbehandelte Stärke durch die druckinduzierte Hydratisierung eine verbesserte Amylase-Verdaulichkeit aufweist [Hendr02].

Eine Hochdruckbehandlung kann auch Fette und Öle beeinflussen und die Fettoxidation fördern. Diese ist ein Hauptgrund für den geschmacklichen Verderb vieler Lebensmittel. Dabei entstehende Peroxide können zudem das Krebsrisiko steigern. Es konnte gezeigt werden, dass die Autooxidation von Linolensäuremethylester bei 40 °C Behandlungstemperatur durch Drücke oberhalb von 350 MPa beschleunigt wird. Darüber hinaus wurde ein Anstieg der Autooxidation mit der Druckhaltezeit beobachtet [Butz99]. SEVERINI ET AL. berichten, dass der Hochdruckeinfluss direkt mit dem Anteil an ungesättigten Fettsäuren korreliert [Seve97].

Die Oxidation hängt direkt von dem in der Packung verfügbaren Sauerstoff und Lichtangebot ab, was die Bedeutung einer adäquaten Verpackung deutlich macht. Diese muss das Lebensmittel sowohl vor Licht und Sauerstoff schützen, aber gleichermaßen hochdruckstabil sein. Wechselwirkungen unter und nach einer Hochdruckbehandlung wurden in den bisher publizierten Arbeiten nicht berücksichtigt. Einen Überblick über den Stand des Wissens zu hochdruckinduzierten Fettveränderungen gibt KRZIKALLA [Krzik07].

2.2.2 Hochdruckeinfluss auf Mikroorganismen

Eine Hochdruckbehandlung wird vor allem zur „kalten“ Pasteurisation eingesetzt, um lebensmittelverderbende Keime zu reduzieren. Allgemein kann man feststellen, dass gram-negative Bakterien bei niedrigeren Drücken abgetötet werden als gram-positive. Hefen liegen in ihrer Druckempfindlichkeit zwischen den beiden Bakterienarten [Barb98]. Die Mechanismen, die zu einer Inaktivierung führen, werden durch eine Vielzahl von intrinsischen und extrinsischen Faktoren beeinflusst [Hendr02]:

- Physiologischer Zustand und „Vorgeschichte“ der Mikroorganismen
- Schädigung und Herabsetzung der Membranfluidität (wie Deaktivierung der enzymatischen Protonenpumpe „ATPase“ und Veränderung der Phospholipidzusammensetzung oder der Polysaccharide in der Membran)
- Absenkung des intrazellulären pH-Wertes (direkter Hochdruckeinfluss sowie zusätzlich Säureefflux durch genannte Membranschädigungen)
- Störung der Genexpression und Proteinsynthese (Transkription und Translation)
- Dissoziation der Ribosom-Untereinheiten ab circa 60 MPa
- Beeinflussung von Enzymen und Carrier-Proteinen (in Abhängigkeit von der Enzymstruktur sowohl Aktivierung oder Hemmung)

- Einfluss der Lebensmittelmatrix (Phasenübergänge von Wasser oder protektive Wirkung bestimmter Lebensmittelbestandteile, wie Salze)
- Antimikrobielle Bestandteile und zusätzlich konservierende Maßnahmen (wie Schutzgasverpackungen)
- pH-Wert des umgebenden Mediums
- Wasseraktivität des Lebensmittels
- Behandlungstemperatur und -zeit
- Prozessbedingungen und Autoklavengeometrie (z. B. heterogene adiabate Wärmeentwicklung durch Art der Einströmung von Druckmedium)

Im Folgenden sollen nur einige dieser Aspekte und Beispiele herausgestellt werden. Wie bereits angesprochen, können durch den Hochdruckeinfluss nicht-kovalente Bindungen in den Zellen von Mikroorganismen aufgebrochen, Zellfunktionen und Synthesewege unterbrochen sowie die Zellwandintegrität beschädigt werden [Morr07]. Für das Absterben der Zellen spielt neben der Beeinflussung der Membranstruktur im Wesentlichen die druckinduzierte Veränderung der Gentranskription eine Rolle [Kobo95]. Dadurch werden der Energiehaushalt, die zelleigenen Reparaturmechanismen und die Proteinexpression gestört [Pica07, Iwah03, Abe04, Fern05].

Eine weiterführende Übersicht über den Stand des Wissens bezüglich der Möglichkeiten einer Sporeninaktivierung durch eine Hochdruckbehandlung gibt MATHYS [Math08]. Für weitere Informationen über die Haltbarmachung von Lebensmitteln sei auf die Reviews von CHEFTEL oder THAKUR UND NELSON verwiesen [Chef95, Thak98].

Trotz der Kenntnis dieser Mechanismen sind allgemeine Aussagen zur Inaktivierung von Keimen in Lebensmitteln problematisch, da die Lebensmittelmatrix eine schützende Wirkung auf Mikroorganismen haben kann. Beispielsweise bewirkt eine Hochdruckbehandlung bei 600 MPa, 20 °C und einer Druckhaltezeit von 30 min für das Lebensmittel Milch nur eine Mikroorganismenreduktion des Keims *Escherichia coli O157:H7* um 2-Zehnerpotenzen und für Geflügelfleisch um 3-Zehnerpotenzen. Bei einer Hochdruckbehandlung von Joghurt (bei 400 - 1000 MPa) wird dagegen festgestellt, dass die *Lactobacillus*stämme vollständig inaktiviert werden, während die *Streptococcus*stämme druckresistenter sind [Reps99].

Es hat sich gezeigt, dass die Temperaturempfindlichkeit von Mikroorganismenstämmen nicht uneingeschränkt auf die Druckempfindlichkeit übertragbar ist, so dass andere Leitkeime zur Kontrolle einer vollständigen Inaktivierung notwendig sind. PATTERSON ET AL. schlagen daher vor, eine Hochdruckbehandlung mit anderen, haltbarkeitsverlängernden Methoden, wie einer milden Hitzebehandlung, zu kombinieren [Patt99]. Aus der Literatur wird deutlich, dass eine milde Hitzebehandlung bei 45-50 °C in Kombination mit einer Hochdruckbehandlung gut geeignet ist, um den Großteil der pathogenen und lebensmittelverderbenden Keime abzutöten, ohne die Produktqualität nachhaltig zu verschlechtern.

Für eine vollständige Inaktivierung aller pathogenen Mikroorganismen und Bakteriensporen sind allerdings höhere Temperaturen von 90 - 110 °C und 500 - 700 MPa oder aufwändigere Prozessbedingungen, wie die Anwendung mehrerer Druckzyklen, notwendig [Brod05, Morr07]. Aus diesem Grund verzichtet man bei den meisten hochdruckbehandelten Produkten

auf eine vollständige Sterilisation und reduziert, analog zu einer thermischen Pasteurisation, lediglich die Gesamtkeimzahl. Die heute üblichen hochdruckbehandelten Produkte haben vorwiegend einen leicht sauren pH-Wert und weisen bei einer Lagerung bei 6-8 °C eine Haltbarkeit von einigen Wochen auf.

Der momentane Stand des Wissens besagt, dass es industriell sehr aufwändig ist, verderbliche Produkte mit einem höheren oder neutralen pH-Wert durch eine Hochdruckbehandlung ungekühlt haltbar zu machen [Clar06]. Daher ist es sinnvoll, die Hochdruckbehandlung mit anderen haltbarkeitsverlängernden Maßnahmen, wie geeigneten Verpackungskonzepten, zu kombinieren. Eine Schutzgasatmosphäre mit CO₂ kann bei der Lagerung bakteriostatisch wirken und die eventuell auftretenden Defizite einer Hochdruckbehandlung kompensieren. Hinzu kommen weitere synergistische Effekte. Während einer Hochdruckbehandlung bewirkt in der Packung enthaltenes CO₂ eine zusätzliche Schädigung des Zellmetabolismus von Mikroorganismen und kann die Zellmembranen modifizieren. Hierfür sind vor allem das Erniedrigen des intrazellulären pH-Wertes und die Unterbrechung von Enzymzyklen verantwortlich [Morr07]. Verpackungstechnisch gesehen stellt die Hochdruckbehandlung von Schutzgasverpackungen allerdings besondere Anforderungen an die Packung. Auch aus diesem Grund werden die Wechselwirkungen und Abhängigkeiten dieser Behandlung in der vorliegenden Arbeit untersucht.

2.3 Permeation durch polymere Lebensmittelverpackungen

Für eine Hochdruckbehandlung verpackter Lebensmittel eignen sich flexible, porenfreie Polymere in Form von Folien oder tiefgezogenen halbstarren Schalen mit weicher Oberfolie.

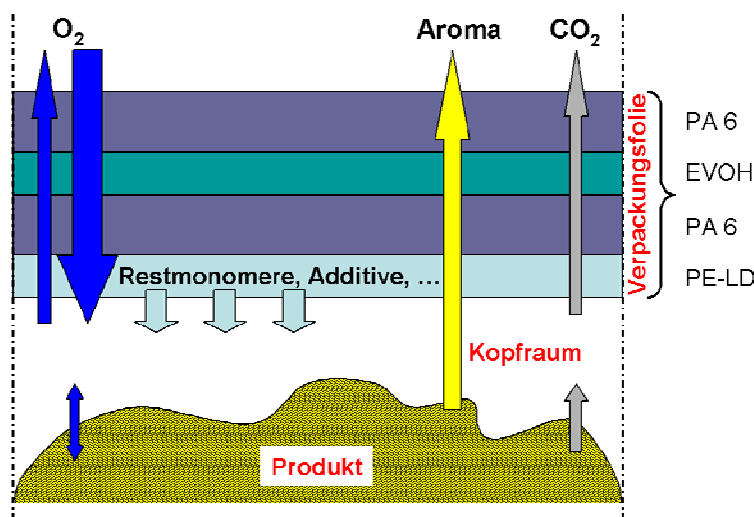


Bild 4: Stoffdurchgang an einer typischen Lebensmittelverpackung

Die Nachteile dieser Polymere sind jedoch ihre Durchlässigkeit für Gase, Dämpfe und Aromastoffe (Permeation) und die Migration, beispielsweise von Additiven (Bild 4). Um ein lang haltbares, qualitativ hochwertiges Lebensmittel herzustellen, muss das gewünschte Mikroklima in der Packung erhalten bleiben und die Strukturen, die die Barriere gegenüber der Umwelt gewährleisten, dürfen nicht verändert

werden [Laga04]. Beispielsweise ändert sich der Sinneseindruck eines Lebensmittels bereits durch eine geringfügige Änderung des Aromaprofils um wenige Millionstel Konzentrationsanteile. Diese Veränderung kann durch Sorption von Aromen im Packstoff oder durch Permeation geschehen [Joha97, Imai90, DeLa88]. Die Vorgänge können sehr schnell ablaufen. HALEK ET AL. berichten, dass die Aufnahme von unterschiedlichen Zitrusaromen in PE bereits unmittelbar nach dem Erstkontakt erfolgt [Hale91]. Häufig sind

nicht der Stoffdurchgang von Aromen an die Umgebung, sondern die Sorption im Polymer oder die Migration von niedermolekularen Stoffen aus dem Polymer in das Produkt Ursachen für eine Veränderung des Aromaprofils [Maso92]. Eine genaue Kenntnis des Stofftransportes durch die polymeren Materialien ist daher für ihre sachgerechte Auswahl und Dimensionierung sowie für die Sicherung der lebensmittelrechtlichen Konformität unerlässlich. Vor allem in den 1980er Jahren sind umfassende Studien zu dieser Thematik verfasst und die Grundlagen für die Beschreibung der Kinetik der Permeation gelegt worden.

2.3.1 Modelle zur Beschreibung des Stoffdurchgangs durch Polymere unter Normaldruckbedingungen

Die Permeation durch eine teilkristalline, porenfreie Polymermatrix lässt sich mit verschiedenen Ansätzen darstellen. Es finden sich in der Literatur mehrere Modelle, die den Stoffdurchgang durch teilkristalline Polymere beschreiben [Scha04, Barb97, Kata91, Pace79, Roge85]. Die Modelle sind Näherungen, die auf verschiedenen Annahmen beruhen. Es existiert bis jetzt kein Modell für den Stoffdurchgang durch Verpackungspolymere unter Hochdruckbedingungen. Dennoch werden die verfügbaren Modelle und Theorien in dieser Arbeit dazu verwendet, um die unter Hochdruck gewonnenen Messergebnisse zu diskutieren und zu interpretieren. Aus diesem Grund werden die drei wichtigsten grundlegenden Modellvorstellungen, Weiterentwicklungen und der Stand des Wissens im Folgenden dargestellt:

- (1) Lösungs-Diffusions-Modell
- (2) Dual-Sorption-Modell
- (3) Freies-Volumen-Modell.

Damit wird die Grundlage für die Beschreibung des Stoffdurchgangs durch Packstoffe unter dem Einfluss einer Hochdruckbehandlung geschaffen.

2.3.1.1 Lösungs-Diffusions-Modell

Mithilfe des klassischen *Lösungs-Diffusions-Modells* lässt sich der Stoffdurchgang durch einen porenfreien Packstoff für die meisten Lebensmittelverpackungen unter Normaldruckbedingungen näherungsweise beschreiben. Dabei wird angenommen, dass die Moleküle des Permeats nicht mit dem Polymer reagieren, so dass das molare Volumen des im Polymer gelösten Permeats unverändert bleibt.

Als treibende Kraft des Stoffdurchgangs wird ein Gradient des chemischen Potentials zwischen den Seiten der Polymermembran angenommen, welcher durch Druck, Temperatur, Konzentrationsunterschiede und elektrochemische Wechselwirkungen gebildet wird [Wijm95].

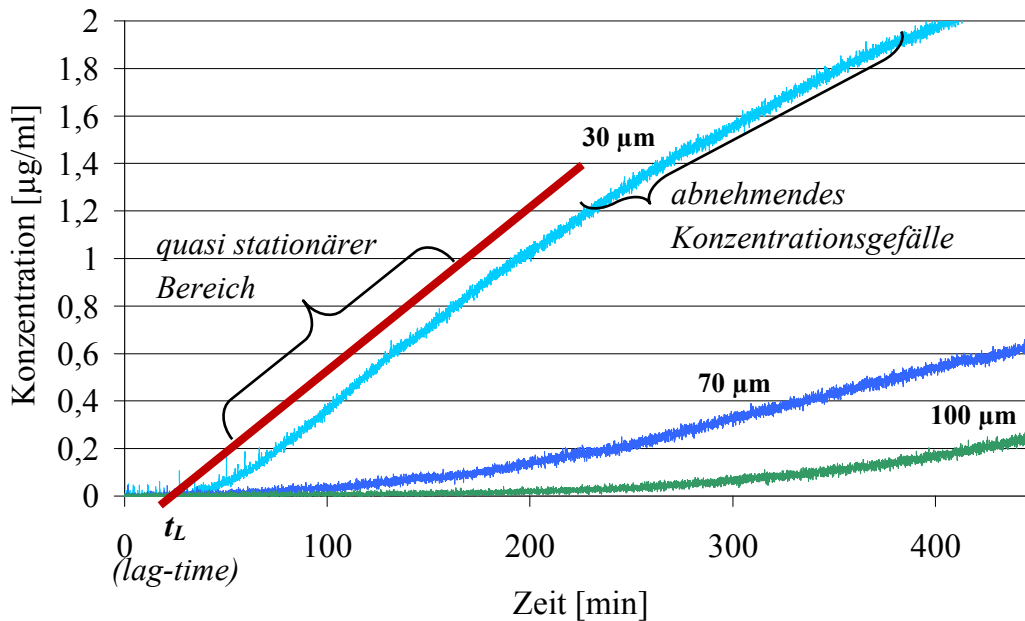


Bild 5: Zunahme der Konzentration einer Substanz in einem definierten Prüfvolumen durch die Permeation durch Polyethylenfolien verschiedener Schichtdicken

Geht man davon aus, dass eine Fläche A einer Polymerfolie mit einer flüssigen Substanz der Konzentration $c_{1,L}$ (Bild 6) in Berührung kommt und dass auf der gegenüberliegenden Seite der Folie die Konzentration der Substanz ($c_{2,L}$) vernachlässigbar klein ist, so permeiert diese in Richtung des Konzentrationsgefälles x gemäß Bild 6 durch eine Folie der Schichtdicke l . Nach dem *Lösungs-Diffusions-Modell* kann dieser Stofftransport durch eine porenfreie Folie in drei Schritte unterteilt werden [Scha04]. Die nicht stationäre Anlaufphase beschreibt die Zeit (lag-time), in welcher die Substanz auf der Packstoffoberfläche adsorbiert wird, sich in

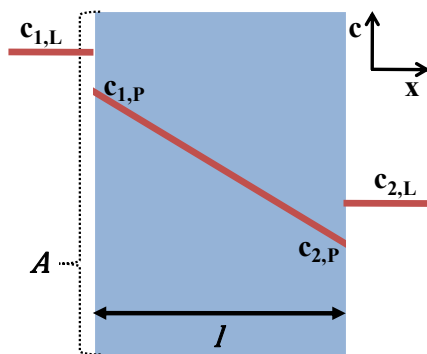


Bild 6: Konzentrationsverlauf an einer Polymerfolie

der Polymermatrix löst ($c_{1,P}$), verteilt und beginnt, in Richtung des chemischen Gefälles (Konzentrationsgradient) zu diffundieren [Wijm04]. Die zweite Phase der Diffusion durch die Polymerstruktur ist in der Regel der geschwindigkeitslimitierende Schritt der Permeation. Nach dem Durchgang durch die Polymermatrix werden die Moleküle auf der gegenüberliegenden Folienseite ($c_{2,P}$) im letzten Schritt wieder desorbiert und lösen sich in der umgebenden Phase ($c_{2,L}$).

Sind die Konzentrationen auf beiden Seiten der Polymerfolie nicht gleich, so stellt sich nach der *lag-time* innerhalb der Folie ein lineares Konzentrationsprofil

($c_{1,P} \rightarrow c_{2,P}$) ein (siehe Bild 6). Unter der Annahme, dass die Konzentration der vollständig durch die Folie permeierten Substanz $c_{2,L}$ im Vergleich zu der Konzentration auf der gegenüberliegenden Seite der Folie $c_{1,L}$ weiterhin sehr klein ist ($c_{2,L} \rightarrow 0$), ist der Stoffdurchgang quasi stationär (skizziert in Bild 5). Dieser Bereich ist dadurch gekennzeichnet, dass pro Zeiteinheit die Summe der in die Polymermatrix eintretenden Moleküle gleich der Anzahl der austretenden ist. Das Konzentrationsgefälle kann als annähernd konstant angesehen werden.

Im weiteren Verlauf wird der Einfluss des sich zweiseitig verringernden Konzentrationsgefälles ($c_{1,L} \downarrow$ und $c_{2,L} \uparrow$) deutlich. Der Stoffdurchgang pro Zeiteinheit nimmt kontinuierlich ab, bis sich ein Konzentrationsgleichgewicht auf beiden Seiten der Membran eingestellt hat ($c_{1,L} = c_{2,L}$).

Insgesamt lässt sich die stationäre Permeation durch ein homogenes, flächiges Material in Abhängigkeit von dem chemischen Gradienten beziehungsweise Konzentrationsgradienten mit Hilfe des *1. Fick'schen Gesetzes* beschreiben. Die Stoff-Fluss-Dichte F_x durch die Fläche A in Richtung der Flächennormalen x (siehe Bild 6) wird durch die Differentialgleichung

$$F_x = \frac{\dot{m}}{A} = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad 2.1$$

ausgedrückt [Barr51]. Der Diffusionskoeffizient D ist eine stoff- und temperaturabhängige Größe und kennzeichnet die Beweglichkeit der Moleküle im Polymer. Das negative Vorzeichen zeigt an, dass der Verlauf des Stoffdurchgangs in Richtung der niedrigeren Konzentration verläuft. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Diffusion in einem isotropen Material und D unabhängig von t und c ist [Cran75].

Nimmt man an, dass das Konzentrationsgefälle $\delta c/\delta x$ innerhalb der Polymermembran mit der Schichtdicke $x = l$ konstant ist, kann man die Gleichung 2.1 zu

$$\dot{m} = A \cdot D \frac{c_{1,P} - c_{2,P}}{l} \quad 2.2$$

umformen. Damit ein Molekül durch eine Folie diffundieren kann, muss es sich zunächst in der Polymermatrix lösen. Die Löslichkeit, und damit die Konzentration des Permeats im Polymer, wird durch die Konzentration im umgebenden Medium und die Wechselwirkungen zwischen Permeat und Polymer bestimmt. Diese Wechselwirkungen werden durch den thermodynamischen Zustand, wie den Druck des Systems, sowie von der Struktur und Polarität der Moleküle determiniert [Hale91].

Für Gase beschreibt das *Gesetz von Henry* diesen Zusammenhang über die Proportionalität der in der Polymerstruktur gelösten Konzentration eines Gases oder Dampfes c_p zu seinem Partialdruck p :

$$c_p = S \cdot p. \quad 2.3$$

Auch in Flüssigkeiten gelöste organische Verbindungen, wie die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen, können sich analog zu Gasen in polymeren Folien lösen. Die Verteilung dieser Substanzen im Polymer und auch die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit der Polymermatrix werden durch die Größe und chemische Struktur der Substanzen bestimmt.

In erster Näherung gelten das *Gesetz von Henry* und die beschriebenen Gleichungen auch für organische Verbindungen. Doch man muss beachten, dass es auf Grund der komplexeren Molekülstruktur zu Abweichungen kommen kann. Anders als bei den Gasen spricht man vom Verteilungskoeffizienten K , wenn das Permeat auf beiden Seiten einer betrachteten Polymerfolie in der gleichen Phase, zum Beispiel flüssig, vorliegt. Der Verteilungskoeffizient

K ist als das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes im Polymer c_P und in der umgebenden Flüssigkeit c_L definiert:

$$K = \frac{c_P}{c_L} \quad 2.4$$

Setzt man Gleichung 2.4 in 2.2 ein, so lässt sich der Massenstrom durch die Fläche A eines Polymers mit der Schichtdicke l für den stationären Fall durch

$$\dot{m} = D \cdot K \cdot A \frac{c_{1,L} - c_{2,L}}{l} \quad 2.5$$

ausdrücken. Diese aus dem 1. Fick'schen Gesetz abgeleitete Beziehung gilt nur, wenn die Diffusions- und Verteilungskoeffizienten über den Betrachtungszeitraum zeitlich konstant sind.

Bei starken Wechselwirkungen zwischen Polymer und Permeatmolekülen ist D hingegen nicht mehr konstant, sondern abhängig von der Konzentration c des Permeats. Der Grund liegt darin, dass Permeatmoleküle im Polymer sorbiert und immobilisiert werden, was zu Wechselwirkungen bis hin zu einer Plastifizierung oder Quellung der Polymerfolie führen kann. Diese Art der Permeation wird *Fick'scher Stoffdurchgang Typ II* genannt [Tsuj03, Ross96, Roge85]. Er weicht von dem bereits beschriebenen Stoffdurchgang nach dem *Fick'schen Typ I* ab, der proportional zum lokalen Konzentrationsgradienten ist [Laga04, Mauv05].

Zur Berechnung der mehrdimensionalen, instationären Permeation kann das 2. Fick'sche Gesetz verwendet werden. Es beschreibt die zeitliche und räumliche Änderung der Konzentration eines diffundierenden Stoffes $\delta c / \delta t$ an einem beliebigen Punkt in der dreidimensionalen Polymermatrix [Scha03].

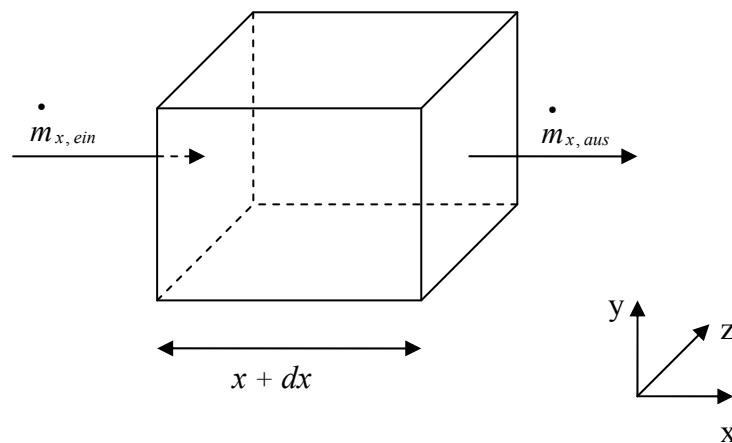


Bild 7: Stoffdurchgang durch einen plattenförmigen Volumenausschnitt einer Polymermatrix

Der in einen plattenförmigen Volumenausschnitt in x -Richtung eintretende Stoff-Fluss-Dichte F_x (siehe Bild 7) wird durch das 1. Fick'sche Gesetz (Gleichung 2.2) ausgedrückt [Barr51]. Für die austretende Stoffmenge gilt an der Stelle $x + \partial x$:

$$F_{x+\partial x} = -D \cdot \left[\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \partial x \right] \quad 2.6$$

Aus der Differenz der ein- und ausströmenden Stoffmenge ergibt sich insgesamt eine Konzentrationsänderung in x-Richtung von:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{F_x - F_{x+\partial x}}{dx} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad 2.7$$

Betrachtet man das plattenförmige Volumenelement mit den Kantenlängen $2 \cdot dx$, $2 \cdot dy$ und $2 \cdot dz$ im kartesischen Koordinatensystem (siehe Bild 7), so lässt sich der in x-Richtung durch die Seitenfläche in das Volumenelement ein- und austretende Massenstrom durch

$$\dot{m}_{x, \text{ein}} = 4 \cdot dy \, dz \left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad 2.8$$

beziehungsweise

$$\dot{m}_{x, \text{aus}} = 4 \cdot dy \, dz \left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad 2.9$$

beschreiben. Daraus ergibt sich bei der Diffusion insgesamt eine im betrachteten Volumenelement verbleibende Stoffmenge von:

$$\Delta \dot{m}_{x,y,z} = -8 \cdot dx \, dy \, dz \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right) \quad 2.10$$

Geht man davon aus, dass diese Beziehung nicht nur für die x-Richtung sondern für alle Raumrichtungen gilt, lässt sich die zeitliche Konzentrationsänderung im betrachteten Volumenelement durch

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\dot{\Delta m}_x + \dot{\Delta m}_y + \dot{\Delta m}_z}{8 \cdot dx \, dy \, dz} = -\frac{\partial F_x}{\partial x} - \frac{\partial F_y}{\partial y} - \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad 2.11$$

ausdrücken [Cran75, Comy85].

Mit dem 1. Fick'schen Gesetz (Formel 2.2) und unter Annahme eines richtungsunabhängigen Diffusionskoeffizienten D lässt sich folgende allgemeine Differentialgleichung aufstellen, die auch als das 2. Fick'sche Gesetz bekannt ist:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad 2.12$$

Diese in der Literatur häufig zu findende Gleichung kann unter der Berücksichtigung definierter Randbedingungen gelöst werden. Darauf wird im Kapitel 3.2.7 dieser Arbeit weiter eingegangen.

2.3.1.2 Dual-Sorption-Modell

Das bereits beschriebene *Lösungs-Diffusions-Modell* mit konstanten Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten bildet den Stoffdurchgang von Gasen und flüchtigen Komponenten durch homogene Polymere bei Atmosphärendruck ab. Allerdings wurde bereits bei moderat erhöhten Drücken (< 16 MPa) ein nichtlinearer Zusammenhang des Stoffdurchgangs vom Konzentrationsgefälle festgestellt [Bond04, Isla02, Scha03].

Das *Dual-Sorption-Modell* verfolgt den Ansatz, den Diffusionskoeffizienten D über die molekularen Eigenschaften der Komponenten zu beschreiben [Wijm04, Ster81]. Die zugrunde liegende Annahme für die nichtlineare Abweichung des Stoffdurchgangs vom *Lösungs-Diffusions-Modell* ist, dass sich verschiedene Populationen von Permeatmolekülen mit unterschiedlichen Mobilitäten $m(c)$ im Polymer befinden. Ein Teil der permeierenden Substanzen besitzt nach der Modellvorstellung eine sehr geringe Mobilität, die dazu führt, dass eine Teilkonzentration c_H der Permeatmoleküle durch Adsorption an energetisch vorteilhaften Bindungsstellen immobilisiert wird. Dieser Teil wird als der *Langmuir-Anteil* bezeichnet [Tsuji03, Mauz83, Ster80, Roge85].

Die restliche Teilkonzentration c_D der Permeatmoleküle löst sich gemäß nach dem *Gesetz von Henry* (*Lösungs-Diffusions-Modell*: Gleichung 2.3) in der Polymermatrix und diffundiert durch die Polymerstruktur.

Die Konzentration der immobilen Molekülpopulation c_H kann bei einem definierten Partialdruck des umgebenden Mediums p durch die *Langmuir-Gleichung* ausgedrückt werden [Laga04, Tsuji03]:

$$c_H = c'_H \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad 2.13$$

Dabei stellt c'_H eine Hohlraumsättigungskonstante für die Adsorption an energetisch vorteilhaften Bindungsstellen dar. Die Hohlraumaffinitätskonstante b beschreibt das Massenverhältnis der Sorption an bevorzugten Bindungsstellen im Vergleich zu den frei diffundierenden Molekülen.

Die Gesamtkonzentration c der im Polymer verteilten Substanz setzt sich damit in Abhängigkeit vom Partialdruck des Permeats aus dem Anteil c_D , der nach dem Gesetz von Henry gelösten Moleküle, und der Konzentration c_H , der nach der Langmuirschen-Adsorptions-Isotherme sorbierten Teilchen, zusammen (siehe Bild 8) [Solm04, Fredr85]:

$$c = c_D + c_H = K \cdot p + \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad 2.14$$

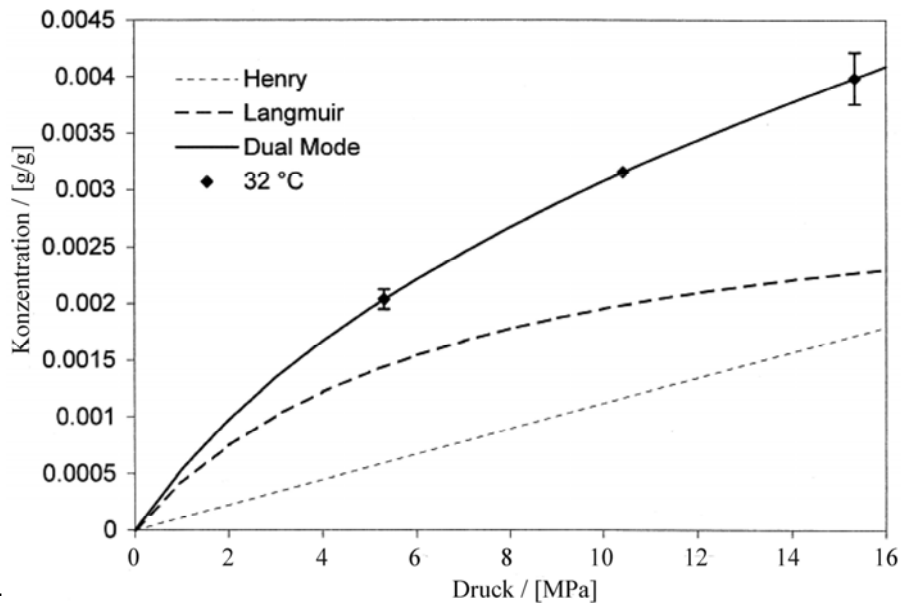


Bild 8: Konzentration von Methan in PE-HD (32 °C) nach dem Dual-Sorption-Modell [nach Solm04]

Verschiedene Ergebnisse von Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten von Gasen in Polymeren zeigen, dass die lineare Löslichkeit nach dem *Gesetz von Henry* (Typ I in Bild 9) nur für Normaldruckbedingungen gilt [Solm04, Roge85]. Beispielsweise ist die druckabhängige Löslichkeit von Methan in HD-PE bei 16 MPa nicht mehr linear (siehe Bild 8 und Typ II in Bild 9).

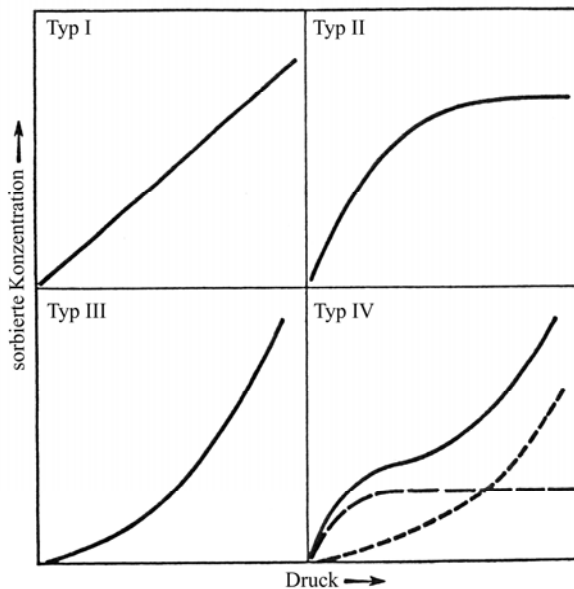


Bild 9: Typische Arten von Sorptionsisothermen in Polymeren [Roge85]

Dieses Verhalten vom Typ II findet sich besonders bei Ionomeren oder Polymeren mit polaren Gruppen. Nachdem die energetisch bevorzugten spezifischen Bindungsstellen vollständig besetzt sind, findet nur noch ein reiner Lösungsmechanismus in der Polymermatrix statt [Viet72, Viet65].

Das Löslichkeitsverhalten des Types III beschreibt eine kontinuierlich steigende Löslichkeit mit dem Druck. Physikalisch lässt sich dieser Effekt mit der *Flory-Huggins-Theorie* erklären. Dabei wird angenommen, dass bereits gelöstes Permeat die Polymerstruktur in der Art beeinflusst, dass nachfolgende Moleküle leichter gelöst

werden können. Durch die Wechselwirkungen bei der Immobilisierung in den energetisch bevorzugten Bindungsstellen werden die strukturellen Eigenschaften des Polymers verändert [Ass74, Kuma96]. Das hat zur Folge, dass sich mit steigender Menge sorbierter Moleküle die Beweglichkeit der Polymerketten, ähnlich einer Quellung eines Kunststoffes, erhöht.

Diese Potenzialänderung zwischen den Polymerketten hat einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie und damit auf den Diffusionskoeffizienten, der mit der gelösten Stoffmenge und dem steigenden Druck zunimmt [Böhn03, Pace79]. Die Veränderung der Aktivierungsenergie lässt sich nach ROGERS zu dem Term

$$E_D = E_{D,0} - \gamma RT \quad 2.15$$

zusammenfassen [Roge85]. Dabei ist γ eine Stoffkonstante des Polymers, welche die Eigenschaft beschreibt, in welchem Maß eine definierte Menge an sorbierten Molekülen zu einer Veränderung der Beweglichkeit der Kettensegmente des Polymers führt. In der Gleichung 2.15 drückt $E_{D,0}$ die Aktivierungsenergie der konzentrationsunabhängigen Diffusion aus. Gleichung 2.16 beschreibt Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Aktivierungsenergie und der Temperatur [Barr51]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_D}{RT}} \quad 2.16$$

Eine andere Erklärung des Löslichkeitsverhaltens nach Typ III ist, dass die Wechselwirkungen der Permeatmoleküle untereinander größer als zwischen Permeat und Polymer sind. Dadurch entstehen an bereits sorbierten Molekülen zusätzliche Bindungsstellen, die bevorzugt zur Clusterbildung von Permeatmolekülen führen [Mach72].

Der Löslichkeitsmechanismus nach dem Typ IV kann als eine Kombination aus Typ II und III gesehen werden [Roge85]. Zunächst werden die Moleküle nach dem Typ II an polaren Gruppen sorbiert. Bei steigendem (Partial-)Druck dominieren echte Lösungs- und Clusterbildungsprozesse nach dem Typ III.

Eine Weiterentwicklung des *Dual-Sorption-Modells* stellt das *Partielle-Immobilisation-Modell* dar. BARRER und weitere Autoren berücksichtigen dabei zusätzlich den gegenseitigen Wechsel von Molekülen zwischen der mobilen Molekülpopulation nach HENRY und der immobilen nach LANGMUIR [Laga04, Isla02, Barr58, Barr84]. Im Gegensatz zum *Dual-Sorption-Modell* werden die Moleküle der Langmuir-Spezies nicht mehr als total immobilisiert angesehen, sondern es wird eine gewisse Mobilität angenommen.

Nach diesem Modell existieren zwei Diffusionskoeffizienten, die in der Summe die Diffusion der unterschiedlich mobilen Molekülpopulationen der Polymermatrix beschreiben. Damit lässt sich der gesamte diffusive Stofftransport F_x durch die Fläche A in Richtung der Flächennormalen x mit der Formel

$$F_x = -D_L \left(\frac{dc_L}{dx} \right) - D_H \left(\frac{dc_H}{dx} \right) \quad \text{mit } c_L = \text{Konzentration nach Langmuir} \\ \text{und } c_H = \text{Konzentration nach Henry} \quad 2.17$$

beschreiben. Nimmt man an, dass sich alle Moleküle gemäß dem *Gesetz von Henry* lösen, berechnet sich die Permeation nach dem *Lösungs-Diffusions-Modell*. Liegt zusätzlich eine mobile und immobile Fraktion vor, so gilt, dass der Permeationskoeffizient mit steigendem Druck sinkt [Tsuji03].

2.3.1.3 Freies-Volumen-Modell

Das gesamte spezifische Volumen einer Polymermatrix V lässt sich als die Summe mehrerer Komponenten sehen.

Die Basiseinheit bildet das spezifische van-der-Waals-Volumen V_W (siehe Bild 10) [Neog96]. Dieses molekulare Volumen ist durch die Struktur und den Aufbau des Polymers bedingt. Die Moleküle und Ketten eines Polymers lagern aufgrund von Wechselwirkungen nicht zu einer optimal dichten Packung zusammen und nehmen mehr Raum ein. Das spezifische van-der-Waals-Volumen V_W wird daher in der Regel mit dem Faktor 1,3 multipliziert. Das entspricht in etwa der Packungsdichte einer kubisch-dichtesten Kristallstruktur bei 0 K und wird als das von den Polymerketten besetzte Volumen V_{occ} bei 0 K bezeichnet (siehe Bild 10) [Budd05].

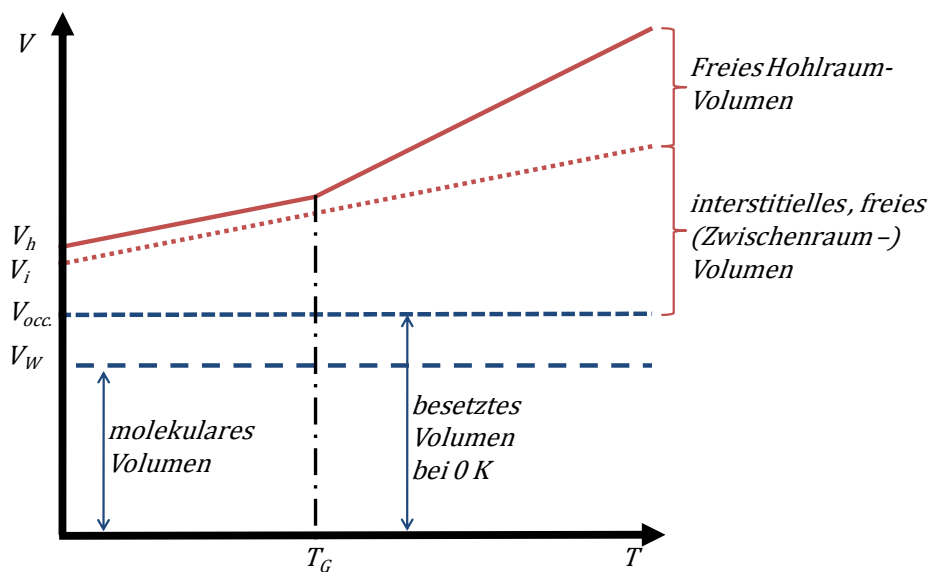


Bild 10: Temperaturabhängigkeit der Elemente des spezifischen Volumens [nach Budd05]

Die Differenz des besetzten Volumens V_{occ} zum spezifischen Gesamtvolumen stellt das *Freie Volumen* dar [McGo01]. Dieses lässt sich in das *Freie Hohlräumvolumen* und das *interstitielle (Zwischenraum-)Volumen* unterteilen (siehe Bild 10). Das *interstitielle freie Volumen* wird aus der Summe von relativ kleinen freien Zwischenräumen um jedes Molekül gebildet. Man geht bei dem *Freien-Volumen-Modell* davon aus, dass diese räumlich fixierten Volumina nur von sehr kleinen Molekülen, wie Helium, zur Diffusion genutzt werden können [Thra99]. Der Hauptbeitrag zur Diffusion wird von dem *Freien Hohlräumvolumen* geleistet, welches im Folgenden zur Vereinfachung als das *Freie Volumen* V_h bezeichnet wird.

Grundsätzlich gilt, dass der Anteil des *Freien Volumens* mit abnehmender Temperatur sinkt. Bei der Glasübergangstemperatur T_G geht ein amorphes Polymer vom gummielastischen Zustand in einen spröden, hartelastischen über. Dadurch werden die *Freien Volumina* in der Polymermatrix weitgehend immobilisiert. Dies hat neben der Änderung der mechanischen Eigenschaften einen Einfluss auf den Stoffdurchgang. Unterhalb von T_G beträgt der Anteil des *Freien Volumens* nur noch ca. 2,5 % des Gesamtvolumens. Die zur Diffusion benötigte Aktivierungsenergie E_D liegt dabei oberhalb von T_G in einem Bereich von 25-50 kJ/mol, unterhalb kann sie bis zu 170 kJ/mol betragen [Roge85].

Um diesen Effekt auszudrücken lässt sich das *Freie Volumen* auch durch

$$V_h = (V_h)_{T_G} + \Delta\alpha \cdot (T - T_G). \quad 2.18$$

beschreiben. $(V_h)_{T_G}$ charakterisiert den Anteil des *Freien Volumens* bei der Glasübergangstemperatur T_G . Der Faktor $\Delta\alpha$ in Gleichung 2.18 beschreibt den Unterschied des thermischen Expansionsfaktors ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G . Für die meisten Polymere beträgt der räumliche thermische Expansionsfaktor $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [Kova94].

Das *Freie-Volumen-Modell* beschreibt die Diffusion durch ein semikristallines Polymer mit einer zufälligen kontinuierlichen Umverteilung von *Freien Volumina* in der Polymermatrix.

Nach dem Modell verändern die Molekülketten in einem Polymer durch Eigenschwingungen kontinuierlich ihre Positionen im Raum, wodurch fluktuierende *Freie Volumina* entstehen. Permeierende Moleküle können, nachdem sie sich im Polymer gelöst haben, diese *Freien Volumina* besetzen. Neuere Untersuchungen von Polymeren mittels Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) weisen darauf hin, dass die Größenverteilung der *Freien Volumina* oberhalb von T_G nicht, wie zunächst angenommen, zufällig und gleichverteilt ist, sondern dass sich vielmehr eine inhomogene, fluktuierende Verteilung der *Freien Volumina* in der Polymermatrix findet [Shan07].

Für einen Platzwechsel beziehungsweise Diffusionsschritt ist eine gemeinsame Neuorientierung der Permeatmoleküle und der umgebenden Polymerketten notwendig. Dabei müssen Wechselwirkungen, wie van-der-Waals-Kräfte, aufgebrochen werden. Die für die Ausbildung von Zellen an *Freien Volumina* und für die Platzwechsel notwendige Aktivierungsenergie E_D steigt mit der Molekül- und Zellengröße an. Ist die Schwingungsenergie der Permeatmoleküle groß genug, kann ein Teilchen von einer in eine benachbarte, unbesetzte Zelle überspringen (siehe Bild 11). Voraussetzung dafür ist, dass das benachbarte *Freie Volumen* mindestens eine kritische Größe und Struktur hat, die dem Aufbau des Permeatmoleküls entspricht.

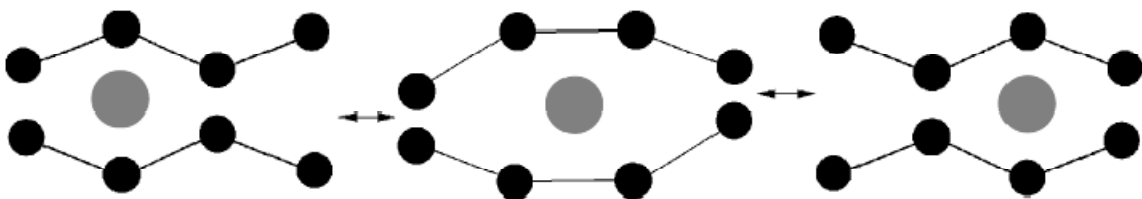


Bild 11: Schematische Darstellung eines Diffusionsschritts [Scha03]

Die Diffusionsenergie für einen Platzwechsel ist im Verhältnis zur benötigten Energie E_h für die Entstehung eines *Freien Volumens* V_h gering. Dies wird durch die geringe Mobilität der Polymerketten im Verhältnis zu den schnellen Translationsbewegungen des Permeats deutlich. Der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist also die Bildung eines *Freien Volumens* durch die Bewegung der Polymerketten [Budd05].

Ein vereinfachtes Modell nach COHEN UND TURNBULL und FUJITA beschreibt die Proportionalität des Diffusionskoeffizienten D allein in Abhängigkeit vom Molekylvolumen B_d und dem verfügbaren *Freien Volumen* V_h [Cohe61, Cohe70, Fuji61]:

$$D \propto e^{\frac{-B_d}{V_h}} \quad 2.19$$

Die Größe und die Beständigkeit der *Freien Volumina* hängen, wie angesprochen, direkt von der Kettenbeweglichkeit und damit indirekt von der Temperatur ab. Allerdings wird die Kettenbeweglichkeit auch durch bereits im Polymer gelöstes Permeat bestimmt. MARAIS ET AL. konnten für verschiedene Polymere zeigen, dass ein Anstieg des Diffusionskoeffizienten auf eine Vergrößerung des *Freien Volumens* durch die Sorption von Wassermolekülen (Permeat) zurückzuführen ist [Mara00].

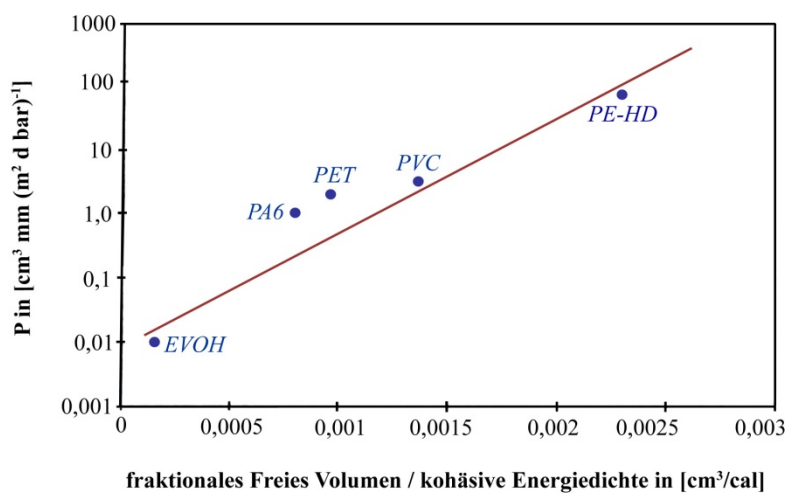


Bild 12: Sauerstoff-Permeabilität von kommerziellen Packstoffen in Abhängigkeit vom *Freien Volumen* [nach Laga04]

angibt. Sie ist proportional zum Quadrat der Löslichkeit [Laga04, Hale91]. Die Abhängigkeit des Permeationskoeffizienten vom *Freien Volumen* und der kohäsiven Energiedichte zeigt Bild 12.

Weiterführende Arbeiten zum *Freien-Volumen-Modell* nutzen die Positronen-Annihilations-Spektroskopie (*PAS*) zur Detektion der Größenverteilung von *Freien Volumina*, um die Modellvorstellung empirisch zu belegen [Mace65, Mace66]. Einige ausgewählte Untersuchungen werden im Zusammenhang mit dem Hochdruckeinfluss auf die *Freien Volumina* in Kapitel 2.4 beschrieben.

Die Haupteinflussgrößen auf den Stoffdurchgang durch Polymere nach dem *Freien-Volumen-Modell* sind vor allem:

- die Kettensegmentbeweglichkeit
- die kohäsive Energiedichte
- die Temperatur
- den Eigenschaften der Permeatmoleküle
- die Konzentration des bereits im Polymer sorbierten Permeats
- das tatsächlich besetzte *Freie Volumen* V_h

Die beschriebenen Wechselwirkungen sind von der Struktur des Polymers abhängig, die mit der Art, Polarität und Anzahl der funktionellen Gruppen variiert [Barb97, Cohe61, Cohe70]. Diesen Zusammenhang drückt die *kohäsive Energiedichte pro Volumeneinheit* aus, welche die Stärke der Interaktionen zwischen den Molekülen

2.3.2 Einflussfaktoren auf die Permeation

Niedermolekulare Stoffe, wie Gase oder Aromastoffe, können entsprechend dem Konzentrations- oder Partialdruckgefälle durch ein Polymer permeieren. Unter Normaldruckbedingungen hängt der Stoffdurchgang durch derartige semikristalline Packstoffe und Packmittel von verschiedenen Einflussfaktoren ab, die auch eine Rolle für das Verhalten unter Hochdruck spielen können und daher im Folgenden dargestellt werden.

Morphologie von Polymeren

Die Eigenschaften von Polymeren werden durch die Ausbildung bestimmter Strukturen bei dem Herstellungsprozesses bestimmt. Charakteristische Merkmale sind die Form, die Größe und die räumliche Verteilung der kristallinen und amorphen Bereiche. Die meisten Polymere, die in Packstoffen und Packmitteln für Lebensmittel eingesetzt werden, sind semikristallin. Die Dichte und der Kristallisationsgrad bestimmen verschiedene Materialeigenschaften, wie die Sprödigkeit und Festigkeit der Polymere. Bei Temperaturen, die unterhalb der Schmelztemperatur liegen, stellen kristalline Regionen eine quasi undurchdringliche Barriere für permeierende Moleküle dar. Auch die Löslichkeit für die Permeatmoleküle kann in diesen Bereichen vernachlässigt werden. Über die Mikrohohlräume in den amorphen Bereichen wird das *Freie Volumen* und damit die Möglichkeit eines Stoffes, durch diese Matrix zu diffundieren, festgelegt. Damit ist die Löslichkeit S eines Stoffes im Polymer direkt vom Kristallisationsgrad α abhängig (S^α = Löslichkeit in vollständig amorphen Polymer):

$$S = (1 - \alpha) \cdot S^\alpha \quad 2.20$$

In der amorphen Phase eines Polymers werden die Polymerketten nicht durch intermolekulare Bindungen sondern lediglich durch sekundäre Kräfte, wie van-der-Waals-Bindungen, zusammengehalten [Laga04]. Diese Struktur erlaubt es den Molekülen, durch die Matrix zu diffundieren.

Durch thermische und mechanische Belastungen können Bereiche so ausgerichtet und orientiert werden, dass es zu einer Nachkristallisation kommt [Mrki06]. Dabei werden beispielsweise die in Polyethylenterephthalat (*PET*) enthaltenen aromatischen Ringe und Kristalllamellen parallel zur Dehnungsrichtung ausgerichtet [Gohi93]. Diese Veränderung hat zur Folge, dass der Stoffdurchgang durch das Polymer von der Orientierungsachse abhängt und die Permeationsrate orthogonal zur Orientierungsrichtung vermindert wird. Vor allem bei Polymeren mit einem geringen kristallinen Anteil, wie *PET* oder *PE* ist dieser Effekt stark ausgeprägt [Pete75, Ashl85]. Beide Polymere gehören zur Gruppe der Thermoplaste. Diese werden bevorzugt für Lebensmittelverpackungen und daher auch in dieser Arbeit eingesetzt und untersucht.

Für die meisten Substanzen gilt, dass die Permeationsrate durch Polymere mit steigender struktureller Symmetrie und Dichte der Polymermatrix abnimmt. Eine chemische Modifikation der Polymerstruktur, wie eine Erhöhung des Anteils an kohäsiven, polaren Gruppen durch Copolymerisation, kann darüber hinaus einen deutlichen Effekt auf die Diffusion haben [Roge85].

Ein Beispiel dafür sind Ionomere, bei deren Herstellung neben amorphen und kristallinen Bereichen auch ionische Cluster erzeugt werden. Dies führt zu einer erhöhten Wasserdampfdurchlässigkeit [Piri93]. Durch diese ionische Vernetzung besitzen die Polymere trotz eines vergleichsweise geringen Kristallisationsgrades eine erhöhte Steifigkeit, die bei höheren Temperaturen reversibel abnimmt.

Eine andere Möglichkeit zur Modifikation der Polymerstruktur stellen die ebenfalls bei den Versuchsreihen verwendeten Thermoplastischen Elastomere (*TPE*) dar. Durch Wärmezufuhr werden diese Polymere plastisch und zeigen bei Abkühlung wieder ein elastisches Verhalten. Im Gegensatz zur chemischen Vernetzung der Elastomere handelt es sich bei *TPE* um eine reversible physikalische Vernetzung. Durch diese Art der weniger dichten Quervernetzung finden sich kaum strukturelle Symmetrien und Wechselwirkungen in der Polymermatrix, was eine sehr hohe Permeationsrate zur Folge hat. Das Molekulargewicht der Polymerketten hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf den Stoffdurchgang.

Die Glasübergangstemperatur als charakteristische Größe von Polymeren

Teilkristalline und amorphe Polymere werden unter anderem durch die Glasübergangstemperatur T_G charakterisiert. Ein Glasübergang ist kein Übergang zwischen Gleichgewichtszuständen sondern zwischen zwei metastabilen amorphen Phasen, der unterkühlten Flüssigkeit und einer ungeordneten Festphase [Hendr02]. Die Glasübergangstemperatur hängt im Wesentlichen von der Struktur der Polymere ab. Die Seitenketten, die an der Hauptkette kovalent gebunden sind, wirken dabei entweder als Widerhaken oder Abstandshalter. Je länger die Seitenketten sind und je mehr von ihnen im Polymer anziehend wechselwirken, desto höher ist die Glasübergangstemperatur. Wirken die Polymerketten oder auch Additive aufgrund ihrer chemischen Struktur hingegen abstoßend, so werden die Hauptketten in der Matrix auseinander gedrückt und es wird mehr Raum für die Bewegungen der Hauptkette geschaffen. Dies erniedrigt die Glasübergangstemperatur.

Unterhalb von T_G ist die Beweglichkeit der Kettensegmente bei glasartigen Polymeren und damit die Diffusion eingeschränkt. Für Polymere dieses Zustandes stellt man, im Gegensatz zu elastischen Polymeren, eine zunehmende Löslichkeit von Permeat mit abnehmender Größe der Permeatmoleküle fest [Sfir81].

Wechselwirkungen zwischen Permeat und Polymer

Messbare Schwankungen des Stoffdurchgangs sind in der Regel die Folge von lokalen Inhomogenitäten und von Veränderungen der Polymerstruktur. Diese können neben mechanischen Stress, beispielsweise durch eine Hochdruckbehandlung, auch auf Quellungsphänomene bei der Sorption zurückzuführen sein.

Die Umgebungsfeuchte und die Wasseraktivität der verpackten Produkte können die Durchlässigkeit der polymeren Verpackungsfolie beeinflussen. Für die meisten industriell verwendeten Verpackungsfolien ist der Permeationskoeffizient nahezu unabhängig von der relativen Feuchte. Es gibt jedoch einige Polymere, wie etwa Ethylenvinylalkohol (*EVOH*) oder Polyamid (*PA*), die bezüglich ihrer Permeabilität eine starke Abhängigkeit von der relativen Feuchte zeigen. Vor allem polare Gruppen in der Polymermatrix führen zur

verstärkten Wasserdampfaufnahme, zum Schwellen und zur Plastifizierung des Polymers. Es wird angenommen, dass das Wasser mit Hydroxylgruppen in der Polymermatrix interagieren kann und dadurch bestehende Wasserstoffbrückenbindungen schwächt. Dadurch kann sich der Stoffdurchgang, beispielsweise bei *EVOH* um den Faktor 1000, erhöhen [DeLa88].

Durch die Lösung von Substanzen im Polymer kann es demnach zu einer Vergrößerung des Kettenabstandes und damit zu einer Aufweitung der Polymermatrix bis hin zur Delamination von Verbundfolien oder zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Packstoffen kommen [Olaf95, Tawf98]. Dies führt zu einer Beeinflussung der Morphologie und kann eine verstärkte Stoffdurchlässigkeit zur Folge haben [Will02, Boye05, Sadl90, Roge85].

Vor allem CO_2 , welches oft als typisches Schutzgas in Lebensmittelverpackungen verwendet wird, löst sich unter Druck in der Polymermatrix und führt zu einer Veränderung der Glasübergangstemperatur und der Permeationsrate [Tsuji03].

Insgesamt haben vor allem die Größe, die Form und die funktionellen Gruppen der Permeatmoleküle einen maßgeblichen Einfluss auf die Wechselwirkungen und die Löslichkeit in der Polymermatrix. So haben BERENS UND HOPFENBERG für verschiedene Polymere und Permeatmoleküle mit vergleichbarem Molekulargewicht und Volumen festgestellt, dass flache, stromlinienförmige Moleküle eine um den Faktor 10^3 höhere Diffusion gegenüber kugelförmigen Molekülen gleichen Volumens zeigen [Bere82].

Allgemein wird die Löslichkeit in der Matrix vor allem von der Polarität der Moleküle und der Polymermatrix beeinflusst. Unpolare Stoffe diffundieren schneller und lösen sich besser in unpolaren, hydrophoben Polymeren wie PE oder PP. Beispielsweise ist der Stoffdurchgang unpolarer Gase, wie O_2 und N_2 , durch eine PA-Folie mit polaren Amidgruppen im Vergleich zu PE verzögert, obwohl PA eine sehr viel geringere Kristallinität besitzt [Mrki06].

Temperatureinfluss

Schon BARRER konnte zeigen, dass bei der Zufuhr von Wärmeenergie sowohl für den Diffusions- als auch für den Löslichkeitskoeffizienten, beispielsweise von Schutzgasen in der Verpackungsfolie, exponentielle Arrhenius-Ansätze gelten [Barr51]:

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-E_D}{R \cdot T}} \quad 2.21$$

und

$$S = S_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H_S}{R \cdot T}} \quad 2.22$$

Dabei ist E_D : *Aktivierungsenergie der Diffusion* und ΔH_S : *Lösungsenergie*

Die Aktivierungsenergie E_D kann modellhaft als der Energiebetrag gesehen werden, der notwendig ist, um die Kettensegmente der Polymere aufzuweiten, so dass ein diffundierendes Molekül den Freiraum besetzen kann (siehe *Freie-Volumen-Theorie* in Kapitel 2.3.1.3). Laut BERENS UND HOPFENBERG lässt sich die Aktivierungsenergie ausgewählter Substanzen in Thermoplasten daher unter anderem mit der Molekülgröße des Permeats korrelieren [Bere82].

Um den Löslichkeitskoeffizienten S und die Verteilung von Gasen und Dämpfen in Polymeren näher zu charakterisieren, lässt sich die Lösungsenergie ΔH_S als Summe der molaren Kondensationswärme und der molaren Vermischungsenergie ausdrücken.

$$\Delta H_S = \Delta \bar{H}_{Kond.} + \Delta \bar{H}_L \quad 2.23$$

Die Lösung von Substanzen in Polymeren kann als ein zweistufiger Prozess beschrieben werden. Zunächst kondensiert das gasförmige Permeat und verteilt sich anschließend in der Polymermatrix. Für Gase, wie N_2 , O_2 oder He, deren kritischer Punkt weit unterhalb der bei der Hochdruckbehandlung üblicherweise eingesetzten Temperaturen liegt, ist der Anteil der Kondensationswärme $\Delta \bar{H}_{Kond.}$ zu vernachlässigen. Da die Vermischungsenergie $\Delta \bar{H}_L$ stets positiv ist, steigt die Löslichkeit dieser Gase mit der Temperatur.

Betrachtet man hingegen andere, leicht kondensierbare Substanzen, wie CO_2 oder Kohlenwasserstoffe, so dominiert der negative Anteil von $\Delta \bar{H}_{Kond.}$ die Lösungsenergie ΔH_S . Die Konsequenz ist, dass die Löslichkeit dieser Stoffe mit steigender Temperatur abnimmt [McGo01, Roge85].

Für flüssig-flüssig-Systeme kann, wie bereits beschrieben, der Verteilungskoeffizient K (siehe Gleichung 2.4 in Kapitel 2.3.1.1) analog zum Löslichkeitskoeffizient S verwendet werden.

Aufgrund der beschriebenen Temperaturabhängigkeit gilt auch für die Permeationskoeffizienten verschiedener Polymere:

$$P = D \cdot S = D \cdot K = P_0 \cdot e^{\frac{-(E_D + \Delta H_S)}{R \cdot T}} \quad 2.24$$

Somit setzt sich die Aktivierungsenergie der Permeation E_P aus der Aktivierungsenergie für die Diffusion E_D und der Lösungsenergie ΔH_S im Polymer zusammen:

$$E_P = (E_D + \Delta H_S) \quad 2.25$$

Eine mögliche hochdruckinduzierte Veränderung dieser stoffspezifischen Konstante lässt Rückschlüsse auf eine Beeinflussung der Polymereigenschaften oder der Stoffdurchgangskinetik durch die Hochdruckbehandlung zu.

2.4 Die Bedeutung einer Hochdruckbehandlung für Lebensmittelverpackungen

2.4.1 Hochdruckspezifische Aspekte von Vakuum- und Schutzgasverpackungen

Für die Qualitätserhaltung von Lebensmitteln werden häufig Schutzgasverpackungen mit CO_2 oder N_2 Gasanteilen eingesetzt. Durch einen reduzierten Sauerstoffgehalt kann die Schutzgasatmosphäre das Wachstum von Keimen bei der Lagerung unter Normaldruckbedingungen unterdrücken. Eine Reduktion von Mikroorganismen, die zum Beispiel durch eine Rekontamination während der Weiterverarbeitung in das Produkt gelangen, kann sie allerdings nicht bewirken. Selbst bei einer Reinraumtechnologie und sehr strengen Hygienebestimmungen besteht in der Praxis immer die Gefahr einer Kontamination mit ubiquitär vorkommenden lebensmittelverderbenden Keimen, wie Listerien. Aus diesem Grund ist die Hochdruck-Pasteurisation/Sterilisation der Produkte in der Endverpackung von besonderem Vorteil.

Allerdings kann die hohe Kompressibilität der Kopfraumgase bei der Hochdruckbehandlung zu Schäden an der Verpackung führen. Im Handel befindliche, hochdruckbehandelte Produkte werden daher bislang vorwiegend in Vakuumverpackungen angeboten. Diese Verpackungskonzepte stellen allerdings individuelle Lösungen dar, die sich nicht auf andere Produkte übertragen lassen und die oftmals ein hohes Ausfallrisiko haben.

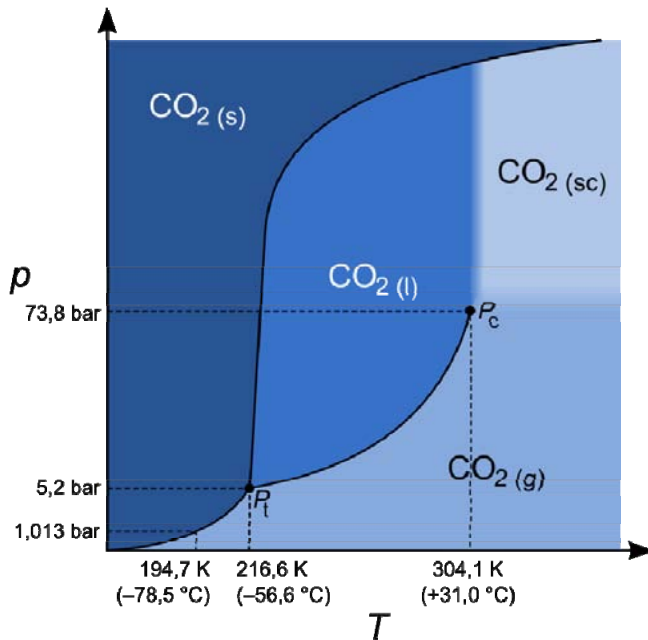


Bild 13: Phasenübergänge von CO₂ [Comm10]

Wechselwirkungen wurde nicht durchgeführt. So sind vor allem die Vorgänge in einer Packung, die durch Schutzgase während der Hochdruckbehandlung bewirkt werden, nur ansatzweise untersucht worden.

Grundsätzlich kann man aber feststellen, dass eine Hochdruckbehandlung starke Volumenveränderungen und Phasenübergänge von Gas, das sich im Kopfraum der Packung befindet, induziert. Dies ist am Beispiel von CO₂ in Bild 13 zu sehen. Daher sind bei einer Hochdruckbehandlung von Schutzgasverpackungen die unterschiedlichen Eigenschaften der Gase, wie der kritische Punkt, zu berücksichtigen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Kritische Temperaturen und Drücke für typische Gase von Schutzatmosphären

Gas	p _c / [MPa]	T _c / [K]
N ₂	3,4	126
O ₂	5,4	154
CO ₂	7,4	304

Für die Prozessführung bedeutet dies, dass sich während der gesamten Druckapplikation Gas in der Polymermatrix löst. Dabei ist unklar, welchen Einfluss die unterschiedlichen Schutzgase haben, wie sich ein möglicher Phasenwechsel von CO₂ in den überkritischen Zustand auswirkt und ob dadurch auch die Permeationsraten anderer Substanzen beeinflusst werden [Wesc97].

In der Literatur wird beispielsweise beschrieben, dass es im Bereich der Förderung von Petroleum unter Druck zu einer Lösung von Gasen in Förderleitungen aus Polymeren

übertragen lassen und die oftmals ein hohes Ausfallrisiko haben.

Im Zusammenhang mit einer Hochdruckbehandlung werden in der Literatur verschiedene Schäden und Druckeinflüsse auf die mechanischen und morphologischen Eigenschaften sowie auf die Barriereigenschaften der Verpackungen beschrieben.

Allerdings sind die verfügbaren Erkenntnisse teilweise widersprüchlich. Viele relevante Einflussgrößen, wie die Barrierefunktion oder die mechanische Stabilität, wurden nur isoliert anhand ausgewählter Polymere betrachtet. Eine ganzheitliche Betrachtung aller

kommen kann. Fällt der Leitungsdruck beispielsweise durch eine Leckage spontan ab, so kommt es durch die gelösten Gase zu einer irreversiblen Schädigung der Polymerstruktur. Diese Art von Schäden wird als „Explosive Decompression Failure“ bezeichnet [Boye07].

2.4.2 Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf die Barrierefunktion

Insgesamt wird deutlich, dass flexible Kunststoffe grundsätzlich für die Hochdruckbehandlung, auch in Kombination mit einer Schutzgasverpackung, geeignet sind, dass jedoch unter ungünstigen Bedingungen, wie bei einem zu schnellen und hohen Druckaufbau, verschiedene druckinduzierte Veränderungen der Folien auftreten können [Ric04, Ludw04, Schm05, Göt02, Ric05, Ric07, Ric07_2, Ric07_4, Ric08, Ric10].

Allerdings gibt es derzeit in der Literatur keine einheitliche Wissensbasis, und die verfügbaren Arbeiten zur dieser Thematik sind oftmals widersprüchlich. Im Folgenden soll dennoch ein Überblick über den Stand des Wissens gegeben werden.

2.4.2.1 Untersuchungen zur Veränderung der Permeation unter Hochdruckeinwirkung

Untersuchungen über die Diffusion und Permeationsraten von Aromakomponenten unter der Einwirkung einer Hochdruckbehandlung von bis zu 500 MPa zeigen, dass der Stoffdurchgang durch Folien (aus PET / Al / PE-LD, PE-HD und PE-HD / PE-LD) mit steigenden Drücken sinkt [Schme04]. SCHMERDER konnte ex-situ mit Hilfe der so genannten Doppelbeutelmethode feststellen, dass der Stoffdurchgang bei allen in dieser Arbeit untersuchten Druckstufen auf ein vergleichbares Restniveau von ca. 0,2-0,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ absinkt (siehe Bild 14).

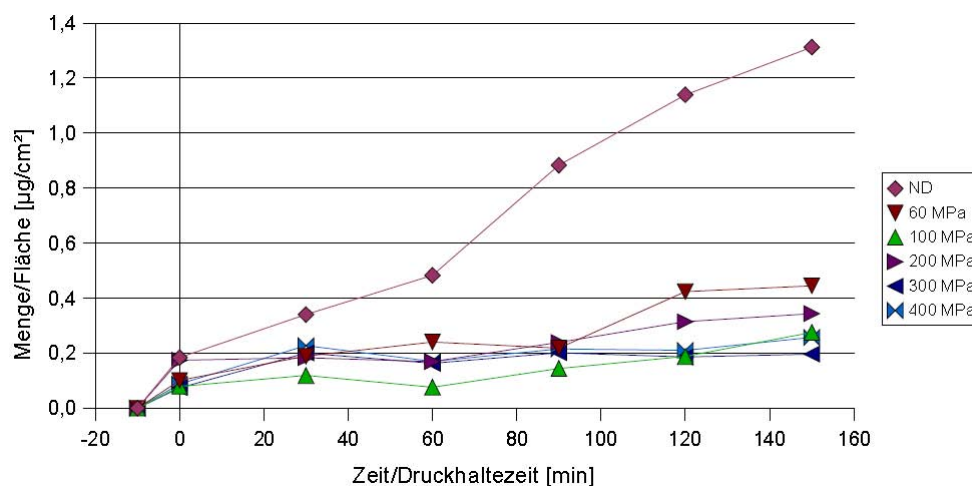


Bild 14: Stoffdurchgang von 1-(4-Hydroxy-phenyl)-3-butanon durch PE-HD bei verschiedenen Drücken und 22 °C (ND: Normaldruck) [Schm04]

Allerdings lassen sich mit dieser Art der diskreten Untersuchungsmethode und der vergleichsweise sehr kurzen Versuchsdauer von maximal 160 Minuten kaum Aussagen zur Kinetik des Stoffdurchgangs treffen. Es kann vermutet werden, dass die Effekte teilweise noch innerhalb der lag-time des Stoffdurchgangs gemessen wurden und daher kinetische Aussagen schwierig sind.

Andere Autoren stellen ebenfalls durch ex-situ-Analysen eine Art Diffusionssperre ab einem Druck von 100-200 MPa fest, die von den Verfassern auf einen reversiblen Glasübergang der Kunststoffolie zurückgeführt wird [Kübe96, Ludw94].

Weiterführende Arbeiten nennen die Kompression der amorphen Bereiche und *Freien Volumina* als Erklärung für den verminderten Stoffdurchgang unter Hochdruck. Dabei kann es zu einem verstärkten Kontakt und zur Interaktion von Seitenketten des Polymers kommen, was die Eigenschaften der Matrix, wie die Polarität, ändert und zu einer geringeren Permeationsrate unter Hochdruck führt [Gowo07, Hris96].

DANCH ET AL. weisen mithilfe von Positronen-Annihilations-Spektroskopie (PAS) am Beispiel von Polymethylpenten nach, dass das *Freie Volumen* durch die Hochdruckeinwirkung abnimmt. Sie stellen fest, dass das durchschnittliche *Freie Volumen* bei 500 MPa auf circa 30 % des Ausgangswertes von $0,12 \text{ nm}^3$ sinkt [Danc07].

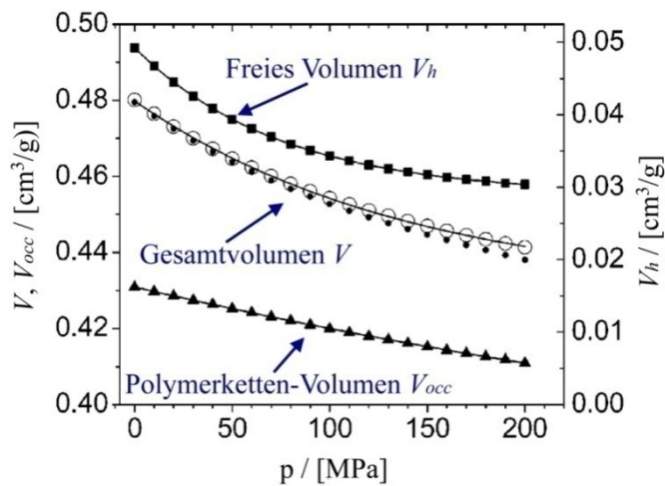


Bild 15: Druckabhängigkeit der spezifischen Volumina von Perfluoro-Methyl-Vinyl-Ether (PMVE) bei $22,5 \text{ °C}$ [nach Dlub05]

Diese Aussage wird durch die Arbeit von DLUBEK ET AL. bestätigt [Dlub05]. Die Autoren können am Beispiel von Perfluoro-Methyl-Vinyl-Ether (PMVE) eine proportionale Verminderung des von den Polymerketten eingenommenen Volumens V_{occ} von etwa $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ feststellen. Diese Kompressionsrate bleibt mit steigendem Druck konstant (siehe Bild 15). In Bezug auf das *Freie Volumen* wird in Bild 15 hingegen deutlich, dass das *Freie Volumen* V_h exponentiell mit dem Druck abnimmt.

DLUBEK ET AL. definieren das *Freie*

Volumen dabei über die verfügbare Hohlraumfraktion h nach

$$V = V_h + V_{occ} = (V \cdot h) + V_{occ}.$$

2.26

2.4.2.2 Untersuchungen zur Veränderung der Permeation nach einer Hochdruckbehandlung

Aus der verfügbaren Literatur wird deutlich, dass die Wissenslage über die Veränderungen von Polymeren nach einer Hochdruckbehandlung nicht eindeutig ist.

- Die Versuchsergebnissen von SCHMERDER mit PE-HD zeigen beispielsweise, dass die Verminderung des Stoffdurchgangs von 1-(4-Hydroxy-phenyl)-3-butanon nach Beendigung der Druckbehandlung wieder weitgehend reversibel ist [Schme04].
- LOPEZ ET AL. können vergleichbare reversible Veränderungen nach einer Hochdruckbehandlung feststellen. Sie berichten, dass die Sauerstoffpermeabilität von Verbundfolien mit EVOH-Barrierschicht nach einer Hochdruckbehandlung (400 und 800 MPa; 40 und 75,8 °C; 5 und 10 min.) kaum verändert wird [Lope05].
- Im Gegensatz zu SCHMERDER und LOPEZ berichten LE-BAIL ET AL. jedoch über eine druckinduzierte Steigerung der Wasserdampfpermeation von PE-LD, die auch nach einer Hochdruckbehandlung (200-600 MPa, 10 °C, 10 min.) irreversibel vorhanden ist [LeBa06].
- CANER ET AL. berichten ebenfalls über druckinduzierte irreversible Veränderungen der Gas- und Wasserdampfbarriere. Allerdings stellen sie im Gegensatz zu LE-BAIL ET AL. fest, dass sich die Gas- und Wasserdampfbarriere von ausgewählten Folienkombinationen durch eine Hochdruckbehandlung bei 600 und 800 MPa (45 °C Ausgangstemperatur) unabhängig von der Druckhaltezeit erhöht [Cane00].
- Dennoch können auch CANER ET AL. in ihrer Arbeit kein einheitliches Ergebnis über die Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf Verbundfolien dokumentieren. Unter gleichen Versuchsbedingungen werden bestimmte Folienverbunde, wie *PE/PA/PE* und *PE/PA/EVOH/PE*, nicht durch die Hochdruckbehandlung beeinträchtigt, während andere in der Barrierefunktion verändert werden [Cane00].

Die dargestellten gegensätzlichen Untersuchungsergebnisse machen deutlich, dass sich Erkenntnisse, die mit einem bestimmten Polymer gewonnen wurden, nicht pauschal auf andere Polymere übertragen lassen. Es besteht auf diesem Gebiet weiterer Forschungsbedarf.

Insgesamt ist festzustellen, dass bei der Mehrzahl der zur Verfügung stehenden Studien keine ergänzenden Untersuchungen zu Veränderungen der Morphologie, wie des Kristallisationsgrades, durchgeführt wurden, um ursächliche Mechanismen der beobachteten Phänomene zu ermitteln.

2.4.2.3 Untersuchungen zur Veränderung der Migrationseigenschaften nach einer Hochdruckbehandlung

Neben der Barriere spielt für Lebensmittelverpackungen auch der Stoffübergang aus der Verpackung ins Lebensmittel eine wichtige Rolle. Untersuchungen des Migrationsverhaltens nach einer Hochdruckbehandlung zeigen, dass die Globalmigration aus dem Packstoff von Siegelrandbeuteln nach einer Hochdruckbehandlung (600 MPa, 20 °C, 60 min.) nicht signifikant zunimmt und unterhalb des EU-Grenzwertes von 10 mg/dm² liegt [Dobi04].

CANER ET AL. bestätigen dies. Sie können am Beispiel des Antioxidans Irganox 1076 zeigen, dass die spezifische Migration aus PE durch den Einfluss einer Hochdruckbehandlung nicht signifikant beeinflusst wird [Cane05].

2.4.2.4 Untersuchungen zur Sorption in Verpackungsfolien unter Druck

Bei Schutzgasverpackungen kann man feststellen, dass die Konzentration von im Material gelösten Gasen unter Hochdruck steigt. Während der Hochdruckbehandlung führt der im Kopfraum der Packung entstehende hohe Partialdruck der Schutzgase zur Aufnahme von

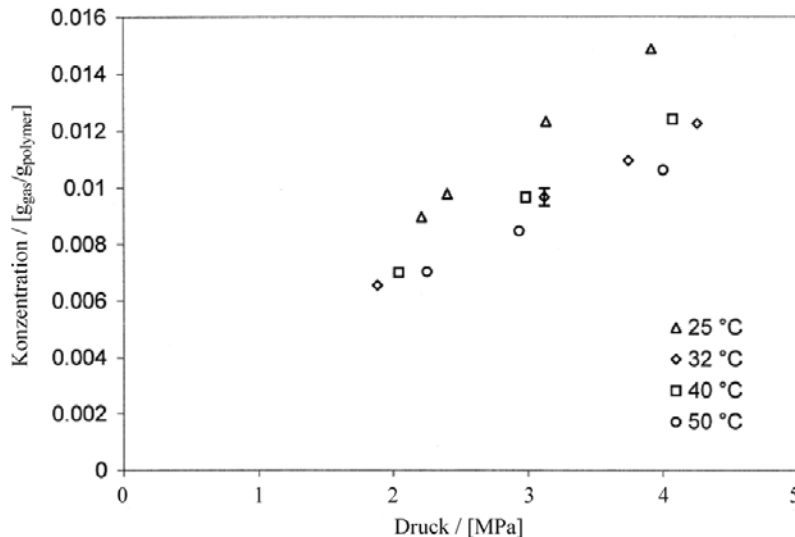


Bild 16: Konzentration von CO₂ in PE-HD als Funktion des Drucks [nach Solm04]

Gasen in das Polymer. VON SOLMS ET AL. zeigen, dass die Löslichkeit von CO₂ in PE-HD nach dem Gesetz von Henry linear (bis zu 5 MPa Behandlungsdruck) steigt (siehe Bild 16) [Solm04]. Bei höheren Drücken konnten jedoch keine Experimente mehr durchgeführt werden

Die Aufnahme von CO₂ oder anderen Stoffen in die Polymerstruktur kann, wie bereits beschrieben, zu einer Veränderung der Barriere und Morphologie führen. Sorbiertes CO₂ kann Plastifizierungseffekte und eine deutlichere Absenkung der Glasübergangstemperatur T_G von Polymeren zur Folge haben [Boye05].

2.4.3 Hochdruckinduzierte morphologische und mechanische Veränderungen

Bei den genannten Studien zu hochdruckinduzierten Veränderungen der Barrierefunktion von Polymeren wurden die beobachteten Phänomene in der Regel nicht im Kontext mit Veränderungen der Morphologie der Polymere betrachtet. Wenn amorphe Materialien komprimiert werden, kann es durch die Einwirkung von Hochdruck allerdings zu einem Phasenübergang erster Ordnung und damit zur Veränderung der Morphologie kommen. Diese polyamorphen Übergänge konnten bereits für einige Flüssigkeiten und Festkörper mittels Röntgen- und Neutronenbeugung dokumentiert werden [Wild06].

2.4.3.1 Veränderung der Glasübergangstemperatur, Kristallinität und Zugfestigkeit

Es ist bekannt, dass die längere thermische Behandlung eines Polymers, bei einer Temperatur unterhalb von T_G , zu einer Nachkristallisation amorpher Anteile von semikristallinen Polymeren führen kann. Analog zu dem Temperatureffekt könnte ein Nachkristallisieren auch durch eine Hochdruckbehandlung erreicht werden. Es wird beschrieben, dass das semikristalline Polycaprolacton, welches eine Schmelztemperatur von 60 °C besitzt, unter Druck und bei Anwesenheit von überkritischem CO₂ bereits bei 35 °C und 84 bar schmilzt.

Bei der Druckentspannung rekristallisiert die Schmelze unter Bildung von Kristallschichten mit stark unterschiedlicher Schichtdicke, wodurch die mechanischen- und Barriereigenschaften verändert werden [Shie05, Hiro06].

Untersuchungen von SCHMERDER an flachen Folienstücken zeigten bei PA6 eine Abnahme der Zugfestigkeit nach einer Druckbehandlung, während sich die Eigenschaften von PE kaum veränderten [Schme04]. Der von Schmerder beobachtete Effekt war reversibel. Nach einer Lagerzeit der druckbehandelten Proben von 14 Tagen näherten sich die Werte wieder der Referenz an.

Durch die Lösung von Molekülen in amorphen Bereichen des Polymers kann es, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, zu einer Strukturveränderung kommen [Lin04, Danc07]. Dieser Effekt wird durch Druck verstärkt. BOYER und GROLIER haben festgestellt, dass die Aufnahme von Gasen in die Polymerstruktur unter Druck zu einem Absenken der Glasübergangstemperatur T_G führt (siehe Bild 17) [Boye05].

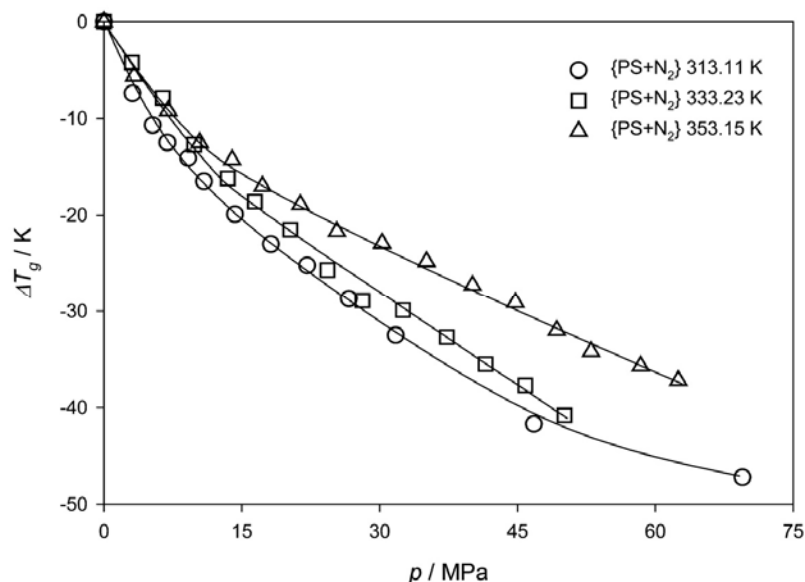


Bild 17: Variation der Glasübergangstemperatur T_G von PS bei Anwesenheit von N_2 als Funktion des Drucks [Boye05]

Bei teilmorphen Polymeren verändert sich die Glasübergangstemperatur T_G also mit dem angelegten Druck, was eine Versprödung des Materials zur Folge haben kann [Koav94, [Kova93].

Wie bei den in der Literatur zu findenden Arbeiten zur Barriereveränderung durch eine Hochdruckbehandlung sind auch die Untersuchungsergebnisse in Bezug auf die morphologischen und mechanischen Veränderungen nicht einheitlich.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Arbeiten können SCHAUWECKER ET AL. mittels eines kalorimetrischen Verfahrens (DSC) keine molekularen Veränderungen der untersuchten Verpackungsfolien, wie PET/PA/Al/PP und PET/EVOH/PA, feststellen [Scha02]. Auch LE-BAIL ET AL. beschreiben nur einen minimalen Einfluss der Hochdruckbehandlung (200-600 MPa, 10 °C, 10 min.) auf die mechanischen Eigenschaften der eingesetzten Folienproben, wie PE-LD oder PET/PVDC/PE [LeBa06].

2.4.3.2 Hochdruckeinfluss auf Verbundfolien

In weiteren Untersuchungen von ausgewählten Packstoffen wird berichtet, dass eine Hochdruckbehandlung morphologische Veränderungen oder Schäden an Verbundfolien bewirken kann. Trotz der flexiblen Struktur der polymeren Packstoffe kann es nach einer Hochdruckbehandlung zu Delamination und Fehlstellenbildung kommen.

GALOTTO ET AL. berichten, dass die Hochdruckbehandlung von drei Verbundfolien (PE/EVOH/PE, PET Al/PE und PET/PE) keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Lediglich die Integrität der SiO_x-Schicht von PP-SiO_x-Folien wird durch die Hochdruckbehandlung vollständig zerstört. Allerdings zeigen alle hochdruckbehandelten Proben Delamination und Knickbrüche [Galo08].

Bei einem zu großem Schutzgasanteil, ungeeigneter Packstoffwahl oder Prozessführung kann es zu irreversiblen mechanischen Schädigungen des Verpackungskunststoffes kommen, die bis zu einem funktionellen Versagen der Verpackung führen [Ochi92]. Vor allem *PP* als typische Komponente in Tiefzieh-Schalen von Schutzgasverpackungen zeigt morphologische Veränderungen, wie weiße Verfärbungen, nach einer Hochdruckbehandlung [Komp04].

Allerdings findet sich auch bei dieser Thematik in der Literatur, ähnlich wie bei den Untersuchungen zu hochdruckinduzierten Barriereveränderungen, kein einheitliches Bild. Ursächliche Zusammenhänge und Schadensmechanismen sind nicht bekannt.

So untersuchten FRADIN ET AL. die mechanischen Eigenschaften ausgewählter Verpackungsmaterialien sowie den Einfluss eines in der Packung enthaltenen Luftkopfraumes. Sie konnten kein einheitliches Ergebnis bei den verschiedenen untersuchten Packstoffen dokumentieren [Frad98].

Für die Hochdruckstabilität spielen der Aufbau und die Füge­technik von Verbundfolien eine wichtige Rolle. Im Hinblick auf die Füge­technik konnten LAMBERT ET AL. feststellen, dass verschiedene coextrudierte Verbundfolien nach einer Hochdruckbehandlung (200-500 MPa, 20 °C, 30 min.) vollständig delaminierten, während andere Verbundmaterialien druckbeständig waren [Lamb00]. Auch DOBIAS ET AL. betonen, dass vergleichbar aufgebaute Packstoffe verschiedener Hersteller ein vollständig unterschiedliches Verhalten nach einer Hochdruckbehandlung, wie Verlust der Siegelfähigkeit oder Delamination, zeigen [Dobi04].

Im Hinblick auf den Schichtaufbau von Verbundfolien wird in der Literatur beschrieben, dass die Stabilität metallisierter Folien und Verbundfolien mit anorganischen SiO_x-Barrierschichten stärker durch die Hochdruckbehandlung beeinflusst wird als dies bei vergleichbaren Folien mit organischen EVOH-Sperrschichten der Fall ist [Scha02, Cane03]. Es wird zudem berichtet, dass die morphologischen Eigenschaften von Packstoffen mit EVOH-Schicht nach einer Hochdruckbehandlung (400 und 800 MPa; 40 und 75,8 °C; 5 und 10 min) auch im Vergleich zu einer konventionellen Sterilisation bei 121 °C für 20 min kaum verändert wurden [Lope05].

2.5 Raman-Mikroskopie von Polymeren am Beispiel von Polyethylen

Die Raman-Spektroskopie liefert, ähnlich wie die IR-Spektroskopie, Informationen über die Schwingungszustände von Molekülen und kann als berührungslose, nicht zerstörende Untersuchungsmethode eingesetzt werden. Bei der Raman-Spektroskopie wird ein kleiner Anteil der eingestrahlten Lichtenergie E (10^{-6} %) absorbiert, so dass die Vibrations- und/oder Rotationszustände von Molekülbindungen beeinflusst werden [Smek23; Rama28].

Das führt dazu, dass eingestrahlte Photonen an den Molekülen unelastisch gestreut werden und eine andere Energie als die anregenden Photonen besitzen. Diese Streuung ist ein Zwei-Photonen-Prozess, bei dem quasi-simultan ein Photon absorbiert und ein Photon emittiert wird. Die Energiedifferenz zwischen den eingestrahlten und abgestrahlten Photonen ist charakteristisch für die Art und die Ausrichtung der Molekülbindung. So lassen sich Informationen über die chemische Zusammensetzung und räumliche Anordnung von Molekülen aus einer Probe gewinnen [Pain82].

Für die Raman-Aktivität einer Molekülbindung ist die Verformbarkeit der Elektronenorbitale einer Molekülbindung durch das elektrische Feld des anregenden Lichtes eine Voraussetzung [Eder04]. Wird nur die Elektronenwolke einer Molekülbindung durch die einfallende Strahlung beeinflusst, werden die Photonen ohne Energieveränderung elastisch gestreut. Dies wird als *Rayleigh-Streuung* bezeichnet. Bei der *Rayleigh-Streuung* wird die aufgenommene Energie $h(\nu_L)$ wieder vollständig abgegeben (siehe Bild 18).

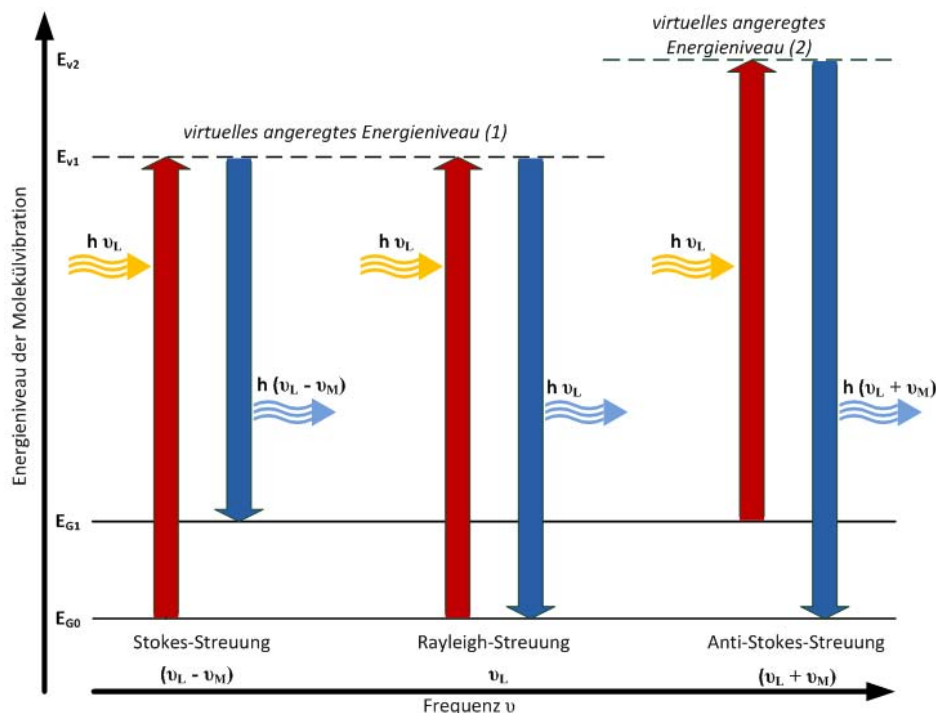


Bild 18: Energiezustände der Raman-Streuung

Beeinflusst das elektromagnetische Feld allerdings die Schwingung der relativ trägen Atomkerne, so wird die einfallende Strahlung unelastisch gestreut (*Raman-Streuung*) [Smi05]. Ein Teil dieser unelastischen Raman-Streuung besitzt weniger Energie $h(\nu_L - \nu_M)$ als die einfallenden Photonen des Lasers ($h\nu_L$) und wird als die *Stokes-Streuung* bezeichnet. Die

entsprechende Molekülbindung hat über einen virtuellen Zwischenzustand Energie aufgenommen und befindet sich nach der Anregung auf einem höheren Energieniveau E_{G1} (siehe Bild 18) [Schra95].

Thermisch angeregte Moleküle können sich vor der Lichtanregung bereits in einem höheren Grundzustand E_{G1} befinden und zusätzliche Schwingungsenergie an die gestreuten Photonen abgeben. Dieser Effekt wird *Anti-Stokes-Streuung* genannt [Hupp01]. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, Moleküle im E_{G0} -Grundniveau zu finden größer als im E_{G1} -Grundniveau [Stenc90]. Bei Umgebungstemperatur treten daher weniger Anti-Stokes-Übergänge auf, so dass das Anti-Stokes Raman-Signal schwächer als das Stokes-Signal ist.

Im folgenden Abschnitt werden speziell die Grundlagen und der Stand des Wissens vorgestellt, die die Raman-Mikroskopie von Polyethylen (PE) betreffen, welches in dieser Arbeit untersucht wird. Darüber hinaus gibt LONG einen weiterführenden Überblick über die quantenmechanischen Grundlagen und die Molekularvibrationstheorie des Raman-Effektes [Long02]. PAINTER ET AL. beschreiben detailliert die Grundlagen der Vibrationsspektroskopie vor dem Hintergrund einer Analyse von polymeren Materialien [Pain82]. BOWER UND MADDAMS sowie GERRARD UND MADDAMS geben eine weiterführende Übersicht über die Raman-Spektroskopie in der Polymerphysik und untersuchen in diesem Zusammenhang die Orientierung und Kristallinität von Polymeren [Bowe92; Gerr86].

Raman-Analyse von Polyethylen (PE)

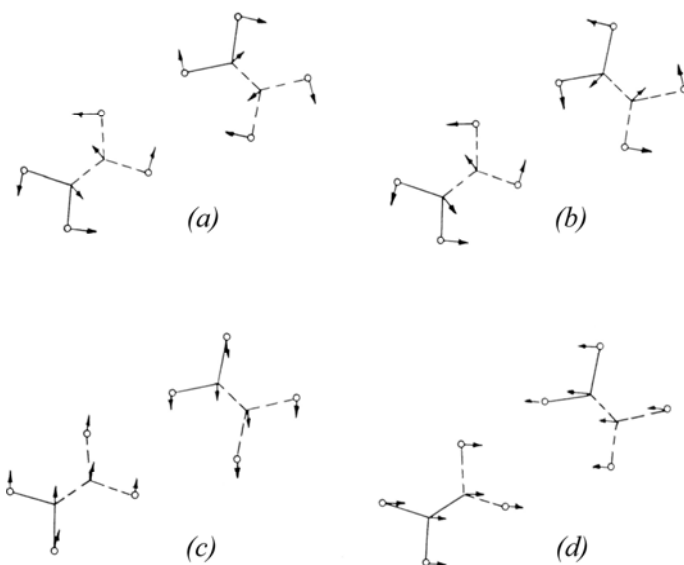


Bild 19: Schwingungen der Polymereinheiten im orthorhombischen PE-Kristall (a) A_g Rotation; (b) B_{3g} Rotation; (c) B_{1u} Translation; (d) B_{2u} Translation [Tasu65]

Betrachtet man PE mit einer durchschnittlichen Anzahl von 4.000 CH_2 -Einheiten pro Seitenkette, so würden sich circa 36.000 Schwingungsmodi ergeben.

Aufgrund der Isomorphie des Polymers liegen die unterschiedlichen Einzel-frequenzen allerdings in relativ engen Bereichen, so dass sie sich überlagern und als Gruppenschwingung detektiert werden. Beispielsweise besitzt eine $-\text{CH}_2$ Gruppe eine symmetrische und eine asymmetrische Dehnungsschwingung anstatt zweier einzelner unabhängiger $-\text{CH}$ Schwingungen.

Hinzu kommt, dass die intermolekularen Kräfte zwischen den

Polymerketten um eine Zehnerpotenz kleiner sind als die intramolekularen Effekte zwischen den sich wiederholenden Monomereinheiten [Pain82]. Dadurch reduzieren sich die Schwingungsmodi von PE auf acht ramanaktive Bewegungen (siehe Bild 19).

Die Position (Raman-Shift relativ zur Anregungswellenlänge) und Form der Gruppenvibrationsbanden eines Spektrogramms wird allerdings nicht nur durch die einzelnen Atombindungen beeinflusst, sondern auch durch die Molekülkonformation, Orientierung, Kristallinität und Dichte des Materials. Daraus folgt, dass je nach Geometrie und Überlagerung unterschiedliche charakteristische Schwingungen für Molekülgruppen existieren (siehe Anhang A).

Betrachtet man nur einzelne Molekülbindungen, so sollten die resultierenden Raman-Signale des Spektrogramms sehr scharf definiert sein, da nur Modi, die exakt in der ramanaktiven Phase liegen, ein Signal ergeben. Der Grund liegt darin, dass alle Änderungen des Dipolmomentes von Molekülen, die sich nicht in der anregenden Phase befinden, durch einen komplementären „negativen“ Effekt an einer benachbarten Stelle der Polymerketten ausgelöscht werden [Hend93].

Fehlen in einem Polymer aber atomare Streuzentren in unmittelbarer Nachbarschaft, zum Beispiel aufgrund einer geringeren Dichte oder amorphen Polymerstruktur, so wird diese Streustrahlung nicht mehr neutralisiert. Dadurch werden die Raman-Banden breiter und zusätzliche schwache Peaks sind detektierbar. Im Vergleich zu dichter gepackten und geordneten Kristallstrukturen wird also eine größere Variationsbreite an Licht unterschiedlicher Wellenlänge gestreut (siehe Bild 20).

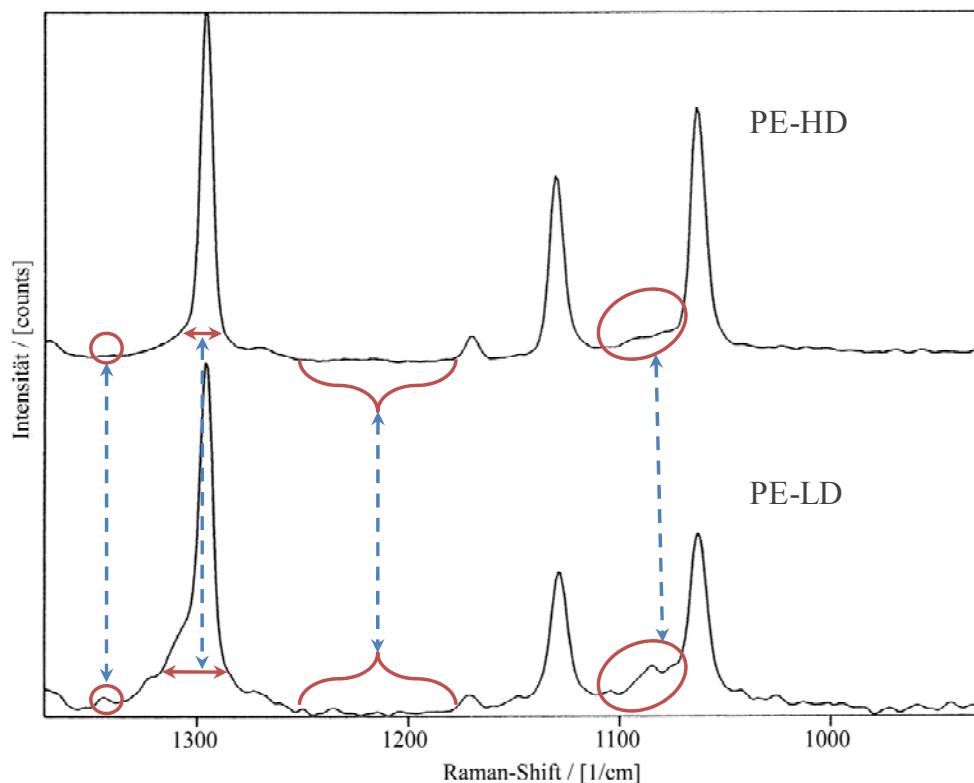


Bild 20: Vergleich der Ramanspektren von Polyethylen hoher (*PE-HD*) und niedriger Dichte (*PE-LD*) [nach Hend93]

Ein weiterer zu berücksichtigender Effekt, der zu einer größeren Streuungsvielfalt und damit zu breiteren Signalbanden führt, ist eine Temperaturerhöhung, die zum Beispiel durch die eingestrahlte Laserenergie hervorgerufen werden kann.

Aufgrund der beschriebenen Signalunterschiede lassen sich bei teilmamorphen Polymeren neben typischen Gruppenschwingungen auch charakteristische Peaks für kristalline oder amorphe Regionen erkennen (siehe Bild 20). Darüber hinaus hat die Kristallinitätsdichte in einer teilmamorphen Struktur Auswirkungen auf die Breite dieser charakteristischen Banden. Ein Beispiel sind die für kristalline Bereiche typischen Banden. Bei diesen ist das Phänomen der Peakverbreiterung auf eine Abnahme des Einflusses durch die Faktorgruppenspaltung, die Aufspaltung einer Bande in mehrere Einzelpeaks, zurückzuführen [Laga02]. Das bedeutet, je breiter die Banden sind, desto geringer ist die kristalline Dichte im Polymer. Im Spektrum von Polyethylen kann die Peakbreite zwischen $5 - 30 \text{ cm}^{-1}$ variieren [Bowe89].

Bei der Untersuchung von PE kann innerhalb des Raman-Spektrums, wie bei den meisten Polymeren, die sogenannte Fingerprint-Region (Bereich kleinerer Wellenlängen-Shifts ausgehend von der Laserwellenlänge) abgegrenzt werden. In dieser Region des Spektrogramms, welche in Bild 21 exemplarisch dargestellt ist, finden sich bevorzugt charakteristische Molekülschwingungen, die sich grob in drei Hauptfrequenzgruppen einteilen lassen.

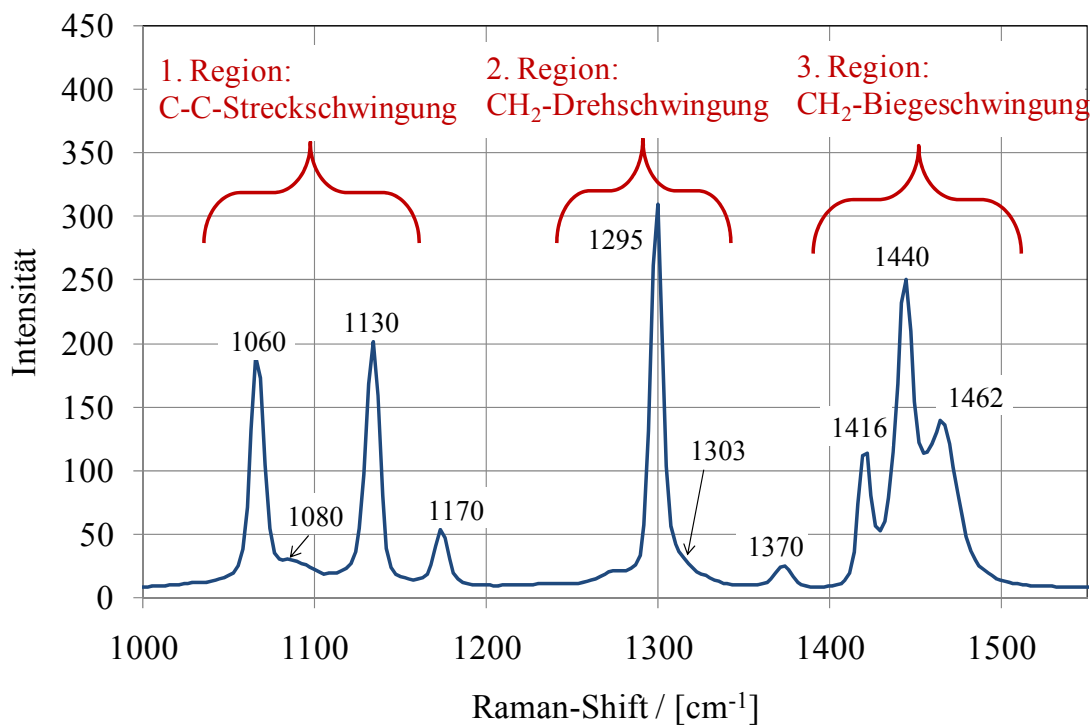


Bild 21: Fingerprint-Region eines Raman-Spektrums von PE

Im ersten Bereich der Fingerprintregion, der C-C-Streckschwingung, sind bei einem Raman-Shift von ca. 1060 und 1080 cm^{-1} zwei Peaks zu erkennen. Beide schwingen asymmetrisch [Maxf78, Laga02]. In verschiedenen Studien [Glot82, Nayl95] wurde bestätigt, dass die 1080 cm^{-1} Bande den amorphen Anteil repräsentiert. NAYLER weist aber gleichzeitig auf die Komplexität dieses Bereiches hin, die die Genauigkeit einer quantitativen Auswertung beeinflussen kann [Nayl95].

Im zweiten Bereich folgt der Abschnitt der CH₂-Drehschwingung ($1290 - 1310 \text{ cm}^{-1}$). Nach STROBL UND HAGEDORN kann dieser Peak und die angrenzende Schulter in zwei

Komponenten zerlegt werden, die jeweils einem Anteil der kristallinen *all-trans*-Bindungen und der amorphen *gauche*-Bindungen enthalten [Stro78]. Diese gesamte spektrale Region soll unabhängig von der Konformation der Polymerketten sein [Rull93]. Damit wäre die integrierte Intensität dieser beiden Schwingungsbanden proportional zur Summe der kristallinen und amorphen Phase und kann als interner Standard genutzt werden.

Im dritten Bereich finden sich die Raman-Signale der CH_2 -Biegeschwingungen von 1400 bis 1500 cm^{-1} . Die Entstehung dieser Banden wird auf eine Kombination der Faktorgruppenspaltung und der Fermi-Resonanz zurückgeführt [Laga02, Lu98; Oteg07]. Da die Faktorgruppenspaltung nur bei einer Einheitszelle vorkommt, die aus zwei strukturellen Einheiten besteht, wie es beispielsweise bei einem Kristall der Fall ist, kann dieser Spektralbereich Rückschlüsse auf den kristallinen Anteil liefern. Vor allem bei linearem Polyethylen und Proben, die Kristallinitätsgrade größer $0,5$ haben, ist die Bande 1416 cm^{-1} sehr gut von anderen Schwingungen der Biege-region abgegrenzt [Laga02].

Für die Interpretation der in dieser Arbeit gemessenen Raman-Spektren ist es also notwendig, die Polymerstruktur zu betrachten, um aus den gewonnenen Raman-Messergebnissen Rückschlüsse auf die Stoffeigenschaften, wie den Kristallinitätsgrad zu ziehen. PE kristallisiert als rechtwinkliges, orthorhombisches Kristallgitter mit zwei Kohlenstoffseitenketten pro Kristalleinheit aus [Sing96] (siehe Bild 22).

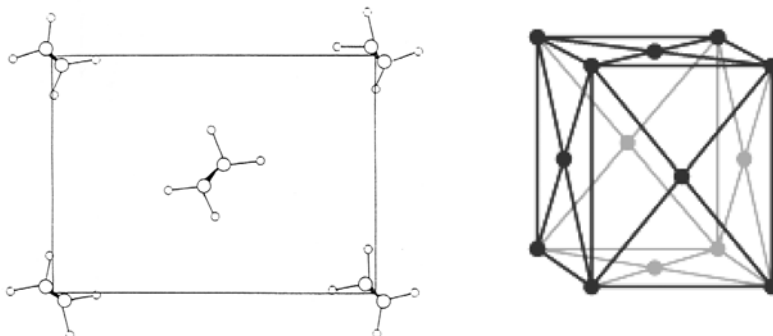


Bild 22: links: Kristalleinheit mit zwei Seitenketten;
rechts: orthorhombisches Kristallgitter [Hend93]

Ein Polyethylenkristallit ist überwiegend aus langen Kohlenstoffketten der *all-trans*-Konformation aufgebaut. Die amorphe Phase enthält vorwiegend Ketten mit Verzweigungen, die in der verwinkelten *gauche*-Konformation (120° -Winkel) vorliegen. In den amorphen Bereichen finden sich ebenfalls Polymerketten in der *trans*-Konformation, jedoch sind diese im Vergleich wesentlich kürzer. [Meier02].

In der Draufsicht liegen sich die Wasserstoffatome in einem Kristallit bidirektional in einer *all-trans*-Konformation gegenüber. Dies ist die energetisch günstigste Anordnung der Polymerketten. Die lamellare Faltblattstruktur eines charakteristischen Kristallits lässt sich allerdings nicht allein durch *trans*-Bindungen erreichen. Nur durch den „Einbau“ einzelner *gauche*-Bindungen an den Knickpunkten wird diese Faltung durch eine Drehung der Polymerketten um 120° um die C-C-Bindung ermöglicht (siehe Bild 23).

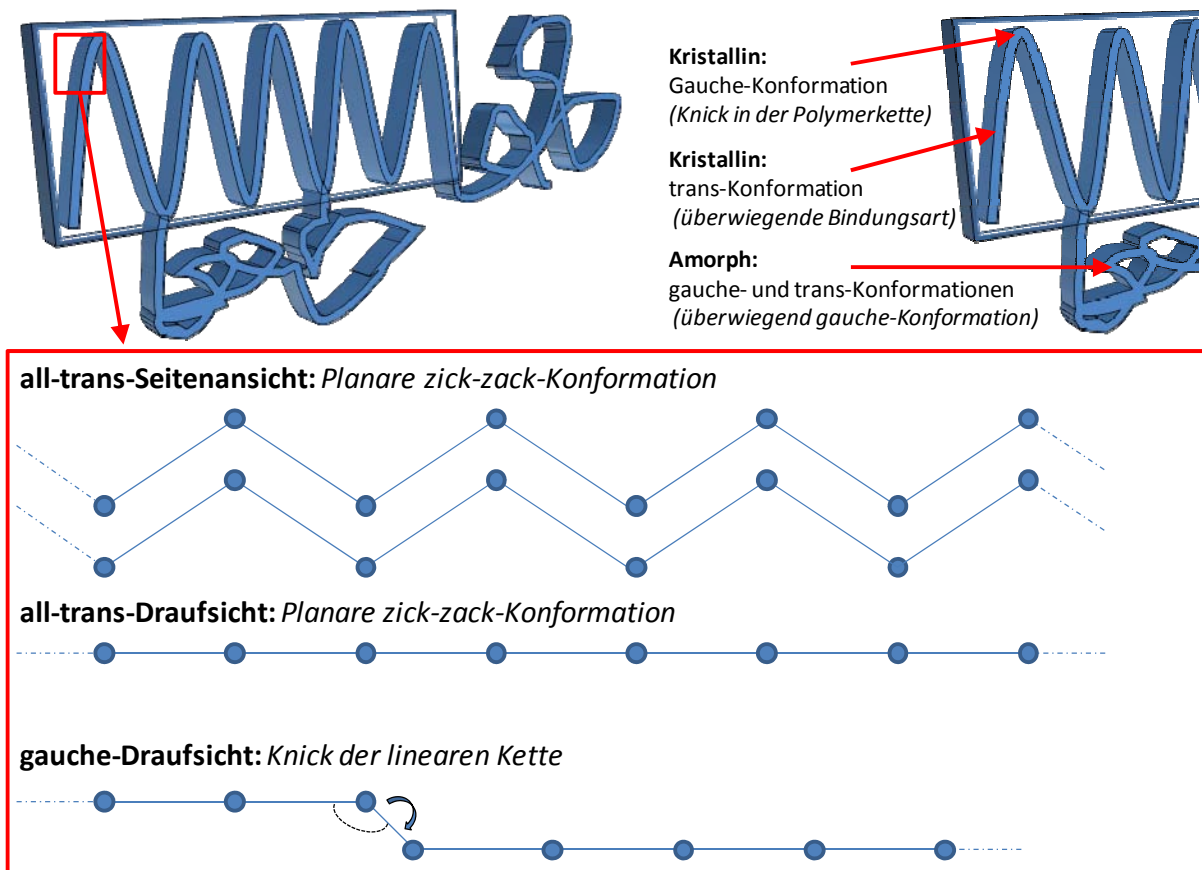
Kettenfaltung in PE: Kristalline Faltblattstruktur und amorphe Bereiche


Bild 23: Übersicht über die Kettenfaltung aufgrund der trans- und gauche-Konformationen in PE

Eine Hochdruckbehandlung könnte ebenso wie eine mechanische, chemische oder thermische Belastung zu einer Winkeländerung der Kette führen. Dabei könnten trans-Strukturen in eine *gauche*-Konformation überführt werden, was sich direkt auf die Kristallinität auswirkt. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER werden Reaktionen begünstigt, deren Edukte ein kleineres Volumen besitzen. Somit könnte eine Hochdruckbehandlung die Ausbildung von kristallinen Bereichen fördern.

Die möglichen druckinduzierten Veränderungen lassen sich mithilfe der Raman-Spektroskopie durch die Veränderung der Signalintensität oder des Wellenlängenshifts messen [Cutl80]. Wenn man davon ausgeht, dass die Intensität des Anregungslasers nicht variiert, bedeutet das, dass sich aus den einzelnen Intensitäten der Banden, Peaks oder dem Verhältnis der Banden Rückschlüsse auf eine hochdruckinduzierte Veränderung der Kristallinität ziehen lassen [Chal97]. Dazu lassen sich mehrere charakteristische Banden verwenden.

In der folgenden Tabelle 2 wird ein Überblick über die verfügbare Literatur zur Interpretation der Hauptpeaks von PE gegeben.

Tabelle 2 Literaturüberblick über die Interpretation der Hauptpeaks von PE

Durchschn. Wellenlänge [cm ⁻¹]	Trans-Konformation (kristallin)	<i>Gauche</i> -Konformation (amorph)	Schwingungsmodi
1062	3,4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11	2, 11	C-C-Streckschw.
1080	-	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11	C-C-Streckschw.
1130	2, 3, 5, 6, 7, 8, 9,10, 11	2, 11	C-C-Streckschw.
1170	2, 3, 4, 8, 10, 11	2, 5, 6, 11	CH ₂ -Kippschw.
1295	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11	-	C-H-Drehschw.
1301	-	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11	C-H-Drehschw.
1370	2, 3, 5, 6, 10, 11	8, 10	CH ₂ -Wankelschw.
1416	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11	-	CH ₂ -Biegeschw.
1440	3, 5, 6, 7, 8, 10	2, 7, 11	CH ₂ -Biegeschw.
1460	3, 5, 6, 8, 10	2, 10, 11	CH ₂ -Biegeschw.
2884	-	9	CH ₂ -Streckschw.
2925	-	9	CH ₂ -Streckschw.

Legende:

01: [Stua96]	05: [Pain82]	09: [Wund81]
02: [Cher04]	06: [Willi95]	10: [Nayl95]
03: [Maxf78]	07: [Stro78]	11: [Pige91]
04: [Kip93]	08: [Furu06]	

Allerdings sind die Literaturangaben und Arbeiten zur Bestimmung des Kristallisationsgrades teilweise widersprüchlich, so dass einige Peaks nicht eindeutig zu den amorphen oder kristallinen Anteilen eines Polymers (trans- und der *gauche*-Konformation) zugeordnet werden können. Eine große Übereinstimmung findet sich in der Literatur allerdings für die Bande bei 1416 cm⁻¹ (kristalliner Anteil) und für die Bande bei 1080 cm⁻¹ (amorpher Anteil).

Vergleicht man quantifizierende Raman-Messungen zur Kristallinität, die mithilfe dieser Banden bestimmt wurden, mit dem kalorimetrischen Verfahren *DSC*, so stellt man häufig eine Abweichung des Kristallinitätsgrades fest. Die Ursache liegt darin, dass bei *DSC*-Messungen nur die Schmelzenthalpie des kristallinen Anteils bestimmt wird. In der Literatur finden sich verschiedene Studien mit Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD), die neben der amorphen und kristallinen Phase die Existenz einer weiteren anisotropen, fehlgeordneten Phase postulieren. Diese sogenannte Interphase wurde durch Untersuchungen mit H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance), Elektronenmikroskopie und Neutronen-Streuungsuntersuchungen bestätigt [Kita98].

Mit Hilfe der Proton NMR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass die Molekularbewegungen der Interphase zwar eingeschränkt sind (keine komplett freien Bewegungen wie in der amorphen Phase), dass die Ketten jedoch nicht wie in den kristallinen Bereichen vollständig immobilisiert sind [Glot82].

Es wird beschrieben, dass sich die Ketten der Interphase zwar ebenfalls in einem gestreckten Zustand in der *all-trans*-Konfiguration, wie in den orthorhombisch kristallinen Bereichen, befinden, aber keine regelmäßige laterale Ordnung aufweisen [Veld03]. Man kann davon ausgehen, dass die Ketten der Interphase eine Dichte besitzen, die sehr nah an der der kristallinen Regionen liegt. Die Analyse von Veränderungen in der lateralen Ordnung und Kettenkonformation ergab, dass diese intermediäre Phase eine hexagonale Symmetrie besitzt [Wund81].

Die Interphase ist demnach eine Art Übergangsphase zwischen den amorphen und kristallinen Schichten. Bei linearem PE liegt die Dicke der Interphase bei etwa 10 bis 30 Å [Mand90, Sing96]. Es wird angenommen, dass der Anteil der intermediären Phase erst ab einem größeren Molekulargewicht und bei Copolymeren von messbarer Bedeutung ist. Den Hauptbeitrag zu der Interphase scheint dabei die Konzentration der nicht kristallisierten Restmono- oder Oligomereinheiten zu haben [Stro78, Glot82]. STROBL UND HAGEDORN schätzen den Anteil der Interphase bei PE-HD auf ca. 5 % und 12-15 % bei PE-LD [Stro78].

2.6 UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine Methode zur Detektion und Quantifizierung von Molekülen über die wellenlängenabhängige Absorption des eingestrahnten UV/VIS-Lichtes. Jedes Atom besitzt eine charakteristische Resonanzfrequenz, bei der es Lichtbeziehungsweise Energiequanten absorbieren kann. Diejenigen Atomgruppen eines Moleküls, die Licht absorbieren können, die Chromophore, sind beispielsweise ungesättigte oder aromatische Verbindungen. Mit der UV/VIS-Spektroskopie sind Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau sowie auf die Konzentration der Probensubstanz möglich. Die Absorption der eingestrahnten Energie erfolgt durch Anhebung von Elektronen aus einem besetzten in ein unbesetztes Atomorbital. Die absorbierte Energiedifferenz ΔE lässt sich dabei durch

$$\Delta E = k \cdot E_0 \cdot \Delta d \quad 2.27$$

ausdrücken. Mit der von BEER eingeführten Absorptionskonstante $k = \varepsilon \cdot c$ und unter der Annahme, dass die eingestrahlte Energie der messbaren Lichtintensität I proportional ist, kann man den Transmissionsgrad durch den Zusammenhang zwischen der durchstrahlten Schichtdicke d und der Lichtintensität I mit dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* ausdrücken [Gott98]:

$$\frac{I_t}{I_0} = T = e^{-k \cdot d} \quad 2.28$$

Der negative dekadische Logarithmus des Transmissionsgrades T wird als Extinktion E bezeichnet, wodurch sich das *Lambert-Beersche-Gesetz* zu

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad 2.29$$

vereinfachen lässt.

Dabei ist

E	Extinktion
I_0	Intensität des eintretenden Lichtstrahls
I	Intensität des austretenden Lichtstrahls
ϵ	stoffspezifischer, wellenlängenabhängiger molarer dekadischer Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
c	Konzentration in mol/l
d :	Schichtdicke des durchstrahlten Mediums / Messraum in cm.

Der in Gleichung 2.29 beschriebene lineare Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Konzentration gilt nur in einem definierten Konzentrationsbereich. Ist die Molekülzahl zu niedrig, überwiegt das Grundrauschen des Detektors. Ist dagegen die Konzentration der Versuchslösung zu groß, hat ein eintreffendes Photon nicht die statistisch gleichverteilte Möglichkeit, alle Moleküle anzuregen, sondern wird bereits in den ersten Schichten absorbiert.

Als Störgröße bei der UV/VIS-Spektroskopie, insbesondere bei der Verwendung der im nächsten Kapitel erläuterten in-situ-Versuchsanlage mit Saphir-Sichtfenstern, sind Reflexionsverluste zu sehen, durch welche die zur Messung zur Verfügung stehende Lichtintensität reduziert wird. An Phasengrenzflächen, wie den Saphirfenstern, wird der Lichtstrahl des Spektrometers gebrochen. Die Winkeländerung ist vom Brechungsindex der

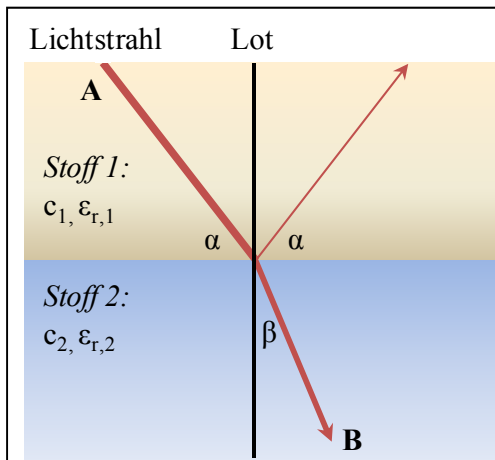


Bild 24: Reflexion und Lichtbrechung an einer Grenzschicht

Medien abhängig [Hech05]. Ein bestimmter Anteil des einfallenden Lichtes wird zudem reflektiert (Bild 24). Der Reflexionsverlust hängt also nicht von der Schichtdicke des Mediums sondern von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ab. Dies ist bei der UV/VIS-Spektroskopie zu berücksichtigen, wenn Substanzen im UV-Bereich detektiert werden sollen. Bei diesen relativ kurzen Wellenlängen sind die Streuverluste höher, was insgesamt zu einer Verminderung der Detektionsleistung führt, da absolut gesehen weniger Lichtquanten für die Detektion zur Verfügung stehen.

3 Verfahren- und Anlagenentwicklung, Material und Methoden

3.1 Verwendete Packstoffe und Verpackungsfolien

In dieser Arbeit wurden verschiedene Verbundfolien mit hoher Gas- und Wasserdampfbarriere verwendet. Es wurden Verbundfolien mit einer polymeren Ethylenvinylalkohol-Barrierschicht (*EVOH*) und mit anorganischen Materialien, wie Aluminium (*Al*), Aluminiumoxid (*AlOx*) und Siliziumoxid (*SiOx*), letztere in Form dünner Schichten, untersucht.

Dazu wurden kommerziell erhältliche Verbundfolien und an einer Flachfolien-Extrusionsanlage hergestellte Versuchsfolien eingesetzt. Die im Folgenden beschriebenen Polymere kamen entweder als Monofolien oder als Bestandteil von Verbundfolien zum Einsatz. Zunächst werden die Eigenschaften der eingesetzten Standardpolymere beschrieben.

Polyamid 6

Polyamide (PA) werden vielfach in der Lebensmittelindustrie als Verpackungsmaterial eingesetzt. Sie eignen sich vor allem als Bestandteil von Verbundfolien in Kombination mit anderen Polymeren, wenn ein hoher mechanischer Schutz notwendig ist. PA ist eine Bezeichnung für eine hochkristalline, aliphatische Stoffklasse, die aus linearen Kettenmolekülen besteht [Fran96]. Die Kristallstruktur von PA ist polymorph und besteht aus durch Wasserstoffbrücken-Bindungen vernetzte, blattartige Strukturen, die wechselnd auf- und abwärts gerichtet sind. Die Festigkeit steigt dabei mit dem Kristallisationsgrad und der Zahl der Wasserstoffbrücken an.

Als nachteilige Eigenschaften des relativ polaren und hydrophilen Polymers sind die hohe Feuchtigkeitsaufnahme und Wasserdampfdurchlässigkeit zu sehen, die entgegengesetzt zur Festigkeit mit der Zahl der Wasserstoffbrücken sinken [Rhee02]. Die Sauerstoffdurchlässigkeit von PA ist im nicht aufgequollenen Zustand vergleichsweise gering.

Polyethylen

Das unpolare thermoplastische Polyethylen (PE) wird oft als lebensmittelberührende Schicht bei Verbundfolien eingesetzt, da es aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes ein gutes Siegelmedium darstellt und chemisch beständig ist. PE gehört zur Klasse der semikristallinen Polyolefine. Das Polymer stellt zwar eine gute Wasserdampfbarriere dar, ist aber stärker durchlässig gegenüber Gasen, Aromastoffen und Fetten. Polare Flüssigkeiten verursachen kaum eine Quellung des Polymers, wohingegen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Öle / Fette zu einer Aufweitung der amorphen Anteile führen können [Schm04].

PE wird nach Art der Polymerisation des Monomers Ethen eingeteilt, z. B. in PE-LD (niedere Dichte 0,91 – 0,93 g/cm³), PE-MD (mittlere Dichte 0,93 – 0,94 g/cm³) oder PE-HD (höhere Dichte 0,94-0,96 g/cm³). Bei PE existiert eine lineare Abhängigkeit der Dichte von der Kristallinität. PE-HD besteht zum größten Teil aus unverzweigten Makromolekülen und wird aus Ethylen unter Zusatz von Buten oder Hexen katalytisch im Niederdruckverfahren

hergestellt. PE-LD hingegen, welches durch radikalische Polymerisation unter hohem Druck hergestellt wird, ist stark verzweigt. Dadurch wird eine hohe Kristallisation behindert.

Polyethylenterephthalat

Polyethylenterephthalat (PET) ist ein semikristallines polares Polymer, das linear ohne Vernetzungen aufgebaut ist. Für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie wird PET in der Regel biaxial orientiert (*bo-PET*), um es als Bestandteil von Verbundfolien oder als Kunststoffflasche einzusetzen. Durch den Thermofixierprozess nach dem Orientieren der Folie steigt der Kristallinitätsgrad auf 40-42 % an, wodurch die Schrumpfung beim erneuten Erwärmen geringer wird [Bryd89]. Beim Thermofixieren wird die orientierte Folie auf etwa 200 °C erhitzt, um im Polymer enthaltene Spannungen abzubauen und die physikalische Vernetzung der Polymerketten zu fördern.

bo-PET bietet dadurch eine hohe Stabilität und eine relativ gute Gas- und Wasserdampfbarriere. Für Verbundfolien werden häufig PET-Folien mit einer Schichtdicke von 12 µm eingesetzt, die in der Regel zur Barriereverbesserung zusätzlich mit anorganischen Schichten bedampft werden.

Eine Zusammenfassung über die Eigenschaften der beschriebenen Standardpolymere gibt Tabelle 3.

Tabelle 3 Physikalische Eigenschaften der verwendeten Packstoffe

EIGENSCHAFT	PA6	PE-LD	PE-HD	bo-PET
Kristallisationsgrad	50 %	40 bis 55 %	60 bis 80 %	teilkristallin bis amorph unterhalb von 120 °C
Dichte [g/cm ³]	1,124	0,915 bis 0,935	0,94 bis 0,97	1,3
E-Modul [MPa]	400 bis 3050	130 bis 1300	600 bis 1600	2800
Kristallit-schmelzbereich	205 °C	105 bis 114 °C	130 bis 133 °C	265 °C
Glasübergangstemperatur	50 °C	-10 °C	-110 °C	67 °C
Wasseraufnahme	1 bis 30%	0,1 bis 0,5 %	0,01 bis 0,5 %	0,2 %

Für die Hochdruckversuche wurden unter anderem Versuchsfolien mit modifizierter Polymerstruktur beziehungsweise verändertem Schichtaufbau verwendet. Die unterschiedlichen Schichten wurden auf eine mit SiO_x bedampfte *bo-PET*-Trägerfolie extrusionskaschiert.

Ethylen-/Methacrylsäure-Copolymer

Für die Extrusionskaschierung an der Flachfolienanlage wurde unter anderen das Ionomer *Surlyn*[®] 1652E (Fa. DuPont de Nemours GmbH) als Siegelschicht verarbeitet. *Surlyn* ist ein Ethylen-/Methacrylsäure-Copolymer, bei welchem Teile der Methacrylsäure mit Zinkionen neutralisiert werden, so dass ionische Quervernetzungen entstehen. Dadurch besitzt das Polymer neben kristallinen und amorphen Strukturen auch ionische Cluster, die ein anderes

Lösungsverhalten für Gase aufweisen. *Surlyn* ist ein heißsiegelfähiges Material, welches transparent, chemikalienbeständig und für den Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen ist. Eine 25 µm dicke Folie besitzt eine Dichte von 0,94 g/cm³, eine H₂O-Durchlässigkeit von 9 g / (m²·d·bar) und eine O₂-Durchlässigkeit von 5580 cm³ / (m²·d·bar).

Polyether-Ester-Copolymer

Für die Versuche wurde außerdem ein thermoplastisches Polyether-Ester-Copolymer (*Arnitel*[®] VT3108, Fa. DSM Engineering Plastics) aus Polybutylen-Therephtalat und Polyalkylenoxid in Form einer Monofolie und als Siegelschicht eingesetzt. Dies ist ein hoch gasdurchlässiges, transparentes Material. In der Polymerstruktur wechseln sich lamellenartige Strukturen aus kristallisierten Polybutylen-Therephtalat-Segmenten mit amorphen Blöcken aus Polyalkylenoxid ab [Dsm08]. Dieser Aufbau hat zur Folge, dass die E-Moduli und andere mechanische Eigenschaften über einen breiten Temperaturbereich konstant bleiben. Die O₂-Durchlässigkeit beträgt etwa 67.000 cm³ / (m²·d·bar) bezogen auf eine 25 µm Folie.

PE-LD-Zeolith-Compound

Zur Modifikation einer Siegelschicht aus PE-LD (*Lupolen 1806*, Fa. Lyondell Basell) wurden zudem Zeolithe eingebracht, die den Wiederaustritt von gelöstem Schutzgas aus der Polymerstruktur beeinflussen sollen. Es kam eine Zeolith-Mischung aus 0,75 % *Zeoflair100* und 2,23 % *ZeocatPZ2/25H* (Fa. Zeochem) zum Einsatz. Diese Zeolithe sind hochaktive hydrophobe Mikrosiebe, die auch innerhalb einer Polymermatrix in der Lage sind, vor allem Kohlenwasserstoffe und andere organische Substanzen zu binden. Durch ihre poröse Struktur (Partikelgröße < 2 µm Durchmesser) bilden sie chemisch aktive Mikrohohlräume in der Polymerstruktur, in welchen sich auch Gas adsorbieren könnte.

Ethylen-Acrylsäure-Copolymer

Zur Haftvermittlung der Versuchsfolien wurde *Nucrel*[®] 3990E von der Fa. DuPont de Nemours GmbH eingesetzt. Dieser transparente Haftvermittler ist ein Ethylen-Acrylsäure-Copolymer mit einem Acrylsäureanteil von 9,75 Gewichtsprozenten. Der Säureanteil bewirkt eine Erhöhung der Polarität und eine Verringerung der Kristallinität, was die Heißsiegelfähigkeit und Haftungseigenschaften verbessert.

Ethylenvinylalkohol (EVOH)

EVOH ist der Oberbegriff für Copolymere aus Ethylen und Vinylalkohol mit kristallinen und amorphen Bereichen. EVOH-Barrierkunststoffe werden üblicherweise als Gasbarriere, vor allem als Sauerstoffbarriere, für Lebensmittelverpackungen eingesetzt. EVOH zeichnet sich zudem durch eine sehr hohe Zugfestigkeit aus. Die verschiedenen EVOH-Polymere werden über den mol-%-Gehalt an Ethylen unterschieden. Ein geringerer Anteil an Ethylen bewirkt eine höhere Gasbarriere, während ein hoher Anteil die Verarbeitungs- beziehungsweise Extrusionstemperatur herabsetzt. Mit zunehmender relativer Feuchte nimmt die Sauerstoffbarriere von EVOH stark ab. Daher wird diese polymere Barrierschicht in der Regel in Verbundfolien mit weiteren geeigneten Wasserdampfsperrschichten „abgedeckt“.

Anorganische Barrierschichten

Zur Barriereverbesserung können polymere Folien mit anorganischen Barrierschichten aus Al, Al₂O₃ oder SiO₂ bedampft werden. Dieses Verfahren wird *Physical-Vapor-Deposition (PVD)* genannt. Dabei wird das Ausgangsmaterial in der Regel im Vakuum verdampft oder durch Ionenbeschuss zerstäubt und als dünne Schichten über die Dampfphase auf einer Trägerfolie abgeschieden. Derartige Schichten lassen in der Regel nur eine Dehnung von wenigen Prozent zu, wodurch sie sich nicht für Tiefziehanwendungen eignen.

Tabelle 4 Übersicht über die verwendeten Folien

Folien-Kürzel	Folienaufbau	Schichtdicke [µm]	Funktionale Bestandteile	Besonderheit
Monofolien				
-	PA6	40	-	
-	PE-LD	30	-	
-	PE-HD	45	-	
Verbundfolien				
-	bo-PET AlOx / o-PA/ PE-VLLD	12 / 15 / 50	AlOx	
B	bo-PET AlOx / PE-LD	12 / 50	AlOx	
C	bo-PET / PE / EVOH / PE-LD	12 / 17 / 5 / 18	EVOH (Ethylengehalt des EVOH: 38%)	
A	bo-PET SiOx / PE-LLD	12 / 75	SiOx	
D	bo-PET / Al / PE-LLD	12 / 30	Aluminium (Al)- Kaschierung	
Versuchs-Monofolien				
X	Arnitel VT3108	48	Thermo-Plastisches Elastomer (TPE)	
Z	PE-LD + ZeocatPZ-2/25H + Zeoflair100	40	Zeolithe wurden in PE-LD (Lupolen 1806) compoundiert	
Versuchs-Verbundfolien				
-	o-PET SiOx / Adh. / PE-LLD	12 / 18 / 60	SiOx	Siegelschicht: Standard (PE-LLD)
E	o-PET SiOx / Nucrel 3990E/ Surlyn 1652E	12 / 20 / 70	SiOx	Siegelschicht: Ionomer
Y	o-PET SiOx / Nucrel 3990E/ Arnitel VT3108	12 / 20 / 60	SiOx	Siegelschicht: Thermo-Plastisches Elastomer

3.2 Entwickeltes Verfahren zur in-situ-Messung des Stoffdurchgangs durch Packstoffe unter Hochdruck

3.2.1 Anforderungsprofil zur Konstruktion einer Hochdruck-Versuchsanlage

Der druckabhängige Stoffdurchgang durch Verpackungsfolien kann mit der Bag-in-bag-Methode ermittelt werden. Dazu wird aus der zu untersuchenden Folienprobe ein Siegelrandbeutel gefügt, mit einer Mischung aus Lösungsmittel und Permeat gefüllt und verschlossen. Dieser Beutel wird mit einem zweiten Beutel, der für das Permeat dicht ist, umhüllt und in den Zwischenraum eine definierte Menge des Lösungsmittels ohne Permeat eingebracht. Nach der Hochdruckbehandlung wird die durch den inneren Beutel in das Lösungsmittel des äußeren Beutels permeierte Stoffmenge gemessen und ein über die Druckhaltezeit gemittelter Stoffdurchgang berechnet [Schm04]. Dieses Verfahren ist jedoch für die Berücksichtigung instationärer Prozesse und für die direkte Zuordnung von beobachteten Phänomenen zur Prozessführung ungeeignet. Hinzu kommt, dass ein erhöhter Stoffdurchgang durch die Siegelnaht und sonstige Undichtigkeiten nicht von dem Hochdruckeinfluss getrennt werden können. Um den Stoffdurchgang durch flächige Verpackungsmaterialien unter Hochdruck in Echtzeit, also in-situ, bestimmen zu können, ist ein geeignetes, hochdruckstabiles Detektionssystem in Kombination mit einer Anlage zur Druckerzeugung und Behandlung von Proben notwendig. Dabei ergeben sich folgende Anforderungen an eine solche Versuchsanlage:

1. Um die Frage zu klären, wie sich der Stoffdurchgang während der Hochdruckbehandlung im Vergleich zum Normaldruck verändert, müssen die zeitliche Entwicklung des Stoffdurchgangs und damit verbundene instationäre oder reversible druckinduzierte Prozesse erfassbar sein. Dazu muss eine stufenlose Regulierung des Drucks und der Temperatur während der Messung des Stoffdurchgangs möglich sein.
2. Die Temperatur und der Druck sollten sich innerhalb der Messzelle erfassen lassen und die Sensoren und Verbindungsstellen hochdrucktauglich sein.
3. Auf beiden Seiten der Versuchsfolie sollte Druckgleichheit bestehen, damit die Folie nicht in eine Richtung deformiert wird. Abrupte Druckänderungen sind zu vermeiden, die zu funktionellen Schädigungen der Folie und damit verbundenen Inhomogenitäten des Stoffdurchgangs führen könnten.
4. Innerhalb der Versuchsanlage dürfen keine Werkstoffe verwendet werden, in welchen sich die zu registrierende Substanz lösen oder aus welchen unerwünschte Bestandteile in die Versuchslösung übergehen könnte.
5. Die Anlage sollte leicht zu reinigen sein, um auch geringe Rückstände bei einem Wechsel der Versuchslösung schnell vollständig entfernen zu können.
6. Die Anlage muss alle sicherheitstechnischen Anforderungen erfüllen.

3.2.2 Entwickeltes Verfahren, Messprinzip, Konstruktion und Aufbau der Versuchsanlage

Zur Bestimmung des Einflusses von hohem hydrostatischen Druck auf den Stoffdurchgang durch Verpackungsfolien wurde die in Bild 25 skizzierte Versuchsanlage entwickelt. Mit diesem Aufbau ist es möglich, auch während der Druckaufbau- und Druckhaltephasen in-situ eine Permeation durch Verpackungsfolien sowie reversible druckinduzierte Phänomene zu erfassen. Die beschriebenen Anforderungen wurden wie folgt umgesetzt:

- Der Innenraum des Hochdruckautoklaven kann aufgrund eines speziellen Dichtungssystems auf bis zu 400 MPa Überdruck zuverlässig abgedichtet werden. Dabei werden für Bauteile, die in Kontakt mit der Versuchslösung stehen, ausschließlich rostfreie, hochwarmfeste austenitische (1.4980) und martensitische Stähle (1.4542) verwendet. Vor allem bei hohen Drücken lassen sich aufgrund der starken Kompression und Materialveränderungen keine Kunststoffdichtungen mehr verwenden, so dass spezielle, passgenaue Konus-Nut-Verbindungen aus Stahl gefertigt wurden. Unter Hochdruckbedingungen dichtet eine solche Metalledichtung, da der Stahl beider Anschlussstücke aufgrund seiner duktilen Eigenschaft verformt wird und dadurch ineinander greift.
- In den Hochdruckautoklaven können flache kreisrunde Ausschnitte der Versuchsfolien eingebracht und untersucht werden. Damit kann eine Beutelherstellung und die Gefahr von Undichtigkeiten und Poren durch den Siegelvorgang vermieden werden. Es entfallen das Ausschleusen zur Untersuchung von Proben nach der Behandlung und die damit verbundene Belastung der Folie.
- Der gewählte Aufbau des Hochdruckautoklaven erlaubt es, die Versuchsfolien leicht auszutauschen. Zur Befestigung der Folien wird eine Einspanntechnik benutzt, die die Folien auf einem Halterungsring fixiert und die Messzelle dadurch in zwei Teile trennt.
- Durch die Konstruktion spezieller Trennzellen steht die Folienprobe ausschließlich im Kontakt mit dem Versuchsmedium. Dadurch werden Verunreinigungen durch das Druckmedium vermieden. Beide Teile des Hochdruckautoklaven lassen sich jeweils mit unterschiedlichen Versuchsmedien, zum Beispiel Lösungsmittel und Versuchslösung (Permeat), füllen.
- Druckgleichheit in den durch die Folie getrennten Bereichen des Hochdruckautoklaven wird verwirklicht, indem der von einer Handspindelpresse erzeugte Druck mittels eines T-Stücks über die nachgeschalteten Trennzellen homogen verteilt wird.
- Der untere Teil, der durch die Folie getrennten Messkammer, ist mit zwei gegenüberliegenden druckstabilen Sichtfenstern aus Saphir ausgestattet. Dies gestattet den Einsatz eines optischen Detektionsverfahrens. Mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie kann der zeitliche Verlauf der Permeation ohne Zeitverzögerung, berührungslos und zerstörungsfrei bestimmt werden. Dadurch können auch reversible oder zeitabhängige Änderungen des Packmittels (zum Beispiel Quellvorgänge) erfasst werden. Eine

homogene Verteilung der permeierten Substanzen in der Messkammer wird durch den Einsatz eines Magnetrührers erreicht.

- Die Temperierung wird durch einen elektrischen Heizmantel realisiert, wobei die Temperatur mithilfe eines Thermoelementes im Autoklaven (direkt unterhalb der Versuchsfolie) gemessen und geregelt werden kann.
- Aufgrund des kompakten und einfachen Aufbaus der Versuchsanlage sind kurze Vor- und Nachbereitungszeiten zu verwirklichen. Zudem erlaubt die Größe des Autoklaven und das restliche Drucksystem eine gründliche Reinigung der gesamten Versuchsanordnung.

Im Folgenden wird der Aufbau der Versuchsanlage detailliert beschrieben.

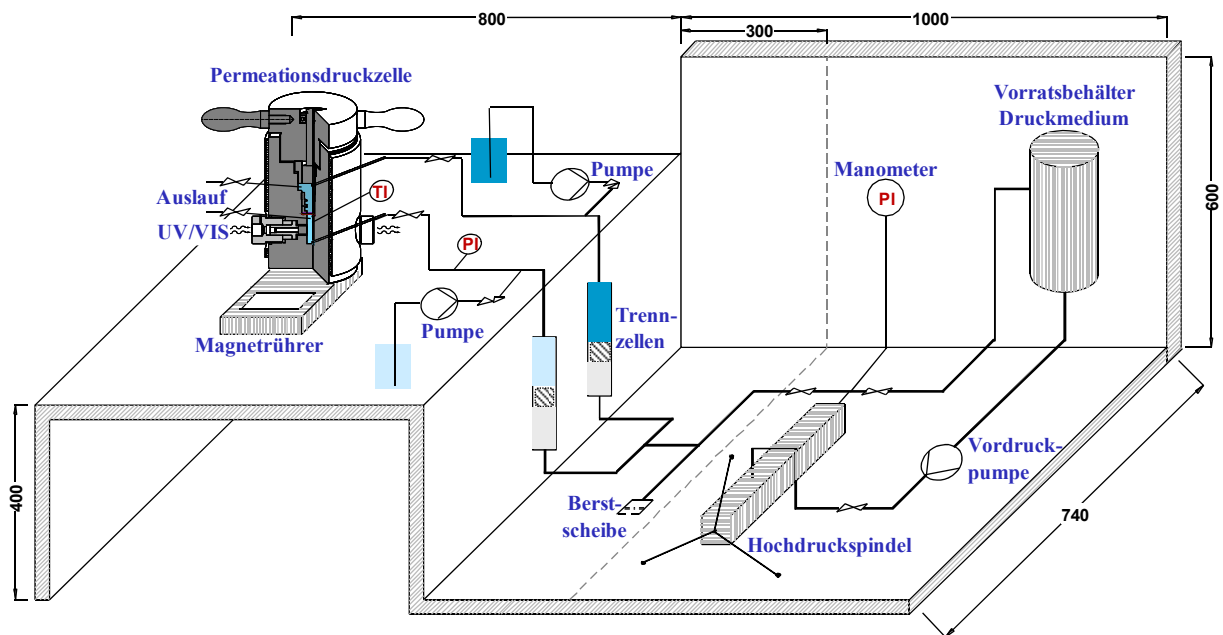


Bild 25: Versuchsanordnung der Versuchsanlage für in-situ-Permeationsversuche unter Hochdruck

Die dargestellten Bauteile wurden bis auf den Magnetrührer und das Pumpensystem (Schlauchpumpe *Pumpdrive5001* der Fa. Heidolph und Elektromagnetpumpen *ETS 75-P/C* der Fa. Gotec) von der Fa. Sitec, Ebmatingen (Schweiz), gefertigt. Die für die UV/VIS-Spektroskopie notwendige Technik stammt von der Fa. Mikropack, Ostfildern.

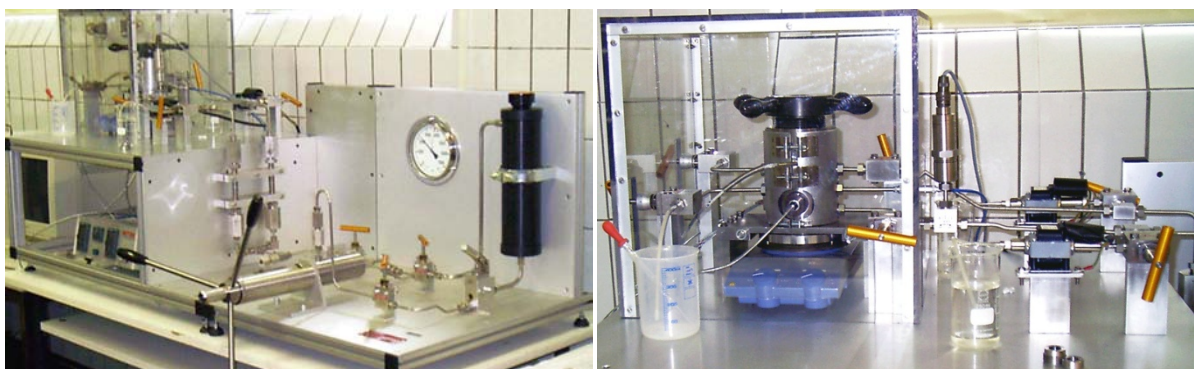


Bild 26: Versuchsaufbau der Versuchsanlage (rechts: Autoklav mit UV/VIS-Detektionseinrichtung)

Zur Druckbeaufschlagung des Autoklaven ist, wie in Bild 26 zu sehen, eine manuelle Druckspindel vorgesehen, mit welcher Drücke bis zu 400 MPa zu realisieren sind. Als Druckmedium dient entmineralisiertes Wasser aus einem Vorratsbehälter. In dem Hochdruckautoklaven (Bild 27) kann eine Versuchsfolie so fixiert werden, dass diese das Innenvolumen in zwei Teile trennt. Der eigentliche Messraum befindet sich bei dieser Versuchsanordnung unterhalb der eingesetzten Folie. Um den Stoffdurchgang durch die Versuchsfolie zu messen, kann der obere Teil der Messzelle mit einer Versuchslösung beaufschlagt werden, während der untere Teil mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt ist. Dies wird durch zwei Pumpensysteme und Flüssigkeitskreisläufe realisiert.

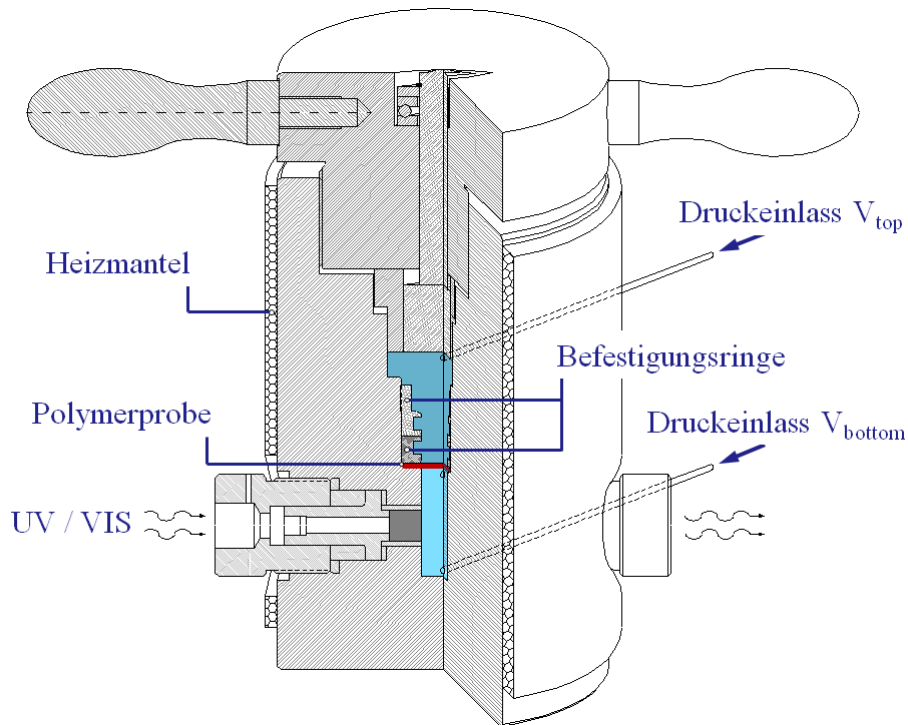


Bild 27: Hochdruckautoklav mit Sichtzellen des UV/VIS-Detektionssystems der Versuchsanlage

Im unteren Teil der Messkammer sind zwei gegenüberliegende, druckbeständige Saphirfenster eingebaut, um die Detektion von permeierten Substanzen aus der oberen Messkammer mittels eines UV/VIS-Spektrometers zu ermöglichen.

Das Besondere an dieser Versuchsanordnung stellt ein T-Stück mit zwei nachgeschalteten Trennzellen (Bild 28) dar, die das Druckmedium von den unterschiedlichen Versuchsmedien trennen. Dadurch ist es möglich, die in dem Autoklaven fixierte Kunststoffolie trotz unterschiedlicher Versuchsmedien beidseitig mit dem gleichen Druck zu beaufschlagen. Das hat den Vorteil, dass eine Deformierung durch unterschiedliche Druckniveaus oder ein Reißen der Folien weitgehend vermieden werden kann.

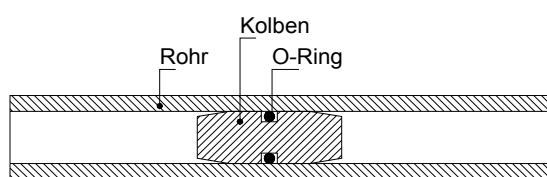


Bild 28: Schematischer Aufbau der Trennzelle

Hinzu kommt, dass durch die Trennung der Fluide weniger Versuchslösung pro Messung notwendig ist sowie ein einfacherer und unkomplizierterer Medienwechsel erreicht wird. Die in den beiden Trennzellen frei beweglichen Kolben sind passgenau für den Rohrinnendurchmesser gefertigt und mit einer O-Ringdichtung versehen, um eine optimale Abdichtung zu erreichen.

Zur Protokollierung des Druckes ist dem Autoklaven eine digitale Messeinheit vorgeschaltet. Analog wird die Fluidtemperatur im Messraum durch ein für Hochdruck geeignetes Thermoelement (Fe-Cu/Ni) bestimmt. Der Hochdruckautoklav ist durch einen äußeren Heizmantel auf bis zu 80 °C temperierbar, was durch einen PID-Temperaturregler gewährleistet wird. Dadurch sind neben dem Druck und der Prozesszeit mit der Temperatur alle notwendigen Prozessparameter einstellbar.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen wurde ein 20-ml-Autoklav (Bild 27) verwendet, der für Drücke bis 200 MPa und Temperaturen bis 100 °C ausgelegt ist. Der Grund für die Limitierung auf 200 MPa war, dass in dem Detektionsraum mit dem Volumen V_{bottom} ein glasummantelter Magnet-Rührfisch verwendet wird. Durch den Magnetrührer werden Grenzschichten minimiert. Aufgrund der Durchmischung wird kontinuierlich die Konzentration in der unteren Messzelle und damit die absolut permeierte Stoffmenge bestimmbar. Dies machte den Einsatz eines nicht magnetischen, austenitischen Stahls (1.4980) notwendig, der allerdings weniger druckstabil ist. Der Stahl 1.4980 (X5NiCrTi26-15) eignet sich für Anwendungen, bei denen hohe Anforderungen an die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit in einem Temperaturbereich von -196 bis 700 °C gestellt werden.

3.2.3 UV/VIS-Detektionssystem zur in-situ-Bestimmung des Stoffdurchgangs

Als Lichtquellen des UV/VIS-Spektrometers dienen jeweils eine Deuteriumlampe und eine Halogenlampe. Mithilfe des Spektrometers der Fa. Mikropack wird die Absorption bei einer definierten Wellenlänge über der Zeit detektiert und anschließend die Konzentration des permeierten Stoffes in der unteren Messkammer über das *Gesetz von Lambert und Beer* (Gleichung 2.29) berechnet.

In der verwendeten Versuchsanlage ermöglichen druckbeständige Saphirfenster den Lichtdurchtritt durch eine Probe. Die Transmission durch ein Saphirfenster ist unterhalb von 300 µm stark abfallend (siehe Bild 29).

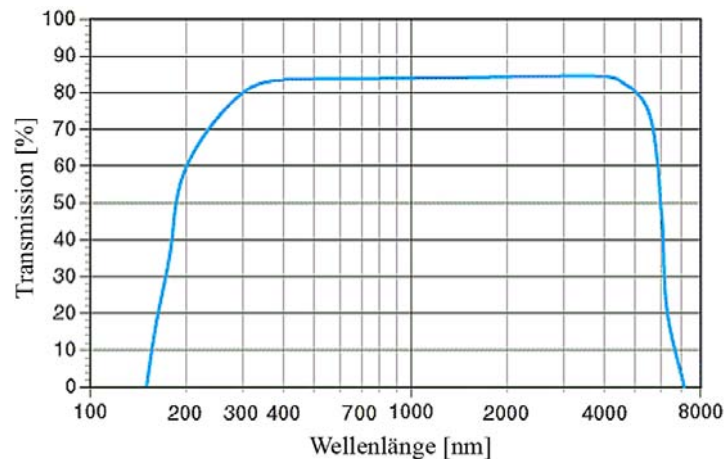


Bild 29: Transmissionsspektrum von Saphir (Al₂O₃) [Esco10]

Vor einer Versuchsreihe ist es notwendig, die Optik des Lichtwellenleiters, wie in Bild 30 zu sehen, im Sichtfensterschacht so zu justieren, dass nach dem Lichtdurchgang durch die Saphirfenster und den Probenraum eine möglichst hohe Signalintensität im entsprechenden Wellenlängenbereich zu detektieren ist. Dabei ist die Versuchskammer nicht mit der Probe, sondern nur mit dem jeweiligen Lösungsmittel gefüllt.

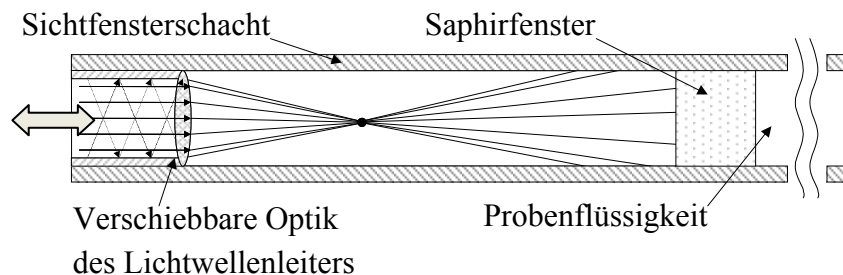


Bild 30: Strahlengang des UV-VIS-Spektrometers

Allerdings kann eine hohe Signalintensität für Wellenlängen kleiner als 300 nm zu einer Übersteuerung anderer Wellenlängenbereiche führen. In diesen Fall werden die entsprechenden Bereiche des Detektors mit Photonen gesättigt, so dass für den jeweiligen Wellenlängenbereich keine Absorptionsmessung mehr möglich ist. Ein derartiges Übersteuern des Detektorsignales kann jedoch vernachlässigt werden, wenn nur im nicht übersteuerten Wellenlängenbereich ausgewertet wird.

Die Einstellung der Signalintensität wird im Folgenden am Beispiel von Benzoesäure als zu detektierende Substanz erläutert. Benzoesäure hat bei 227 nm ein Absorptionsmaximum. Wird die Optik so justiert, dass das Detektorsignal ab 280 nm übersteuert ist, so ergibt sich ein Messbereich von 230 bis 280 nm, der in Bild 31 grau hinterlegt ist.

In Bild 31 sind die Transmission von reinem Lösungsmittel (30 %-ige ethanolische Lösung) und eine Benzoesäure-30%-Ethanol-Wasser-Mischung mit einer Benzoesäurekonzentration von 2,4 mg/ml jeweils bei 200 MPa Druck in der Messzelle dargestellt.

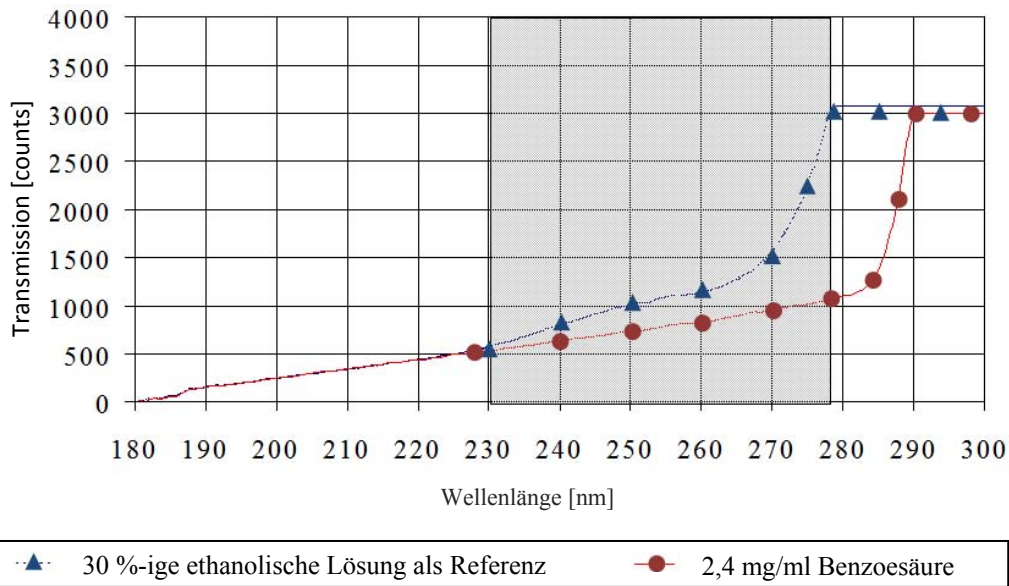


Bild 31: Einstellung des Messbereichs am UV/VIS-Spektrometer auf 180 bis 280 nm (23 °C bei 200 MPa)

Wird die Optik so justiert, dass sich ein nicht übersteuerter Messbereich von 270 bis 480 nm ergibt (in Bild 32 grau hinterlegt), ist ab einer Wellenlänge von 310 nm kein signifikanter Unterschied zwischen dem Lösungsmittel und der Versuchslösung zu erkennen.

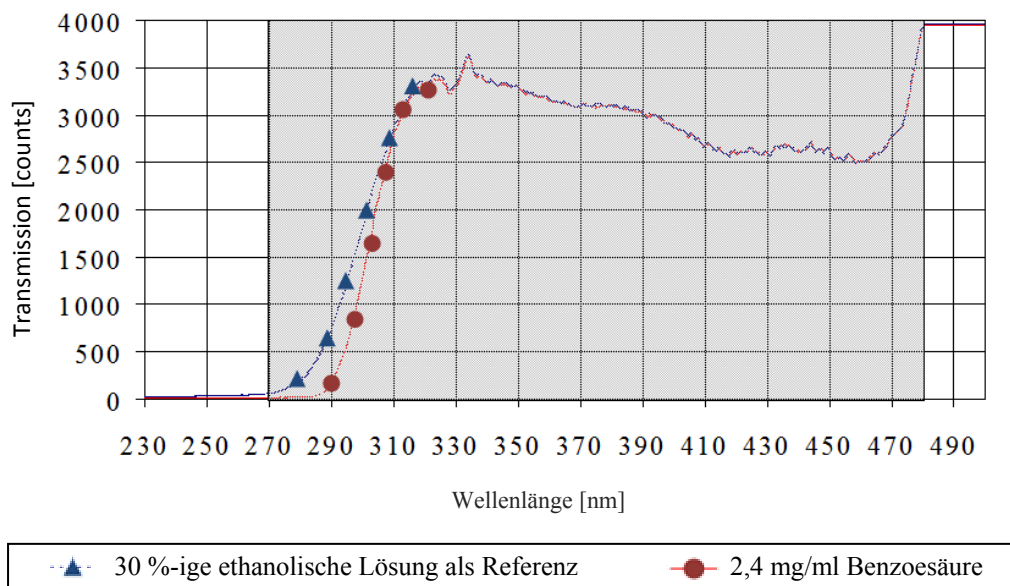


Bild 32: Einstellung des Messbereichs am UV/VIS-Spektrometer auf 270 bis 480 nm (23 °C bei 200 MPa)

Vergleicht man die Transmission einer identischen Konzentration an Versuchslösung (hier am Beispiel von Benzoesäure) bei den beiden beschriebenen Einstellungen, so stellt man einen deutlichen Unterschied in der Transmission für Wellenlängen kleiner als 310 nm fest (siehe Bild 33). Im Bereich von ca. 283 nm liegt die Transmission der Messung bei der Optikjustierung auf einen nicht übersteuerten Messbereich von 270 bis 480 nm deutlich unterhalb der anderen. Als Referenzwert wurde bei jeder Einstellung 30 %-ige ethanolische Lösung verwendet.

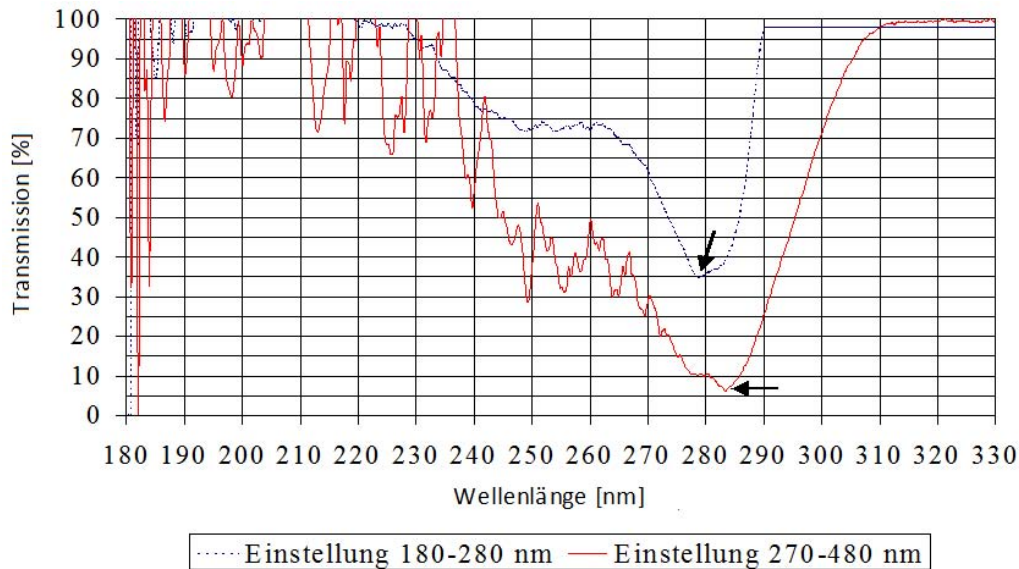


Bild 33: Vergleich der Transmission beider Messbereiche (2,4 mg/ml Benzoesäure in 30 %-iger ethanolischer Lösung bei 23 °C, 200 MPa)

Das bedeutet, dass mit der Einstellung der Optik auf einen Messbereich von 270 bis 480 nm und bei der Auswertung der Transmission in einem Intervall von 283 bis 284 nm eine gute Empfindlichkeit des Messsystems gegenüber dieser Versuchslösung zu erreichen ist.

Erstellung einer Kalibrierkurve

Nachdem die Optik für die zu detektierende Substanz justiert ist, kann eine Kalibrierkurve erstellt werden. Bild 34 zeigt beispielhaft die Kalibrierkurve von Benzoesäure. Zur Interpolation, beziehungsweise Berechnung einer Anpassungsbeziehung, wurde die Software *TableCurve2D* der Fa. Jandel verwendet.

In Bild 34 fällt auf, dass für kleine Konzentrationen an Benzoesäure bis ungefähr 0,1 mg/ml (30 % Transmission) eine exponentielle Abnahme der Transmission gemäß des *Lambert-Beerschen-Gesetzes* (Gleichungen 2.29 und 2.28) zu verzeichnen ist.

Für größere Konzentrationen an Benzoesäure lässt sich die Abhängigkeit der Transmission von der Konzentration mit einer hyperbolischen Funktion beschreiben ($c = -a + \frac{b}{T}$). In diesem Konzentrationsbereich gilt das *Lambert-Beerschen-Gesetz* nicht mehr, da zusätzliche Phänomene, wie räumliche Überlagerungen der Moleküle in der Messebene sowie Interaktionen und Akkumulationen der Moleküle, auftreten.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsabläufen liegt der Stoffdurchgang durch eine Versuchsfolie allerdings in einer Größenordnung, die sich innerhalb der Gültigkeit des *Lambert-Beerschen-Gesetzes* befindet. Daher wird die Konzentration an Permeat über das *Lambert-Beersche-Gesetz* berechnet.

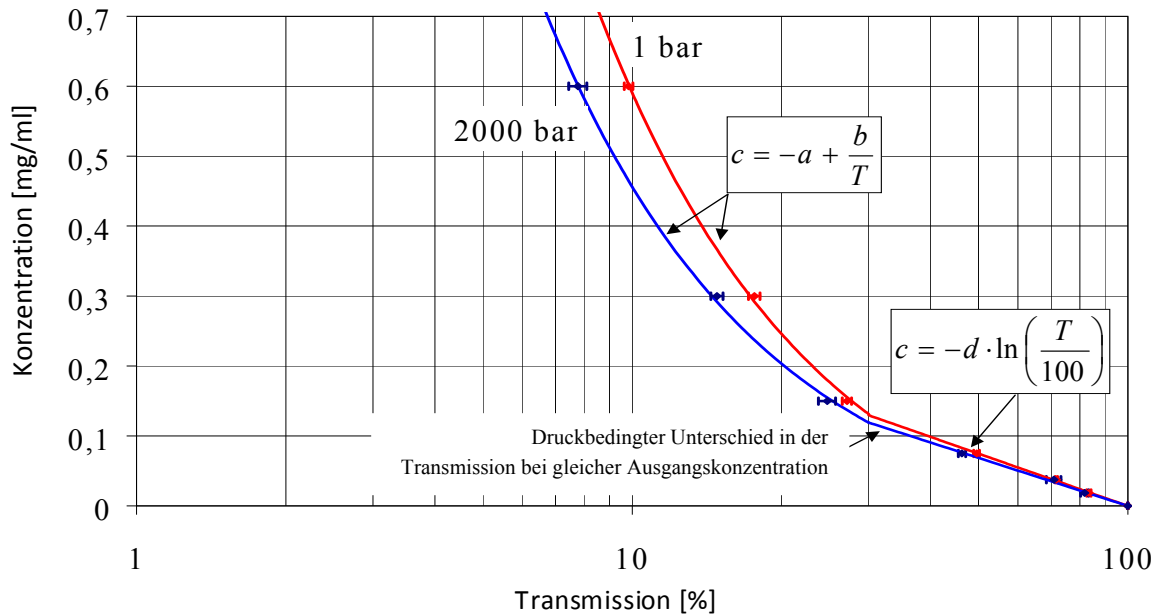


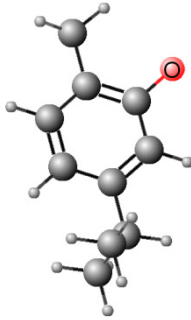
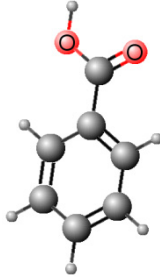
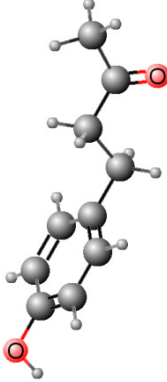
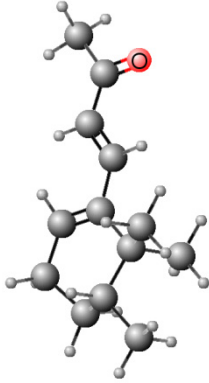
Bild 34: Berechnete Kalibrierkurven für Benzoesäure (in 30 %-iger ethanolischer Lösung) bei 23 °C jeweils bei 1 und 2000 bar

In Bild 34 sind die Transmissionswerte der definierten Ausgangskonzentrationen an Benzoesäure jeweils bei 1 und bei 2000 bar dargestellt. Trotz der gleichen Ausgangskonzentration fällt eine Differenz zwischen beiden Kurven auf, die sich durch die Kompression der Versuchslösung erklären lässt. Aus diesem Grund werden die entsprechenden Kalibrierfunktionen für andere Druckstufen zwischen 1 und 200 MPa gemäß der Kompression der Versuchslösungen interpoliert.

3.2.4 Verwendete Modellsubstanzen für die in-situ-Bestimmung des Stoffdurchgangs

Die Polarität, Molekülgröße und Geometrie sind wichtige Eigenschaften von Permeenten, die den Stoffdurchgang durch Polymere unter Hochdruck beeinflussen können. Es wurden daher verschiedene Modellsubstanzen ausgewählt, um den Stoffdurchgang durch die verwendeten Packstoffe zu bestimmen. Dazu sind Permeenten notwendig, die chromophore Bestandteile enthalten und sich über UV/VIS-Absorption detektieren lassen. Es wurden zwei Reinsubstanzen mit vergleichbarer Polarität aber unterschiedlicher Molekülgröße und -gewicht als Lebensmittelsimulanzien ausgewählt (Benzoesäure und Himbeerketon). Um den Einfluss der Permeenten auf den Stoffdurchgang unter Hochdruck auf eine breitere Stoffklasse auszuweiten, wurden Versuche mit zwei weiteren Modellsubstanzen unterschiedlicher Polarität (Carvacrol und β -Ionon) durchgeführt. Einen Überblick über die Eigenschaften der Permeenten gibt Tabelle 5.

Tabelle 5 Eigenschaften der ausgewählten Modellsubstanzen [NLM09]

Trivialname	Carvacrol	Benzoessäure	Himbeerketon	β -Ionon
Substanz	2-Methyl-5-(1-methylethyl)phenol	Carboxybenzen	1-(4-Hydroxyphenyl)-3-butanon	4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexenyl)but-3-en-2-on
Struktur [Chem09]				
Molare Masse / [g/mol]	150,22	122,12	164,20	192,30
Polare Oberfläche (PSA) / [\AA^2] (*)	20,23	37,30	37,30	17,02
Schmelzpunkt / [$^{\circ}\text{C}$]	1	122	82	k. A.
Siedepunkt / [$^{\circ}\text{C}$]	238	249	200	120
Dreiding Energie / [kJ/mol] (Bezugsgröße für die Stabilität der 3D-Konformation)	25,35	20,59	23,30	63,36

(*) Die polare Oberfläche (PSA) ist definiert als die Summe der Oberflächenanteile aller polaren Atome eines Moleküls. Sie dient vor allem in der Biotechnologie als Kennzahl für die Permeabilität einer Substanz durch Zellmembranen. Je kleiner die polare Oberfläche ist, je leichter können Moleküle durch Membranen permeieren. Die polare Oberfläche hat die Einheit Ångström zum Quadrat (\AA^2) [Ertl00].

3.2.5 Versuchsablauf zur Bestimmung des Druck- und Temperatureinflusses auf den Stoffdurchgang während und nach der Hochdruckbehandlung

Zur Bestimmung des Stoffdurchgangs durch Verpackungsfolien unter Hochdruck wurde zunächst eine PA6-Monofolie mit einer Schichtdicke von 40 μm verwendet. Dabei wurden gemäß Tabelle 6 unterschiedliche Substanzen und Konzentrationen in einer 30%-igen Ethanol-Wasser-Lösung als Lebensmittelsimulanzien verwendet, um den Einfluss der permeierenden Moleküle, wie die molare Masse oder die Polarität, auf die Stoffdurchgangsgeschwindigkeit bestimmen zu können. Dadurch lassen sich indirekte Rückschlüsse auf Veränderungen der Morphologie des Polymers, wie der zu der jeweiligen Permeatgröße korrespondierenden, minimal notwendigen Freien Volumina, unter Hochdruck ziehen. Die Versuchsreihen wurden dabei bei verschiedenen Ausgangstemperaturen (23, 40

und 60 °C) und den Druckstufen 0,1; 50; 100; 150 und 200 MPa durchgeführt. Grundsätzlich wurden die Experimente für jede Versuchskombination mindestens dreifach wiederholt, um reproduzierbare Daten zu erhalten.

Zusätzlich zu diesen Versuchen wurden Versuchsreihen zur Reversibilität der beobachteten Effekte mit dem Permeat *Himbeerketon* durchgeführt. Dies geschah, indem der Druck vom Maximaldruckniveau bis auf Umgebungsdruck abgebaut und dabei der Stoffdurchgang fortwährend gemessen wurde. Darüber hinaus wurden Versuche mit unpolaren PE-Monofolien und β -Ionon als Permeent durchgeführt.

Tabelle 6 Übersicht über die Versuchsreihen der in-situ-Versuchsanlage zur Bestimmung des Stoffdurchgangs unter Hochdruck

Versuchsfolie	Schichtdicke	verwendetes Permeat	Aufgabekonzentration	Druckstufen	Temperatur	Reversibilitätsversuche
PE-LD	30 μm	β -Ionon	60 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	23 °C	x
PE-LD	30 μm	β -Ionon	60 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	40 °C	x
PE-HD	45 μm	β -Ionon	60 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	23 °C	x
PE-HD	45 μm	β -Ionon	60 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	40 °C	x
PA6	40 μm	Himbeerketon	400 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	23 °C	x
PA6	40 μm	Himbeerketon	400 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	60 °C	-
PA6	40 μm	Benzoessäure	2400 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	23 °C	-
PA6	40 μm	Benzoessäure	2400 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	60 °C	-
PA6	40 μm	Carvacrol	488 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	23 °C	-
PA6	40 μm	Carvacrol	488 $\mu\text{g/ml}$	0,1 / 50 / 100 / 150 / 200 MPa	60 °C	-

Dabei sollte der Einfluss der Polymerstruktur, speziell des Kristallinitätsgrades und die Verteilung der Freien Volumina, auf die druckinduzierte Veränderung des Stoffdurchgangs bestimmbar werden. Aus diesem Grund wurden Folien mit stark unterschiedlicher Dichte verwendet und vergleichende Versuche mit *PE-LD* und *PE-HD* Folien durchgeführt. Bei

diesen Messungen wurden die Permeanten und die Aufgabekonzentration nicht verändert. Dadurch sind Rückschlüsse auf die Bedeutung der Morphologie auf druckinduzierte Effekte möglich.

3.2.6 Detaillierte Versuchsdurchführung

Die zu untersuchenden Folienproben können bei der beschriebenen Versuchsanlage leicht in dem vertikal stehenden Autoklaven befestigt werden. Dazu werden Probenstücke mit dem Außendurchmesser eines Befestigungsringes ausgeschnitten. Wird die Auflagefläche des Befestigungsringes leicht mit dem Hochvakuum-Fett *Alsivol* der Fa. Pöllath benetzt, so kann die Folienprobe aufgrund der Adhäsionskräfte an dem Befestigungsring fixiert und in den bereits mit Flüssigkeit gefüllten Autoklaven eingebracht werden. Dadurch lassen sich Luftblasen unterhalb der Folie vermeiden, die den Stoffaustausch negativ beeinflussen würden. Mit dieser Versuchsanordnung ergibt sich eine dem Innendurchmesser der Befestigungsringe entsprechende effektive Permeationsmessfläche von $1,54 \text{ cm}^2$.

Nach dem Verschließen des Autoklaven mit dem Ballengriff kann die Anlage mit der Versuchslösung befüllt werden. Dazu wird ein 2-stufiges Pumpensystem verwendet.

Zunächst werden die mit O-Ringen abgedichteten Kolben der Trennzellen (siehe Bild 25) mit der Vordruckpumpe vollständig in Richtung des Autoklaven geschoben. Anschließend werden die Kolben mittels zweier Elektromagnet-Kolbenpumpen jeweils nacheinander mit der Versuchslösung (in der Messkammer oberhalb der Folienprobe) beziehungsweise mit dem reinen Lösungsmittel ohne Permeat (in der Messkammer unterhalb der Folienprobe) zurück gedrückt, um im Anschluss den Druck der Handspindel übertragen zu können. Das überschüssige Druckmedium gelangt dabei in den Vorratsbehälter.

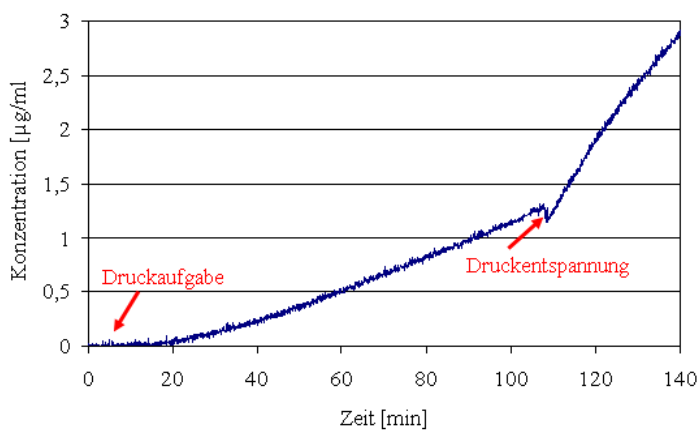


Bild 35: Stoffdurchgang bei einem exemplarischen Versuchsablauf

werden mit Hilfe des UV/VIS-Spektrometers detektiert.

Mit diesem Versuchsaufbau lässt sich der Stoffdurchgang während der Druckführung in Echtzeit protokollieren (Bild 35).

Der Stoffdurchgang durch die Versuchsfolien wird während der Druckerhöhung und Druckhaltezeit zunächst so lange gemessen, bis die Permeation quasi-stationär verläuft. Im

Unmittelbar nach dem Befüllen und Verschließen des Systems wird als Referenz die optische Transmission bei dem vorgesehenen Wellenlängenbereich des Lösungsmittels in der Messkammer unterhalb der Folienprobe bestimmt. Anschließend wird der Magnetrührer in Betrieb genommen und die kontinuierliche Messung der Transmission gestartet. Permeatmoleküle, die aus der Messkammer oberhalb der Folienprobe in die untere permeieren,

Anschluss kann der Druck bis auf Umgebungsbedingungen entspannt werden. Dabei wird die Veränderung der Stoffdurchgangsrate fortwährend registriert, wodurch Erkenntnisse über die Reversibilität von druckinduzierten Auswirkungen auf die Barrierefunktion der untersuchten Folien möglich werden.

3.2.7 Messung und Berechnung der Stoffdurchgangskoeffizienten während und nach einer Hochdruckbehandlung

Die Berechnung der Stoffdurchgangskoeffizienten durch Verpackungsfolien erfolgt nach der *Lag-time-Methode*. Dazu werden einige Annahmen getroffen:

- Es liegt eine Fick'sche Diffusion vor.
- Der Diffusionskoeffizient ist innerhalb einer Druckstufe konstant.
- Die Höhe des Konzentrationsgefälles der quasi-stationären Permeation entspricht näherungsweise der Konzentration der Aufgabelösung in der oberen Messkammer ($V_{top} = 14,61 \text{ ml}$), da sowohl die sorbierten als auch die im Verlauf eines Experimentes in die untere Messkammer ($V_{bottom} = 5,39 \text{ ml}$) permeierten Stoffmengen sehr klein gegenüber der Aufgabekonzentration sind. Ein typischer Wert für die verwendeten Substanzen ist eine Abnahme der Ausgangskonzentration um 0,4 % im Versuchszeitraum.
- Die Stoffdurchgangsrate durch ein homogenes Material verhält sich zum Konzentrationsgefälle proportional, so dass sich die Permeationskoeffizienten bei der Verwendung unterschiedlicher Versuchskonzentrationen auf ein Referenz-Konzentrationsgefälle normieren lassen. Dadurch wird der Einfluss der Moleküleigenschaften von unterschiedlichen Permeatmolekülen beim Durchgang durch eine definierte Polymerstruktur unabhängig von der Aufgabekonzentration deutlich.

Die Stoffdurchgangsparameter durch die flächigen Kunststofffolien unter Hochdruck werden

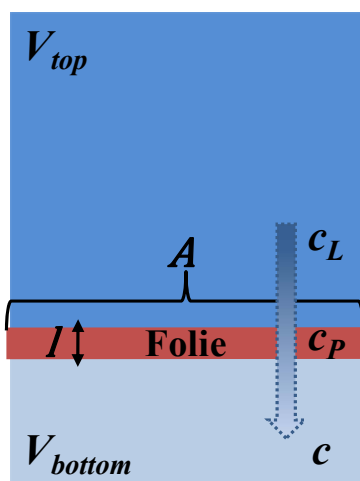


Bild 36: Erläuterung der Formelzeichen

mit Hilfe der kumulierten permeierten Stoffmenge über der Zeit gemessen. Dazu wird eine zu untersuchende Folie mit der definierten Schichtdicke l und Fläche A in die Versuchskammer eingebracht (in Bild 36 rot dargestellt). Vor einem Versuch ist die Konzentration des Permeats in dieser Polymerfolie $c_p = 0$.

Wird in die obere Versuchskammer oberhalb der Folie (V_{top}) zu Beginn der Messung ($t = 0$) die Versuchslösung mit der Konzentration c_L eingefüllt, so löst sich das Permeat gemäß des Henry'schen Gesetzes $c_p = K \cdot c_L$ in der Polymerfolie ($c_p > 0$).

Im unteren Teil der Versuchskammer (V_{bottom}) wird der Aufbau einer Grenzschicht an Folienunterseite durch einen Rührer unterbunden. Der Konzentrationsgradient $\Delta c_{tr} = c_L - c(t = 0)$ bewirkt den Anstieg der Konzentration $c(t)$ der permeierenden Substanz im Detektionsraum V_{bottom} .

Mit der UV/VIS Messtechnik wird die Konzentration der in den Detektionsraum permeierten Stoffe in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Der zeitliche Verlauf dieser Konzentration lässt sich unter Berücksichtigung des 2. Fick'schen Gesetzes und des Henry'schen Gesetzes bei einem gegebenen treibenden Konzentrationsgefälle Δc_{tr} mit folgendem Term beschreiben [Barr51]:

$$c(t) = \frac{m}{V_{bottom}} = \frac{A \cdot l \cdot K \cdot \Delta c_{tr}}{V_{bottom}} \cdot \left[\frac{D}{l^2} \cdot t - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1^n}{n^2} \cdot e^{-\frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{l^2}} \right] \quad 3.1$$

Für die detaillierte Herleitung dieser Beziehung sei auf BARRER und PIRINGER verwiesen [Barr41, Piri93]. Mit steigender Messzeit t nähert sich die Konzentrationszunahme asymptotisch einer Geraden mit der Gleichung

$$c(t) = \frac{A \cdot l \cdot K \cdot \Delta c_{tr}}{V_{bottom}} \cdot \left[\frac{D}{l^2} \cdot t - \frac{1}{6} \right] \quad 3.2$$

an (siehe Bild 37). Der Schnittpunkt dieser Asymptote mit der Zeitachse wird *Lag-time* t_L genannt (siehe Bild 37) [Barr41]. Mit Hilfe der Bestimmung der *Lag-time* und unter zusätzlicher Berücksichtigung der Foliendicke l lässt sich der Diffusionskoeffizient berechnen:

$$D = \frac{l^2}{6 t_L} \quad 3.3$$

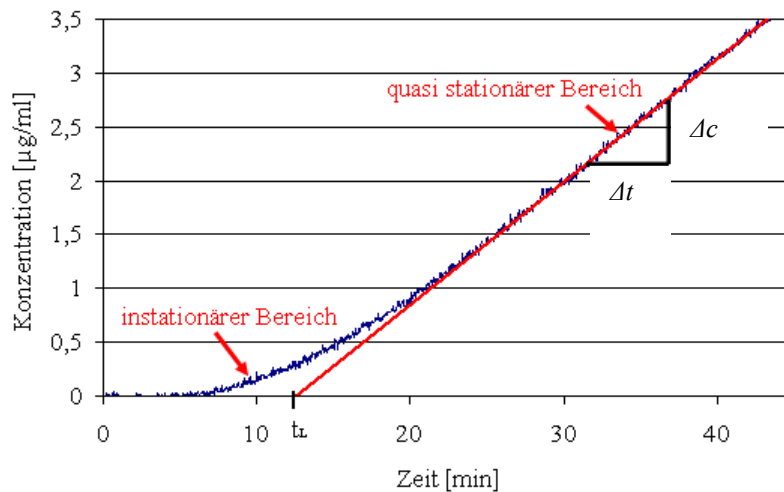


Bild 37: Exemplarischer Verlauf des Stoffdurchgangs mit den charakteristischen Abschnitten

Der Permeationskoeffizient berechnet sich aus dem quasi-stationären Bereich des Stoffdurchgangs über die Steigung der Asymptote $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ nach:

$$P = K \cdot D = \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot l \cdot V_{bottom}}{A \cdot \Delta c_{tr}} \quad 3.4$$

Der Verteilungskoeffizient K ergibt sich aus Gleichung 3.4 dem folgenden Zusammenhang (vergl. Bild 37):

$$K = \frac{\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot l \cdot V_{bottom}}{A \cdot D \cdot \Delta c_{tr}} \quad 3.5$$

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Konzentrationen bei den eingesetzten Modellsubstanzen verwendet, so dass der Permeationskoeffizient normiert für eine Konzentrationsdifferenz von $100 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \rightarrow 0 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}}$ angegeben wird. In Analogie zur Wasserdampfpermeation wird in dieser Arbeit die Einheit

$$[P] = \left[\frac{\text{g} \cdot 100 \mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \text{ bei } 100 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \rightarrow 0 \frac{\mu\text{g}}{\text{ml}} \quad 3.6$$

verwendet.

Zur Untersuchung, ob druckinduzierte Effekte reversibel sind, wird der Druck während der Phase des quasi-stationären Stoffübergangs bis auf Umgebungsdruck abgesenkt. Dabei wird der Stoffdurchgang kontinuierlich gemessen.

Nach der Druckentspannung beschreibt der Schnittpunkt der Asymptote mit der Zeitachse nicht mehr die *Lag-time*, weil die Polymerstruktur zum Zeitpunkt der Druckentspannung bereits mit Permeat gesättigt ist. Daher lassen sich der Diffusionskoeffizient und der Verteilungskoeffizient bei diesem Versuchsablauf nicht einzeln bestimmen.

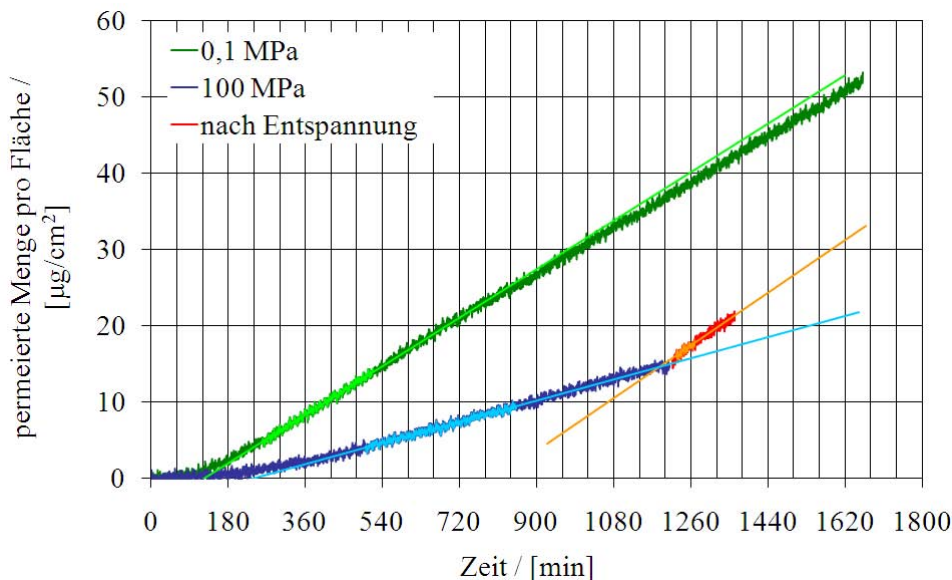


Bild 38: Exemplarischer Verlauf des Stoffdurchgangs unter Druck (blau) und nach der Druckentspannung (rot) im Vergleich zu dem Stoffdurchgang ohne Druckbehandlung bei 0,1 MPa (grün)

Über die Änderung der Steigung der Asymptote an die Stoffdurchgangskurve lässt sich der Permeationskoeffizient nach der Druckentspannung berechnen und mit einer Messung bei Atmosphärendruck vergleichen (siehe Bild 38).

3.2.8 Reproduzierbarkeit und Schwierigkeiten bei der Verwendung der Versuchsanlage

Um mit der entwickelten Versuchsanlage reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, müssen Störgrößen minimiert und diese bei der Interpretation der Messwerte berücksichtigt werden. Ein Problem stellt in diesem Zusammenhang die Alterung der Lichtquelle des UV/VIS Spektrometers dar. Die Versuchszeit zur Bestimmung des Stoffdurchgangs unter Hochdruck dauerte unter den gegebenen Bedingungen bis zu 4 Tagen. Wenn die Strahlungsintensität der

Lichtquelle während einer laufenden Messung abnimmt, werden dadurch scheinbar höhere Stoffdurchgangsraten registriert.

Mit steigenden Betriebsstunden der Deuteriumlampe des UV/VIS-Spektrometers ist eine deutliche Abnahme der registrierbaren Strahlungsintensität über der Zeit messbar. Wie in Bild 39 zu sehen ist, zeigt die Lampe im Dauerbetrieb bis zum Tag 35 keinen signifikanten Intensitätsverlust in dem für die Messungen relevanten Wellenlängenbereich. Ab diesem Zeitpunkt ist jedoch ein deutlicher Abfall des Signals zu beobachten. Das Wellenlängenprofil bleibt dabei weitgehend unverändert (siehe Bild 39).

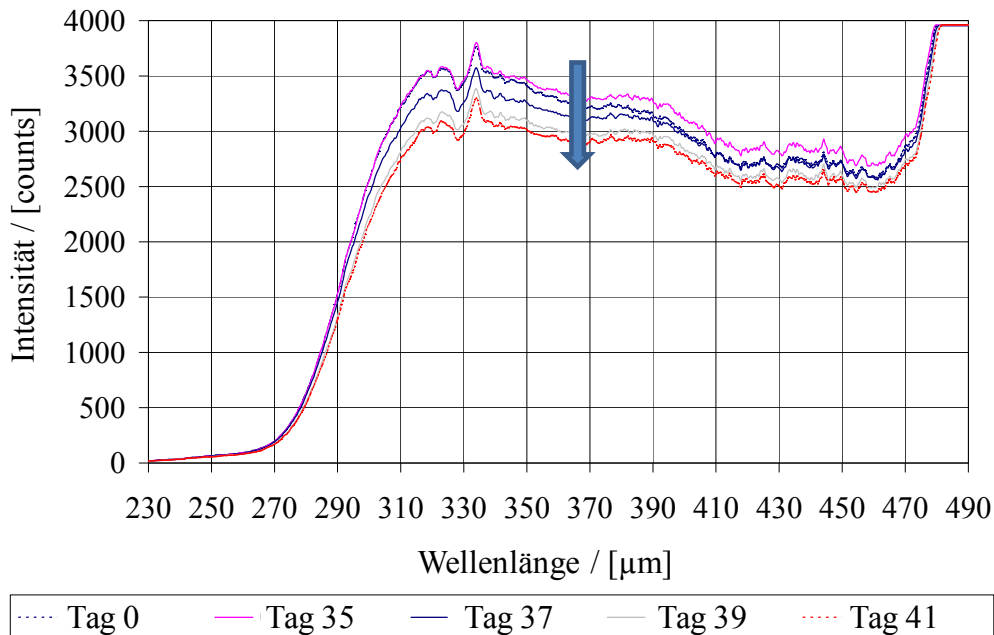


Bild 39: Nachlassende Intensität der Deuteriumlampe des UV/VIS Spektrometers

Um dieses Problem zu kompensieren, wurde vor und nach jeder Messung ein Referenzwert des Lösungsmittels (Ethanol-Wasser) ohne Permeant bestimmt. Da die Absorptionsmessung eine Relativmessung zum jeweiligen Referenzwert ist, ist der Ergebniseffekt in dem in Bild 39 gezeigten Stadium der Alterung noch vernachlässigbar klein. Durch den Vergleich der Referenzwerte des reinen Lösungsmittels (Ethanol-Wasser) vor und nach einer Messung kann ein zu starker Abfall der Lampenintensität dokumentiert werden. In diesem Fall wird das Messergebnis verworfen und der Versuch mit einer neuen Lichtquelle wiederholt.

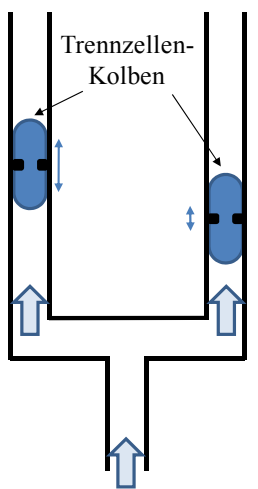


Bild 40: Skizze Trennzellen

Ein weiteres Problem besteht in der mechanischen Beschädigung der Versuchsfolien durch einen inhomogenen Druckaufbau ober- und unterhalb der Folienproben. Es hat sich gezeigt, dass die Leichtgängigkeit der Trennzellenkolben (siehe Bild 25 und Bild 28) dabei von entscheidender Bedeutung ist. Sind die Reibungswiderstände beider Kolben bei der Druckaufgabe unterschiedlich (siehe Bild 40), kann dies zu Deformationen und Schäden an der Versuchsfolie führen,

da sich in den durch die Folienprobe getrennten Ober- und Unterteil der Messkammer unterschiedliche Drücke ausbilden.

Gleiches gilt für die Elektromagnetpumpen zum Befüllen der Versuchsanlage mit den Versuchslösungen. Die Pumpen können starke Druckstöße verursachen und werden daher nur zum Füllen der Trennzellen verwendet. Für das Spülen und Befüllen des Autoklaven mit der Versuchslösung bzw. dem Referenzlösungsmittel kommen pulsationsarme Schlauchpumpen zum Einsatz, um die eingesetzte Verpackungsfolie nicht zu beeinträchtigen.

Werden nach einer Versuchsreihe dennoch starke Deformationen an der Folienprobe festgestellt, die nicht auf die eigentliche Hochdruckbehandlung zurückzuführen sind, so werden die Trennzellen gereinigt, leicht gefettet und das Experiment mit einer neuen Folienprobe wiederholt.

Die gemessenen Schwankungen der Permeationskoeffizienten bei Mehrfachmessungen innerhalb einer Druckstufe liegen zwischen 15 bis 25 %. Exemplarisch sind in Bild 41 die Ergebnisse von 8 Mehrfachbestimmungen bei einer Druckstufe (PA6-Folie bei 150 MPa und 60 °C Behandlungstemperatur) im Hinblick auf die Permeation des Aromastoffs Carvacrol dargestellt.

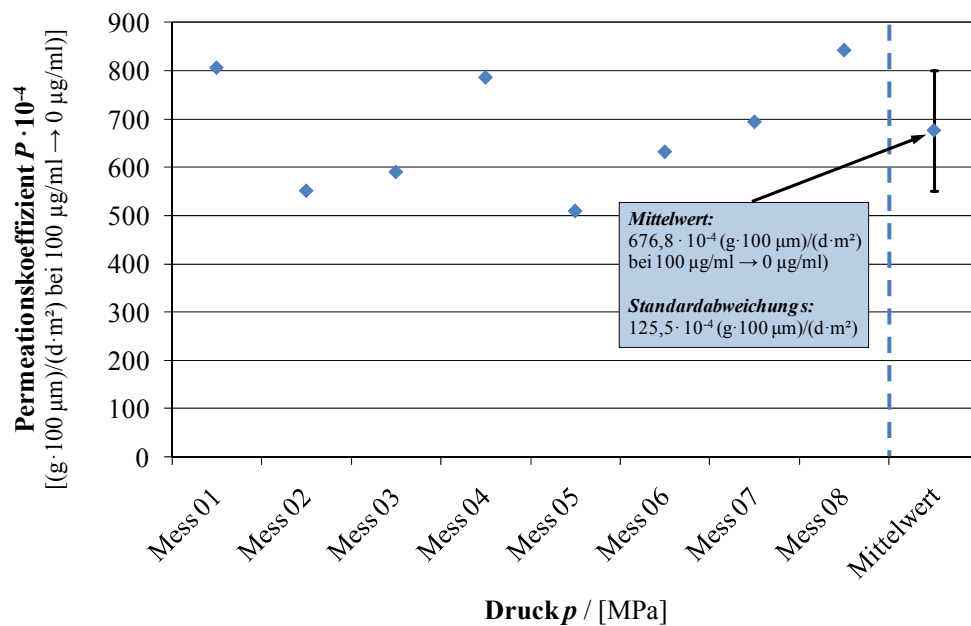


Bild 41: Darstellung der Schwankungsbreite des Messsystems der in-situ-Versuchsanlage (bei 150 MPa und 60 °C für die Permeation von Carvacrol durch PA6-Folie)

Durch die Druckbehandlung selbst wird der Permeationskoeffizient jedoch wesentlich stärker nämlich in einer Größenordnung von bis zu 1000 % beeinflusst (siehe Kapitel 4.2).

3.3 Verfahren und Anlagen zur ex-situ-Bestimmung von morphologischen Veränderungen und Schäden nach einer Hochdruckbehandlung

3.3.1 Versuchsanordnung zur Behandlung mit Drücken bis zu 1000 MPa

Beutelverpackungen aus Mono- und Verbundfolien wurden in einer ex-situ-Hochdruckversuchsanlage (Hersteller: Fa. Resato) behandelt. Die für diese Versuchsreihen verwendete Hochdruckanlage ist für einen Maximaldruck von bis zu 1000 MPa ausgelegt, welcher mit einer maximalen Druckaufbaurrate von ca. 10 MPa/s erreicht wird. Die Versuchsanordnung besteht aus vier in Reihe angeordneten Autoklaven mit einem Volumen von je 25 ml, die über einen externen Kühlmantel von 4 bis auf 80 °C temperierbar sind (siehe Bild 42).

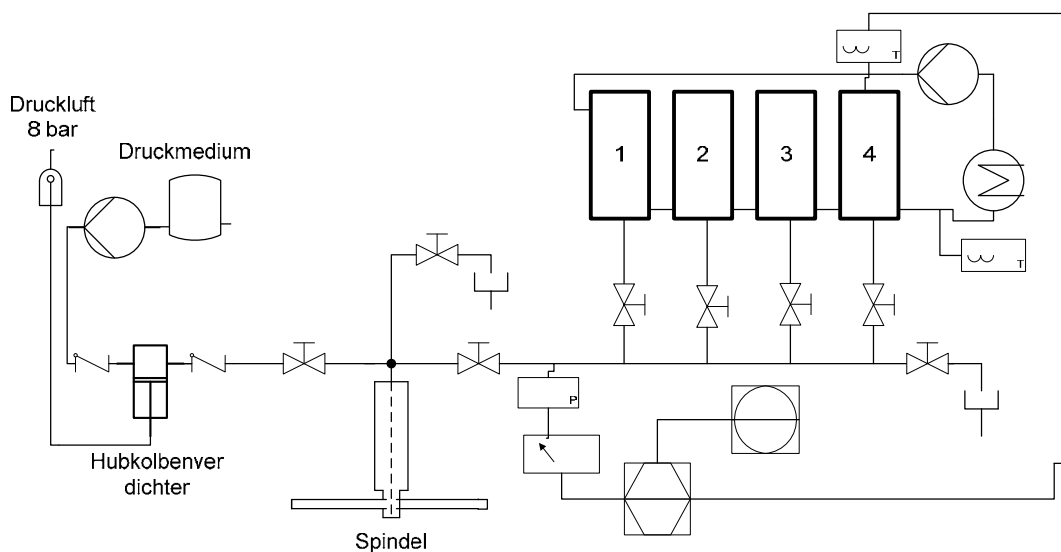


Bild 42: Versuchsanordnung zur Behandlung mit Drücken bis zu 1000 MPa bei 4-80 °C

Zum Temperieren wird ein E200-Kryostat der Fa. Lauda verwendet. Als Kühlmedium dient eine 50 %ige Glykol/Wassermischung. Einer der vier Autoklaven-Verschlüsse ist mit einer hartverlöteten, druckstabilen Temperaturdurchführung und einem Thermoelement ausgerüstet, das die Protokollierung der Temperatur des Druckmediums innerhalb eines Autoklaven ermöglicht. Dabei wird angenommen, dass die gemessene Behandlungstemperatur in allen vier Autoklaven vergleichbar ist.

Der Druckaufbau erfolgt über eine druckluftbetriebene Hydraulikpumpe (Fa. Resato). Mit einer Vordruckpumpe der Firma Yamada, Typ NDP-5-FTP/VT, Hengelo, Niederlande, wird das Druckmedium der Hochdruckpumpe zugeführt. Durch Druckluft von 0,6-0,8 MPa und eine Kolbenübersetzung von 1:1000 lässt sich ein Maximaldruck von ca. 700 MPa erzeugen.

Für das Erreichen von 1000 MPa ist es aus Dichtigkeitsgründen notwendig, die Hydraulikpumpe ab einem Druck von 700 MPa vom Versuchskreis abzutrennen und die verbleibenden 300 MPa mit der Handspindelpresse aufzubauen. Zwischen den einzelnen Autoklaven (1-4) sind absperzbare Ventile angebracht, die es ermöglichen, die Proben einer Messreihe mit unterschiedlichen Druckhaltezeiten zu behandeln, indem die Auslassventile zu unterschiedlichen Zeiten geöffnet werden (Bild 42).

3.3.2 Probenvorbereitung und Ablauf der Versuche

3.3.2.1 Herstellung der Siegelrandbeutel

Für die Versuche wurden aus den zu untersuchenden Packstoffen (siehe Kapitel 3.1) Siegelrandbeutel mit 13 mm Breite und 110 mm Länge mit einer Einfüllöffnung gefertigt. Die Herstellung der Siegelrandbeutel erfolgte manuell mit einem Labor-Siegelgerät der Firma Kopp.

Für die Versuche mit Schutzgasanteilen wurden die Siegelrandbeutel mit einer definierten Menge an Wasser befüllt und vor dem Verschließen mit dem entsprechenden Schutzgas gespült. Da in der Praxis Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid als Hauptbestandteile von Schutzgasverpackungen eingesetzt werden, wurden diese für die Untersuchung herangezogen. Um die Wirkungen der Schutzgase separat festzustellen, wurden die Schutzgase allerdings nicht, wie industriell üblich, als Mischung sondern einzeln eingesetzt.

Das verwendete Wasser wurde mit einem LAB-IoN-Ionentauscher demineralisiert und mit Hilfe einer 15-minütigen Ultraschallbehandlung entgast. Zum Bestimmen des jeweiligen Kopfraumvolumenanteils wurden die Proben in einem wassergefüllten Messzylinder untergetaucht. Über die Differenz des verdrängten Wasservolumens und des definiert in die Beutel abgefüllten Wasservolumens wurde das Kopfraumvolumen berechnet. Das Volumen des Folienmaterials wurde dabei im Vergleich zum Volumen des befüllten Beutels vernachlässigt.

Eine Besonderheit stellen die Monofolien *X* (Thermoplastisches Elastomer) und *Z* (PE-LD mit compoundierten Zeolith) dar (vergl. Tabelle 4). Da diese Folien keine Barrierschicht enthalten, wurden die Siegelrandbeutel aus diesen Materialien mit einem weiteren Beutel aus einer gasdichten, aluminiumkaschierten Verbundfolie umschlossen (Bag-in-bag-Methode). Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Schutzgase bei der Hochdruckbehandlung nicht durch die Monofolie in das Druckmedium permeierten und dass sich bei allen Versuchsreihen ein vergleichbarer Gaspartialdruck innerhalb der Beutel aufbaute. So lassen sich Lösungseffekte der Schutzgase in den entsprechenden produktberührenden Schichten der Siegelrandbeutel und druckinduzierte Effekte miteinander vergleichen.

3.3.2.2 Versuchsablauf zum Screening von hochdruckinduzierten Packstoffschäden und Morphologieveränderungen

Für das Screening von hochdruckinduzierten Packstoffschäden und Morphologieveränderungen wurden Siegelrandbeutel aus folgenden kommerziell erhältlichen Verbundfolien hergestellt (siehe Tabelle 4).

1. bo-PET **AlO_x** / PE-LD
2. bo-PET / PE / **EVOH** / PE-LD
3. bo-PET **SiO_x** / PE-LLD
4. bo-PET / **Al** / PE-LLD

Die ausgewählten Verbundfolien bilden die am häufigsten industriell eingesetzten Arten zur Barriereverbesserung ab.

Um die Auswirkungen der in den Verpackungen enthaltenen Schutzgasmengen auf die Hochdruckstabilität der Proben zu untersuchen, wurde der enthaltene Volumenanteil des gasförmigen Kopfraumes am Gesamtvolumen von 0 bis 100 % variiert. Die Versuchsmuster wurden bei 500 MPa Maximaldruck über eine Druckhaltezeit von 20 min., Ausgangstemperaturen von 45 °C und 20 °C in Versuchsanlage behandelt. Die Druckaufbaugeschwindigkeit betrug 10 MPa/min. und der Druckabbau erfolgte in < 2 sec. durch das Öffnen der Auslassventile. Die Beutel wurden nach dem Öffnen der Autoklaven entnommen, getrocknet und optisch auf Schäden und Schadensintensität untersucht.

3.3.2.3 *Ablauf der Versuche mit einer industriellen Hochdruckanlage*

Mit der Versuchsanlage lassen sich nur einzelne Beutelverpackungen in Größen von maximal 110 x 13 x 10 mm hochdruckbehandeln. Um die mit dieser Anlage gewonnen Ergebnisse an vergleichbaren Beutelverpackungen aus dem industriellen Maßstab zu verifizieren, wurden zusätzliche Versuche mit einer industriellen Hochdruckanlage durchgeführt.

Diese Anlage konnte, wie industriell üblich, mit einer größeren Anzahl an Proben gleichzeitig befüllt werden. Für die Versuche wurden Beutelverpackungen mit einer Größe von 140 x 40 x 85 mm aus einer kommerziell erhältlichen Verbundfolie (PET/AlOx/o-PA/PE-VLLD) der Fa. Amcor Flexibles gefertigt. Die Beutel wurden mit einer Öl/Wasser-Emulsion (45 Vol.-% Öl) und mit einem Volumenanteil des Schutzgases am Beutelvolumen von 10-15 % (entweder N₂ oder CO₂) gefüllt.

Als Vergleich für die Auswertungen dienten der unbehandelte Packstoff, die nicht hochdruckbehandelten aber mit Produkt gefüllten Beutel und gefüllte Beutel, die nicht mit Hochdruck behandelt, aber bei 65 °C thermisch pasteurisiert wurden. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht der Versuchsreihen.

Tabelle 7 Versuchparameter der Hochdruckversuche mit einer industriellen Anlage. Die angegebenen Prozentwerte beziehen sich auf den Anteil des Schutzgases am Beutelvolumen

	Füllgut + 15 Vol.-% CO₂	- 100 Vol.-% CO₂	Füllgut + 15 Vol.-% N₂	- 100 Vol.-% N₂
Packstoff <i>(unbehandelt)</i>	-	-	-	-
Versuchsbeutel <i>(unbehandelt)</i>	-	-	-	-
Versuchsbeutel <i>(Pasteurisation)</i>	-	-	65 °C	-
Versuchsbeutel <i>(Hochdruck)</i>	25 °C + 600 MPa 70 °C + 600 MPa	25 °C + 600 MPa 70 °C + 600 MPa	25 °C + 600 MPa 70 °C + 600 MPa	25 °C + 600 MPa 70 °C + 600 MPa

Die Versuchsreihen wurden jeweils bei ca. 25 °C und 70 °C Ausgangstemperatur, einem Maximaldruck von 600 MPa und einer Druckhaltezeit von ca. 2,5 min. durchgeführt.

Durch diesen Versuchsablauf war es möglich, den Einfluss des Phasenübergangs von CO₂ vom gasförmigen über den flüssigen in den überkritischen Zustand zu untersuchen. In Bild 43 ist exemplarisch zu sehen, dass der kritische Punkt von CO₂ (31 °C, 7,31 MPa) sowohl bei der Druckaufbau- als auch Druckabbauphase überstrichen wird.

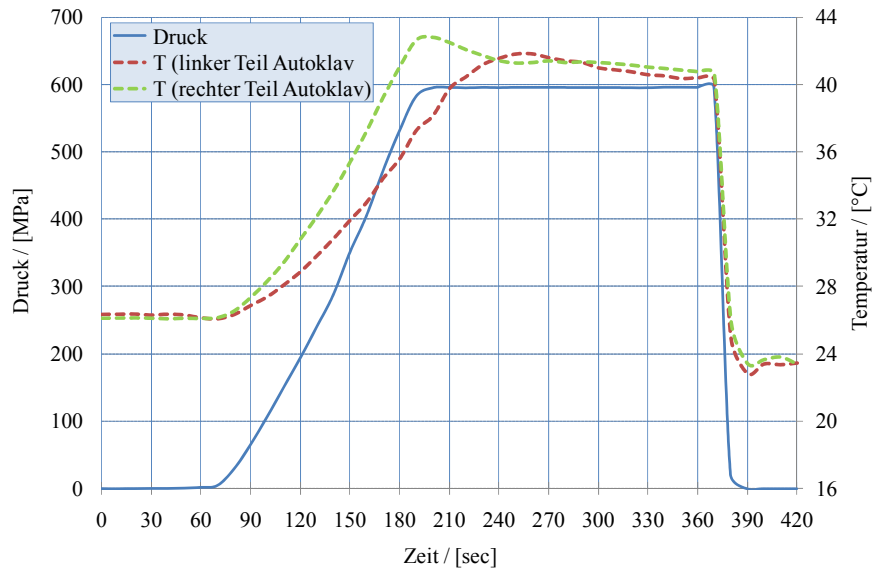


Bild 43: Exemplarische Prozessführung der Hochdruckversuche mit einer industriellen Anlage bei einer Ausgangstemperatur von 25 °C

Bei einer Ausgangstemperatur des Druckmediums von ca. 70 °C (Bild 44) ist davon auszugehen, dass im Kopfraum der Siegelrandbeutel ein direkter Übergang vom gasförmigen CO₂ in den überkritischen Aggregatzustand stattfindet.

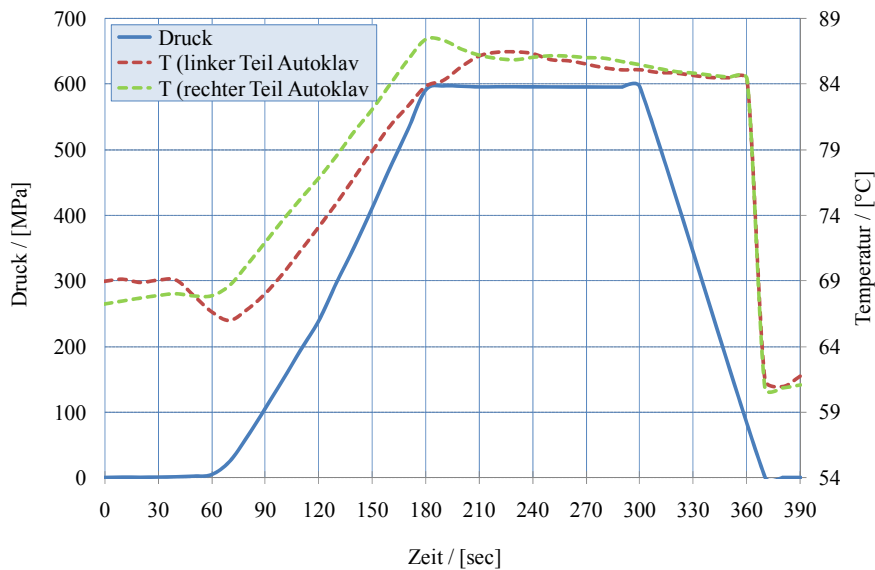


Bild 44: Exemplarische Prozessführung der Hochdruckversuche mit einer industriellen Anlage bei einer Ausgangstemperatur von 70 °C

3.3.2.4 Ablauf der Versuchsreihen mit modifizierten Versuchsfolien

Das Ziel dieser Versuchsreihen war es, zu untersuchen, welchen Einfluss die Verwendung von Versuchsfolien mit modifiziertem Schichtaufbau und veränderter Polymerstruktur (vergl. Tabelle 4) auf hochdruckinduzierte Schäden hat.

Dazu wurden Beutelverpackungen mit einer Größe von 110 x 13 x 10 mm aus 4 unterschiedlichen im Technikumsmaßstab hergestellten Musterfolien mit und ohne Schutzgasanteil bei 23 und 45 °C hochdruckbehandelt. Als Referenz dienten zwei kommerziell erhältliche Verbundfolien für Schutzgasverpackungen mit jeweils einem anorganischen und einem polymeren Barrierematerial.

Für diese Versuchsreihen wurde eine Hochdruckprozessführung verwendet, die mit dem industriellen Standard vergleichbar ist. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die verwendeten Versuchsparameter. Die hier aufgeführten Folienmaterialien wurden bereits in Tabelle 4 detailliert beschrieben.

Tabelle 8 **Behandlungsparameter der Versuchsreihen mit modifizierten Versuchsfolien**

Folienaufbau	Besonderheiten im Aufbau	Parameter der Hochdruckbehandlung			
		Beutfüllung: H ₂ O + CO ₂	Beutfüllung: CO ₂	Beutfüllung: H ₂ O + N ₂	Beutfüllung: N ₂
<i>bo</i> -PET AlOx / PE-LLD (kommerzielle Folie)	Barrierschicht: <i>AlOx</i> Siegelschicht: <i>PE</i>	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)
<i>bo</i> -PET / PE / EVOH / PE-LD (kommerzielle Folie)	Siegelschicht: <i>EVOH</i> Siegelschicht: <i>PE</i>	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)
<i>Arnitel VT3108</i> (Monofolie)	<i>Thermo-Plastisches Elastomer (TPE)</i>	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min
PE-LD + ZeocatPZ- 2/25H + Zeoflair100 (Monofolie)	<i>Zeolithe in PE-LD compoundiert</i>	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min
<i>o</i> -PET SiOx / Nucrel 3990E/ Surlyn 1652E	Barrierschicht: <i>SiOx</i> Siegelschicht: <i>lanomer</i>	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min => Variat. Druckentspann. (siehe Kapitel 3.3.2.5)
<i>o</i> -PET SiOx / Nucrel 3990E/ Arnitel VT3108	Barrierschicht: <i>SiOx</i> Siegelschicht: <i>TPE</i>	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min	=> 23 °C, 600 MPa, 5 min => 45 °C, 600 MPa, 5 min

Nachdem die Versuchsproben in der Hochdruckanlage behandelt wurden, wurden die Versuchsbeutel entleert, gereinigt und mit der in Kapitel 3.4 und 3.5 genannten Analytik auf hochdruckinduzierte Veränderungen untersucht.

3.3.2.5 Versuchsablauf bei Variation der Druckabbauraten

Um den Einfluss der in der Packung enthaltenen Schutzgase auf die Integrität von Verbundfolien weiter zu untersuchen, wurde die industrielle übliche Standardprozessführung verändert. Durch die Variation der Druckabbaugeschwindigkeiten sollte bestimmt werden, wie sich die während der Druckbehandlung in die Polymermatrix diffundierten Schutzgasmoleküle bei der Druckentspannung verhalten und welche Bedeutung der

Phasenübergang der Schutzgase auf hochdruckinduzierte Schäden hat. Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse dieser Versuchsreihen mit dem weiteren Versuchsprogramm wurden Beutelverpackungen verwendet. Um den Parameterumfang einzugrenzen, wurden drei ausgewählte Musterfolien mit variierenden Prozessführungen behandelt. Es wurde das Verhalten der Musterfolie

- Folie A (o-PET SiO_x / Nucrel 3990E/ Surlyn 1652E)

mit zwei kommerziell erhältlichen Verbundfolien

- Folie B (bo-PET AlO_x / PE-LLD) und
- Folie C (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD)

verglichen (siehe Tabelle 8).

Die untersuchten Prozessführungen sind in Tabelle 9 dargestellt. Als Vergleichsverfahren diente die industriell übliche Prozessführung **P1**, die sowohl für die Hochdruckversuche mit einer industriellen Anlage als auch für die Versuche mit modifizierten Versuchsfolien verwendet wurde.

Tabelle 9 Übersicht über die Variationen der Hochdruckprozessführung

Prozess	Besonderheit	Schritt 1: Druckaufbau	Schritt 2: Druckhaltephase	Schritt 3: Druckabbau	Schritt 4: Druckabbau	Schritt 5: Druckabbau
P1	industrielle Referenz	Von 1 auf 600 MPa t < 30 s	Warten t = 5 min	Von 600 auf 1 MPa t < 1 s	-	-
P2	Referenz Versuchsanlage	Von 1 auf 170 MPa t < 30 s	Warten t = 5 min	Von 170 auf 1 MPa t < 1 s	-	-
P3	sehr langsamer Druckabbau (17 min.)	Von 1 auf 170 MPa t < 30 s	Warten t = 5 min	Von 170 auf 1 MPa t = 17 min	-	-
P5	sehr langsamer Druckabbau (30 min.)	Von 1 auf 170 MPa t < 30 s	Warten t = 5 min	Von 170 auf 1 MPa t = 30 min	-	-
P4	Druckhaltepunkt bei 30 MPa	Von 1 auf 170 MPa t < 30 s	Warten t = 5 min	Von 170 auf 30 MPa t < 1 s	Von 30 auf 1 MPa	-
P6	Druckhaltepunkt bei 8 MPa	Von 1 auf 170 MPa t < 30 s	Warten t = 5 min	Von 170 auf 8 MPa t < 1 s	Von 8 auf 1 MPa	-
P7	1.te Druckstufe bei 8 MPa 2.te Druckstufe bei 4 MPa	Von 1 auf 170 MPa t < 30 s	Warten t = 5 min	Von 170 auf 8 MPa t < 1 s	Von 8 auf 4 MPa	Von 4 auf 1 MPa

Bei dieser Referenzprozessführung **P1** wird der Druck mit 10 MPa/min. auf ca. 600 MPa aufgebaut und nach einer Haltezeit von 3-5 Minuten durch das Öffnen der Auslassventile in wenigen Sekunden abgebaut. Da der Druckaufbau sowohl von industriellen Hochdruckanlagen als auch bei der beschriebenen ex-situ-Versuchsanlage über Druckpumpen mit Kolben erfolgt, die das Druckmedium bei jedem Kolbenhub über ein Rückschlagventil in den Autoklaven fördern (siehe Kapitel 2.1), ist ein gesteuerter Druckabbau in der Regel nicht möglich.

Um dies bei der ex-situ-Versuchsanlage zu umgehen, wurde der Druck bei der Prozessführung **P2** nicht mit der Kolbenpumpe erzeugt, sondern mittels eines einzelnen definierten Kolbenhubes der Handspindelpresse aufgebaut (vergl. Versuchsaufbau in Bild 42). Dadurch ist ein definierter Druckaufbau und –abbau möglich, weil das Rückschlagventil nicht eingesetzt wird. Allerdings ist die mit nur einem Kolbenhub der Handspindel maximal erreichbare Druckhöhe aufgrund des geringeren Volumens an Druckmedium auf ca. 170 MPa begrenzt.

Die Prozessführungen **P1** und **P2** haben also vergleichbare Druckrampen, sie unterscheiden sich aber in der Maximaldruckhöhe. Um zu überprüfen, ob sich der Prozess **P2** trotz des geringeren Maximaldrucks als Referenz für die Variationen der Prozessführung mit der ex-situ-Versuchsanlage eignet, wurden die hochdruckinduzierten Packstoffschäden durch beide Prozesse verglichen.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Druckabbauraten auf Packstoffschädigungen untersucht. Bei den Prozessführungen **P3-P7** wurden während der Druckabbauphase definierte Druckhaltepunkte und damit unterschiedliche Druckabbaugeschwindigkeiten in die Prozessführung eingefügt (siehe Tabelle 9).

Die Prozessführungen **P3** und **P5** stellen eine sehr langsame Druckentspannung mit mehreren Druckstufen dar (siehe Bild 45 und Tabelle 9).

Bild 45 zeigt exemplarisch den Verlauf der verschiedenen Prozessführungen **P3** bis **P7**. Die Referenzprozessführungen **P1** und **P2** wurden in dieser Darstellung aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit weg gelassen.

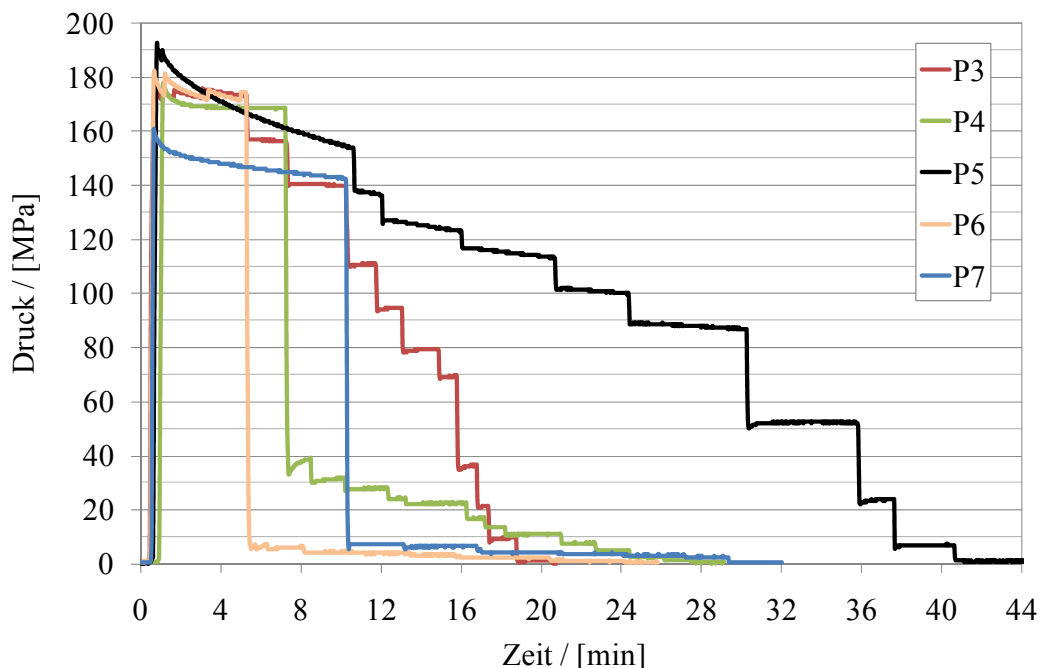


Bild 45: Exemplarische Übersicht über die Variationen der Druckabbaugeschwindigkeiten (reale Messwerte dargestellt)

Der Hintergrund der Modifikationen des Standardprozesses lag darin, festzustellen, ob sich Packstoffschäden vermeiden oder minimieren lassen, wenn die während der

Hochdruckbehandlung in der Polymermatrix akkumulierten Gasmoleküle über einen Zeitraum von mehreren Minuten erneut aus der Polymermatrix in den Kopfraum der Packung übertreten.

Zusätzlich soll untersucht werden, welchen Einfluss der bei der Entspannung stattfindende Phasenübergang der Schutzgase in den gasförmigen Aggregatzustand auf die Verringerung von druckinduzierten Schäden darstellt. Die entscheidende Größe könnte dabei der kritische Druck der verwendeten Schutzgase CO₂ und N₂ sein (vergl. Tabelle 1).

Aus diesem Grund wurde der Druck in den Prozessvariationen **P4**, **P6** und **P7** schnell bis oberhalb des kritischen Drucks der Schutzgase abgebaut und in den nächsten Schritten langsam bis auf Umgebungsdruck entspannt.

Bei Prozess **P4** wurde bis auf circa 30 MPa entspannt, um bei ausreichender Toleranz in jedem Fall über dem kritischen Druck von CO₂ (7,3 MPa) zu liegen. Bei Prozess **P6** wurde bis in den kritischen Bereich von circa 8 MPa schnell entspannt und dann der Druck langsam weiter abgebaut. **P7** diente dazu, zu untersuchen, ob eine weitere Druckstufe bei 3-4 MPa (kritischer Druck von N₂) Auswirkungen auf die Packungsintegrität hat.

3.4 Mess- und Analysemethoden zur ex-situ-Detektion von Morphologieveränderungen und Schäden

Um die nach einer Hochdruckbehandlung auftretenden Schäden an Verbundfolien sowie Veränderungen der Morphologie der Polymere zu untersuchen, wurden die im Folgenden beschriebenen Mess- und Analysemethoden verwendet.

3.4.1 Optische Beurteilung und Klassifizierung von Schadensarten und –intensitäten

Die in den Versuchsreihen mit unterschiedlichen Füllgütern versehenen Siegelrandbeutel wurden nach der Hochdruckbehandlung zunächst im Hinblick auf mögliche Schädigungen und deren Intensität optisch beurteilt. Die Schädigungen wurden in die drei Kategorien der am häufigsten auftretenden druckinduzierten Veränderungen Delamination, Knickbrüche und weiße Verfärbungen (Mikrodefekte) eingeteilt. In Abhängigkeit von der Häufigkeit und dem Ausmaß der jeweiligen Schadensart wurde jedem behandelten Beutel eine Schadensintensität von 0-3 zugeordnet, wobei die Stufe 3 die stärkste Schädigung darstellt (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10 Diskretisierung hochdruckinduzierter Schäden in Intensitätsstufen

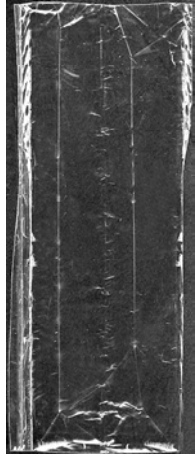
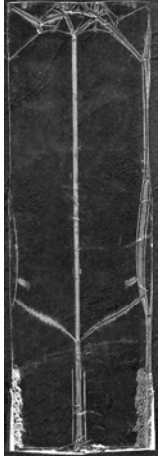
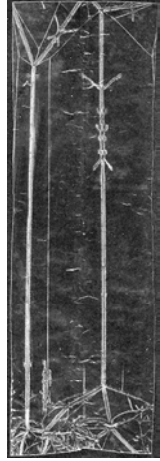
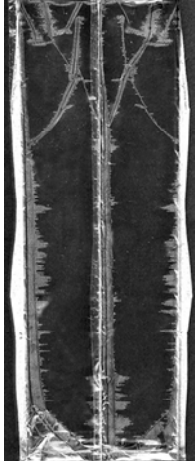
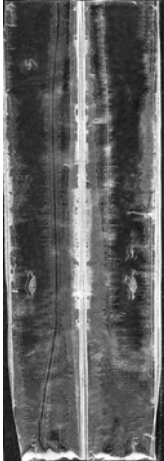
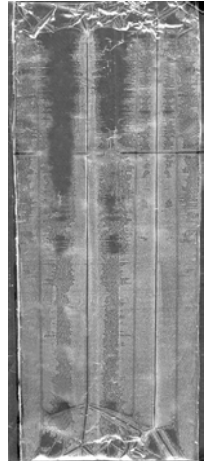

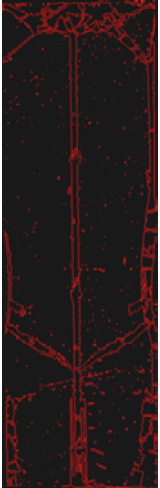
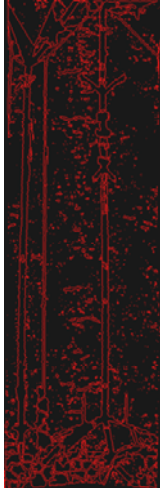
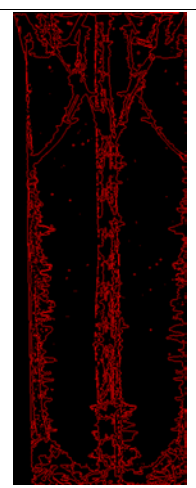
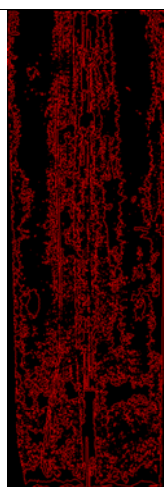
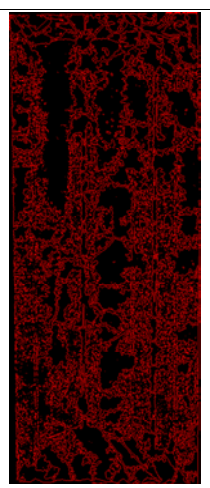
	Schadensintensität / [-]					
	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Geschädigte Folienfläche	0 - 5 %	5 - 10 %	10 - 15 %	15 - 20 %	20 - 25 %	25 - 100 %

Zum Bestimmen der Schadensintensität wurden die Beutel geleert, getrocknet und die Siegelnähte entfernt, so dass ein quadratisches Stück Packstoff aus der Mantelfläche der behandelten Beutel untersucht werden konnte. Im Anschluss wurden diese Folienproben auf einem Flachbettscanner als Graustufenbild digitalisiert, um Reflexionsstörungen zu minimieren (siehe obere Bilder in Tabelle 11). Diese können durch die Belichtung beispielsweise an Knickstellen entstehen.

Das Auftreten und das Ausmaß der weniger häufig zu beobachtenden Delamination wurden visuell für jede Probe dokumentiert. Zur Diskretisierung der Schadensintensitäten der Knickbrüche und der Mikrodefekte wurde mithilfe der Bildauswerte-Software *Matrox Inspector 8.0* der Fa. Matrox Imaging eine so genannte *Blob-Analyse* durchgeführt. Die *Blob-Analyse* dient zur Erkennung von zusammenhängenden Regionen, wie Schadstellen, in einem Bild. Bei einer *Blob-Analyse* werden die Regionen von ähnlichen, benachbarten Pixel zu einer Fläche, in diesem Fall an geschädigter Folie, zusammengefasst und zur Gesamtfläche ins Verhältnis gesetzt (siehe untere Bilder in Tabelle 11).

Für die *Blob-Analyse* wurde zunächst ein Graustufen-Grenzwert definiert, welcher charakteristisch für die im Graustufenbild hell zu erkennenden Packstoffschäden ist. Nicht beschädigte Folienbereiche erscheinen auf den Bildern dunkler. Die mittels der *Blob-Analyse* prozentual erfasste Folienfläche mit Schädigungen wurde, wie in Tabelle 10 zu sehen, den Schadensintensitäten zugeordnet.

Tabelle 11 Ermittlung der Schadensintensitäten mittels Blob-Analyse (links: Knickbrüche; rechts: Mikrodefekte)

					
Knickbrüche: Intensität 1 (7,9 %)	Knickbrüche: Intensität 2 (15,0 %)	Knickbrüche: Intensität 2,5 (20,8 %)	Mikrodefekte: Intensität 1,5 (14,21 %)	Mikrodefekte: Intensität 2,5 (24,90 %)	Mikrodefekte: Intensität 3 (41,3 %)
					

3.4.2 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) in Kombination mit konfokaler Laser-Raman-Mikroskopie

Oberflächendefekte, die beispielsweise nach einer Hochdruckbehandlung von Schutzgaspackungen auftreten können, wurden mit Hilfe der Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) untersucht. Die Arbeiten wurden mit dem schwingungsgedämpften Raman/AFM-Mikroskop *alpha 300* (Fa. Witec) durchgeführt. Das Kombi-Messgerät ermöglicht eine AFM-Messung an exakt dem Messort, der auch mit der Raman-Mikroskopie untersucht werden kann. So können Oberflächeneigenschaften und -defekte mit chemischen oder morphologischen Informationen, auch unterhalb eines Oberflächendefektes im Inneren der Polymerfolien, korreliert werden.

3.4.2.1 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)

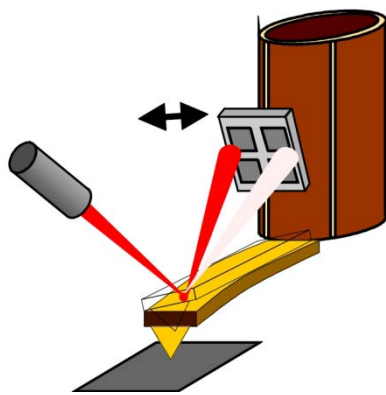


Bild 46: AFM-Messprinzip
[Holl02]

Mithilfe der AFM ist die Bestimmung von Oberflächeneigenschaften und -topografien bis zu einer Auflösung im Nanometerbereich möglich. Dazu wird die Probe mit einer AFM-Messspitze in Kontakt gebracht, die weniger als 10 μm breit ist. Diese Spitze ist an einem Biegebalken (Cantilever) mit 100 – 200 μm Länge fixiert, der eine definierte Biegesteifigkeit und Federkonstante aufweist (Bild 46). Bei Kontakt der Spitze mit der Probe verbiegt sich die Cantilever. Dieses Verbiegen wird über die Ablenkung eines Lasers auf einer segmentierten Fotodiode detektiert (siehe Bild 46).

In dieser Arbeit wurde der so genannte *AC-Mode* verwendet. Dies ist ein intermittierender Messmodus, bei dem die Cantilever in eine konstante Eigenschwingung versetzt wird. Dadurch berührt die Spitze die Probe nicht dauerhaft, sondern mit der angeregten Resonanzfrequenz. Nähert sich die Spitze der Probe, ändert sich die Oszillation durch Wechselwirkungen und Unebenheiten der Oberfläche. Indem das Messgerät diese Modulation kontinuierlich nachregelt, können Informationen über die Oberflächentopografie, Viskoelastizität oder Adhäsion der Probe gewonnen werden.

Um die Proben auszurichten, abzurastern und zweidimensionale Flächenscans durchzuführen, verfügt das Mikroskop sowohl über einen in x, y, z-Richtung beweglichen Motortrieb als auch über einen x, y, z-Piezo-Scantisch zur Feinjustierung. Dieser lässt sich mit einer Genauigkeit von 3 nm innerhalb einer horizontalen Fläche von 200 x 200 μm und 0,3 nm in vertikaler Richtung steuern.

3.4.2.2 Konfokale Laser-Raman-Mikroskopie

Die konfokale Raman-Mikroskopie vereint die dreidimensionale räumliche Auflösung der konfokalen Mikroskopie mit den chemischen und physikalischen Informationen der Raman-Spektroskopie. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten konfokalen Raman-Mikroskop wird das Licht eines Anregungslasers über ein Linsensystem an einem Messort (Pixel) gebündelt und dadurch die Tiefenschärfe reduziert [Lewi01, Pupp90, Wils90, Delh96, Ever96].

So wird ein diskretes dreidimensionales Abtasten der Probe, Pixel für Pixel und Ebene für Ebene möglich, ohne dass die Signale des umgebenden Materials die Raman-Banden des fokussierten Bereichs überlagern. Für jeden Rasterpunkt wird ein volles Raman-Spektrum aufgenommen.

Zudem ist bei transparenten Materialien ein zerstörungsfreier Vertikalscan in unterschiedlichen Schichten der Proben möglich. Dabei wird das Licht an der Probenoberfläche gebrochen und das Detektionsvolumen dadurch größer. Wenn der Durchmesser des Detektionsvolumens größer als die Öffnung der Pinhole-Blende wird, reduziert sich die detektierbare Lichtintensität, wodurch das Raman-Signal mit zunehmender vertikaler Scantiefe schwächer wird. Um diesen Effekt abzumildern, wurde in dieser Arbeit bevorzugt mit Immersionsölobjektiven gearbeitet. Nur bei Proben, die zusätzlich zur Raman-Mikroskopie an der identischen Messposition mit AFM untersucht wurden, wurde mit einem für Luft korrigiertem Objektiv gearbeitet.

Der konfokale Aufbau des verwendeten Raman/AFM-Mikroskops *alpha 300* (Fa. Witec) ist in Bild 47 zu erkennen. Bei diesem Aufbau wird monochromatisches Laserlicht (532 nm) mittels einer Single-mode-Faser in das Gerät geleitet.

Eine Linsenoptik im Mikroskop richtet das Licht parallel im Strahlengang aus, welches über einen Strahlteiler und ein Objektiv in der Probe fokussiert wird. Bei der Verwendung des Immersionsöl-Objektives mit einer numerischen Apertur von 1,25 errechnet sich eine maximale Auflösung von 238 nm lateral und von 303 nm vertikal.

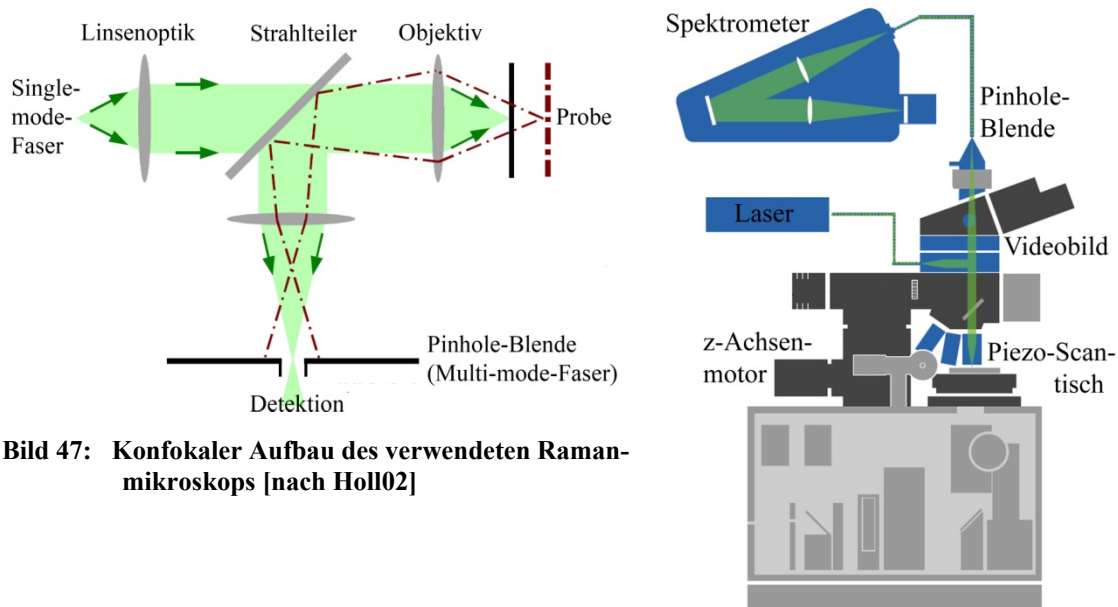


Bild 47: Konfokaler Aufbau des verwendeten Ramanmikroskops [nach Holl02]

Das an der Probe gestreute Licht gelangt über die Optik zurück in das Mikroskop und wird in der als Pinhole-Blende dienenden Multi-mode-Faser fokussiert. Über die Faser wird das Raman-Signal am Detektor des Spektrometers registriert, welcher zur Unterdrückung des Hintergrundrauschens auf -65 °C gekühlt wird.

Um zweidimensionale Flächen- und Tiefenscans zu visualisieren, können Softwarefilter eingerichtet werden, die beispielsweise das Integral von charakteristischen Raman-Banden

aus den gemessenen Spektren jedes einzelnen Probenortes berechnen. Diese Werte, beziehungsweise Intensitäten, werden mit einer Farbskala in Korrelation gesetzt. Dadurch ist es möglich, ein mikroskopisches Bild aus chemischen Informationen orts aufgelöst darzustellen und Veränderungen im Material, wie beispielsweise die Verteilung kristalliner und amorpher Bereiche oder die Bestimmung der molekularen Orientierung, optisch zu dokumentieren.

Darüber hinaus bietet die konfokale Raman-Mikroskopie die Möglichkeit, Spannungen im Material aufgrund einer vorangegangenen mechanischen Beanspruchung, wie einer Hochdruckbehandlung, zu detektieren, da diese unter anderem zu einer Veränderung der Molekülabstände führen [Chen05]. Durch den zusätzlichen Einsatz eines Polarisators kann zudem die Ausrichtung der Moleküle detektiert werden [Bato03, Kado01].

3.4.2.3 Qualitative Schadensanalyse mit Raman-Mikroskopie nach einer Hochdruckbehandlung

Die hochdruckbehandelten Siegelrandbeutel der verschiedenen Versuchsreihen wurden mit einer Kombination aus Licht-, Raman- und Rasterkraft-Mikroskopie mit dem Messgerät *alpha 300* untersucht.

Für die qualitative Schadensanalyse wurden Teile (ca. 10 x 10 mm) aus der Mantelfläche der hochdruckbehandelten Siegelrandbeutel zunächst mit dem Lichtobjektiv des *alpha 300* auf Mikrodefekte, Rillen oder Knickbrüche untersucht. Markante Positionen der Probe, die für eine weitere Untersuchung mit Raman oder AFM ausgewählt wurden, konnten über die absoluten x-y-z-Koordinaten des Objektisches registriert und bei der nachfolgenden Messung mit dem Motortrieb erneut exakt angefahren werden.

Wurden bei der Rasterkraftmikroskopie (AFM) Inhomogenitäten festgestellt, die darauf hindeuten, dass auch die unter der Oberfläche der Folie liegende Barrierschicht durch die Hochdruckbehandlung beeinflusst wurde, so ließ sich das Mikroskop umschalten und die Probe an exakt dem gleichem Messort im Raman-Messmodus (Luftobjektiv) untersuchen.

Die Raman-Untersuchungen konnten sowohl in die Tiefe (vertikal) als auch in der Ebene (horizontal) durchgeführt werden. Durch die Kombination aus zweidimensionalen Raman-Vertikalscans in der xz-Ebene (z. B. 60 x 100 µm) und Horizontalscans in der xy-Ebene (zum Beispiel 60 x 60 µm mit ca. 30.000 einzelnen Raman-Spektren) innerhalb der Polymerprobe war es möglich, zerstörungsfrei dreidimensionale Informationen über die Struktur, Morphologie und Veränderungen der Folie unterhalb des beobachteten Defektes zu erlangen.

Für die Beurteilung der Messergebnisse war es notwendig, ein optisches Falschfarbenbild der Vertikal- oder Horizontalscans aus den chemischen Informationen der jeweils 20-30.000 einzelnen Raman-Spektren zu erzeugen. Dazu mussten typische Wellenlängenbereiche im Spektrum (zum Beispiel ein charakteristischer Peak) für die unterschiedlichen Schichten, Schäden oder Anomalien in einer Probe ausgewählt werden (siehe Bild 48).

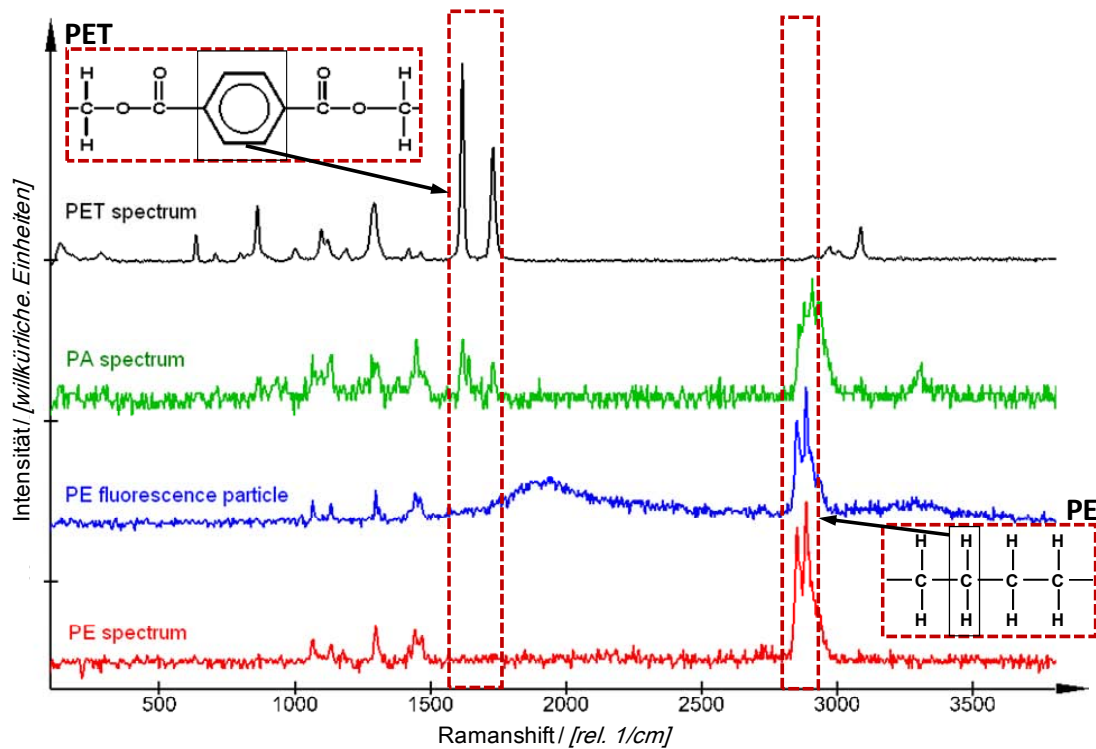


Bild 48: Beispiel für die Definition von Softwarefiltern zur Visualisierung aufgenommener Raman-Spektren

Durch die Einrichtung von Softwarefiltern über diese Auswahlbereiche wurden die aufgezeichneten Punktspektren über den ausgewählten Wellenlängenbereich integriert und der Zahlenwert mit einer Farbskala in Korrelation gesetzt. Zum Beispiel steht gelb für eine hohe Konzentration einer speziellen, im betrachteten Wellenlängenbereich ramanaktiven Molekülarart (großer Integrationswert) und schwarz für eine niedrige Konzentration, beziehungsweise das Fehlen dieser Molekülarart.

Auf diese Weise kann die Intensitätsverteilung der ausgewählten Banden in Abhängigkeit des Ortes dargestellt werden. Durch die entsprechenden Farbinformationen bilden die Pixel jedes Raman-Einzelspektrums also ein mikroskopisches Bild auf Basis chemischer Informationen.

Werden verschiedene Filter eingerichtet, so lassen sich die unterschiedlichen Schichten einer Verbundfolie, die Klebstoffe, Haftvermittler, Änderungen der Polymerstruktur und auch Defekte visualisieren. Durch die Überlagerung der einzelnen Filter zu einem kombinierten Falschfarbenbild ist es möglich, hochdruckinduzierte Veränderungen innerhalb der Proben zu untersuchen (siehe Bild 49).

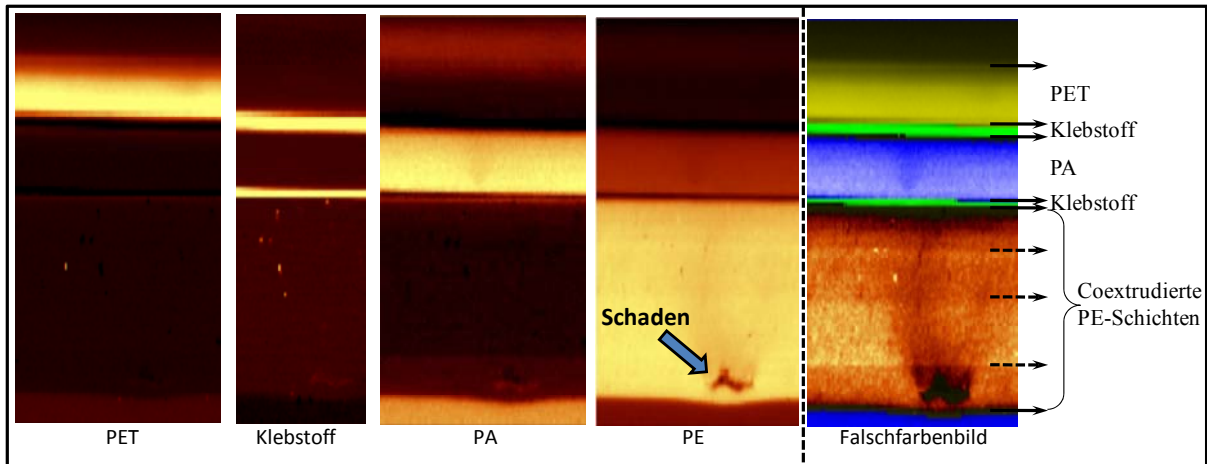


Bild 49: Beispiel der Visualisierung von Raman-Spektren eines Vertikalscans mit 4 unterschiedlichen Softwarefiltern (siehe Bild 50) und einem kombinierten Falschfarbenbild

Die Methodik wird in Bild 50 exemplarisch für die Raman-Signale aus dem Bereich der Defektstelle in der PE-Schicht (Bild 49) demonstriert. Da das Spektrum der Klebstoffschicht starke Fluoreszenz aufweist, wurde es wegen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Das Raman-Spektrum der Defektstelle zeigt im Bereich niedriger Wellenzahlen zusätzliche Peaks im Vergleich zum umgebenden PE-Material.

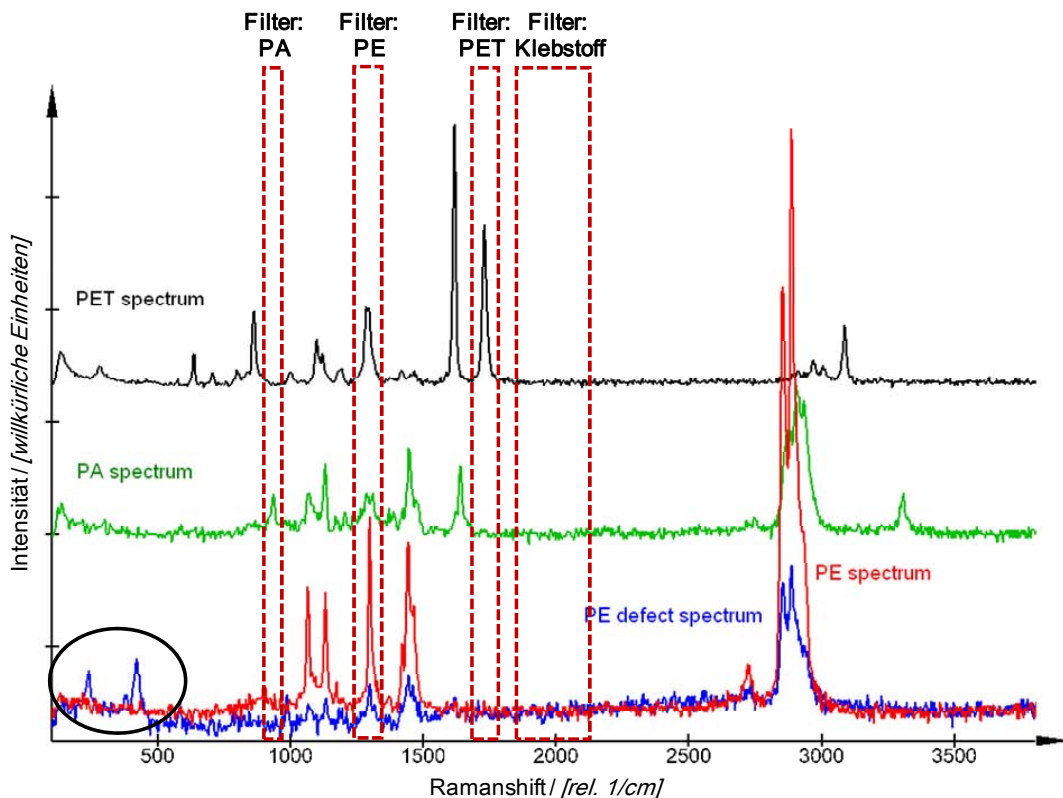


Bild 50: Untersuchung von Veränderungen der Polymerstruktur mittels Raman-Spektroskopie

3.4.2.4 Quantitativer Vergleich des Kristallinitätsgrades von PE nach einer Hochdruckbehandlung mit Hilfe von Raman-Mikroskopie

In der in-situ-Versuchsanlage hochdruckbehandelte PE-Folienproben (siehe Tabelle 6) wurden mithilfe des Raman-Mikroskops *alpha 300* untersucht. Ziel war es, die Versuchsmuster auf eine Veränderung der Polymerstruktur, wie des Kristallinitätsgrades, zu überprüfen.

In dieser Arbeit wurden Raman-Horizontalscans (20 x 20 µm) in den PE-Schichten der unterschiedlich hochdruckbehandelten Folien durchgeführt. Da die Intensität des Raman-Signals mit steigender Fokussiertiefe im Material abnimmt, wurde aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit in einer definierten, festen Tiefe von 15 µm unterhalb der Folienoberfläche gemessen. Die auf diese Weise gewonnenen Einzelspektren über den Messbereich von 20 x 20 µm wurden anschließend zu einem Gesamtspektrum gemittelt. Dieses gemittelte Spektrum des untersuchten Bereichs stellt die Grundlage für die weitere Auswertung dar.

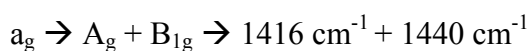
Die Versuchsparameter der Raman-Scans sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12 Einstellung des Messgeräts *alpha 300* für die Untersuchung der PE-Schicht

Flächenscan		Detektor	
Anregungswellenlänge [nm]	532	Breite [Pixel]	1600
Pixel pro Linie	100	Höhe [Pixel]	200
Linien pro Bild	100	Temperatur [°C]	-64
Breite des Scans [µm]	20	Signalverstärkung	<i>conventional</i>
Höhe des Scans [µm]	20	Vertikale Shift Geschwindigkeit [µs]	9,75
Geschwindigkeit des Scans [s/line]	3,665	Horizontale Shift Geschwindigkeit [MHz]	0,05
Integrationszeit [s]	0,03655	Preamplifier Gain	1
		EMCCD Gain	0
		Lesemodus	<i>Full Vertical Binning</i>
		Integrationszeit [s]	0,03655

Für quantifizierende Raman-Messungen, wie den Vergleich der Kristallinitätsgrade unterschiedlicher Polymerproben, sind eine Basislinienkorrektur sowie eine Normierung der Peaks mit einem internen Standard notwendig [Aarn05].

In der Literatur wird der Peak bei 1080 cm⁻¹ dem amorphen und der Peak bei 1416 cm⁻¹ häufig dem kristallinen Anteil in PE zugeordnet. Für den Peak bei 1416 cm⁻¹ ist das Phänomen der Faktorgruppenspaltung, also die Aufspaltung einer Bande in mehrere Einzelpeaks, wichtig. Diese kann nur in Kristallen auftreten, die aus mehr als einem Monomer pro Einheitszelle bestehen, was bei dem orthorhombischen Polyethylenkristall der Fall ist (vergl. Bild 22) [Schwo05]. Im Falle von Polyethylen spaltet sich eine CH₂-Biegeschwingung in zwei Peaks auf [Painter82]:



Da die Faktorgruppenspaltung nur in kristallinen Bereichen in Polyethylen auftritt, kann der Peak bei 1416 cm⁻¹ demnach als ein Indikator für den kristallinen Anteil von PE verwendet werden. Verändern sich die Ketteninteraktionen, führt das zu einer Änderung der Intensität und die einzelnen Teil-Peaks driften weiter auseinander. Dabei gilt für Polyethylen, dass eine

Intensitätsverringering dieser Bande hauptsächlich mit einer Abnahme des kristallinen Anteils und einer Symmetrieänderung in Verbindung gebracht wird, während die Separation der Peaks eher auf Defekte in der Kristallitstruktur oder auf Veränderungen in der Kristalldichte schließen lässt [Rull93].

Für quantifizierende Untersuchungen der Polymerstruktur ist ein Vergleichsstandard notwendig. Betrachtet man das Raman-Spektrum von PE, so findet sich im Bereich der CH_2 -Drehschwingungen bei $1290 - 1310 \text{ cm}^{-1}$ ein charakteristischer Peak mit einer angrenzenden Schulter. Diese Bande wird durch die Raman-Streuung sowohl aus amorphen Anteilen als auch aus kristallinen Anteilen gebildet [Stro78]. In der Literatur finden sich Hinweise darauf, dass die Intensität und Breite dieses Peaks mit Schulter unabhängig von der Konformation der Polymerketten, wie der Kristallinität der Probe, ist [Rull93]. Damit ist das Integral des Peaks mit Schulter bei 1300 cm^{-1} proportional zur Summe der kristallinen und amorphen Phase und wird bei den quantifizierenden Messungen dieser Arbeit als interner Standard genutzt (siehe Bild 51).

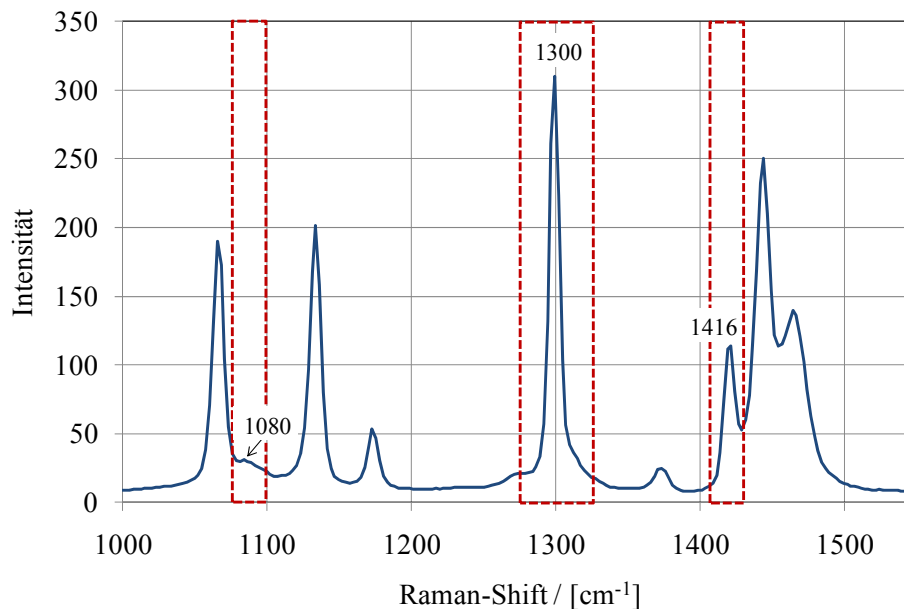


Bild 51: Für die quantitative Auswertung der Raman-Spektren ausgewählte Banden

Für eine Beurteilung der Veränderung des Kristallinitätsgrades von PE ist die Untersuchung von Peaks oder Banden der Raman-Spektren notwendig, die ausschließlich Schwingungen repräsentieren, die an der Kristallitstruktur oder den amorphen Anteil des PE gestreut werden.

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben und Zuordnungen von Banden zu den kristallinen Anteilen. In dieser Arbeit wurde die Bande bei 1416 cm^{-1} verwendet, da diese Bande (CH_2 -Biegeschwingung) der orthorhombisch kristallinen Bereiche Rückschlüsse auf den Kristallinitätsgrad zulässt (vergl. Tabelle 2).

Eine Zunahme der kristallinen Strukturen führt komplementär zu einer Abnahme der amorphen Anteile oder der Interphase des PE. Daher wurden die Versuchsmuster der hochdruckbehandelten PE-LD und PE-HD Monofolien zusätzlich auf Veränderungen des

Peaks bei 1080 cm^{-1} untersucht. Diese C-C-Streckschwingungen repräsentieren isotrope amorphe Strukturen in der Polymermatrix.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Messreihen wurde die Fläche unter den ausgewählten Banden immer mit gleicher Breite des Wellenlängenshifts integriert sowie die Peakbreite bei halber Höhe bestimmt (siehe Bild 52).

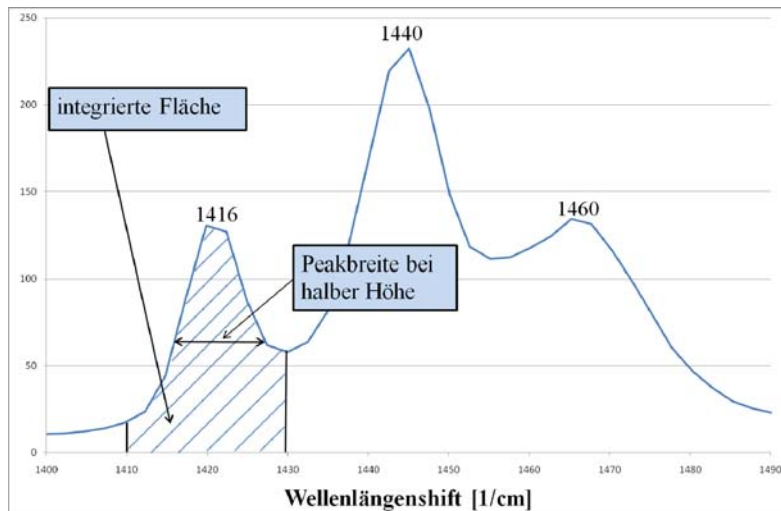


Bild 52: Reproduzierbare Integration der ausgewählten Banden bei gleicher Basisbreite

Für den quantitativen Vergleich der Kristallinität der unterschiedlichen Versuchsmuster wurden die integrierten Intensitäten der ausgewählten Banden ins Verhältnis zum Integral des internen Standards (1300 cm^{-1}) gesetzt. In der Literatur finden sich Korrekturfaktoren, um aus diesen Peakverhältnissen die kristallinen, amorphen und die Anteile der Interphase von PE zu berechnen. Die Konstanten zur Umrechnung der kristallinen bzw. amorphen Phase wurden experimentell aus vollständig kristallinen und amorphen PE-Proben bestimmt [Glot82]:

$$\text{Anteil } \alpha_c \text{ an kristalliner Phase: } \alpha_c = \frac{\int_{1410}^{1430} I(\nu) d\nu}{\int_{1285}^{1315} I(\nu) d\nu} \cdot 0,46 \quad 3.7$$

$$\text{Anteil } \alpha_a \text{ an amorpher Phase: } \alpha_a = \frac{\int_{1410}^{1430} I(\nu) d\nu}{\int_{1285}^{1315} I(\nu) d\nu} \cdot 0,79 \quad 3.8$$

$$\text{Anteil } \alpha_i \text{ an Interphase: } \alpha_i = 1 - \alpha_c - \alpha_a \quad 3.9$$

Die Interphase kann mit dieser Raman-Messmethode nicht direkt nachgewiesen werden. Der Grund liegt darin, dass sich das Spektrum der intermediären Phase nur im Bereich der CH_2 -Biegeschwingung von dem der orthorhombisch-kristallinen Phase unterscheidet. Die Interphase besteht zwar aus 62 – 68 % *trans*-Bindungen, sie hat jedoch eine hexagonale Symmetrie, bei welcher keine Faktorgruppenspaltung auftritt [Wund81]. Das bedeutet, dass statt eines Doppelpeaks (1416 und 1440 cm^{-1}) nur ein einzelner Peak bei 1440 cm^{-1} zu erkennen wäre. Daher wird die Interphase über die Differenz der anderen Phasen berechnet.

Um die Messgenauigkeit der Methode zu überprüfen, wurden Mehrfachmessungen an einer PE-LD Referenzfolie durchgeführt. Dazu wurden neun Sektoren #1 bis #9 mit jeweils $6 \times 6\text{ }\mu\text{m}$ Fläche, die direkt aneinander grenzten, in der Folientiefe $15\text{ }\mu\text{m}$ unter der

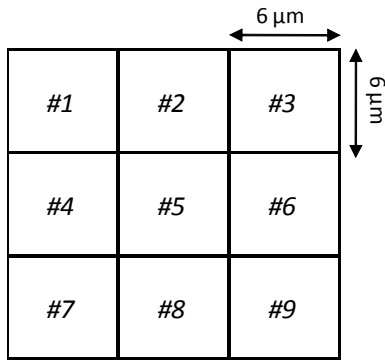


Bild 53: Für die Untersuchung der Messgenauigkeit der Raman-Scans untersuchte Sektoren einer PE-LD Folienprobe

Oberfläche gescannt und die mittlere Kristallinität bestimmt (Bild 53). Eine Mehrfachbestimmung des gleichen Clusters ist problematisch, da die eingestrahlte Laserenergie in diesem Fall zu hoch ist und zu Veränderungen der Polymerstruktur führen kann.

Wenn man annimmt, dass sich die Kristallinität innerhalb eines Bereichs von 18 x 18 µm nur gering ändert, dann repräsentieren die beobachteten Abweichungen vom Mittelwert die Messgenauigkeit.

Die Ergebnisse zeigen, dass der gemessene Mittelwert der Kristallinität eine Standardabweichung von 0,16 Prozentpunkten aufweist (siehe Bild 54). In Anbetracht der üblichen Heterogenität in der Morphologie / der Kristallinität einer PE-Folienprobe, wie sie zum Beispiel auch nach DIN EN ISO 11357 mithilfe von DSC-Messungen bestimmbar ist, bietet diese Messmethode damit eine ausreichende Genauigkeit, um Aussagen über eine hochdruckinduzierte Veränderung des Kristallinitätsgrades treffen zu können.

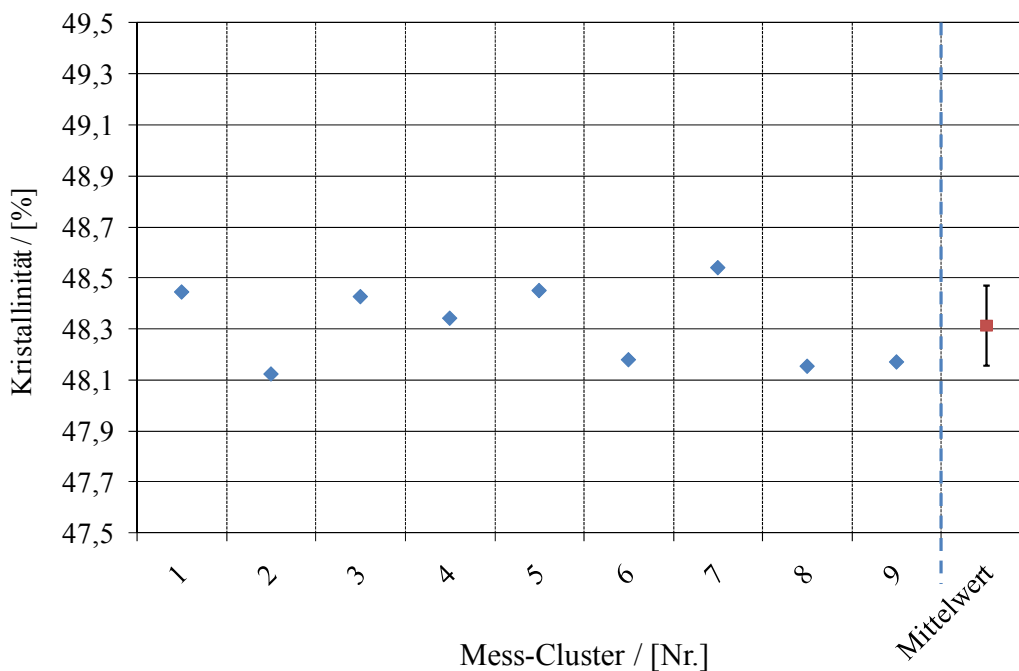


Bild 54: Mehrfachmessung der Kristallinität einer PE-LD Folie zur Einschätzung der Messgenauigkeit der verwendeten Methode (Mittelwert: 48,31 %, Standardabweichung: 0,16 %)

3.5 Weitere Messmethoden

Zur Bestimmung der hochdruckinduzierten Veränderungen wurden Folienteile aus der Mantelfläche, der bei den Versuchen eingesetzten Siegelrandbeutel, ausgeschnitten und mit den in Tabelle 13 beschriebenen Messmethoden untersucht. Als Referenz diente jeweils die unbehandelte Versuchsfolie.

Tabelle 13 Übersicht über weitere verwendete Messmethoden

Gemessene Größe	Messverfahren	Gerät	Besonderheiten
Helium-Permeationskoeffizient / [$cm^3 / (m^2 \cdot d \cdot bar)$]	Manometrisches Prinzip nach DIN 53380-2	GDP/E (Fa. Brugger)	Gemessen bei 10 Pa Unterdruck Messungenauigkeit: 3 %
Wasserdampfdurchlässigkeit / [$g / (m^2 \cdot d)$]	Elektrolyse-Prinzip nach ISO 15106-3	WDDG (Fa. Brugger)	Gemessen bei relativer Feuchte von 85 % Messungenauigkeit: 1 %
Zugfestigkeit σ_M (maximale Spannung) / [MPa]	Zugprüfung nach DIN EN ISO 527	Typ RM 50 (Fa. Schenck Trebel)	Messprobe aus Mantelfläche der Siegelrandbeutel (15 x 100 mm)
Elastizitätsmodul E / [MPa]	Zugprüfung nach DIN EN ISO 527	Typ RM 50 (Fa. Schenck Trebel)	Messprobe aus Mantelfläche der Siegelrandbeutel (15 x 100 mm)
Kristallisationsgrad / [%]	Dynamische Differenzkalometrie (DSC) nach DIN EN ISO 11357	DSC 821e (Fa. Mettler-Toledo)	Aufheizrate: 10 K/min Einwaage: 2-3 mg spezifische Schmelzwärme PE: $H_m^0 = 290 \text{ kJ/kg}$ [Ehre03]
Optisch erkennbare hochdruckinduzierte Veränderungen	Stereomikroskopie mit Polarisator	Mikroskop MZ16 (Fa. Leica) Schnittgerät 2055 (Fa. Leica)	Untersuchte Mikrotomschnitte: 10-30 μm Schnittdicke

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hochdruckinduzierte Schäden an Siegelrandbeuteln aus Verbundfolien nach einer Hochdruckbehandlung

Um festzustellen, welche Veränderungen und Schadensarten eine Hochdruckbehandlung an Verpackungen bewirken kann, wurden unterschiedlich gefüllte Siegelrandbeutel mit Schutzgasanteil als exemplarisches Packmittel hochdruckbehandelt. Es wurden die üblicherweise eingesetzten Barrierschichten, verschiedene Schutzgase, Füllgüter sowie Temperaturen und unterschiedliche Hochdruckprozessführungen betrachtet (siehe Tabelle 4).

Insgesamt lässt sich dabei feststellen, dass eine Hochdruckbehandlung zu Schäden und morphologischen Veränderungen an Verpackungsmaterialien führen kann. Es zeigte sich, dass flexible Kunststofffolien zwar grundsätzlich für eine Hochdruckbehandlung, auch in Kombination mit einer Schutzgasverpackung, geeignet sind, dass jedoch unter ungünstigen Prozessbedingungen und Produkt-Schutzgas-Packstoff-Kombinationen unerwünschte druckinduzierte Veränderungen und Schäden der Folien auftreten können.

Zusammenfassend lassen sich drei Arten von Schäden nach einer Hochdruckbehandlung an den untersuchten Verbundfolien erkennen:

1. Delamination
2. Knickbrüche / Liniendefekte (Crazing)
3. Mikroskopische Defekte bei Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre

Die druckinduzierten Schäden an Siegelrandbeuteln werden im Folgenden beispielhaft anhand von Prototypen beschrieben. Im Anschluss erfolgen die Darstellung der Schäden und die Diskussion der Ergebnisse.

4.1.1 Schadensart 1: Delamination

Als Folge der Hochdruckbehandlung traten Delaminierungen und Blasen wie auch einzelne Risse auf. Beispielhaft zeigt Bild 55 einen Beutel, der mit Wasser und 40 % Volumenanteil CO₂-Kopfraum gefüllt war und welcher bei einer Ausgangstemperatur von 40 °C bei 500 MPa für 5 Minuten hochdruckbehandelt wurde.

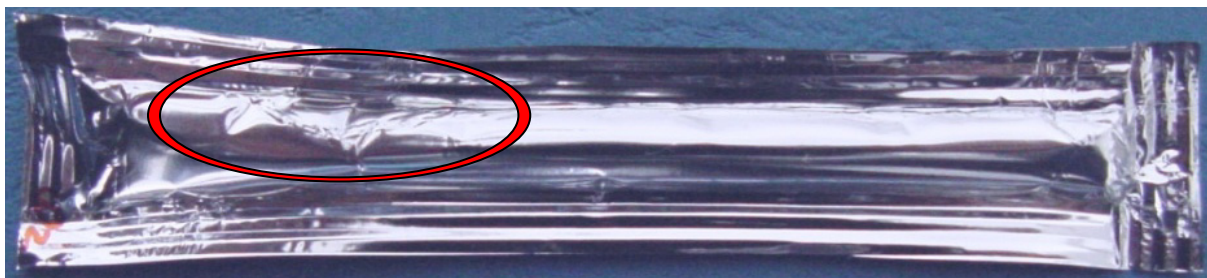


Bild 55: Beispiel für Delamination an einem Siegelrandbeutel (bo-PET / Al / PE-LLD) nach der Hochdruckbehandlung

Deutlich sind in Bild 55 Falten und Knicke im umrandeten Bereich zu erkennen. Mit dem Lichtmikroskop sind Risse in der metallisierten Schicht zu sehen, durch die das Licht der

Mikroskopbeleuchtung hindurchtreten kann (Pfeile auf helle Bereiche in Bild 56). Die auf die PET-Trägerfolie aufgedampfte Aluminium-Barrierschicht hat in diesem Bereich ihre Integrität nach der Hochdruckbehandlung verloren.

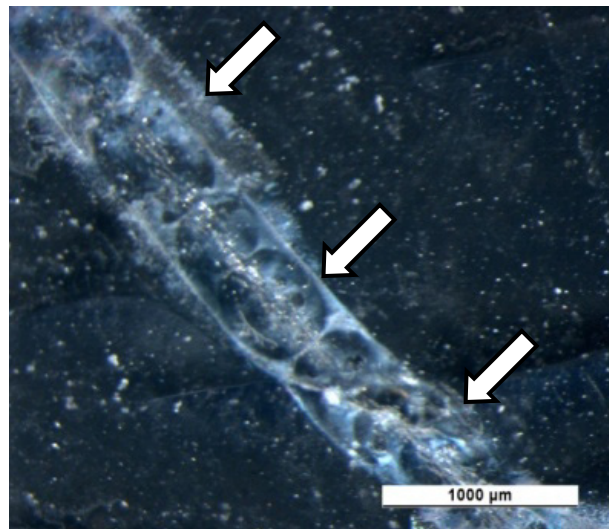


Bild 56: Risse in der metallisierten Schicht und Delaminationen des Verbundes

Noch deutlicher ist dieser Effekt im Mikrotomschnitt durch das entsprechende Schadensareal zu sehen (Bild 57). Es wird ersichtlich, dass sich die Trägerschicht aus bo-PET mit der aufgedampften Aluminiumschicht von der Siegel-Innenschicht aus PE-LLD getrennt hat.



Bild 57: Mikrotomschnitt durch eine Schadstelle: Delamination der Schichten (bo-PET / Al / PE-LLD)

Nach einer Hochdruckbehandlung konnten auch Delamination beziehungsweise Mikrorisse von coextrudierten Schichten beobachtet werden. In Bild 58 ist dies für zwei geringfügig unterschiedlichen coextrudierten Schichten des PE-LD exemplarisch dargestellt.

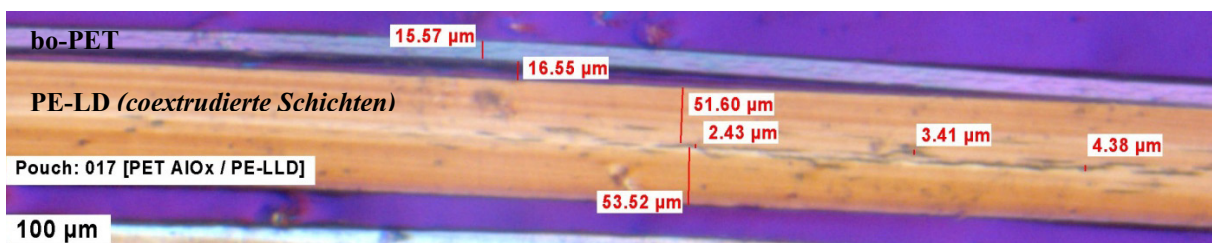


Bild 58: Mikrotomschnitt durch eine Schadstelle: Risse in der PE-LLD-Schicht (bo-PET AlOx / PE-LD)

Häufig ließ sich an den Schadstellen der Verbundfolien, wie in Bild 59 zu sehen ist, eine Verdickung oder Ausdünnung der PE-Siegelschicht beobachten (siehe Bild 59 links [Verdickung] und rechts [Ausdünnung]).

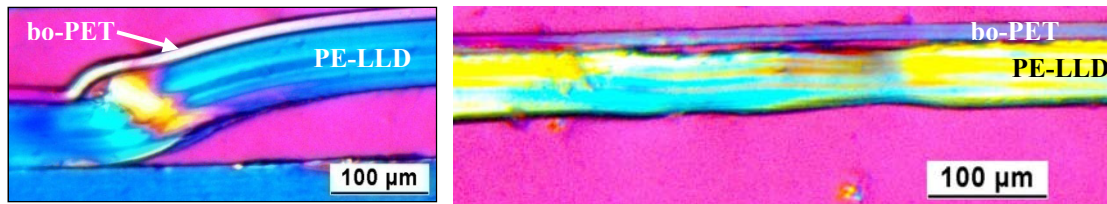


Bild 59: Delamination aufgrund einer Verdickung / Ausdünnung der PE-Siegelschicht (Siegelrandbeutel aus bo-PET SiO_x / PE-LLD)

Diese thermisch-mechanischen Effekte, wie Stauchung, Verschmelzung und Verschiebung einzelner Schichten, tauchen oftmals gleichzeitig mit Delaminationen auf. Wie in Bild 59

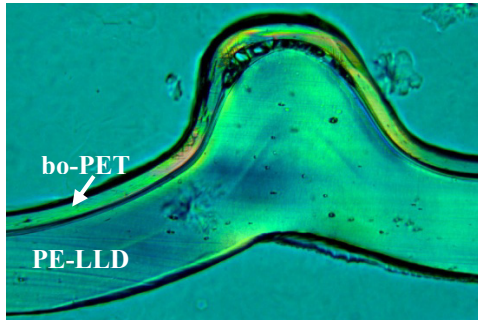


Bild 60: Druckinduzierte Deformation der PE-Schicht und Delamination

links zu sehen ist, ist die PE-Schicht gegenüber der PET-Schicht gestaucht worden, was zur Delamination geführt hat. Zwischen diesen Schichten befindet sich bei den untersuchten Folien eine Barrierschicht, die bei dem dargestellten Beispiel aus Siliziumoxid (SiO_x) besteht. An dieser Schicht haben die Verbundfolien trotz der Verwendung von Haftvermittlern die geringste Verbundhaftung.

Wie exemplarisch in Bild 60 zu erkennen ist, können sich auch Verdickungen einzelner Stellen innerhalb der Verbundstruktur ergeben. Hier ist die PE-Schicht an der untersuchten Stelle zusammen geflossen und die PET-Trägerfolie, auf welcher die SiO_x-Barrierschicht aufgebracht ist, ist an der „Spitze“ der Verwerfung delaminiert.

Im Hinblick auf die geschädigten Stellen der Siegelrandbeutel lässt sich feststellen, dass diese Art von druckinduzierter Veränderung über die gesamte Beutelfläche, aber verstärkt im Bereich der Beutelränder und Siegelnähte auftrat. Die Schadensintensität reichte von einzelnen Delaminationsblasen bis hin zu großflächiger Delamination der Verbundfolien.

4.1.2 Schadensart 2: Knickbrüche / Liniendefekte

Eine weitere abgrenzbare Klasse hochdruckinduzierter Schäden stellen Knickbrüche und Liniendefekte dar. In der Literatur finden sich Befunde, die nach einer Hochdruckbehandlung phänomenologisch als Falten und Weißbrüche im Material beschrieben werden, die allerdings nicht vollständig aufgeklärt wurden [Masu92, Mert93, Ochi92]. Bei den untersuchten Beuteln der Screening-Versuchsreihen konnten, ebenso wie in der Literatur beschrieben, linienförmige Defekte in unterschiedlichen Ausprägungen beobachtet werden. Diese nahmen mit steigendem Schutzgas-Volumenanteil zu.

Die Defekte waren oftmals auf der Vorder- und Rückseite eines Beutels jeweils deckungsgleich zu finden (siehe Bild 61). Das lässt darauf schließen, dass der Packstoff während der Kompression an diesen Stellen in direktem Kontakt stand.

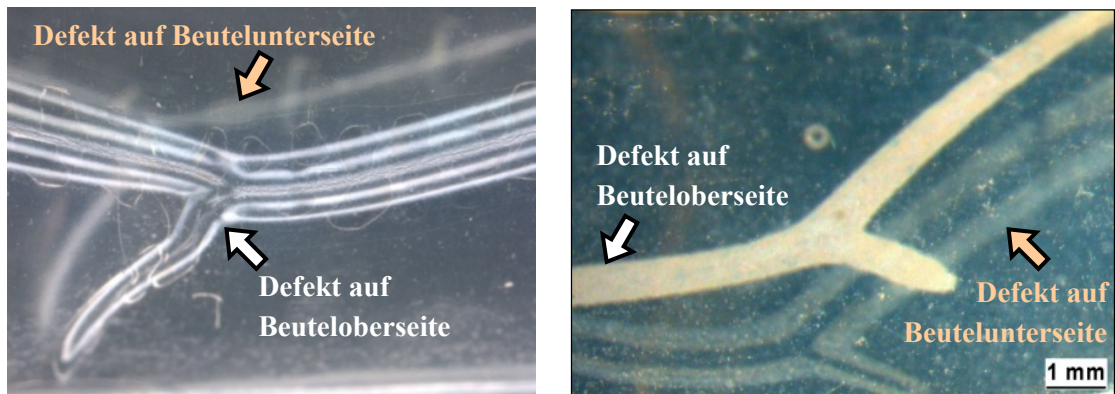


Bild 61: Zwei unterschiedliche Beispiele für Knickbrüche im Kopfraum der Siegelrandbeutel: deckungsgleiches Faltenmuster auf den gegenüberliegenden Packstoffinnenseiten

Bild 62 zeigt eine Raman-Mikroskopie-Untersuchung eines typischen Liniendefektes. Man erkennt in der Darstellung des Raman-Vertikalscans, dass die PE-Oberfläche der Verbundfolie (*PE-1*) wellenförmige Schäden und Krater von einigen Mikrometern Tiefe aufweist.

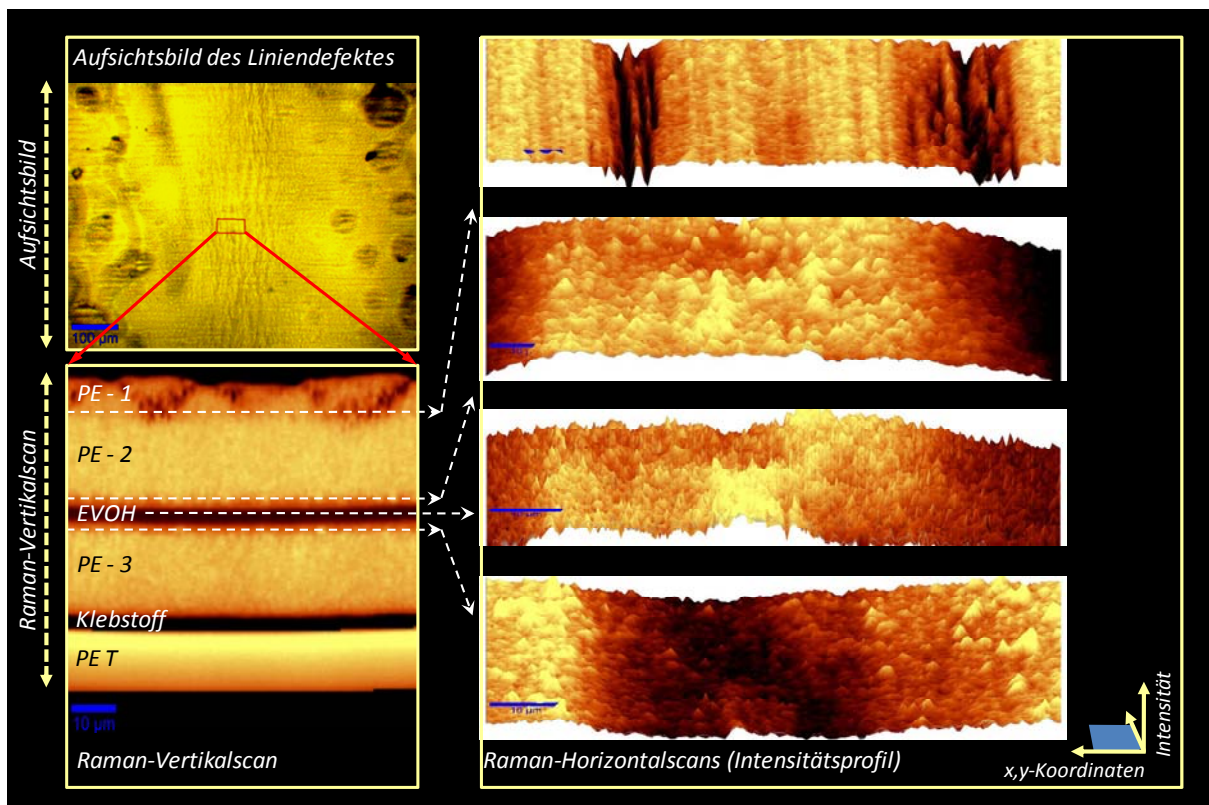


Bild 62: Untersuchung eines Liniendefektes auf der PE-LD-Innenseite eines hochdruckbehandelten Siegelrandbeutels (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) mittels konfokaler Raman-Mikroskopie

Durch die Betrachtung charakteristischer Ramanbanden für PE, beziehungsweise EVOH, (vergl. der Wellenlängenbereiche in Bild 50) lässt sich mit Hilfe von Softwarefiltern ein Falschfarbenbild eines Raman-Vertikal- oder Horizontalscans erzeugen. Dabei repräsentieren

helle Bereiche in Bild 62 eine hohe Raman-Intensität der jeweils betrachteten Molekülart. In der Darstellung der Raman-Horizontalscans (in Bild 62 rechts) ist die Information der Raman-Intensität zusätzlich zur Farbe als zahlenmäßiger Betrag relativ in z-Richtung aufgetragen. Verschiedene Raman-Horizontalscans innerhalb der Verbundfolie machen deutlich, dass ein Oberflächendefekt auch Auswirkungen auf die tieferliegenden Schichten, wie die EVOH-Barrierschicht, haben kann. In diesem Beispiel wird das im Intensitätsprofil des Raman-Horizontalscans (in Bild 62 rechts) dadurch deutlich, dass die Raman-Intensität auf den horizontalen Schnittlinien der einzelnen Raman-Scans durch die Schichten nicht homogen ist. In den unterhalb des Liniendefektes liegenden Polymerschichten ist die Raman-Intensität der jeweils betrachteten Molekülgruppe verändert worden.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Defekte sowohl bei einer Begasung mit N_2 als auch mit CO_2 auftraten. Allerdings war die Häufigkeit und Schadensintensität bei der Verwendung von CO_2 geringer als bei N_2 . Während bei einer Entspannungsrate von -5 MPa/s keine Knickbrüche auftraten, waren diese nach einer spontanen Druckentspannung von -300 MPa/s häufig zu detektieren. Die Eintrittswahrscheinlichkeit und die Intensität stiegen mit dem Kopfraumvolumen (siehe auch Tabelle 14 und Tabelle 15).

4.1.3 Schadensart 3: Mikroskopische Defekte bei Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre („white spots“)

Infolge einer Hochdruckbehandlung wiesen einige Beutel mit Schutzgasanteil, in erster Linie solche mit N_2 -Schutzgas, weißliche, flächige Eintrübungen aus punktförmigen Mikrodefekten auf („white spots“). Diese Art von Schädigung trat bei allen untersuchten Packstoffen auf.

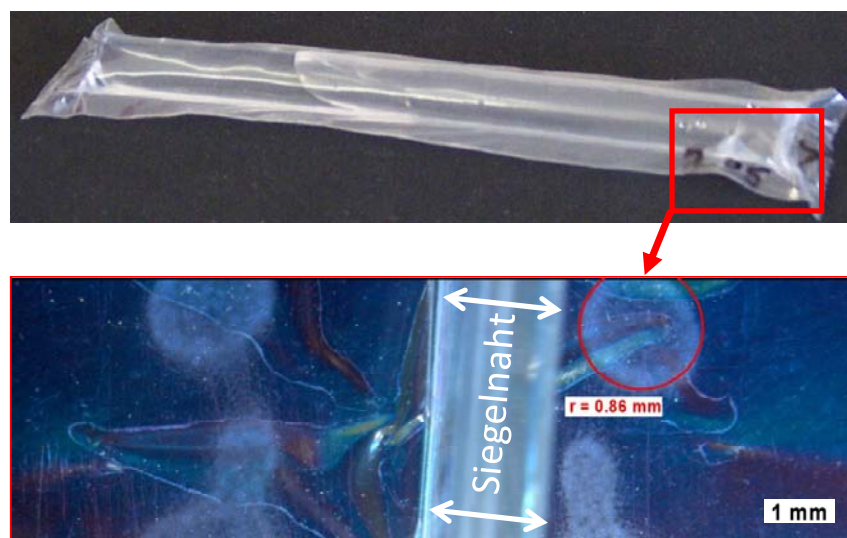


Bild 63: Deckungsgleiche Mikrodefekte (white spots) auf den Packstoffinnenseiten eines Siegelrandbeutels (untere Darstellung = seitliche Aufsicht auf Siegelnahtbereich)

Die untersuchten Proben zeigten „white spots“ nur im Kopfraum der Beutel, also dort, wo der Packstoff nicht in Kontakt mit dem Produkt sondern nur mit dem Schutzgas stand. Die auf der Oberfläche der PE-LD-Siegelschichten optisch erkennbaren Schäden traten teilweise auch deckungsgleich auf den gegenüberliegenden Innenseiten der Siegelrandbeutel auf, was darauf

schließen lässt, dass sich der Packstoff bei der Hochdruckbehandlung, wie bei den Knickbruchlinien, berührte.

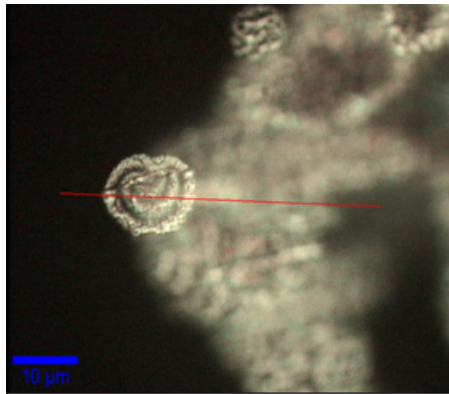


Bild 64: Einzelner Mikrodefekt auf der PE-Seite eines Siegelrandbeutels

In Bild 63 ist dieser Effekt in der seitlichen Draufsicht auf die Siegelnaht zu sehen. Der hier exemplarisch dargestellte Siegelrandbeutel aus bo-PET AlO_x / PE-LD war mit Wasser und einem Anteil des Schutzgases am Beutelvolumen von 77% CO₂ gefüllt. Die Hochdruckbehandlung erfolgte bei 40 °C und einem Maximaldruck von 500 MPa.

Die Auflichtmikroskopie der Proben machte deutlich, dass die Größe der einzelnen Mikrodefekte sich unabhängig vom verwendeten Packstoff zwischen 2 und 8 μm bewegt. An den geschädigten Stellen sind in der Vergrößerung konzentrische Kreise auf der PE-LD-Oberfläche der Verbundfolien zu sehen (siehe Bild 64).

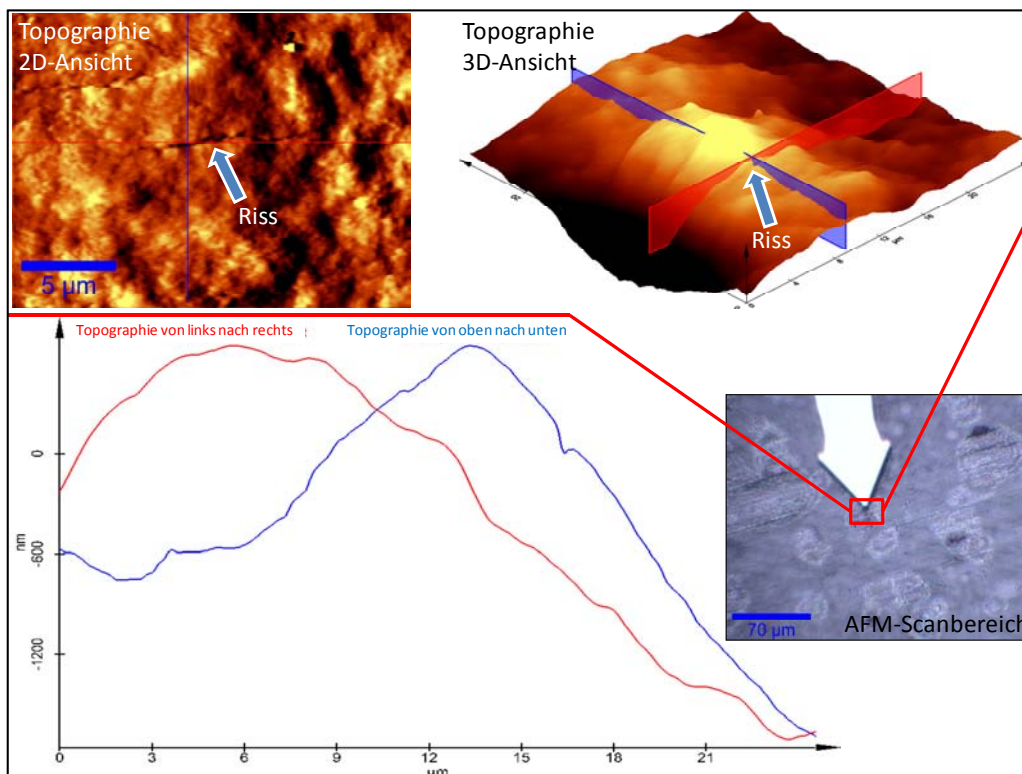


Bild 65: AFM-Untersuchung eines Risses / Krater auf der PE-LD-Innenseite von Siegelrandbeuteln (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD)

Mithilfe der AFM konnte festgestellt werden, dass die konzentrischen Defekte kraterartige Materialaufwerfungen von mehreren Mikrometern Höhe in der Oberflächentopographie darstellen, in denen sich auch Risse finden (Bild 65).

4.1.4 Darstellung und Diskussion der mechanischen und thermisch-mechanischen Effekte einer Hochdruckbehandlung auf Siegelrandbeutel

Bei der Untersuchung der Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf Schutzgas-Siegelrandbeutel kamen Verbundfolien mit unterschiedlichem Aufbau zum Einsatz. Zudem wurden die Prozesstemperatur, das Schutzgas und Füllgut variiert. Die Tabelle 14 und Tabelle 15 zeigen eine Darstellung über die nach der Hochdruckbehandlung aufgetretenen Schäden. Für eine bessere Übersicht sind die Ergebnisse der Versuchsreihen, die nicht bei 23-25 °C, sondern bei höheren Temperaturen (40/60 °C) durchgeführt wurden, gelb hinterlegt.

Tabelle 14 Übersicht I der Versuchsergebnisse von hochdruckinduzierten Veränderungen auf die untersuchten Verbundfolien

Folienaufbau / Materialkombination	Versuchsbedingungen / Füllung der Siegelrandbeutel				Auswirkungen der Hochdruckbehandlung		
	Druck [MPa]	Füllgut	Schutzgas		Delamination	Knickbrüche, Liniendefekt	Mikrodefekte "white spots"
	Temp. [°C]		N ₂	CO ₂			
<i>bo-PET / Al / PE-LLD (Folie D)</i>	500	H ₂ O		√	---	-	o
	40						
	500	H ₂ O	√		---	--	o
	40						
<i>bo-PET AlOx / o-PA / PE VLLD (Versuchsreihen mit einer industriellen Hochdruckanlage)</i>	600	Öl/Wasser- Emulsion		√	-	-	-
	25						
	600	Öl/Wasser- Emulsion	√		-	-	-
	25						
	600	Öl/Wasser- Emulsion		√	-	--	--
	60						
	600	Öl/Wasser- Emulsion	√		-	-	-
	60						
	600	nur Schutzgas		√	-	-	o
	25						
	600	nur Schutzgas	√		--	--	--
	25						
600	nur Schutzgas		√	--	---	-	
60							
600	nur Schutzgas	√		--	---	--	
60							

o	keine Effekte beobachtet	--	häufige Schädigung
-	leichte / vereinzelte Schäden	---	sehr starke Schäden

Tabelle 15 Übersicht II der Versuchsergebnisse von hochdruckinduzierten Veränderungen auf die untersuchten Verbundfolien

Folienaufbau / Materialkombination	Versuchsbedingungen / Füllung der Siegelrandbeutel				Auswirkungen der Hochdruckbehandlung		
	Druck [MPa]	Füllgut	Schutzgas		Delamination	Knickbrüche, Liniendefekt	Mikrodefekte "white spots"
	Temp. [°C]		N ₂	CO ₂			
<i>bo-PET AlOx / PE-LD</i> (Folie B)	500	H ₂ O		√	-	-	--
	23						
	500	H ₂ O	√		-	-	--
	23						
	500	H ₂ O		√	-	-	--
	40						
500	H ₂ O	√		-	--	---	
40							
<i>bo-PET SiOx / PE-LLD</i> (Folie A)	500	H ₂ O		√	-	-	-
	23						
	500	H ₂ O	√		--	--	--
	23						
	500	H ₂ O		√	--	-	--
	40						
500	H ₂ O	√		--	--	-	
40							
<i>bo-PET / PE / EVOH / PE-LD</i> (Folie C)	500	H ₂ O		√	o	-	-
	23						
	500	H ₂ O	√		o	-	--
	23						
	500	H ₂ O		√	o	-	--
	40						
	500	H ₂ O	√		o	--	--
	40						
	500	nur Schutzgas		√	o	---	---
	40						
500	nur Schutzgas	√		o	---	---	
40							

o	keine Effekte beobachtet	--	häufige Schädigung
-	leichte / vereinzelte Schäden	---	sehr starke Schäden

Delamination an Grenzflächen unterschiedlicher Materialien

Vergleicht man die Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf unterschiedliche Folien bezüglich der Delamination, so fällt auf, dass die metallisierte Verbundfolie (bo-PET / Al / PE-LLD) sehr stark durch Delamination geschädigt wurde. Auch die Folie, die für die Versuche mit einer industriellen Hochdruckanlage verwendet wurde (bo-PET AlOx / o-PA / PE VLLD), delaminierte häufig (siehe Tabelle 14).

Ein vergleichbares Ergebnis zeigt sich bei den Folien mit einer SiOx und AlOx-Barrierschicht. Hier fällt auf, dass die Folie mit der SiOx-Barrierschicht (bo-PET SiOx / PE-LLD) stärker durch Delamination geschädigt wurde als die Folie mit der AlOx-Barrierschicht (bo-PET AlOx / PE-LD) (siehe Tabelle 15).

In der Literatur wird beschrieben, dass die mechanische Stabilität von Verbundfolien mit anorganischen Barrierschichten, wie SiOx oder AlOx, stärker durch die Hochdruckbehandlung reduziert wird als dies bei vergleichbaren Folien mit polymeren Sperrschichten, wie EVOH, der Fall ist [Scha02, Cane03].

Dies konnte auch in dieser Arbeit bestätigt werden. Es zeigte sich, dass die untersuchten Verbundfolien mit anorganischen AlOx- oder SiOx-Barrierschichten nach der Hochdruckbehandlung delaminierten. Die Verbundfolie mit einer polymeren EVOH-Sperrschicht (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) war im Hinblick auf Delamination hingegen hochdruckstabil. Bei dieser Verbundfolie konnte bei allen Versuchsbedingungen keine Delamination beobachtet werden (siehe Tabelle 15).

Ein Einflussfaktor bei der Entstehung von hochdruckinduzierter Delamination innerhalb des Packstoffs von Siegelrandbeuteln könnte das im Kopfraum der Beutel enthaltene Schutzgas sein. Durch die Lösung der Schutzgase in der Polymermatrix könnte es während der Hochdruckbehandlung zu einer Morphologieveränderung, wie einer Quellung des Polymers, kommen. Dieser Effekt wird auch in der Literatur beschrieben [Solm04].

VON SOLMS ET AL. konnten zeigen, dass die Löslichkeit von CO₂ in PE-HD nach dem *Gesetz von Henry* linear bis zu 5 MPa steigt. Hinzu kommt, dass das Schutzgas CO₂ bei einer Behandlungstemperatur oberhalb von 31 °C und einem Druck von 7,4 MPa im überkritischen Zustand vorliegt. Dies könnte dazu führen, dass sich das Gas in diesem Aggregatzustand während der Druckaufbau- und Druckhaltezeit verstärkt in der produktberührenden PE-Schicht der untersuchten Verbundfolien löst.

Es wird zudem berichtet, dass es durch die Sorption von CO₂ zu einer Aufweitung der Polymerstruktur und damit zu einer gesteigerten Diffusion kommt, was die Akkumulation des Schutzgases in der Folie verstärkt. CO₂ bewirkt im Vergleich zu N₂ einen stärkeren Plastifizierungseffekt [Boye05]. Physikalisch lässt sich dies mit der *Flory-Huggins-Theorie* erklären. Nach dieser Theorie beeinflussen bereits gelöste Substanzen die Polymerstruktur in der Art, dass nachfolgende Moleküle leichter gelöst werden können. Durch die Wechselwirkungen bei der Immobilisierung im Polymer können demnach die strukturellen Eigenschaften, wie die Viskoelastizität und die Glasübergangstemperatur, verändert werden [Ass74, Kuma96, Böhn03, Pace79].

Im Fall der untersuchten Verbundfolien wird sich die mit dem Schutzgas direkt in Kontakt stehende PE-Siegelschicht stärker verändern, beziehungsweise quellen, als die durch die nahezu gasdichte Barrierschicht vom PE getrennte PET-Schicht. Aufgrund der beispielsweise durch Quellung verminderten Verbundhaftung könnte die mechanische Belastung bei der rasch ablaufenden Druckentspannungsphase zu einer Ablösung der Schichten voneinander führen.

Da die beschriebenen Effekte nicht nur bei Anwesenheit von CO₂, sondern auch bei der Verwendung von N₂ als Schutzgas entstehen, kann unter Druck vorliegendes überkritisches CO₂ als alleinige Ursache für hochdruckinduzierte Delaminationen ausgeschlossen werden.

Eine von 23-25 °C auf 40 oder 60 °C erhöhte Prozesstemperatur zeigte keine deutlich unterschiedlichen Auswirkungen auf die Schadensintensität der Delamination. Jedoch ist ein Trend zu einer erhöhten Schädigung erkennbar (siehe Tabelle 14 und Tabelle 15). Daher ist davon auszugehen, dass mechanisch-thermische Effekte zur Delamination führen.

Eine Hochdruckbehandlung führt zu einer starken mechanischen Belastung der Packungen. Unter Druck werden die Kunststoffe gedehnt beziehungsweise gestaucht. Die Delamination könnte beispielsweise dadurch hervorgerufen worden sein, dass sich die Schichten aufgrund der unterschiedlichen E-Moduli während der Hochdruckbehandlung gegeneinander verschoben haben. Hinzu kommt, dass Temperaturspitzen bei der Kompression zum lokalen Erweichen bis hin zum Fließen der PE-Schicht führen. Dies konnte durch verschiedene Versuchsreihen mittels Mikroskopie von Mikrotomschnitten bestätigt werden (exemplarisch in Bild 59 und Bild 60 dargestellt).

Dabei stellen insbesondere die Packungsgeometrie, Knicke, Versteifungen und Inhomogenitäten im Packstoff, zum Beispiel im Bereich der Siegelnaht, Schwachstellen dar. In diesen Bereichen ist die mechanische Belastung während der Druckbehandlung besonders hoch, und es konnte verstärkt Delamination beobachtet werden.

Insgesamt scheint die Ursache der Delamination also vor allem in der mechanischen Belastung durch die Hochdruckbehandlung in Verbindung mit lokalen Temperaturspitzen zu liegen. Eine ungenügende Verbundhaftung oder ungeeignete Materialkombination im Folienverbundaufbau, wie eine große Abweichung der E-Moduli der einzelnen Folienschichten, kann durch die starke mechanische und thermische Belastung an den Grenzflächen zur Delamination führen.

Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die untersuchte metallisierte Folie sehr stark delaminiert wohingegen die Verbundfolie mit einer polymeren Barrierschicht aus EVOH nach einer Hochdruckbehandlung keine Delamination zeigt (siehe Tabelle 15).

Bei der Verbundfolie mit einer polymeren EVOH-Sperrschicht unterscheiden sich die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Folienschichten weniger stark voneinander (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) als bei den anderen untersuchten Folien mit anorganischer Barrierschicht. So hat ein EVOH mit einem Anteil von 32 mol-% an Ethylen-Einheiten einen E-Modul von etwa 3.800 N/mm², während Aluminiumoxid, das auf Folien als Barrierschicht aufgedampft wird, einen E-Modul von etwa 350.000 N/mm² hat [Deli98].

Durch die geringeren punktuellen Scherbelastungen des gesamten Verbundes entstehen bei der Hochdruckbehandlung geringere mechanische Belastungen und Verschiebungen an den Grenzflächen der Folienschichten, die zur Delamination führen könnten. Selbst bei einer Füllung der Siegelrandbeutel nur mit Schutzgas zeigte die Verbundfolie mit einer polymeren EVOH-Sperrschicht keine Delamination (siehe Tabelle 15).

Knickbrüche / Liniendefekte

In Tabelle 14 und Tabelle 15 ist zu erkennen, dass Knickbrüche und Liniendefekte bei allen untersuchten Folien nach einer Hochdruckbehandlung ausschließlich im Kopfraum der Packungen auftraten. Zudem waren im Kopfraum, wie beschrieben, häufig deckungsgleiche Faltenmuster auf den gegenüberliegenden Beutelinnenseiten zu finden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Schädigung mit Liniendefekten besonders intensiv bei der Hochdruckbehandlung von zu 100 % mit Schutzgas gefüllten Beuteln war. Im Gegensatz zur Delamination waren auch Siegelrandbeuteln mit EVOH-Barrierschicht (Folie: bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) mit Knickbrüchen und Liniendefekten geschädigt. Darüber hinaus lässt sich bei allen Folien ein Trend erkennen, dass sowohl eine höhere Behandlungstemperatur als auch die Verwendung von N₂-Schutzgas, im Vergleich zu CO₂, zu stärkeren und häufigeren Liniendefekten führte (siehe Tabelle 14 und Tabelle 15).

Dies kann auf die bessere Löslichkeit des CO₂ in der Polymerstruktur und im Füllgut zurückzuführen sein. Durch die rasche Lösung eines Teils an CO₂ würde im Vergleich zu N₂ weniger Volumen an CO₂ bei der Druckaufbauphase im Kopfraum der Beutel vorhanden sein. Durch die kleinere zu komprimierende Gasmenge wären der Temperaturanstieg im Kopfraum und die thermisch-mechanische Belastung des Packstoffes geringer.

Es war insgesamt zu beobachten, dass die Häufigkeit und Intensität der Knickbrüche mit steigendem Kopfraumvolumen beider Schutzgase zunahm und bei den zu 100 % mit Schutzgas gefüllten Siegelrandbeuteln sehr stark waren.

Es ist wahrscheinlich, dass für diese Art von Schädigung vorwiegend thermische Effekte in Kombination mit der mechanischen Belastung bei der Hochdruckbehandlung verantwortlich sind. Da die Schäden nur im Kopfraum und in der Regel deckungsgleich auftraten, ist davon auszugehen, dass die Packstoffinnenseiten der Beutel durch das Einwirken von Hochdruck aufeinander gepresst wurden. Durch die bei der Kompression der Gase im Kopfraum kurzzeitig lokal entstehenden hohen Temperaturen erweichen und verschmelzen die PE-Siegelschichten der Beutelinnenseiten lokal, so dass sich das Material in den entstandenen Falten „umfließen“ und aneinander haften kann.



Bild 66: Lichtmikroskopische Aufnahme typischer Risse und Strukturen einer Knickbruchlinie

Bei der raschen Druckentspannung nach der Druckhaltezeit und der damit verbundenen Abkühlung und Ausdehnung werden die in einer Falte aneinander haftenden Packstoffseiten wieder auseinander gerissen, so dass sich die beobachteten Faltenmuster bilden. Darauf deuten Mikrorisse und kraterartige Strukturen im Zentrum der Knickbruchlinien hin (Bild 66).

4.1.5 Mikroskopische Defekte bei Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre („white spots“)

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass white spots sowohl bei N₂ als auch bei CO₂, bei verschiedenen Behandlungstemperaturen und weitgehend unabhängig von der Schutzgasmenge und verwendeten Folie auftraten (siehe Tabelle 14 und Tabelle 15). In der Literatur finden sich zu dieser Schadensart keine Veröffentlichungen, weil Schutzgasverpackungen in Kombination mit einer Hochdruckbehandlung bislang nicht untersucht worden sind.

Bei der Folie mit der AlOx-Barrierschicht und bei der Folie mit der EVOH-Siegelschicht ist ein Trend zu einer stärkeren Schädigung der Beutel bei der Verwendung von N₂ im Vergleich zu CO₂-Schutzgas zu erkennen. Zudem fiel bei allen untersuchten Folien auf, dass die Mikrodefekte oft in Verbindung mit den anderen beobachteten Schadensarten Delamination und Knickbrüchen auftraten.

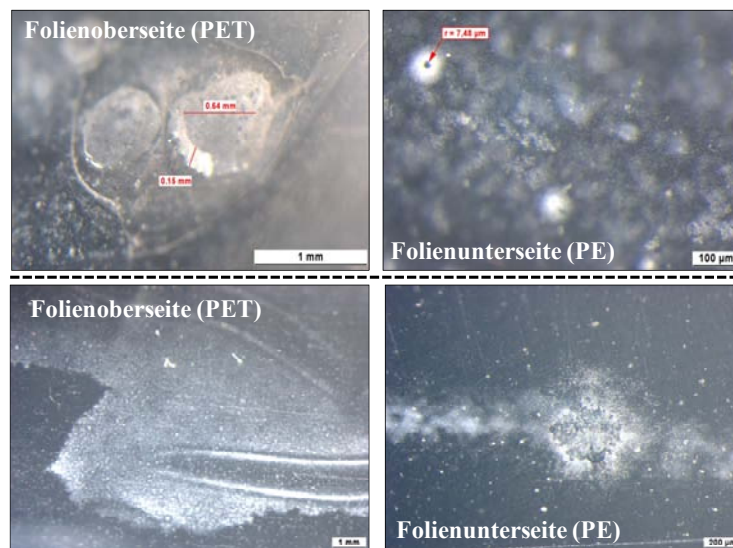


Bild 67: Lichtmikroskopische exemplarische Aufnahmen von Mikrodefekten in Verbindung mit Delaminationsblasen (oben) und mit Knickbruchlinien (unten)

In Bild 67 ist dies exemplarisch zu sehen. Die beiden Darstellungen zeigen jeweils die Folienoberseite (PET) und Folienunterseite (PE) einer Probe. Es fällt auf, dass an der Folienoberseite (PET) Delaminationsblase beziehungsweise Liniendefekte zu erkennen sind, während auf der der Folienunterseite (PE) Mikrodefekte, die Löchern ähneln, sichtbar sind.

Insgesamt ließen sich bei den durchgeführten Untersuchungen mehrere Schadensstufen von kraterartigen Schädigungen auf der PE-Siegelschichtseite der Verbundfolien erkennen. Durch die Kombination von AFM mit Raman-Mikroskopie konnte gezeigt werden, dass sich der Ursprung dieser Veränderungen innerhalb der produktberührenden Folienschichten befindet. Bild 68 zeigt exemplarisch eine leichte Schädigung der Verbundfolie mit EVOH-

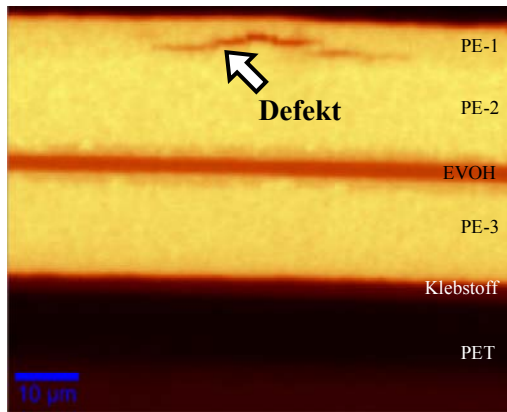


Bild 68: Raman-Vertikalscan eines leichten Mikrodefektes
(Softwarefilter: $1390\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$)

Barrierschicht, welche zwischen den coextrudierten Schichten der PE-1 und PE-2 Folienmaterialien lokalisiert ist.

Da die Mikrodefekte / „white spots“ nur im Bereich des Kopfraumes einer Packung zu finden waren, deuten diese Phänomene darauf hin, dass die Schadensursache in direktem Zusammenhang mit dem Schutzgasanteil und dem Folienaufbau steht.

Bei der Herstellung von Verbundfolien aus chemisch „unverträglichen“ Polymeren wird die Grenzflächenspannung der jeweiligen Schichten in

der Regel durch den Einsatz von Haftvermittlern oder Klebstoffen herabgesetzt, um nach der Zusammenfügung der Schichten für eine gute Verbundhaftung zu sorgen – es kommt zur Interdiffusion von Polymersegmenten und zur Verhakung von Ketten in der Grenzschicht. Dies ist ebenso bei der Zusammenfügung von identischen oder verträglichen Polymeren, wie PE und EVOH, der Fall. In der Grenzschicht zwischen den Polymerschichten kann es bei der Fügung der Verbundfolien zu Verschlaufungen, Mikrohohlräumen oder zur Ausbildung von Schwachstellen kommen.

Die Schädigung in Bild 68 könnte demnach dadurch hervorgerufen worden sein, dass Schutzgas aus dem Kopfraum der Packung während der mehrere Minuten dauernden Druckaufbauphase und Druckhaltezeit in die produktberührenden Folienschichten gedrückt wird und sich in der Polymermatrix löst beziehungsweise verteilt. Dabei können Inhomogenitäten, Schwachstellen, Mikrohohlräume, Grenzflächen und auch Barrierschichten, wie EVOH, Bereiche in der Polymermatrix darstellen, an denen das Gas bevorzugt akkumuliert wird.

Nach der Druckhaltezeit führt die Druckentspannung dazu, dass sich die gesamte Polymermatrix der Verbundfolien wieder ausdehnt. Dabei wird das in der Polymerstruktur befindliche Gas verstärkt an die sich ausdehnenden Schwachstellen und Mikrohohlräume diffundieren und sich dort weiter ansammeln.

Eine sehr rasche Druckentspannung würde dann dazu führen, dass die unter Druck in der Polymermatrix eingelagerte Gasmenge nur teilweise zurück in den Kopfraum übertreten kann. Wird ein bestimmter Druck, beispielsweise der kritische Druck von CO_2 von 7,4 MPa (siehe Tabelle 1), unterschritten, so wird es zu einer starken Ausdehnung der Gasmoleküle oder einem Phasenübergang der noch in der Polymermatrix verbliebenen Restmenge an eingelagertem Schutzgas in den gasförmigen Aggregatzustand kommen.

Die dabei lokal frei werdenden Expansionskräfte und die spontane Volumenvergrößerung könnten dabei zu den beobachteten kraterartigen Schädigungen und Mikrodelaminationen führen (siehe Bild 68).

Ist die während der Hochdruckbehandlung an der Grenzschicht der coextrudierten PE-Schichten akkumulierte Gasmenge größer und verstärken darüber hinaus Inhomogenitäten

beziehungsweise Mikrohohlräume das Ansammeln von Schutzgas an einer Stelle, so können die Schädigungen nach der Druckabbauphase gravierender sein.

Bild 69 zeigt die nächste Intensitätsstufe dieser Art von druckinduzierter Schädigung: eine Materialaufwerfung ohne Aufbruch der Folienoberfläche. Die AFM Untersuchung der Oberfläche an der Schadstelle (in Bild 69 rechts) zeigt eine Materialaufwerfung von circa 15 μm Durchmesser, die von zwei starken Vertiefungen flankiert wird (im Bild mit weiß gestrichelten Linien hervorgehoben).

Diese Schädigung könnte durch rasch expandierendes Gas innerhalb der Polymerstruktur hervorgerufen worden sein, wodurch Polymermaterial innerhalb der Verbundfolie verdrängt wurde. Man erkennt im Raman-Vertikalscan direkt unterhalb dieser Materialaufwerfung an der Grenzfläche der beiden coextrudierten PE-Schichten eine Veränderung. Die starken „Raman-Schatten“ in diesem Bereich deuten auf eine massive Schädigung der Polymerstruktur hin. Zudem zeigt die fehlende Raman-Intensität in diesem Bereich an, dass weniger ramanaktive Verbindungen der betrachteten Molekülart (spezifischer PE-Filter, siehe Bild 48) an der Schadstelle vorhanden sind, was auf eine Ausbildung von Mikrohohlräumen hindeuten könnte.

Man kann zudem feststellen, dass durch die starken Expansionskräfte bei der Druckentspannung auch die barrierebestimmende EVOH-Schicht beeinflusst wurde. Im Raman-Vertikalscan ist zu sehen, dass sich diese Schicht in der Mitte der Abbildung, analog zu der Materialaufwerfung auf der Oberfläche, leicht nach oben wölbt.

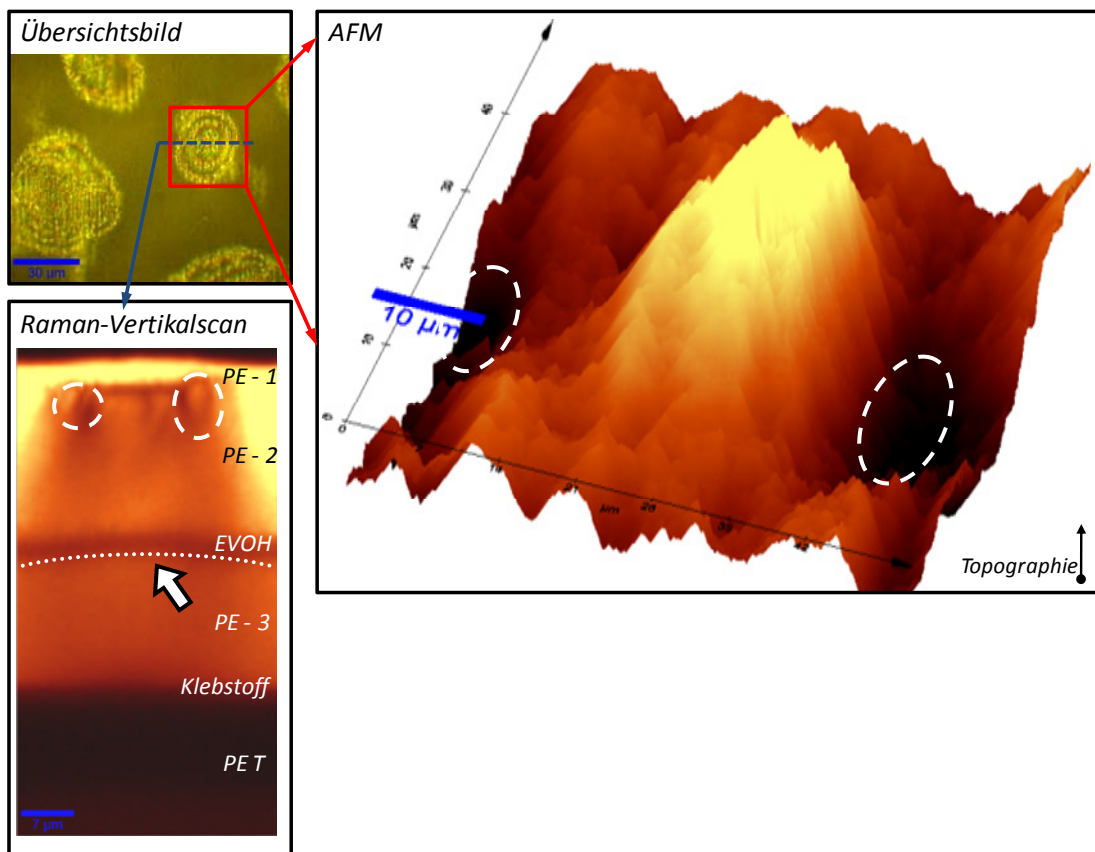


Bild 69: Druckinduzierte Schädigung eines Siegelrandbeutels: Aufwerfung ohne Aufbruch der PE-Oberfläche (links: Raman-Mikroskopie, rechts: AFM-Untersuchung der Folienoberfläche)

Sind die bei dieser Schädigung innerhalb der Polymermatrix entstehenden Expansionskräfte lokal sehr groß, kann es zu einem Aufbruch der Oberfläche der PE-Siegelschicht kommen. Dabei wird Polymermaterial aus dem Inneren der Folie herausgepresst, und es bilden sich Materialaufwerfungen und offene Krater aus. Dabei ist nicht auszuschließen, dass aus dem Inneren der Verbundfolien herausgeschleuderte Polymerfragmente auch in das Lebensmittel gelangen können. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

In Bild 70 sind im Übersichtsbild (oben links) deutlich linsenförmige „Materialausstülpungen“ zu sehen, die auch durch den AFM-Scan belegt werden.

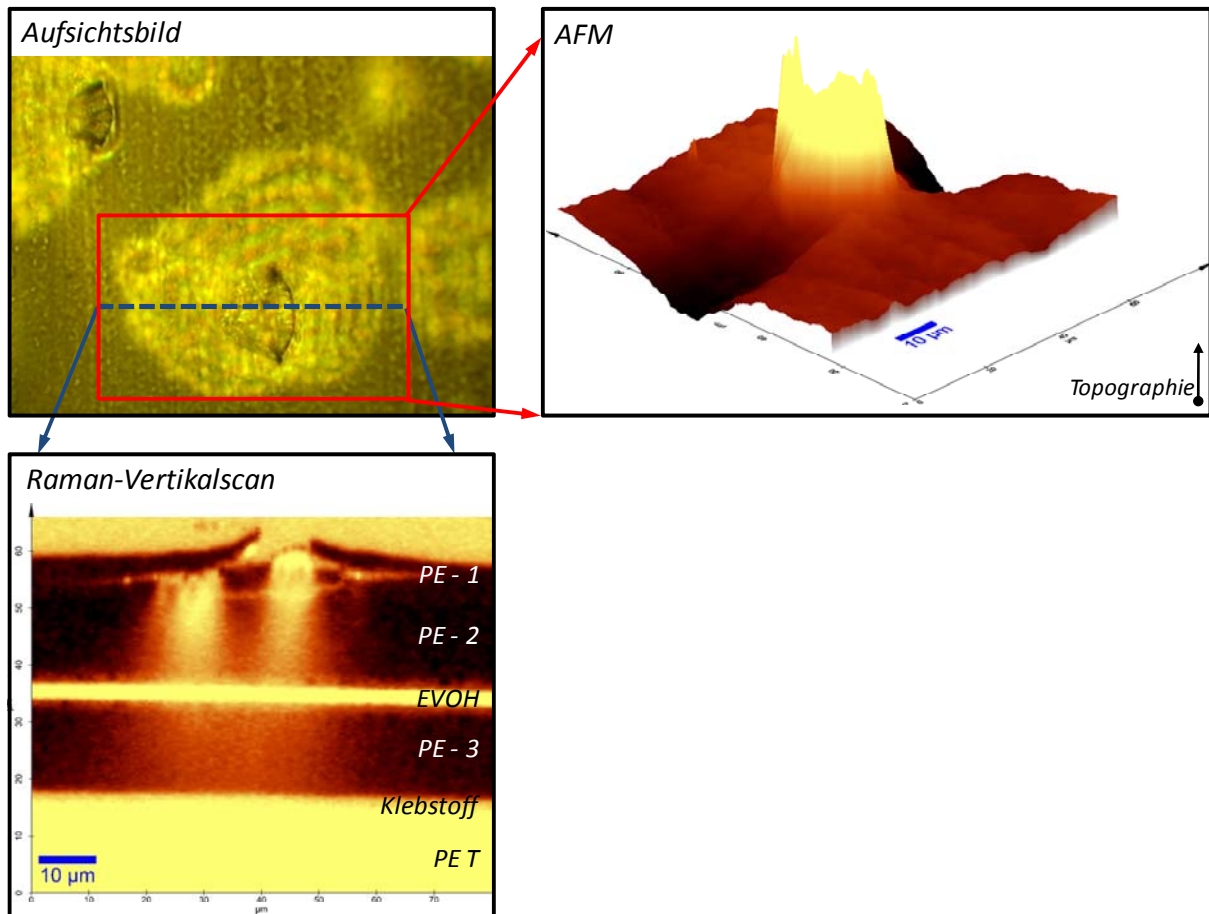


Bild 70: Druckinduzierter Schaden eines Siegelrandbeutels: Krater mit Aufbruch der PE-Oberfläche (links: Raman-Mikroskopie, rechts: AFM-Untersuchung der Folienoberfläche)

Im Raman-Vertikalscan in Bild 70 finden sich Anzeichen dafür, dass die Schädigung ausgehend vom Zentrum zwischen der PE-1- und PE-2-Schicht bis zu der EVOH-Barrierschicht reicht.

Ein Raman-Horizontalscan in 21 µm Tiefe unter der PE-Oberfläche (siehe Bild 71) zeigt, dass das Raman-Signal auch an der EVOH-Schicht verändert wurde. Die verminderte Raman-Intensität der betrachteten Molekülarten (dunkle Bereiche im Bild) kann einerseits auf „Raman-Schatten“ durch Defekte in den oberen Schichten der Folie, oder andererseits auf eine Veränderung der Molekülart beziehungsweise auf eine Veränderung in der Polymermatrix zurückzuführen sein.

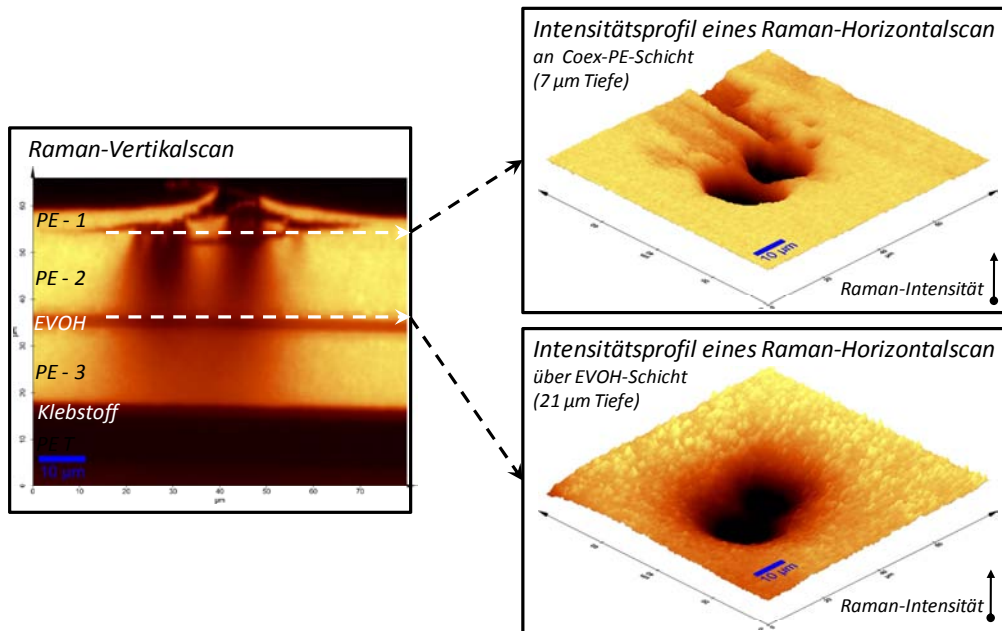


Bild 71: Untersuchung der Integrität der EVOH-Barrierschicht eines typischen Mikrodefektes an der Folienoberfläche (links: Raman-Mikroskopie, rechts: Intensitätsprofile von 2-dimensionalen Raman-Horizontalscans)

Schichtweise Raman-Scans einer typischen Schadstelle in vertikaler und horizontaler Ebene zeigen den Verlauf einer typischen Schädigung (siehe Bild 72). Im Bild links sind die Raman-Horizontalscans in verschiedenen Tiefen der Verbundfolie dargestellt.

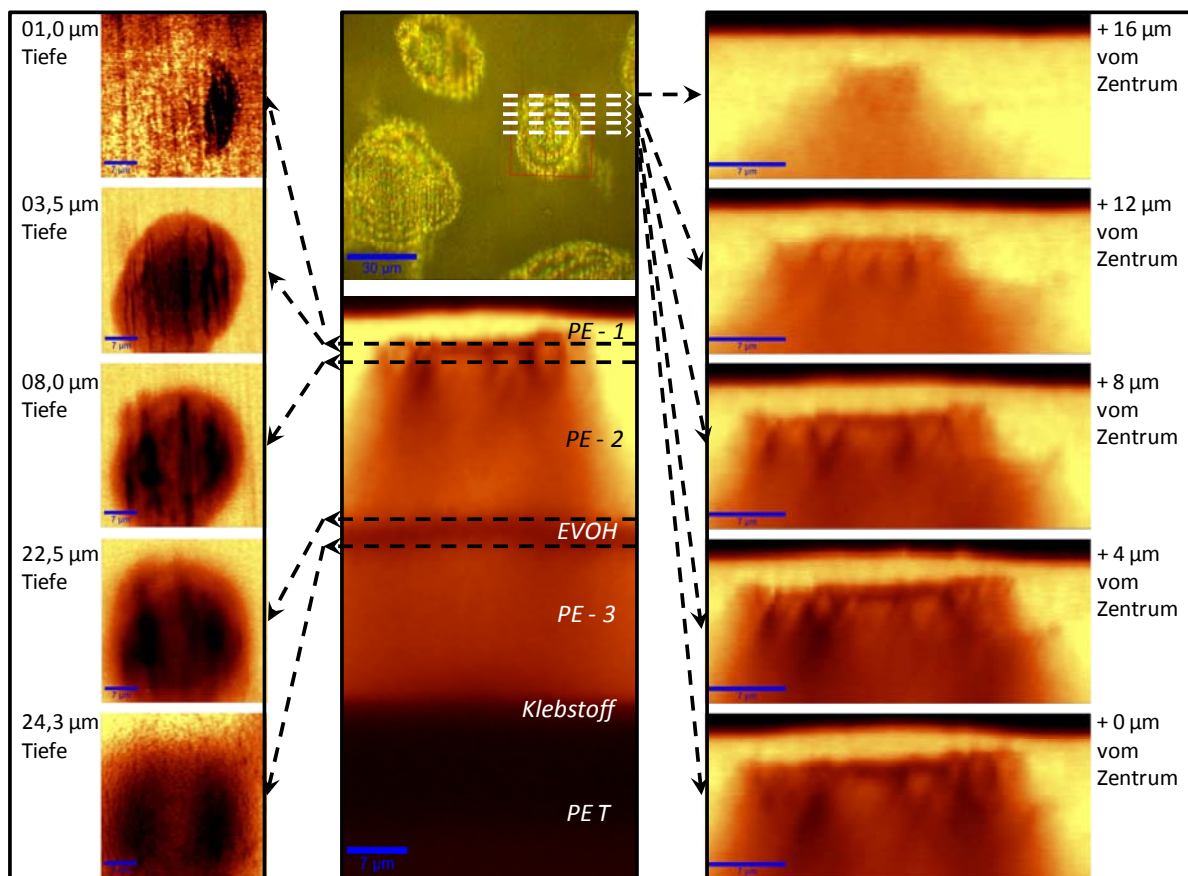


Bild 72: Schichtweise Untersuchung eines hochdruckinduzierten Schadens ohne Aufbruch der PE-Oberfläche (Siegelrandbeutel aus *bo*-PET / PE / EVOH / PE-LD)

Man kann die Veränderung der Raman-Intensität noch deutlich in 22,5 und 24,3 μm Tiefe unter der PE-Oberfläche (an der EVOH-Schicht) erkennen. Dies könnte auf eine druckinduzierte Beeinflussung der EVOH-Barrierschicht hindeuten.

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass sich Mikrodefekte beziehungsweise „white spots“ auch direkt an der Barrierschicht von Verbundfolien befinden. In Bild 73 zeigt das Übersichtsbild eine flächige aus Mikrodefekten bestehende Veränderung, die sich oberhalb der EVOH-Schicht in der Verbundfolie befindet.

Am linken Rand des untersuchten Bereichs (quadratische Markierung im Übersichtsbild) ist die nicht geschädigte Folie zu erkennen und im rechten Teil die druckinduzierte Schädigung. In den Raman-Horizontalscans erkennt man lochartig erscheinende Veränderungen der Raman-Intensität und dass das Schadenszentrum an der EVOH-Barrierschicht lokalisiert ist.

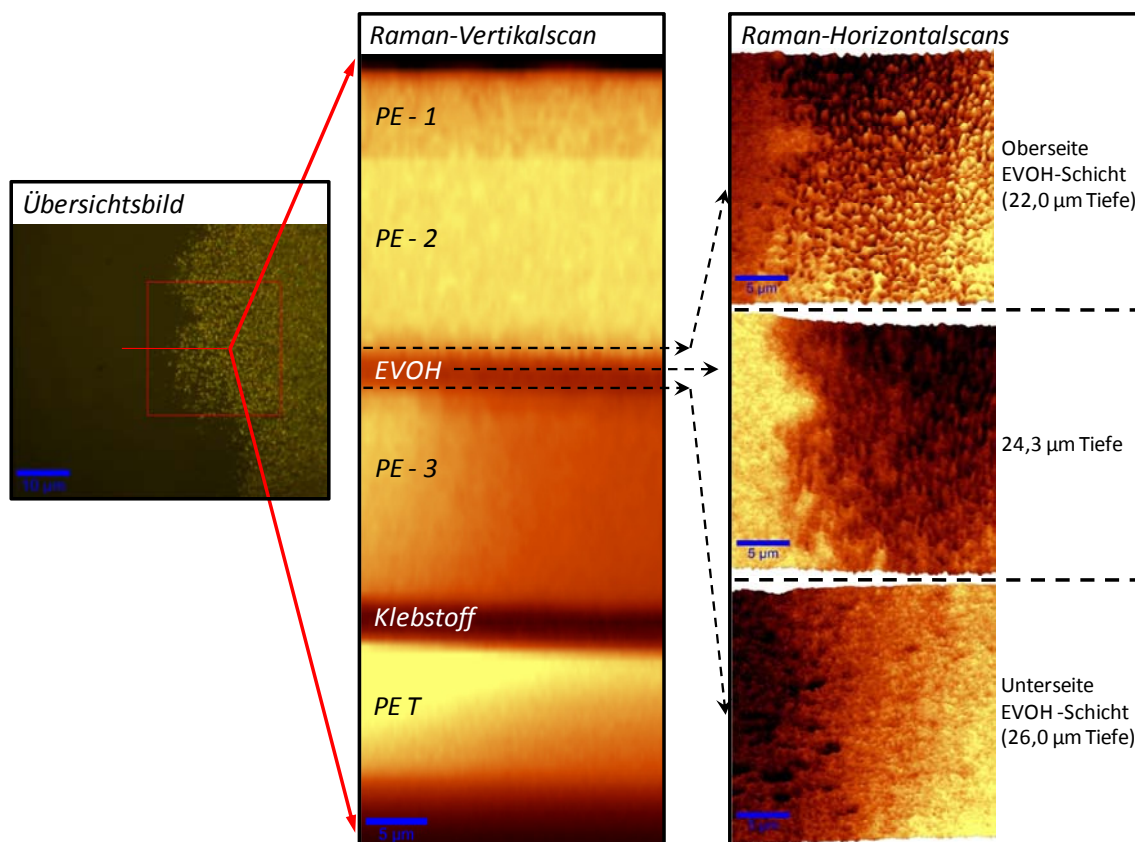


Bild 73: Raman-Mikroskopie von Mikrodefekten an der EVOH-Barrierschicht eines hochdruckbehandelten Siegelrandbeutels

Das könnte darauf hindeuten, dass sich Schutzgas während der Hochdruckbehandlung auch an der Barrierschicht akkumuliert und bei der Druckentspannungsphase zu Mikrodefekten geführt hat. Inhomogenitäten in der Polymerstruktur könnten dazu geführt haben, dass sich das Schutzgas vorwiegend an der EVOH-Schicht angesammelt hat.

Bild 74 zeigt exemplarisch eine Schädigung der SiO_x -Barrierschicht (Folie: bo-PET SiO_x / PE-LLD) durch Mikrodefekte (white spots). Im Bild links sind Raman-Vertikalscans in einem für PE charakteristischen Wellenlängenbereich von $1390\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$ dargestellt. In der Darstellung rechts wurden die Bilder der Horizontalscans der

Klebstoffschicht, die jeweils mit den spezifischen Softwarefiltern für PE, PET und Klebstoff erstellt wurden (vergl. Bild 48), zu einem Falschfarbenbild überlagert.

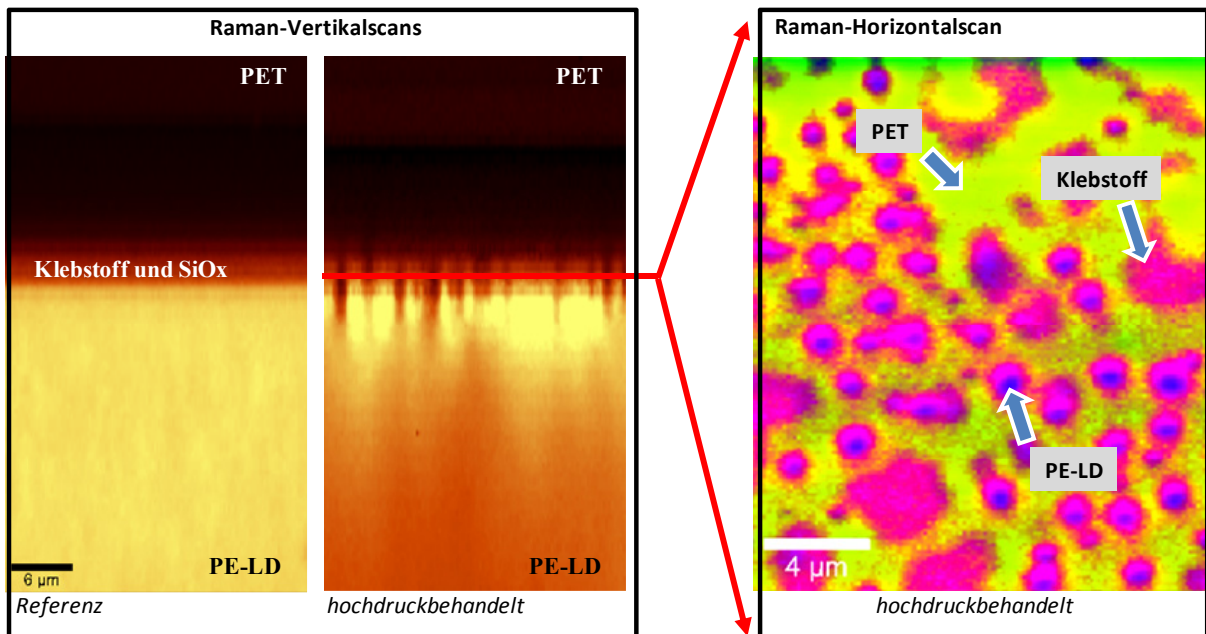


Bild 74: Hochdruckinduzierte Schäden / Löcher an der auf PET aufgedampften SiOx-Barrierschicht (Siegelrandbeutel aus bo-PET SiOx / PE-LLD). Die Falschfarben im rechten Raman-Horizontalscan bedeuten: grün = PET, magenta = Klebstoff /SiOx, blau = PE-LD

Man kann im Raman-Horizontalscan durch die Grenzschicht deutlich Löcher erkennen, durch welche PE-LD Material durch die SiOx-Barrierschicht bis in die PET-Schicht hindurchtritt (siehe Bild 74 rechts).

Wie bereits vorher beschrieben wurde, liegt die Ursache dieser Schädigung mit hoher Wahrscheinlichkeit darin, dass sich während der Druckaufbau und -haltephase Schutzgas aus dem Kopfraum der Packung an der Barrierschicht aus SiOx (auf PET aufgedampft) akkumuliert und bei der Druckexpansion zu Mikroschäden führt.

4.2 Lösungsansätze zur Vermeidung mikroskopischer Defekte bei Verpackungen mit modifizierter Atmosphäre

4.2.1 Variation der Druckabbauraten

Da die Akkumulation von Schutzgas in der Polymerstruktur unter Hochdruck bei der Druckentspannung ein entscheidender Einflussfaktor für Schädigungen sein kann, wurden unterschiedliche Prozesse zum Druckabbau mit verschiedenen Schutzgasen und Temperaturen untersucht. Die verwendeten Siegelrandbeutel wurden aus folgenden Packstoffen gefertigt (vergl. Tabelle 4):

- Folie A bo-PET SiOx / PE-LLD
- Folie B bo-PET AlOx / PE-LD
- Folie C bo-PET / PE / EVOH / PE-LD

In Tabelle 16 ist die mittlere Schadensintensität von hochdruckbehandelten Siegelrandbeuteln aus Folien mit einer SiO_x-Barrierschicht (Folie A), mit einer AlO_x-Barrierschicht (Folie B) und EVOH-Barrierschicht (Folie C) bei verschiedenen Prozessführungen dargestellt (vergl. Kapitel 3.3.2.5). Die Siegelrandbeutel wurden vor der Behandlung jeweils mit Wasser und einem Schutzgasanteil aus N₂ oder CO₂ gefüllt. Die Schadensintensität wurde mit der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Methode bewertet.

Tabelle 16 Einfluss unterschiedlicher Druckabbauraten P1 bis P4 auf 3 Verbundfolien (Füllgut Wasser, N₂-Schutzgas, Behandlungstemperatur 40 °C)

Temp.	Prozess Druckabbau <i>(detail. Beschr. in Tabelle 9)</i>	Folie	Schutzgas	Mittlere Schädigung Delamination	Mittlere Schädigung Liniendefekte	Mittlere Schädigung "white spots"
40 °C	P1 <i>Industriestandard</i> <i>(schnelle Entspannung</i> <i>von 600 auf 0,1 MPa)</i>	A	N ₂	0	2	1
		B		0	2	3
		C		0	2	3
	P2 <i>Versuchs-Referenz</i> <i>(schnelle Entspannung</i> <i>von 170 auf 0,1 MPa)</i>	A	N ₂	1,5	3	1,5
		B		0	1,5	1
		C		0	2	2
	P3 <i>(sehr langsame Entsp.</i> <i>von 170 auf 0,1 MPa)</i>	A	N ₂	0,5	2,5	0,5
		B		0	0,5	0
		C		0	1,5	0
	P4 <i>(schnell von 170 auf 30 MPa</i> <i>langsam von 30 auf 0,1 MPa)</i>	A	N ₂	0	1	0
		B		0	1,5	0
		C		0	1	0

Insgesamt ist bei allen untersuchten Folien kaum Delamination zu beobachten (siehe Tabelle 16). Das Vorhandensein von Liniendefekten ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Beutel durch die große Menge an Schutzgas im Kopfraum sehr stark unter Spannung standen. Dadurch konnte es beim Einführen der Beutel in die Kammer der Versuchsanlage und der anschließenden Hochdruckbehandlung zu Knicken im Packstoff und starken mechanischen Belastungen kommen. Eine signifikante Reduzierung der Schadensintensität dieser Art der Liniendefekte konnte auch durch eine langsamere Druckentspannung (**P3** und **P4**) nicht erreicht werden.

Man sieht in Tabelle 16, dass die Versuchs-Referenz-Prozessführung **P2**, bei der von 170 MPa schnell auf Umgebungsdruck entspannt wurde, bei allen untersuchten Folientypen zu starken white spots-Schäden geführt hat. Dies ist ebenso bei der industriell üblichen schnellen Druckentspannung **P1** (600 → 0,1 MPa) der Fall. Das deutet darauf hin, dass nicht die maximale Druckhöhe allein für das Entstehen von white spots ausschlaggebend ist.

Das beste Resultat im Hinblick auf die Vermeidung von white spots erzielte bei allen Folien die Prozessführung **P4**, bei welcher der Druck von 170 rasch auf 30 MPa und anschließend langsam bis auf Umgebungsdruck entspannt wurde.

Dies wird auch im Vergleich mit weiteren Prozessvariationen (**P3** bis **P7**) deutlich. In Tabelle 17 sind die Auswirkungen aller untersuchten Prozessvariationen auf die Schäden an Folie C (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) in einer Übersicht dargestellt ist. Man erkennt, dass ein

langsamerer Druckabbau (Prozesse **P3** bis **P7**) unabhängig vom verwendeten Schutzgas zu einer Abnahme der Schadensintensität an white spots führte.

In Tabelle 17 wurde zudem eine Gesamtbewertung der unterschiedlichen Modifikationen der Prozessführung (**P1-P6**) eingefügt. Dabei wurde sowohl die Verminderung der Schadensintensität als auch eine möglichst kurze Prozesszeit beziehungsweise Druckabbauphase als positiv bewertet.

Tabelle 17 Übersicht über den Einfluss verschiedener Prozessführungen auf druckinduzierte Schäden an Siegelrandbeuteln aus Folie C (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD); Füllgut: Wasser und Schutzgas

Temp.	Prozess Druckabbau <i>(detail. Beschr. in Tabelle 9)</i>	Folie	Schutzgas	Gesamt- bewertung Prozess	Mittlere Schädigung Delamination	Mittlere Schädigung Liniendefekte	Mittlere Schädigung "white spots"
40 °C	P1 <i>Industriestandard</i> <i>(schnelle Entspannung</i> <i>von 600 auf 0, 1 MPa)</i>	C	N ₂	--	0	2	3
			CO ₂		0	1	3
	P2 <i>Versuchs-Referenz</i> <i>(schnelle Entspannung</i> <i>von 170 auf 0, 1 MPa)</i>	C	N ₂	-	0	2	2
			CO ₂		0	1	1
	P3 <i>(sehr langsame Entsp.</i> <i>von 170 auf 0, 1 MPa)</i>	C	N ₂	+	0	1,5	0
			CO ₂		0	2	0,5
	P4 <i>(schnell von 170 auf 30 MPa;</i> <i>langsam von 30 auf 0,1 MPa)</i>	C	N ₂	++	0	1,5	0
			CO ₂		0	1	0,5
	P6 <i>(schnell von 170 auf 8 MPa;</i> <i>langsam von 8 auf 0,1 MPa)</i>	C	N ₂	+	0	2	0,5
			CO ₂		0	1,5	0
	P7 <i>(schnell von 170 auf 8 MPa;</i> <i>schnell von 8 auf 4 MPa;</i> <i>schnell von 4 auf 0,1 MPa)</i>	C	N ₂	o	0	1,5	1,5
			CO ₂		0	1	0

In Tabelle 17 fällt zudem auf, dass bei der Prozessführung **P7**, bei welcher der Druck vergleichsweise schnell auf ca. 4 MPa reduziert wurde, eine stärkere Schädigung mit white spots zu beobachten ist, als dies bei den anderen Prozessführungen mit verändertem Druckabbau (**P3-P6**) der Fall ist. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei den mit N₂ als Schutzgas gefüllten Beuteln auf.

Tabelle 18 Auswirkungen unterschiedlicher Prozesstemperaturen und Schutzgase bei langsamer und schneller Druckentspannung (Folie C: bo-PET / PE / EVOH / PE-LD)

Temp.	Prozess Druckabbau <i>(detail. Beschr. in Tabelle 9)</i>	Folie	Schutzgas	Mittlere Schädigung Delamination	Mittlere Schädigung Liniendefekte	Mittlere Schädigung "white spots"
10 °C	P2 <i>Versuchs-Referenz</i> <i>(schnelle Entspannung</i> <i>von 170 auf 0, 1 MPa)</i>	C	N ₂	0	2	2
			CO ₂	0	1	1
			O ₂	0	2	2
	P4 <i>(schnell von 170 auf 30 MPa;</i> <i>langsam von 30 auf 0,1 MPa)</i>	C	N ₂	0	1,5	0
			CO ₂	0	0,5	0,5
			O ₂	0	1,5	0,5
40 °C	P2 <i>Versuchs-Referenz</i> <i>(schnelle Entspannung</i> <i>von 170 auf 0, 1 MPa)</i>	C	N ₂	0	1	3
			CO ₂	0	1	0,5
			O ₂	0	2	2
	P4 <i>(schnell von 170 auf 30 MPa;</i> <i>langsam von 30 auf 0,1 MPa)</i>	C	N ₂	0	1	0
			CO ₂	0	1	0
			O ₂	0	1	0,5

In Tabelle 18 ist exemplarisch eine Variation der Behandlungstemperatur auf die Schädigungen dargestellt. Bei 10 °C wird CO₂ bei der Hochdruckbehandlung verflüssigt, während es bei 40 °C unter Druck überkritisch vorliegt.

Wie in Tabelle 18 zu sehen ist, finden sich bei allen verwendeten Schutzgasen (N₂, CO₂ und O₂) unabhängig von der Ausgangstemperatur white spots nach der schnellen Druckentspannung auf 0,1 MPa (**P2**). Die Prozessführung **P4** mit einem Druckhaltepunkt bei 30 MPa und der anschließend langsamen Druckentspannung auf 0,1 MPa führte dazu, dass die Schadensintensität der white spots abnahm, beziehungsweise nicht mehr festzustellen war.

Man kann also feststellen, dass der Phasenübergang zum überkritischen Zustand von CO₂ keinen oder nur einen untergeordneten Einfluss auf das Entstehen von white spots hat.

Eine Erklärung für die weitgehende Vermeidung von white spots bei einer langsamen Druckabbauphase kann das Verhalten der Schutzgase unter Hochdruck sein. Bei einer zu raschen Druckentspannung kann es, wie beschrieben, zu einer starken Ausdehnung der in der Polymermatrix akkumulierten Gasmoleküle kommen, was die Folie mit white spots schädigt.

Wird der Druck bei der Druckabbauphase bis auf einen Druckhaltepunkt von beispielsweise 30 MPa (siehe Prozess **P4**) entspannt, so können die im Polymer eingelagerten Gasmoleküle aufgrund des Druckunterschiedes wieder in den Kopfraum der Packung übertreten. Da die Gasmoleküle bei 30 MPa allerdings noch wenig Raum einnehmen beziehungsweise nicht im gasförmigen Aggregatzustand vorliegen, kommt es dabei nur zu einer minimalen Beeinflussung der Polymerstruktur.

Wird der Druck in der zweiten Phase des Druckabbaus von 30 MPa auf Umgebungsdruck entspannt, können sich die Schutzgasmoleküle im Kopfraum der Packung ausdehnen und in den gasförmigen Aggregatzustand wechseln, ohne Schäden an der Folie zu verursachen.

Zusammenfassend zeigen die Versuchsergebnisse, dass white spots-Schädigungen vor allem auf eine zu rasche Expansion der Polymermatrix und des darin gelösten Gases zurückzuführen ist. White spots-Schäden treten bei allen Arten von Schutzgasen auf.

Allerdings sind Unterschiede in der Schadensintensität feststellbar. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedliche Löslichkeit und Polarität der jeweiligen Gase zurück zu führen. So löst sich beispielsweise CO₂ besser im Produkt als N₂. Das hat zur Folge, dass während der Hochdruckbehandlung weniger CO₂ Gasvolumen in der Folie gelöst wird als dies bei einer vergleichbaren Packung mit N₂-Kopfraum der Fall wäre. Beim Unterschreiten einer kritischen Druckschwelle bei der Druckabbauphase ist die im Polymer gelöste Schutzgasmenge geringer, so dass die Expansionskräfte die Folie weniger stark schädigen.

4.2.2 Musterfolien mit modifizierter Polymerstruktur und Siegelschicht

Nach der Hochdruckbehandlung fanden sich bei allen Siegelrandbeuteln aus kommerziellen Verbundfolien und auch bei den Musterfolien mit modifizierter Siegelschicht (Folie E, Y und Z, vergl. Tabelle 4) Delaminationen, Knickbrüche und Liniendefekte. Insgesamt kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass diese Art von Schäden, wie in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 beschrieben, vor allem auf thermisch-mechanische Belastungen bei der Hochdruckbehandlung zurückzuführen ist und dass diese Schäden durch eine schlechte Verbundhaftung und Herstellungsmängel verstärkt werden.

Im Hinblick auf das Entstehen von white spots konnten jedoch Unterschiede in der Schadensintensität durch die Modifikation der produktberührenden Polymerschicht beobachtet werden.

Die Referenzfolien A (SiO_x-Barrierschicht) und C (EVOH-Barrierschicht), welche beide eine Standard-PE-Siegelschicht aufweisen (vergl. Übersicht über verwendete Folien in Tabelle 4), zeigten starke white spots Schäden nach einer Hochdruckbehandlung. Diese sind exemplarisch für Folie C in Bild 75 dargestellt.

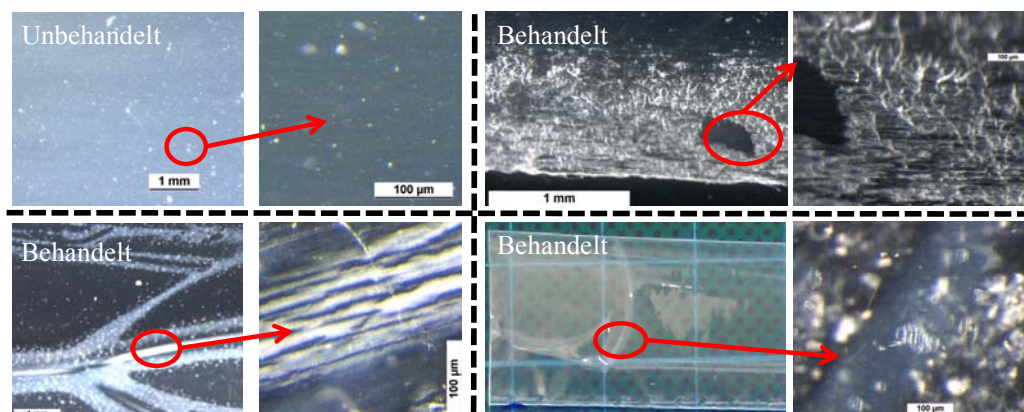


Bild 75: Typische hochdruckinduzierte mikroskopische Veränderungen der Musterfolie C (links und rechts unten: Knickbrüche mit „white spots“ / rechts oben: „white spots“)

Die Verbundfolie E, bei welcher ein Ionomer (Surllyn 1652-E) als Siegelschicht verwendet wurde (siehe Tabelle 4), zeigte vereinzelt white spots Schäden in der Siegelschicht, die jedoch

im Vergleich zu den Referenzfolien mit einer Standard-PE-Siegelschicht (Folie A und C) weniger häufig waren. Das eingesetzte Ionomer besitzt eine ähnliche Gasdurchlässigkeit wie PE, hat aber durch zusätzliche ionische Cluster in der Polymerstruktur ein anderes chemisch-physikalisches Verhalten.

In Bild 76 ist exemplarisch die Raman-Untersuchung einer white spot Schädigung (Oberflächendefekt / Ausbeulung) auf der produktberührenden Folienseite (Surlyn-Siegelschicht) dargestellt. Man erkennt in den Raman-Vertikalscans (linke Darstellungen), dass die hochdruckbehandelte Probe an der Außenseite der Surlyn-Siegelschicht im Vergleich zur unbehandelten Referenz eine Materialaufwerfung aufweist, die mit den bereits beschriebenen Mikrodefekten vergleichbar ist.

Diese typische white spots Schädigung ist auch im Raman-Horizontalscan (rechte Darstellung) zu sehen. Helle Bereiche im Bild zeigen ein starkes Raman-Signal der für Surlyn typischen Raman-Banden an und deuten auf Mikrodefekte und Hohlräume hin. Dies macht deutlich, dass es auch bei Folien mit Surlyn anstatt von PE als Siegelschicht mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Packstoffschädigung aufgrund von zu rasch in der Polymermatrix expandierenden Gases gekommen ist.

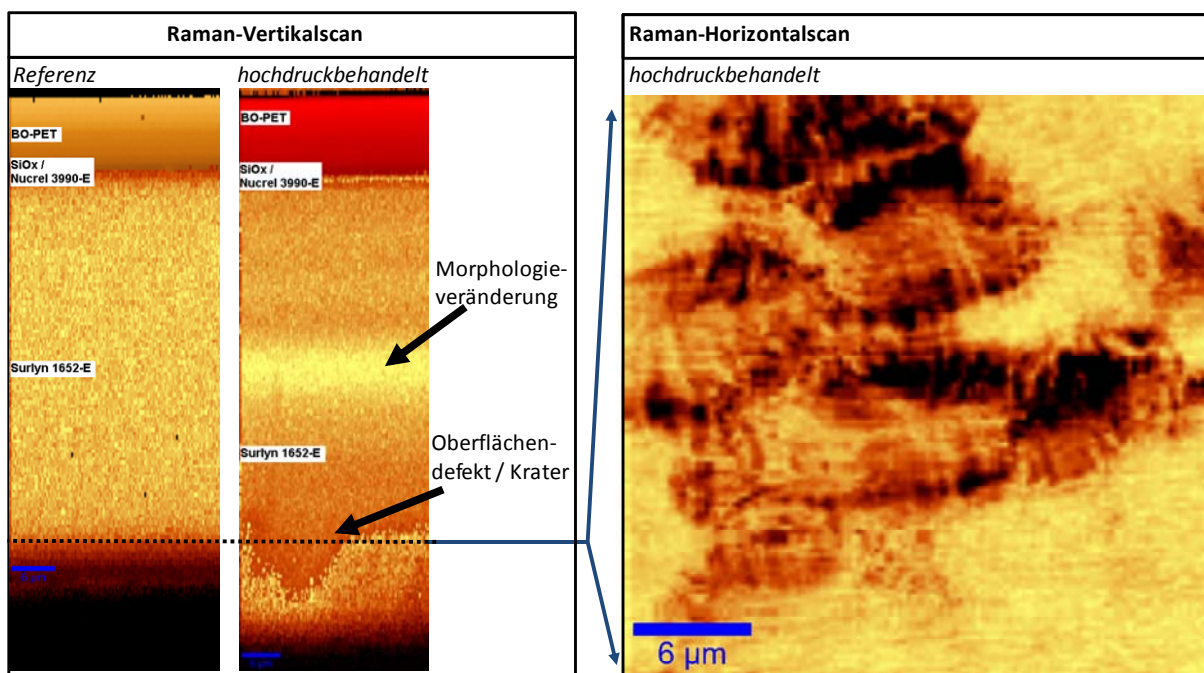


Bild 76: Raman-Untersuchung einer white spots Schädigung der Folie E mit ionomerer Siegelschicht

Zusätzlich zu den white spots lassen sich bei der Folie E mit ionomerer Siegelschicht Morphologieveränderungen innerhalb der Siegelschicht erkennen (siehe Bild 76). Die hellere Farbe der Darstellung zeigt, dass das Signal der für Surlyn typischen Raman-Banden in diesem Bereich der Folie stärker ist.

Betrachtet man ein gemittelt Raman-Spektrum an dem Messort der Morphologieveränderung im Vergleich zu einem Messort oberhalb der Veränderung, so fällt eine Inversion der Peakmaxima auf (Bild 77). Die Peaks der Bande bei 2900 cm^{-1} repräsentieren vorwiegend CH-Streckschwingungen.

Eine Erklärung für die Veränderung könnte die Beeinflussung der Morphologie durch die spontane Gasexpansion bei der Druckentspannung sein, die ebenfalls zu dem Oberflächendefekt geführt hat. Allerdings konnten die verschiedenen während der Hochdruckbehandlung auf molekularer Ebene überlagernd ablaufenden Prozesse im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Auf eine weitere detaillierte Diskussion dieser Phänomene wird daher an dieser Stelle verzichtet.

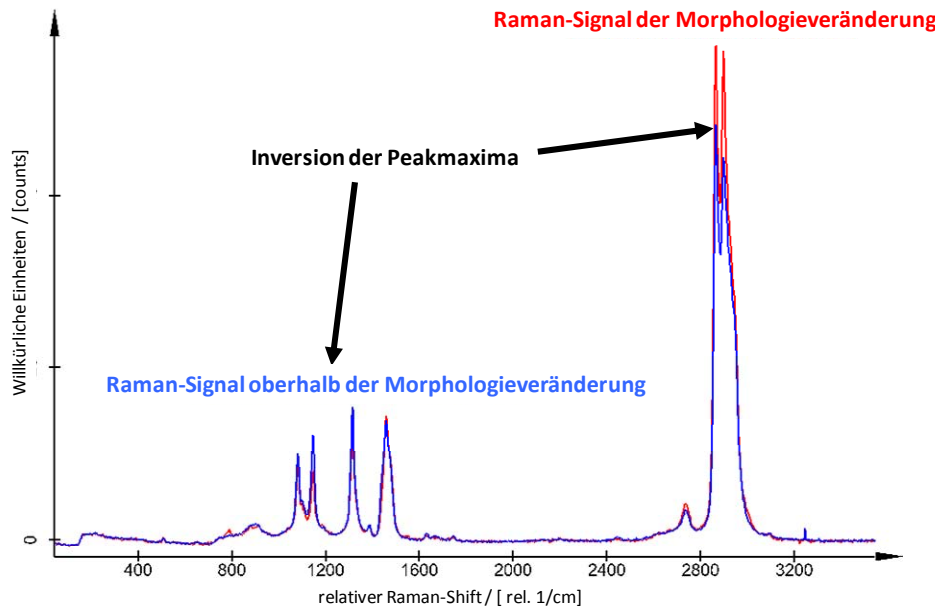


Bild 77: Raman-Spektren der durch eine Hochdruckbehandlung veränderten Schicht (Morphologieveränderung in Folie E); blau: Raman-Signal oberhalb der Schadstelle / rot: Raman-Signal der Schadstelle

Bei den Versuchsreihen zur Integration von Zeolithen in die PE-Siegelschicht (Folie Z) zeigte sich, dass die Häufigkeit und Intensität von white spots wie bei den Folien mit ionomerer Siegelschicht ebenfalls reduziert wurde. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass durch die „porösen“ Partikel im Polymer Makrohohlräume zur Verfügung stehen, in welchen sich das Schutzgas bei der Druckhaltephase bevorzugt akkumulieren kann. Bei der Druckexpansion können die Zeolithpartikel einen Teil der frei werdenden Expansionsenergie aufnehmen und durch ihre Struktur Schädigungen des Packstoffs verhindern. Als nachteilig erwies sich, dass die Folien durch die Zeolithe ihre Transparenz verloren und sich leicht gelblich verfärbten.

Bei der Musterverbundfolie mit einem thermoplastischen Elastomer (Arnitel®) als Siegelschicht (Folie Y) fanden sich nach der Hochdruckbehandlung nur vereinzelt white spots. Auch an Beuteln, die mit Monofolien aus Arnitel® hergestellt wurden (Folie X), zeigten sich keine Mikrodefekte.

Insgesamt machen diese Ergebnisse deutlich, dass white spots Schäden unabhängig von der verwendeten Barrierschicht (Folie A: SiO_x und Folie C: EVOH) verstärkt dann auftreten, wenn PE als Siegelschicht verwendet wird. Dies lässt den Schluss zu, dass wesentliche Einflussfaktoren auf das Entstehen von white spots Schäden die Mobilität der Schutzgase in

der produktberührenden Polymerschicht beziehungsweise der Aufbau und die Gasdurchlässigkeit der Polymerstruktur sind.

Vergleicht man die Auswirkungen der Behandlungstemperatur auf die Schadensintensität der Musterfolien, so stellt man fest, dass die Siegelrandbeutel nach einer Hochdruckbehandlung bei 40 °C stärker mit white spots geschädigt waren als bei 23 °C (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19 Übersicht über die Schädigung der Musterfolien mit modifizierter Siegelschicht

Schutzgas	Temp.	Folie	Barriere - / Siegelschicht	Mittlere Schädigung "white spots"
CO ₂	23 °C	E	SiOx / Ionomer	0
		A	SiOx / PE-LD	0,5
		C	EVOH / PE-LD	2
		X	SiOx / TPE	0
		Y	- / TPE	0
		Z	SiOx / Zeolith +PE-LD	0
	40 °C	E	SiOx / Ionomer	0,5
		A	SiOx / PE-LD	0,5
		C	EVOH / PE-LD	3
		X	SiOx / TPE	0
		Y	- / TPE	0,5
		Z	SiOx / Zeolith +PE-LD	1
Schutzgas	Temp.	Folie	Barriere - / Siegelschicht	Mittlere Schädigung "white spots"
N ₂	23 °C	E	SiOx / Ionomer	0,5
		A	SiOx / PE-LD	0,5
		C	EVOH / PE-LD	3
		X	SiOx / TPE	0
		Y	- / TPE	0
		Z	SiOx / Zeolith +PE-LD	0
	40 °C	E	SiOx / Ionomer	1
		A	SiOx / PE-LD	1
		C	EVOH / PE-LD	3
		X	SiOx / TPE	0
		Y	- / TPE	0,5
		Z	SiOx / Zeolith +PE-LD	1

Dieser Temperatureffekt kann einerseits auf die gesteigerte Gasdiffusion und temperaturbedingte Erweichung der Folienstruktur sowie andererseits auf den Einfluss des überkritischen CO₂ bei 40 °C zurückzuführen sein. Da die Verwendung von N₂ als Schutzgasanteil ein vergleichbares Resultat ergibt, kann der alleinige Einfluss von überkritischem CO₂ ausgeschlossen werden.

Aufgrund der Tatsache, dass bei den Musterfolien ohne PE-LD Siegelschicht und mit modifizierter Siegelschicht (Folien A, X, Y, Z) weniger white spots Schäden nach einer Hochdruckbehandlung zu finden sind, lässt sich daraus schließen, dass die Gasdurchlässigkeit dieser Schichten einen Einfluss auf das Entstehen von white spots Defekten hat. Dabei sind insbesondere die Mobilität der Schutzgase im Polymer und die zur Verfügung stehenden Mikrohohlräume von Bedeutung.

Insgesamt kann man feststellen, dass sich Mikrodefekte (white spots) durch eine möglichst gasdurchlässige Siegelschicht, durch niedrige Prozesstemperaturen und eine langsame Druckentspannung im Bereich des Phasenübergangs der Schutzgase reduzieren oder vermeiden lassen.

Die effektiven Zugfestigkeiten und E-Moduli der kommerziellen Verbundfolien A, B, C und der Musterfolie Z zeigten keine signifikante hochdruckinduzierte Veränderungen. Die Ergebnisse sind daher im Anhang B dargestellt.

4.3 Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf den Stoffdurchgang und die Morphologie von Monofolien

Durch eine Hochdruckbehandlung kann es im Hinblick auf den Stoffdurchgang, die Lösung und Diffusion von Substanzen in der Folie sowohl zu reversiblen Effekten als auch zu einer irreversiblen Veränderung der Barrierefunktion kommen [Ric10_1]. Solche Effekte können die Lagerstabilität und Qualität von hochdruckbehandelten Lebensmitteln beeinflussen.

4.3.1 Veränderung des Stoffdurchgangs durch Monofolien während einer Hochdruckbehandlung

Wie in Kapitel 3 beschrieben, wurden für die Versuche PE und PA6-Folien sowie mehrere Permeenten mit unterschiedlicher Polarität, Molekülgröße und Geometrie ausgewählt, um den Hochdruckeinfluss auf die Interaktionen zwischen der Polymerstruktur und den Substanzen untersuchen zu können.

Nach der in Kapitel 3.2.7 beschriebenen Methode lassen sich neben dem Permeationskoeffizienten (P) auch die Diffusions- (D) und Verteilungskoeffizienten (K) berechnen.

Die im Folgenden dargestellten Koeffizienten wurden jeweils während der Druckhaltezeit, die aufgrund des vergleichsweise geringen Stoffdurchgangs bis zu 4 Tagen dauerte, bei einer Temperatur von 23 °C bestimmt. Die Schwankungsbreiten zeigen den Vertrauensbereich für den Mittelwert ω mit einem Vertrauensniveau von 0,95 bei zweiseitiger Abgrenzung (Student-t-Verteilung) an.

In Tabelle 20 ist eine Übersicht der experimentell bestimmten Stoffübergangskoeffizienten für die Permeation von Benzoesäure durch PA6 dargestellt. Wie zu sehen ist, nimmt der Permeationskoeffizient und damit der Stoffübergang durch die untersuchte PA6-Folie mit steigendem Druck ab.

Tabelle 20 Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von Benzoesäure und PA6-Folien in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C)

Benzoesäure (Ausgangstemperatur 23 °C)						
Druck	D (gemessen)		K (gemessen)		P (gemessen)	
[MPa]	$[cm^2 s^{-1}] * 10^{-11}$	ω	$[-] * 10^7$	ω	$[(g * 100\mu m)/(m^2 * d)] * 10^{-4}$ <small>pro 100 µg/ml → 0</small>	ω
0,1	32	7	0,38	0,06	12	2
50	20	5	0,26	0,04	5	1
100	16	4	0,29	0,07	5	1
150	-	-	-	-	-	-
200	9	3	0,18	0,08	2	1

Es wird deutlich, dass der Diffusionskoeffizient bei Erhöhung des Drucks vom Umgebungsdruck (0,1 MPa) auf 50 MPa etwa um 35 % sinkt. Bei weiterer Druckerhöhung nimmt der Diffusionskoeffizient um circa 20 % pro 50 MPa Druckerhöhung ab.

Der Verteilungskoeffizient von Benzoesäure wird im Vergleich zum Diffusionskoeffizienten weniger durch die Hochdruckeinwirkung beeinflusst. Bei Erhöhung des Drucks von 0,1 auf 50 MPa verringert sich der Verteilungskoeffizient um circa 30 %. Bei Drücken größer als 50 MPa liegen die gemessenen Koeffizienten im Rahmen der Schwankungsbreiten auf einem vergleichbaren Niveau.

Die Abnahme des Permeationskoeffizienten beträgt bei Erhöhung des Drucks von 0,1 auf 50 MPa etwa 50-60 %. Bei weiterer Druckerhöhung sinkt der Permeationskoeffizient relativ zu den proportionalen Druckerhöhungsschritten in geringerem Maße.

In Tabelle 21 ist eine Übersicht der Stoffübergangskoeffizienten für die Permeation von Himbeerketon durch PA6 dargestellt. Man erkennt auch hier, dass der Diffusionskoeffizient mit steigendem Druck bis 100 MPa abnimmt.

Tabelle 21 Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von Himbeerketon und PA6-Folien in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C)

Himbeerketon (Ausgangstemperatur 23 °C)						
Druck	D (gemessen)		K (gemessen)		P (gemessen)	
[MPa]	$[cm^2 s^{-1}] * 10^{-11}$	ω	$[-] * 10^7$	ω	$[(g * 100 \mu m) / (m^2 * d)] * 10^{-4}$ <small>pro 100 µg/ml -> 0</small>	ω
0,1	42	11	0,82	0,21	35	6
50	31	5	0,69	0,12	21	2
100	15	6	1,10	0,29	17	4
150	17	10	0,76	0,26	13	3
200	19	11	0,46	0,34	9	3

Die Versuche bei höheren Druckstufen von 150 und 200 MPa führten zu einer stärkeren Schwankungsbreite der gemessenen Koeffizienten. Daher ist keine signifikante druckinduzierte Veränderung erkennbar.

In Tabelle 21 fällt zudem auf, dass auch die gemessenen Verteilungs- und Permeationskoeffizienten im Vergleich zu den Versuchsreihen mit Benzoesäure stärker schwanken. Die gemessenen Verteilungskoeffizienten lassen keinen Trend zu einer Verminderung mit steigendem Druck erkennen. Allerdings liegen die Verteilungskoeffizienten insgesamt auf einem höheren Niveau im Vergleich zu Benzoesäure. Auch bei diesen Permeaten ist die Verminderung des Permeationskoeffizienten bei einer Druckerhöhung von 0,1 um 50 MPa am größten.

In Tabelle 22 sind die gemessenen Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizienten von Carvacrol bei unterschiedlichen Druckniveaus dargestellt. Dabei lässt sich feststellen, dass die Diffusionskoeffizienten von Carvacrol im Vergleich zu Benzoesäure und Himbeerketon stärker schwanken. Trotz der größeren Vertrauensbereiche für die Mittelwerte lässt sich hier ein Trend zu einer Verminderung der Diffusionskoeffizienten mit steigendem Druck erkennen.

Tabelle 22 Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von Carvacrol und PA6-Folien in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C)

Carvacrol (Ausgangstemperatur 23 °C)						
Druck	D (gemessen)		K (gemessen)		P (gemessen)	
[MPa]	$[cm^2 s^{-1}] * 10^{-11}$	ω	$[-] * 10^7$	ω	$[(g * 100 \mu m) / (m^2 * d)] * 10^{-4}$ <small>pro 100 µg/ml -> 0</small>	ω
0,1	181	90	0,68	0,18	122	12
50	188	76	0,34	0,17	65	13
100	122	91	0,44	0,21	53	21
150	68	42	0,36	0,19	25	14
200	41	46	0,47	0,15	19	18

Die Messergebnisse deuten auch hier darauf hin, dass die Verteilungskoeffizienten von Carvacrol in PA6 weniger stark durch den Hochdruck beeinflusst werden als die Diffusionskoeffizienten.

Untersucht man die Stoffübergangskoeffizienten für β -Ionon an PE-LD unter Hochdruck, so fällt vor allem die starke Abnahme der Koeffizienten bei einer Druckerhöhung von 0,1 auf 50 MPa auf (siehe Tabelle 23). Die Permeationskoeffizienten bei 150 und 200 MPa liegen im Rahmen der Schwankungsbreiten auf einem vergleichbaren Niveau. Bei der notwendigen langen Messzeit führte eine Extrapolation der Messwerte zu nicht sinnvollen Werten für die *lag-time*, so dass für die Druckstufen von 150 und 200 MPa nur der Permeationskoeffizient bestimmt werden konnte (siehe Kapitel 3.2.7).

Tabelle 23 Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von β -Ionon und PE-LD Folien in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C)

β-Ionon / PE-LD						
<i>(Ausgangstemperatur 23 °C)</i>						
Druck	D (gemessen)		K (gemessen)		P (gemessen)	
[MPa]	$[cm^2 s^{-1}] * 10^{-11}$	ω	$[-] * 10^7$	ω	$[(g * 100\mu m)/(m^2 * d)] * 10^{-5}$ <i>pro 100 $\mu g/ml \rightarrow 0$</i>	ω
0,1	54	9	2,56	0,98	1391	176
50	12	9	1,36	0,34	164	61
100	9	4	1,14	0,41	99	49
150	-	-	-	-	21	12
200	-	-	-	-	25	12

Ergänzend zu den Untersuchungen an PE-LD und PA6-Folien sind in Tabelle 24 die Versuchsergebnisse zur druckinduzierten Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-HD dargestellt.

Bei den Untersuchungen an PE-HD-Folien ist eine starke Schwankungsbreite der gemessenen Verteilungskoeffizienten zu beobachten. Der Diffusionskoeffizient wird mit steigendem Druck kaum vermindert. Die Messergebnisse zum Permeationskoeffizienten von β -Ionon durch PE-HD zeigen, wie auch bei den Untersuchungen von PE-LD und PA6, die größte Verminderung bei einem Druckanstieg von 0,1 auf 50 MPa.

Tabelle 24 Diffusions-, Verteilungs- und Permeationskoeffizient von β -Ionon und PE-HD Folien in Abhängigkeit vom Druckniveau (bestimmt bei 23 °C)

β-Ionon / PE-HD						
<i>(Ausgangstemperatur 23 °C)</i>						
Druck	D (gemessen)		K (gemessen)		P (gemessen)	
[MPa]	$[cm^2 s^{-1}] * 10^{-11}$	ω	$[-] * 10^7$	ω	$[(g * 100\mu m)/(m^2 * d)] * 10^{-5}$ <i>pro 100 $\mu g/ml \rightarrow 0$</i>	ω
0,1	6	2	9,62	6,08	590	150
50	-	-	-	-	202	56
100	5	2	3,20	1,72	171	48
150	-	-	-	-	-	-
200	3	1	5,11	2,03	148	124

Die dargestellten Versuchsergebnisse machen insgesamt deutlich, dass die Verringerung des Permeationskoeffizienten P für Hochdruckbedingungen bis zu 200 MPa vor allem auf die Verminderung des Diffusionskoeffizienten D zurückzuführen ist.

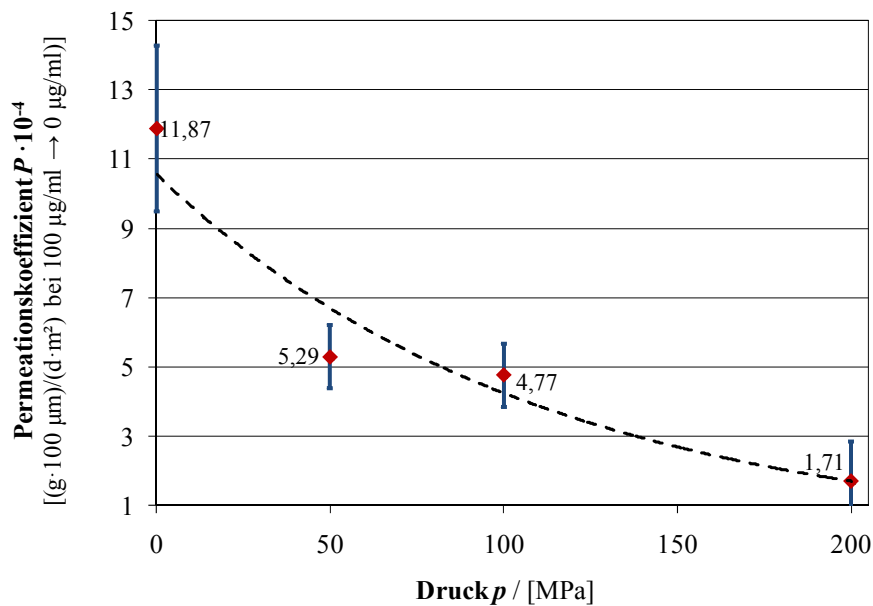


Bild 78: Permeationskoeffizienten von *Benzoessäure* durch eine *PA6-Monofolie* während der Druckhaltezeit (bestimmt bei 23 °C)

Bild 78 ist exemplarisch die druckinduzierte Veränderung der Permeationskoeffizienten P ($P = D \cdot K$) von *Benzoessäure* und *PA6-Folie* dargestellt, während in Bild 79 zu sehen ist, dass der Verteilungskoeffizient K durch den Hochdruckeinfluss insgesamt weniger stark verändert wird als der Diffusionskoeffizient D .

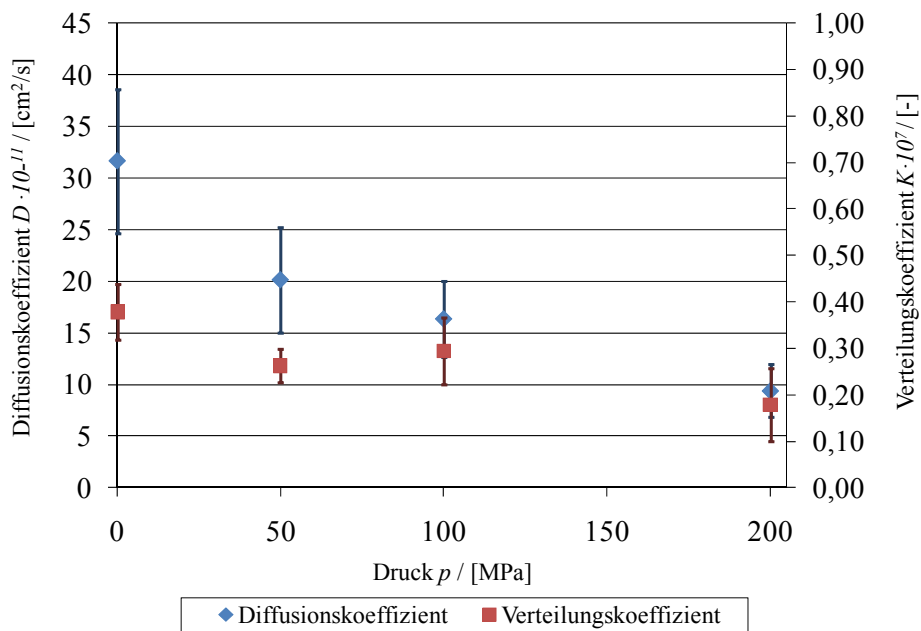


Bild 79: Diffusions- und Verteilungskoeffizienten von *Benzoessäure* und *PA6-Monofolie* während der Druckhaltezeit (bestimmt bei 23 °C)

In der Literatur wird beschrieben, dass der Verteilungskoeffizient und damit die Löslichkeit unter vergleichsweise moderatem Druck ($0 < p < 0,4$ MPa) abnimmt, während der Diffusionskoeffizient weitgehend konstant bleibt [McGo01].

Für höhere Drücke als 0,4 MPa hingegen zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass insbesondere der Diffusionskoeffizient beeinflusst wird. Einen möglichen Erklärungsansatz für die durch Hochdruck verursachte Änderung des Stoffdurchgangskoeffizienten kann das *Lösungs-Diffusions-Modell* bieten. Der Stoffdurchgang ist nach dem *Lösungs-Diffusions-Modell* sowohl von der Löslichkeit als auch vom Diffusionskoeffizienten abhängig. Eine Abnahme des Stoffdurchgangs mit steigendem Druck wird daher auf eine druckinduzierte Veränderung der Wechselwirkungen im Polymer zurückzuführen sein, welche die Diffusion vermindern.

Das *Dual-Sorption-Modell* und das *Partielle-Immobilisations-Modell* berücksichtigen insbesondere die Wechselwirkungen des Permeats mit der Polymerstruktur. Gemäß diesen Modellen wird ein zusätzlicher Energieanteil benötigt, um Moleküle der sogenannten immobilen Langmuir-Spezies von den bevorzugten Bindungsstellen sowie Clustern in der Polymermatrix zu lösen. Dies führt zu einer verzögerten Diffusion dieser Teilchen [Tsuj03, Bond04, Isla02, Scha03, Tsuj03, Mauz83]. Dieser Effekt, der unter leicht erhöhtem Druck (< 16 MPa) beobachtet wurde, könnte durch die räumliche Annäherung der Moleküle bei der Kompression unter Hochdruck verstärkt werden.

In Bild 80 ist die Veränderung der Diffusionskoeffizienten aller untersuchten Permeent-Polymer-Kombinationen dargestellt. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass der Stoffübergang besonders stark durch eine Druckerhöhung von Umgebungsdruck auf die erste Druckstufe von 50 MPa vermindert wird. Bei höheren Druckstufen von 100, 150 und 200 MPa sinkt der der Diffusionskoeffizient in geringerem Maße.

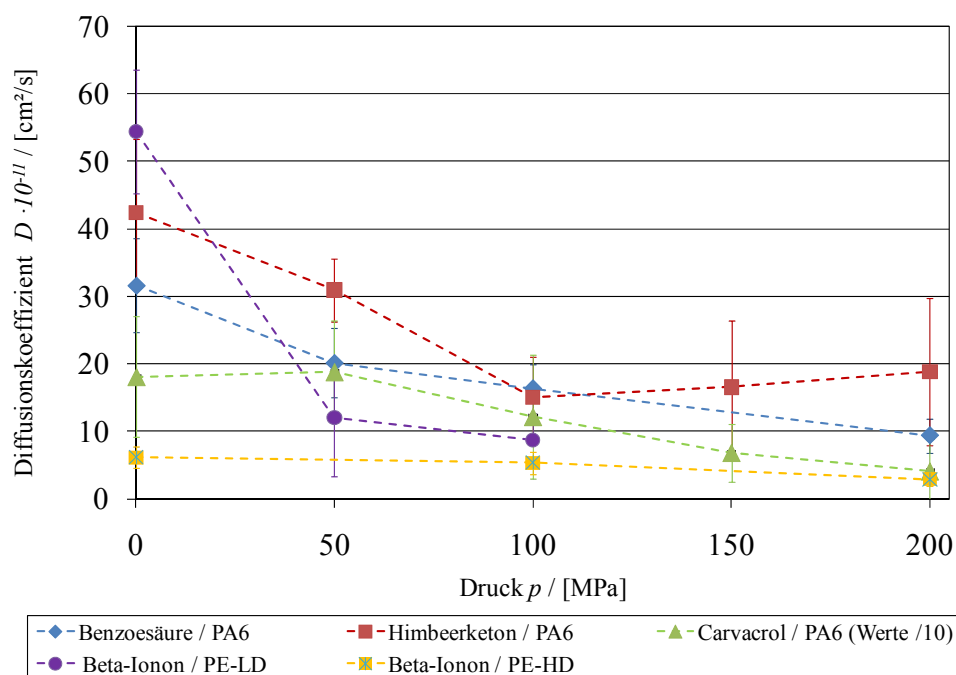


Bild 80: Druckabhängigkeit der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten (gemessen bei 23 °C)

Neben dem *Partiellen-Immobilisations-Modell* kann die *Freie-Volumen-Theorie* eine Erklärung für diese Veränderung des Stoffdurchgangs unter Hochdruck bieten. Nach dem Modell ist die Verfügbarkeit beziehungsweise die Bildung eines *Freien Volumens* durch die Bewegung der Polymerketten der geschwindigkeitslimitierende Schritt beim Stoffdurchgang durch ein Polymer.

Während einer Hochdruckbehandlung werden alle in der Polymerstruktur vorhandenen amorphen Strukturen und Mikrohohlräume, die *Freien Volumina*, komprimiert. Es finden sich Arbeiten in der Literatur, die eine Abnahme des *Freien Volumens* unter Hochdruck auf 10-30 % des Ausgangswertes feststellten [Danc07, Dlub05]. Hinzu kommt, dass es unter Hochdruck zu einer Veränderung des mechanischen Verhaltens und der Polymermatrix, wie zu einem reversiblen Glasübergang, kommen kann. Der Anteil des *Freien Volumens* beträgt bei einigen Polymeren unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G nur noch circa 2,5 % des Gesamtvolumens [Roge85, Kova94].

Würde die Abnahme des Stoffdurchgangs unter Hochdruck vorwiegend durch eine Kompression der Polymermatrix bei der Hochdruckbehandlung bewirkt werden, so müsste die gemessene prozentuale Abnahme des Permeationskoeffizienten $P(p)/P_0$ proportional zur relativen Volumenänderung $V(p)/V_0$ bei einer Erhöhung des Drucks p sein.

Die Volumenänderung mit dem Druck lässt sich unter Berücksichtigung des materialspezifischen Kompressionsmoduls K_m im einfachsten Fall über die folgende Differentialgleichung beschreiben.

$$\frac{dV}{dp} = -\frac{V}{K_m} \quad 4.1$$

mit

- V - Volumen
- dp - infinitesimale Druckänderung
- dV - infinitesimale Volumenänderung
- dV/V - relative Volumenänderung

Der Kompressionsmodul K_m kann über die Querkontraktionszahl ν in den Elastizitätsmodul E überführt werden:

$$K_m = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad 4.2$$

Für weitgehend inkompressible Stoffe, wie Flüssigkeiten, beträgt $\nu = 0,5$. Für die meisten thermoplastischen Kunststoffe liegt ν bei 0,3 – 0,4 [Thro99].

Die Lösung der Differentialgleichung 4.1 lautet unter Berücksichtigung von 4.2:

$$V(p) = V_0 \cdot e\left(-\frac{3-6\nu}{E} \cdot p\right) \quad 4.3$$

Mit den in dieser Arbeit verfügbaren Messtechniken sind weder die druckbedingte Veränderung des Volumens noch der Kompressions- oder Elastizitätsmodul unter Hochdruck messbar.

Nimmt man jedoch an, dass die Kompression der Polymermatrix nach dem *Freien-Volumen-Modell* in einem direkten proportionalem Zusammenhang mit der Verminderung der Diffusionskoeffizienten steht, so lässt sich jeweils ein mittleres, effektives Kompressionsmodul aus der prozentualen Abnahme der Diffusionskoeffizienten mit steigendem Druck ableiten.

Wenn angenommen wird, dass sich der Verteilungskoeffizient K unter Hochdruck nicht ändert, dann lassen sich die mittleren, effektiven Kompressionsmoduln auch aus der Veränderung der Permeationskoeffizienten ableiten (siehe Bild 81 und Bild 82). An dieser Stelle wird daher auf eine weitere Diskussion der Diffusionskoeffizienten D verzichtet, da eine exakte experimentelle Bestimmung der *lag-time* aufgrund der langen Versuchszeiten nicht immer möglich war.

Die nach der Formel 4.3 angepasste Näherungsfunktion $V(p)/V_0$, die die prozentuale Abnahme der Permeationskoeffizienten mit dem Druck bei PA6 beschreibt, ist in Bild 81 dargestellt.

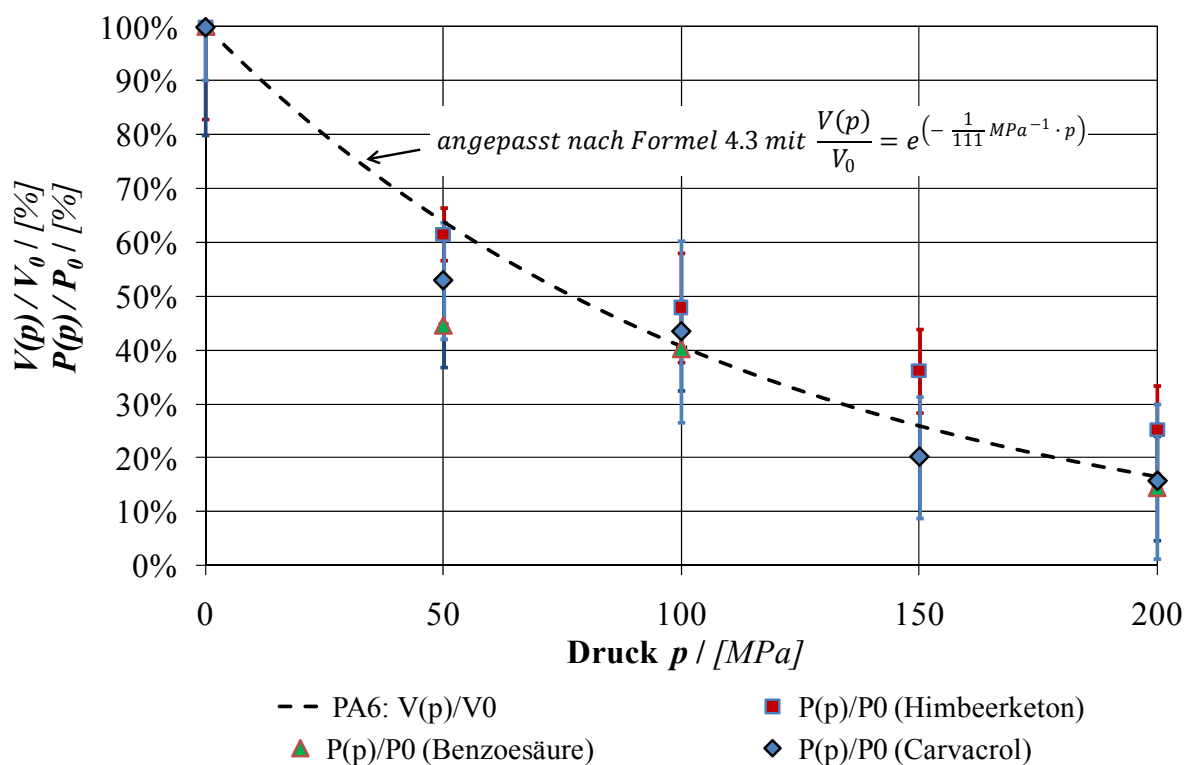


Bild 81: Korrelation der druckinduzierten prozentualen Veränderung der Permeationskoeffizienten $P(p)/P_0$ mit der Volumenveränderung $V(p)/V_0$ von PA6

Aus dem Exponenten der Näherungsfunktion ergibt sich unter der Annahme eines proportionalen Zusammenhangs der Stoffdurchgangsveränderung mit der Kompression der Polymermatrix mit ein mittleres, effektives Kompressionsmodul für PA6 unter Hochdruck:

$$K_{eff (PA6)} = 111 \text{ MPa} = \frac{3-6 \nu_{PA6}}{E_{PA6}}$$

Die in Bild 81 erkennbaren Unterschiede zwischen den jeweiligen Permeaten sind, wie bereits diskutiert, auf die unterschiedlichen Molekülgrößen und die Löslichkeiten beziehungsweise Verteilungskoeffizienten zurückzuführen.

Analog zu PA6 ergeben sich für PE-LD und PE-HD bei der Anpassung der Näherungsfunktion an die Messwerte effektive Kompressionsmoduln von

$$K_{eff (PE-LD)} = 28 \text{ MPa} = \frac{3-6 \nu_{PE-LD}}{E_{PE-LD}}$$

und

$$K_{eff (PE-HD)} = 61 \text{ MPa} = \frac{3-6 \nu_{PE-HD}}{E_{PE-HD}}.$$

Bild 82 zeigt den Verlauf der an die Messwerte angepassten Näherungsfunktionen im Vergleich mit den prozentualen Veränderungen der Permeationskoeffizienten für PE-LD und PE-HD unter Hochdruck. Dabei fällt auf, dass die Werte für PE-HD stark vom erwarteten Verlauf abweichen.

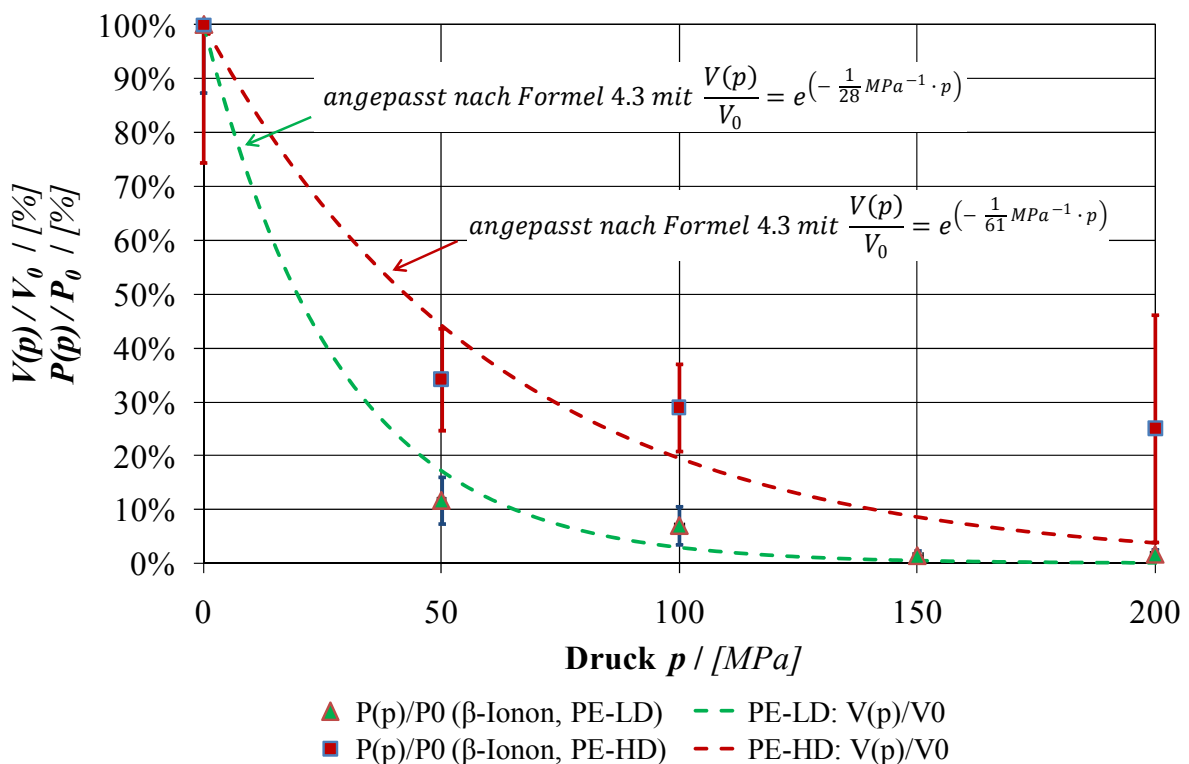


Bild 82: Korrelation der druckinduzierten prozentualen Veränderung der Permeationskoeffizienten $P(p)/P_0$ mit der Volumenveränderung $V(p)/V_0$ von PE-LD und PE-HD

Im Vergleich zu Literaturwerten von Elastizitäts- und Kompressionsmoduln sind die in dieser Arbeit aus den Messwerten abgeschätzten Werte deutlich niedriger. In Tabelle 25 sind die mit der beschriebenen Methode ermittelten Moduln im Vergleich zu Literaturdaten bei Raumtemperatur dargestellt [Thro99, Bott98, Tiek97].

Tabelle 25 Aus den Permeationskoeffizienten abgeleitete Kennzahlen für die elastischen Eigenschaften im Vergleich zu Literaturwerten (bei Raumtemperatur)

	PA6	PE-LD	PE-HD
$E_{Literatur}$ [MPa]	2.000 – 4.000	130 - 400	800 – 1.000
$\nu_{Literatur}$ [-]	0,33	0,38	0,35
K_m Literatur [MPa]	2.040 – 4.080	94 - 288	720 - 900
E_{eff} ermittelt [MPa]	109	39	68
$\nu_{Literatur}$ [-]	0,33	0,38	0,35
K_{eff} ermittelt [MPa]	111	28	61

Unter der Annahme, dass sich die Moduln unter Hochdruck nicht signifikant verändern, lässt sich die prozentuale Volumenabnahme der Polymerfolien mit steigendem Druck auf Basis der Literaturwerte grafisch darstellen (siehe Bild 83).

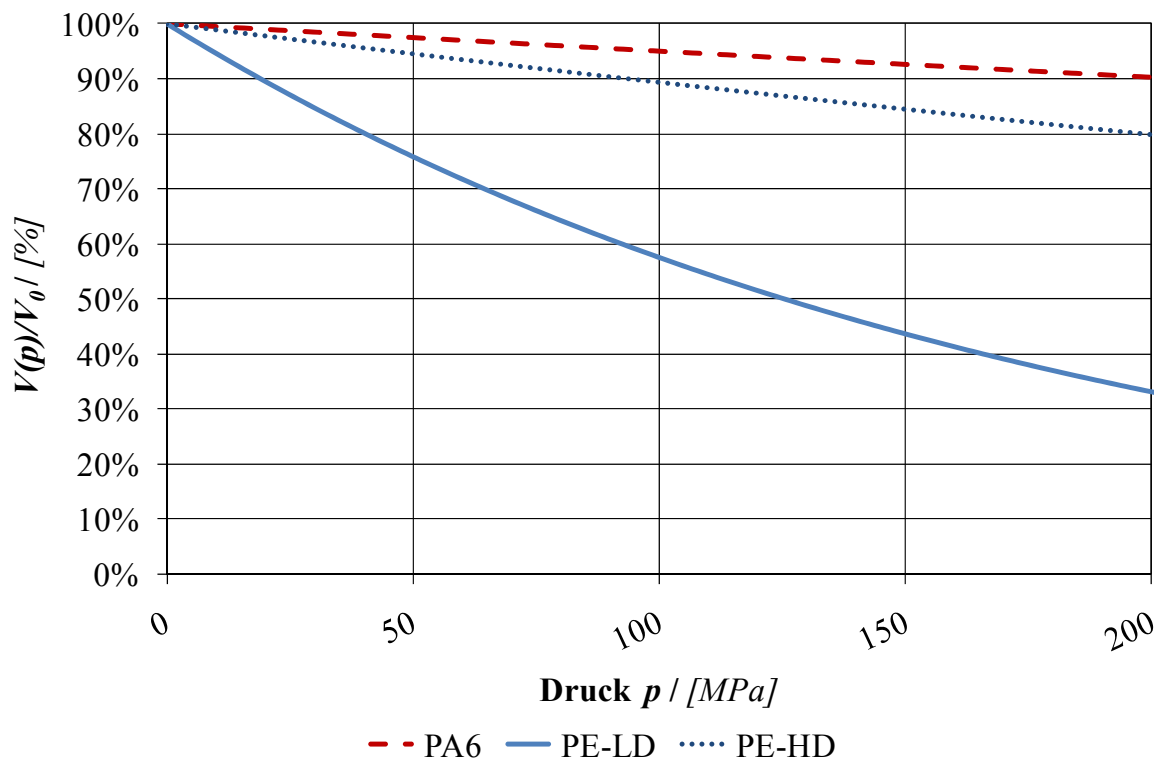


Bild 83: Prozentuale Volumenveränderung der untersuchten Polymere mit steigendem Druck (berechnet nach Formel 4.3 mit Literaturwerten aus Tabelle 25)

Wie in Bild 83 erkennbar ist, errechnet sich mit den gegebenen Materialkennwerten beispielsweise für PA6 eine Kompression der Polymerstruktur von etwa 10 % bei 200 MPa, während die prozentuale Abnahme der Permeationskoeffizienten im Vergleich zum Ausgangswert bei etwa 85 % liegt (vergl. Bild 81).

In semikristallinen Polymeren, wie den untersuchten Folien, werden vorwiegend amorphe Strukturen und *Freie Volumina* komprimiert. Durch die Kompression bei der

Hochdruckbehandlung wird allerdings auch die Kettenbeweglichkeit und ständige Umverteilung der *Freien Volumina* ähnlich einer Temperaturabsenkung stark eingeschränkt und dadurch die Diffusion vermindert. Dabei zeigen die Ergebnisse, dass die Abnahme der Permeationskoeffizienten mit steigendem Druck, insbesondere bei PA6, der e-Funktion einer Kompressionsfunktion folgt. Das deutet darauf hin, dass sich die Veränderung des Stoffübergangs unter Hochdruck mit dem *Freie-Volumen-Modell* interpretieren lässt.

Allerdings lässt sich die Abnahme der Permeationskoeffizienten mit steigendem Druck quantitativ nicht allein mit den elastischen Eigenschaften der Polymere erklären. Die großen Unterschiede zwischen den Literaturwerten und den aus dem Messwerten der abgeleiteten effektiven Kompressionsmoduln lassen auf hochdruckinduzierte Effekte auf struktureller Ebene schließen, die sich über die Messung der Permeationskoeffizienten nicht bestimmen ließen. Effekte dieser Art sind auch in der in der Literatur bislang nicht beschrieben worden und zeigen weiteren Forschungsbedarf auf.

4.3.2 Irreversible Veränderungen des Stoffdurchgangs und der Morphologie von Monofolien nach einer Hochdruckbehandlung

4.3.2.1 Irreversible druckinduzierte Veränderungen des Stoffdurchgangs

Mit Hilfe der in-situ-Versuchsanlage wurde der Stoffdurchgang jeweils während der Druckhaltezeit und nach der Hochdruckbehandlung gemessen. Aufgrund der Messmethode konnten nach der Druckentspannung keine Diffusionskoeffizienten separat bestimmt werden (vergl. Kapitel 3.2.7).

In Bild 84 sind die Permeationskoeffizienten von Benzoesäure durch eine PA6-Folie dargestellt.

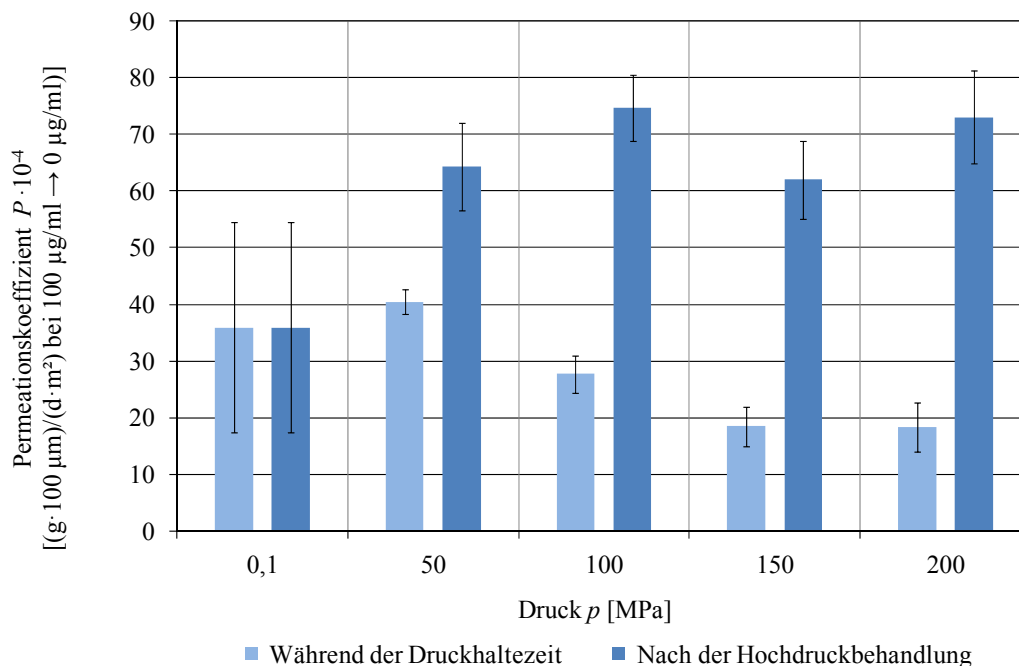


Bild 84: Permeation von Benzoesäure durch PA6 (40 µm) während und nach einer Druckbehandlung (50 °C Ausgangstemperatur)

Im Vergleich zu der beschriebenen Verringerung der Permeationskoeffizienten während der Druckhaltezeit ist zu beobachten, dass die Permeationskoeffizienten nach der Druckentspannung wieder ansteigen. Dabei lässt sich erkennen, dass die Permeationskoeffizienten nach der Hochdruckbehandlung größer als die nicht hochdruckbehandelten Referenzwerte (0,1 MPa) sind.

Die Untersuchungen mit PA6-Folie und Himbeerketon zeigen ebenfalls eine irreversible Beeinflussung der Permeationskoeffizienten durch eine Hochdruckbehandlung (siehe Bild 85). Im Vergleich zu den Messungen während der Druckhaltezeit fällt vor allem die große Schwankungsbreite der Messergebnisse auf, die nach der Hochdruckbehandlung bestimmt wurden.

Dies und die Zunahme der Permeationskoeffizienten nach der Hochdruckbehandlung im Vergleich zu den Referenzmustern deuten darauf hin, dass es vor allem bei der Druckentspannungsphase und nicht bei der Druckhaltezeit zu irreversiblen Schädigungen der Folien gekommen ist.

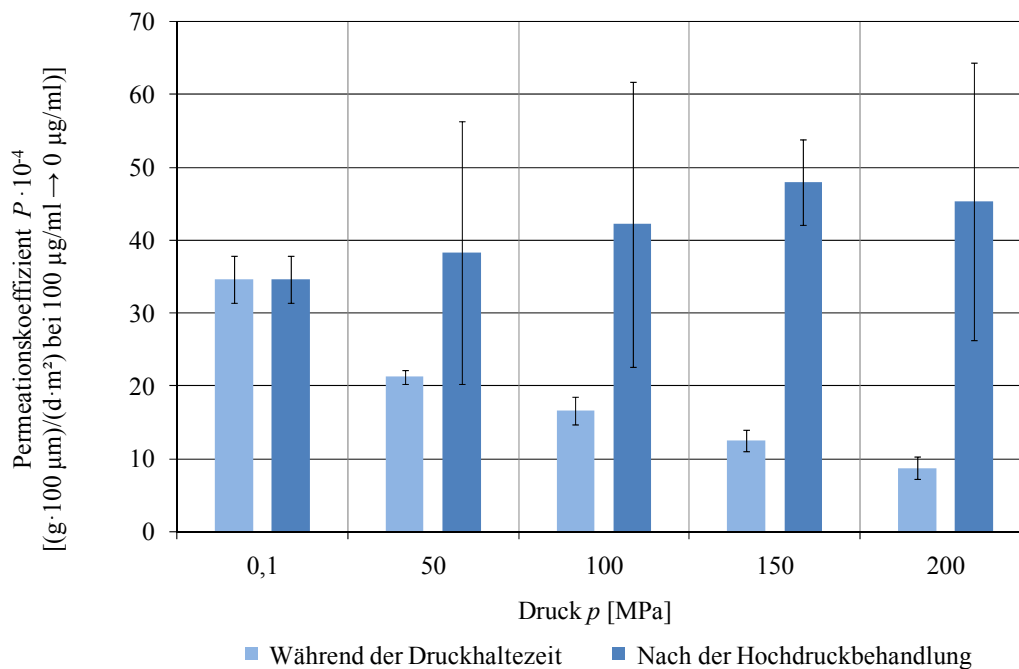


Bild 85: Permeation von Himbeerketon durch PA6 (40 µm) während und nach einer Druckbehandlung (23 °C Ausgangstemperatur)

Die Ergebnisse der Versuche mit PE-LD-Folienproben zeigen im Vergleich zu den Untersuchungen an PA6-Folien ein entsprechendes Ergebnis. In Bild 86 ist ein deutlicher Anstieg der Permeationskoeffizienten nach einer Hochdruckbehandlung bei der PE-LD-Folie (bei 23 °C Ausgangstemperatur) zu erkennen.

Bei den PE-HD Folien bei 23 und 40 °C lassen sich ebenfalls höhere und stark schwankende Permeationskoeffizienten nach der Hochdruckbehandlung feststellen. Diese sind im Anhang C dargestellt.

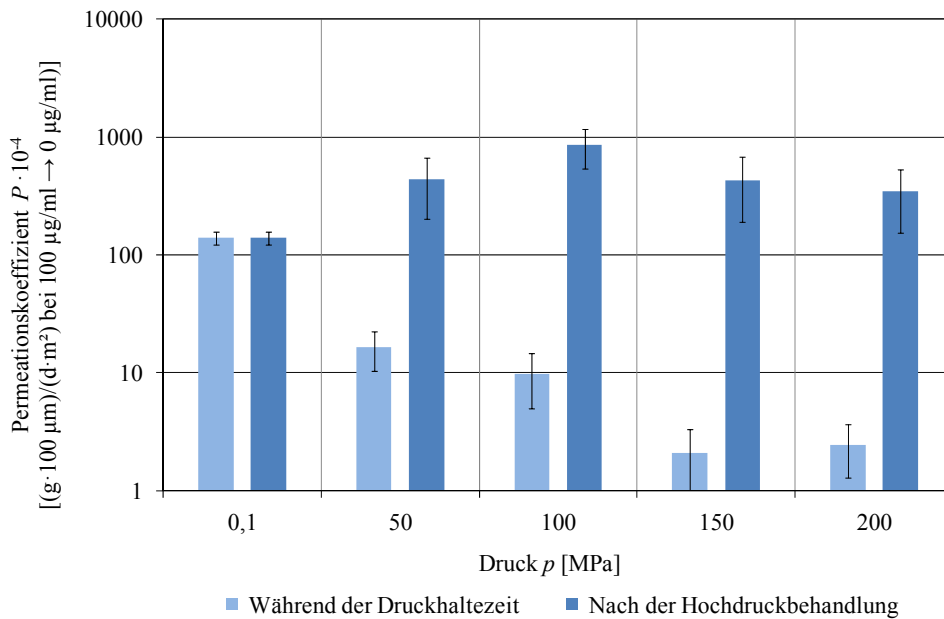


Bild 86: Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-LD (30 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (23 $^{\circ}\text{C}$ Ausgangstemperatur)

Der beobachtete irreversible Anstieg der Permeationskoeffizienten nach einer Hochdruckbehandlung könnte darauf zurückzuführen sein, dass während der Druckentspannungsphase Schäden am Packstoff bewirkt werden. Beispielsweise könnte eine inhomogene Druckaufgabe oberhalb und unterhalb der flächig in die in-situ-Versuchsanlage eingebrachten Folienproben (siehe Anlagenbeschreibung in Kapitel 3.2) zu einer Dehnung und Ausdünnung der Folie führen. Dies würde den Permeationskoeffizienten erhöhen.

Die mit Hilfe von Mikrotomschnitten bestimmte mittlere Schichtdicke der hochdruckbehandelten Folienproben ist in Bild 87 dargestellt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Mittelwerte von jeweils 60 Messungen an den Folienproben dar.

In Bild 87 ist zu beobachten, dass mit Hilfe der Mikroskopie an Mikrotomschnitten keine signifikante Ausdünnung der Schichtdicke nach einer Hochdruckbehandlung messbar war.

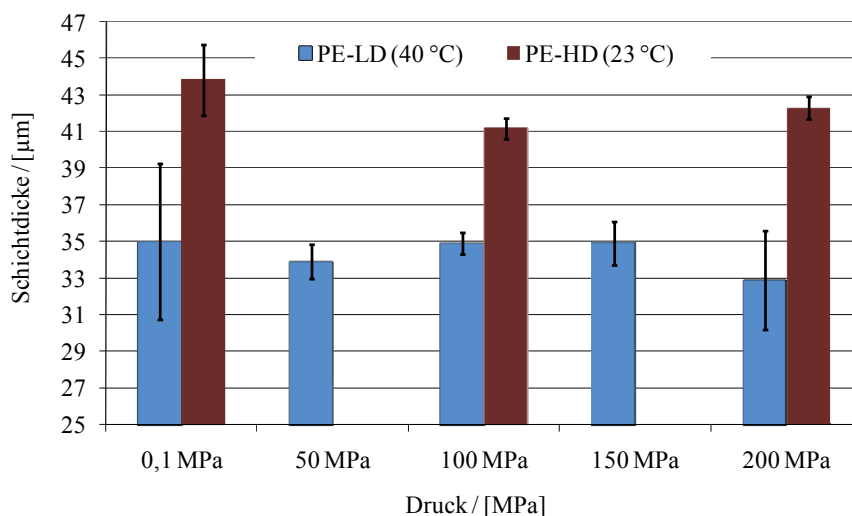


Bild 87: Schichtdickenverteilung der PE-Folienmuster gemessen nach der Hochdruckbehandlung in der in-situ-Versuchsanlage

Neben der irreversiblen Beeinflussung der Permeationskoeffizienten durch Schäden bei der Druckentspannung gibt es auch Hinweise auf eine druckinduzierte Veränderung der Polymerstruktur.

In der Literatur finden sich Arbeiten, die die Veränderung des Stoffdurchgangs einzelner ausgewählter Packstoffe nach einer Hochdruckbehandlung beschreiben. Im Hinblick auf Polyethylen berichten beispielsweise LE-BALI ET AL. über einen leicht verringerten Stoffdurchgang von PE-LD nach einer Hochdruckbehandlung [LeBa06]. Dies steht im Gegensatz zu den von SCHMERDER veröffentlichten Ergebnissen, die ein reversibles Verhalten von PE-HD-Folie beschreibt [Schme04].

Abweichend von den bereits dargestellten Ergebnissen zeichnet sich auch in der vorliegenden Arbeit bei den Versuchen mit PE-LD und β -Ionon bei 40 °C ein Trend zu fallenden Permeationskoeffizienten nach der Hochdruckbehandlung ab (siehe Bild 88). Dies kann auf eine irreversible Veränderung der Polymerstruktur, wie eine druckinduzierte Orientierung oder Nachkristallisation, zurückzuführen sein.

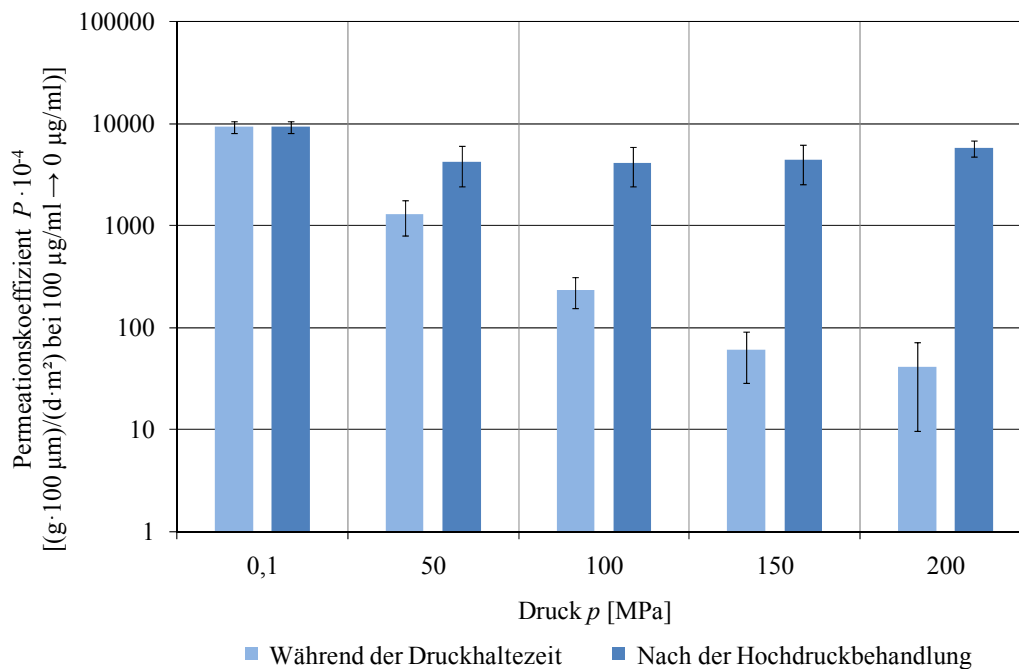


Bild 88: Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-LD (30 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (40 °C Ausgangstemperatur)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die irreversible Erhöhung der Permeationskoeffizienten mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Schädigung der Folien während der Druckentspannungsphase zurückzuführen ist. Allerdings stellen die mit Hilfe der in-situ-Versuchsanlage bestimmten Permeationskoeffizienten die Summe aus sich überlagernden druckinduzierten irreversiblen Effekten dar, die sich mit der in-situ-Versuchsanlage nicht getrennt bestimmen lassen. Beispielsweise würde eine Verminderung des Permeationskoeffizienten aufgrund einer druckinduzierten Orientierung oder Nachkristallisation durch Schäden der Folienproben teilweise oder vollständig kompensiert werden.

4.3.2.2 Druckinduzierte Veränderungen des Kristallisationsgrades von PE-Monofolien

Wie in Kapitel 3.4.2.4 beschrieben, wurde der Kristallinitätsgrad der mit der in-situ-Versuchsanlage hochdruckbehandelten PE-Folienproben mit Hilfe der konfokalen Raman-Mikroskopie im Vergleich zu unbehandelten PE-Folienproben untersucht. In Bild 89 und Bild 90 sind unterschiedliche Bereiche der Raman-Spektren der unbehandelten Folien aus PE-LD und PE-HD im Vergleich zu sehen.

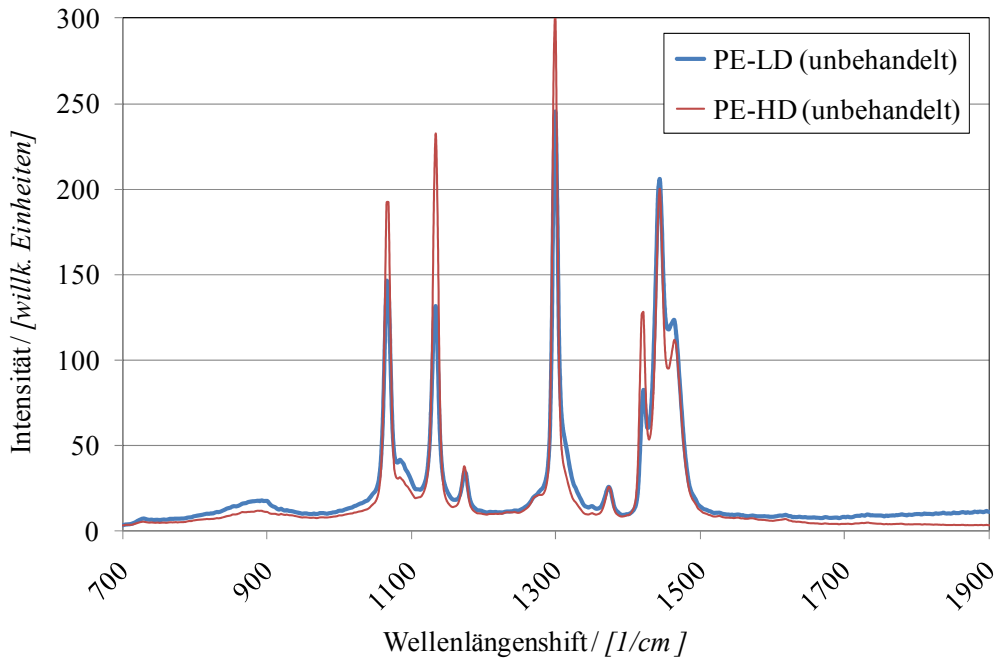


Bild 89: Vergleich des Raman-Spektrums (Fingerprint-Region) un behandelter PE-LD und PE-HD Proben

Der Unterschied der Raman-Spektren beider Polymere wird in der Literatur vorwiegend auf die unterschiedliche Kristallinität von PE-LD und PE-HD zurückgeführt [Hend93].

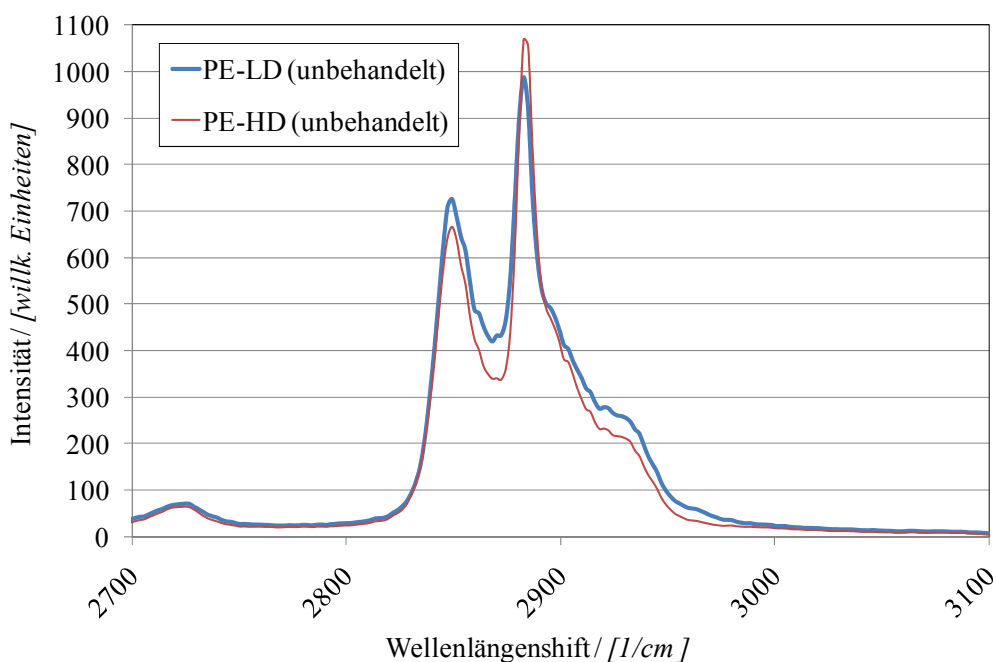


Bild 90: Vergleich des Raman-Spektrums un behandelter PE-LD- und PE-HD Proben

Die Versuchsdauer der Untersuchung des Stoffdurchgangs unter Hochdruck betrug in der in-situ-Versuchsanlage bis zu 4 Tagen (vergl. 3.2.6). Während dieser Zeit waren die PE-Folienproben mit dem Lösungsmittel (Wasser-Ethanol-Gemisch) und Permeat in Kontakt, so dass es zur Aufnahme von Lösungsmittel und Permeat in die Polymerstruktur der Folien kommen konnte.

In der Literatur wird genannt, dass es durch Sorption zu einer Veränderung der Polymerstruktur kommen kann. Dies kann beispielsweise in einer Vergrößerung der Freien Volumina beziehungsweise in der Veränderung der Kettenabstände resultieren. Bestimmte sorbierte Stoffe, vor allem CO_2 , können zu einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur führen und Polymere plastifizieren. In der Literatur finden sich nur vereinzelt Untersuchungen wie sich diese Effekte unter Hochdruck auswirken. Dies wurde in den Kapiteln 2.3 und 2.4 ausführlich beschrieben.

Im Vergleich zu den unbehandelten Folienproben, die nicht mit Lösungsmittel in Kontakt gekommen sind, sieht man exemplarisch in Bild 91 und Bild 92, dass die PE-HD-Folie im Bereich der Peaks 1300 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} nach der „Lagerung“ im Lösungsmittel ohne Druckbehandlung eine geringere Raman-Intensität aufweist, während das restliche Spektrum vergleichbar ist.

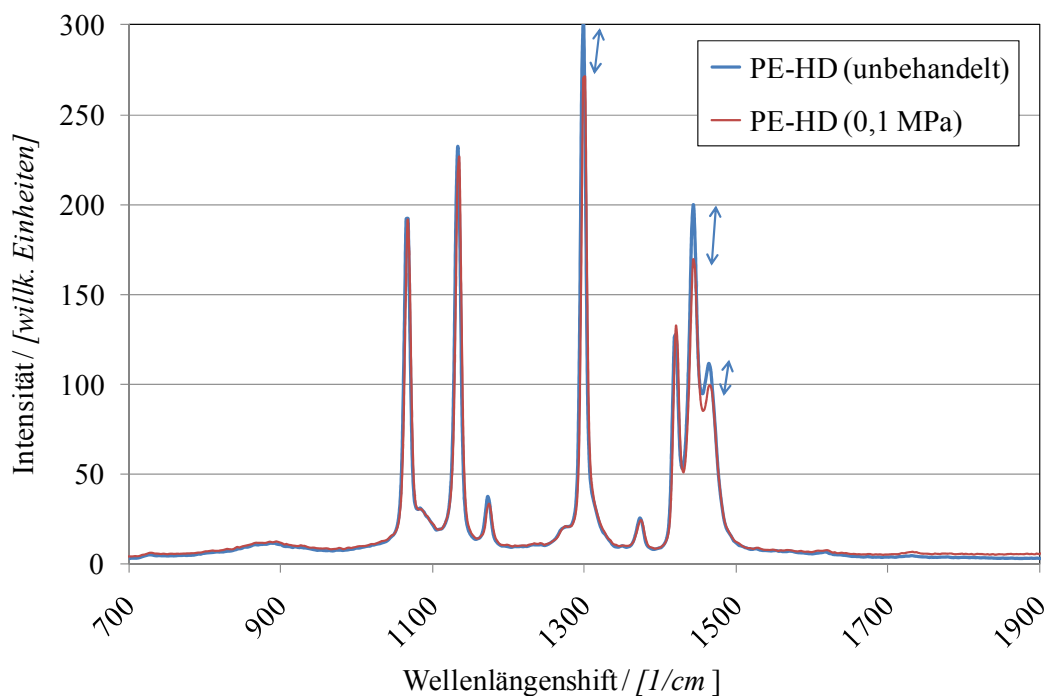


Bild 91: Vergleich des Raman-Spektrums (Fingerprint-Region) der unbehandelten PE-HD-Folie mit PE-HD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage

Dies deutet darauf hin, dass die Raman-Aktivität der Polymerstruktur des PE-HD durch den Lösungsmittelkontakt verändert wurde. Die Raman-Spektren der PE-LD-Folie wurden durch den Kontakt mit dem Lösungsmittel weniger beeinflusst. Ein exemplarisches Raman-Spektrum von PE-LD ist im Anhang D dargestellt.

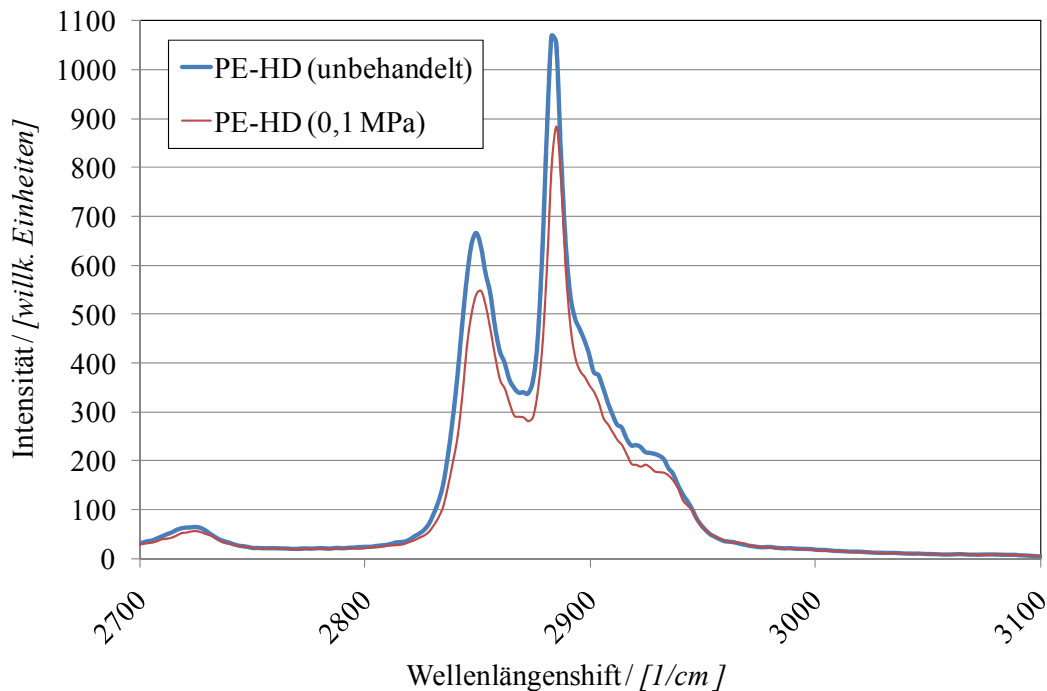


Bild 92: Vergleich des Raman-Spektrums der unbehandelten PE-HD-Folie mit PE-HD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage

Um den Hochdruckeinfluss von verfahrensbedingten Quellungserscheinungen durch das Lösungsmittel oder das Permeat zu trennen, werden in dieser Arbeit sowohl unbehandelte als auch nicht hochdruckbehandelte Folienproben, die allerdings dem Lösungsmittel bei Atmosphärendruck ausgesetzt waren, als Vergleichsproben verwendet. Die unbehandelten Referenzproben werden im weiteren Verlauf mit „Referenz“ bezeichnet und die bei Atmosphärendruck behandelten Proben werden „0,1 MPa“ genannt.

In Bild 93 ist exemplarisch die druckinduzierte Veränderung des Raman-Spektrums (Fingerprintregion) eines PE-HD-Versuchsmusters dargestellt. Im Diagramm wird das Spektrum der 0,1 MPa-PE-HD-Probe dem Spektrum der bei 200 MPa druckbehandelten PE-HD-Probe gegenüber gestellt.

Man sieht, dass der Peak bei 1300 cm^{-1} , der als interner Standard verwendet wird (siehe Kapitel 3.4.2.4), nach einer Hochdruckbehandlung bei 200 MPa unverändert bleibt. Der Peak bei 1080 cm^{-1} (amorphe Strukturen) unterscheidet sich nach einer Hochdruckbehandlung kaum von der Messung nach einem Versuch ohne Druckaufgabe. Die Bande bei 1416 cm^{-1} , die die kristalline Phase repräsentiert, hat hingegen in der Intensität abgenommen.

Mit der in Kapitel 3.4.2.4 beschriebenen Methode lassen sich über die Integration charakteristischer Raman-Peaks gemäß der Gleichung 3.7 Rückschlüsse auf die Kristallinität der untersuchten PE-Folien ziehen.

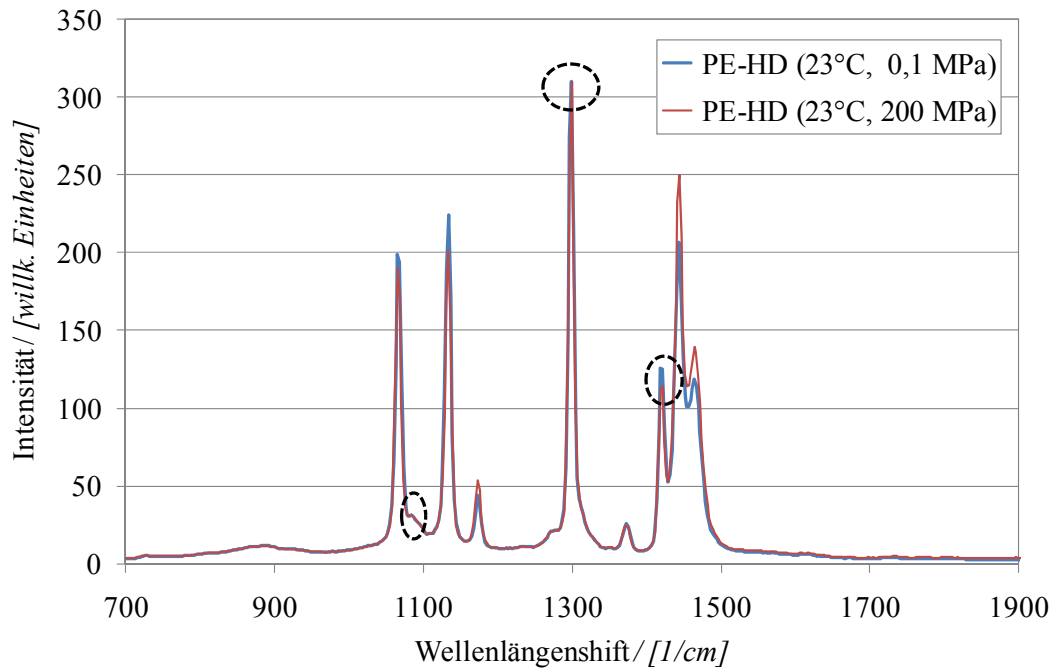


Bild 93: Veränderung des Raman-Spektrums von PE-HD nach der Hochdruckbehandlung (200 MPa)

In Bild 94 sind die Mittelwerte und Vertrauensbereiche der mit Hilfe der charakteristischen Raman-Peaks ermittelten Kristallinitäten aller in der in-situ-Versuchsanlage untersuchten PE-HD-Proben (mit β -Ionon als Permeat) dargestellt. Zum Vergleich sind die mit der DSC-Methode nach DIN EN ISO 11357 über die Schmelzenthalpien ermittelten Kristallinitäten abgebildet (Methode siehe Kapitel 3.5).

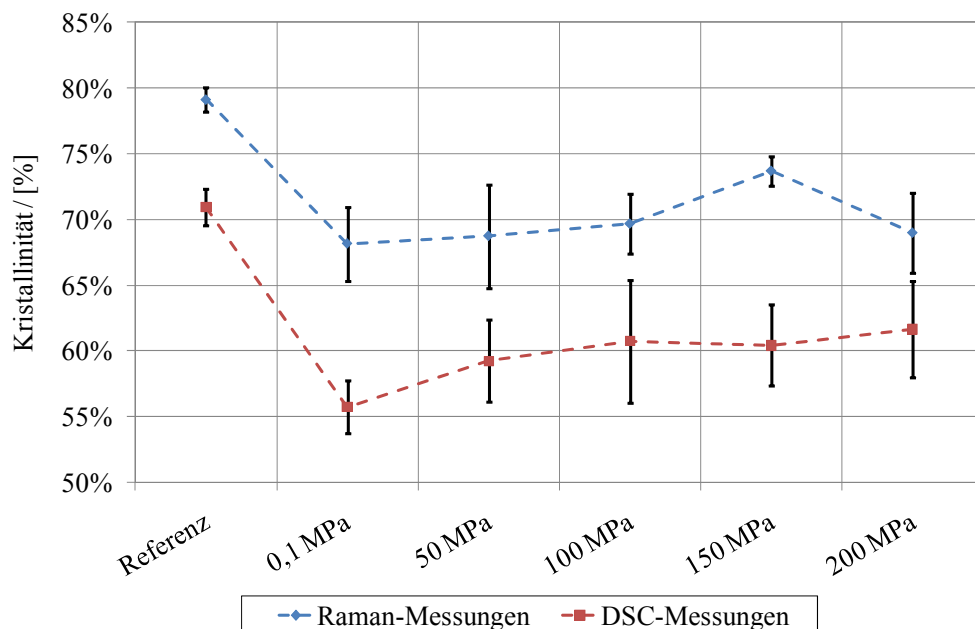


Bild 94: Vergleich der mit DSC (nach DIN EN ISO 11357) und Raman-Mikroskopie (über Peakverhältnis) ermittelten Kristallinitäten einer PE-HD-Folie (45 μ m) nach einer Druckbehandlung bei 23 °C mit β -Ionon als Permeat

In Bild 94 ist zu erkennen, dass die Kristallinität der 0,1 MPa-Folienproben im Vergleich zu den unbehandelten Referenzen bei beiden Messverfahren (Raman und DSC) um 10-15 %

abnimmt. Das deutet darauf hin, dass Quellungs- und Sorptionseffekte einen Einfluss auf den Kristallisationsgrad haben. Diese mit zwei unabhängigen Messverfahren bestimmte Reduzierung der Kristallinität ist nicht auf die Hochdruckbehandlung zurückzuführen und wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Die bei Umgebungsdruck ($0,1 \text{ MPa}$) sowie die jeweils mit Hochdruck behandelten Folienproben waren der Lösungsmittel-Permeat-Mischung über die gleiche Zeitspanne bei der gleichen Temperatur ausgesetzt. Daher lassen sich die $0,1 \text{ MPa}$ -Proben als Bezugspunkt für die Interpretation des Hochdruckeinflusses verwenden.

Bild 95 zeigt den Einfluss einer Hochdruckbehandlung bei 40 °C Ausgangstemperatur auf die Kristallinität von PE-LD-Folien (Bild 95). Es fällt auf, dass die druckinduzierte Beeinflussung der Kristallinität der PE-LD-Folien geringer als bei PE-HD-Folien ist (vergl. Bild 94).

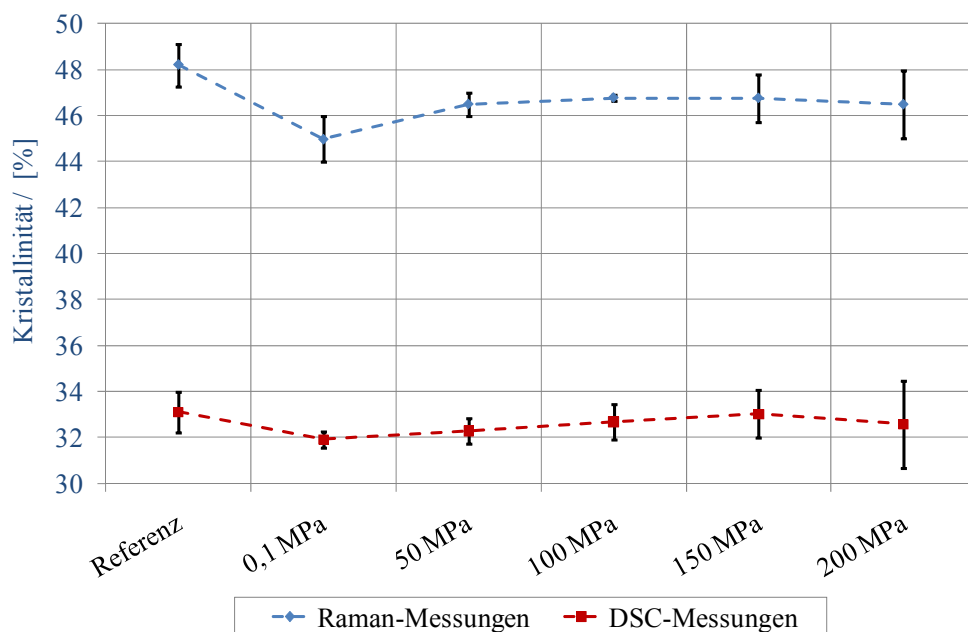


Bild 95: Vergleich der mit DSC (nach DIN EN ISO 11357) und Raman-Mikroskopie (über Peakverhältnis) ermittelten Kristallinitäten einer PE-LD-Folie ($45 \mu\text{m}$) nach einer Druckbehandlung bei 40 °C

Ausgehend von der Kristallinität der $0,1\text{-MPa}$ -Folienproben ist in Bild 94 und Bild 95 zu erkennen, dass der Kristallinitätsgrad von PE-HD mit steigendem Druck zwar leicht zu größeren Werten tendiert, allerdings ist kein signifikanter Trend feststellbar.

Die DSC-Vergleichsanalyse nach DIN zeigt sowohl bei PE-HD als auch bei PE-LD einen ähnlichen Verlauf wie die mit der Raman-Methode bestimmten Kristallinitätsgrade. Die Ergebnisse streuen bei der Raman- wie auch bei der DSC-Messung nach DIN EN ISO 11357 um bis zu $\pm 4 \%$.

Die mit dem beschriebenen Versuchs- und Analyseablauf der Raman-Mikroskopie bestimmten Kristallinitäten sind allerdings geringer als die mit Hilfe von DSC ermittelten Werte. Die Gründe liegen darin, dass für die Berechnung der Kristallinitäten aus den Raman-Spektren vereinfachte Korrekturfaktoren aus der Literatur verwendet wurden (siehe Kapitel 3.4.2.4).

Im Vergleich zu der DSC-Methode hat die Raman-Methode den Vorteil der größeren Spezifität. Bei der Bestimmung des Kristallinitätsgrades mit Hilfe von DSC bleibt offen, ob eine Veränderung an kristallinen Domänen auf die Umorientierung der amorphen oder aber der Interphase zurückzuführen ist. Wie in Kapitel 3.4.2.4 beschrieben wird, lassen sich diese anteiligen Phasen in der Polymerstruktur mit der Raman-Methode getrennt bestimmen.

In Bild 96 sind die jeweiligen Anteile an kristalliner und amorpher Phase sowie an Interphase der bei 23 °C hochdruckbehandelten PE-HD-Folien aufgetragen.

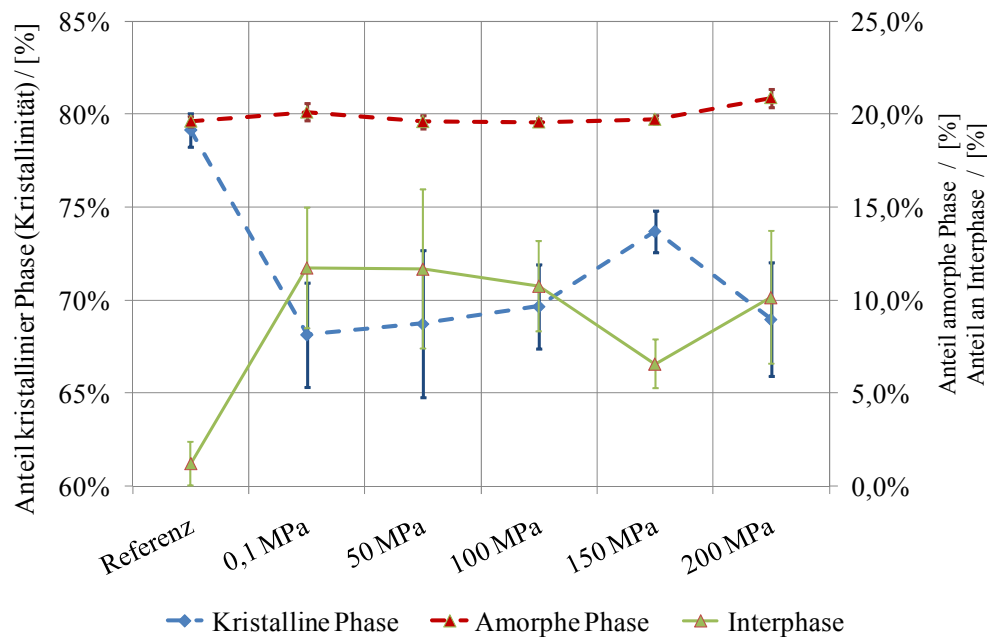


Bild 96: Einfluss einer Hochdruckbehandlung (23 °C) auf die kristalline, amorphe und Interphase einer PE-HD-Folie (45 µm)

Man sieht, dass sich die druckinduzierten Veränderungen der kristallinen Phase und der Interphase bei PE-HD gegenläufig verhalten. Es fällt auf, dass die Veränderung der amorphen Phase im Vergleich zur kristallinen Phase vergleichsweise klein ist (0,5 – 3 %). Dies deutet darauf hin, dass eine druckinduzierte Veränderung der kristallinen Phase bei PE-HD-Folien auch den Anteil der strukturell sehr ähnlichen Interphase beeinflusst.

Im Vergleich zu einer Druckbehandlung bei 150 MPa nimmt die Kristallinität bei 200 MPa ab. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Kristallitstruktur aufgrund der Kompression bei Drücken oberhalb von 150 MPa teilweise zerstört oder verändert wurde. Das kann zum Beispiel durch einen Kettenbruch oder eine druckinduzierte Winkeländerung von *trans*- zu *gauche*-Konformationen innerhalb der Polymerkette verursacht werden (vergl. *gauche*-Draufsicht in Bild 97).

Diese Winkeländerung lässt sich direkt über die Steigerung der Intensität der Raman-Bande bei 1416 cm^{-1} messen. Mit der für diese Versuchsreihen verwendeten Hochdruckanlage war es nicht möglich, den Einfluss von Drücken oberhalb von 200 MPa zu untersuchen.

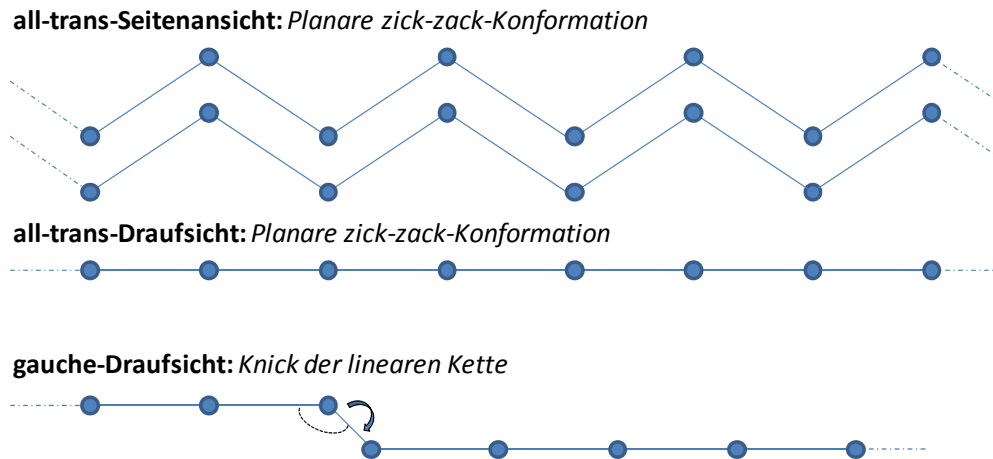


Bild 97: Vereinfachte Darstellung der *gauche* und planaren *all-trans*-Bindungen in PE

In Bild 98 ist die druckabhängige Veränderung der Phasenanteile von PE-LD-Folie bei einer Ausgangstemperatur von 40 °C dargestellt.

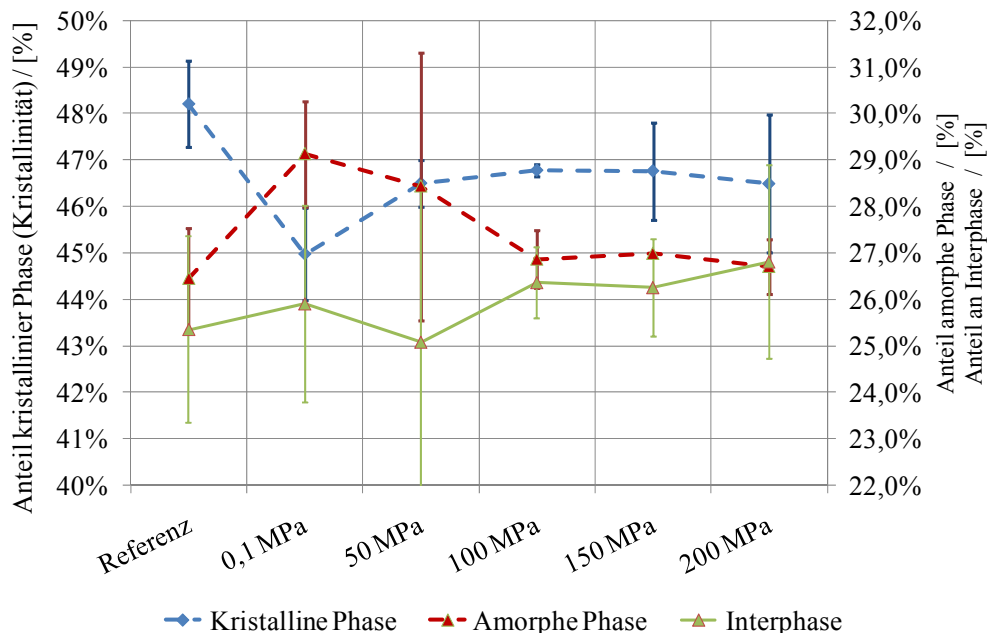


Bild 98: Einfluss einer Hochdruckbehandlung (40 °C) auf die kristalline, amorphe und Interphase einer PE-LD-Folie (45 µm)

Die Ergebnisse mit PE-LD-Folie bei 40 °C Ausgangstemperatur (Bild 98) zeigen, dass die druckinduzierte Veränderung der jeweiligen Phasen im Verhältnis zu den 0,1-MPa-Proben geringer als bei der PE-HD-Folie ist. Die maximale Differenz beträgt nur 1 - 2 %. Wie auch bei der PE-HD-Folie ist kein signifikanter Trend zu einer Erhöhung der Kristallinität mit steigendem Druck zu beobachten.

Besonders auffällig ist hier, dass der Anteil der Interphase bei den PE-HD-Referenzmustern im Mittel nur 1,22 % beträgt, während dieser Anteil bei der PE-LD-Referenzfolie circa 25 % ausmacht. Im Gegensatz zu den untersuchten PE-HD-Proben (23 °C-Ausgangstemperatur) ist die druckinduzierte Veränderung der Interphase bei PE-LD (40 °C-Ausgangstemperatur) nicht zur Kristallinität gegenläufig.

Insgesamt zeigen die dargestellten Ergebnisse, dass PE-HD mit der größeren Kristallinität und geringeren Interphase stärker durch eine Hochdruckbehandlung beeinflusst wird als PE-LD. Dies lässt den Schluss zu, dass PE-Folien umso stärker irreversibel durch eine Hochdruckbehandlung beeinflusst werden, je starrer ihre Polymermatrix während der Behandlung ist. Der Kristallisationsgrad und die Temperatur sind dabei entscheidende Faktoren. Bei höheren Temperaturen sind die Polymerketten beweglicher. Das bedeutet, dass die Flexibilität und eine reversible Anpassung der Ketten an die druckbedingten Deformationen begünstigt werden.

4.4 Irreversible druckinduzierte Veränderungen des Stoffdurchgangs durch Verbundfolien

Irreversible Veränderungen des Stoffdurchgangs durch Verbundfolien wurden ex-situ mit Hilfe der Messung der Helium-Permeation nach DIN 53380-2 untersucht (siehe Kapitel 3.5). Es wurden Siegelrandbeutel aus einer Verbundfolie (PET AlOx/o-PA/PE-VLLD) verwendet, mit einem ölhaltigem Produkt mit Schutzgasanteil gefüllt und in einer industriellen Hochdruckanlage behandelt (siehe Kapitel 3.3.2.2). Bei den Versuchen wurde nicht nur der Einfluss der Schutzgase und des Kopfraumvolumens auf die morphologischen Veränderungen und Schädigungen betrachtet, sondern auch die Bedeutung der Ausgangstemperatur analysiert.

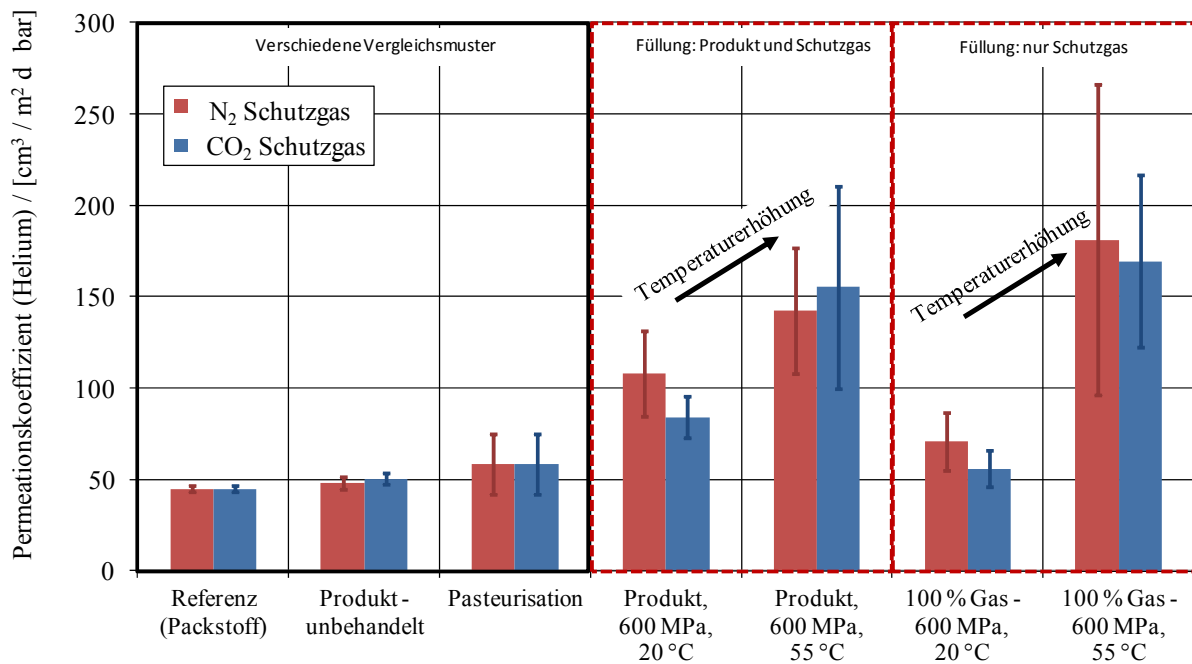


Bild 99: Einfluss von Schutzgas, Prozessführung und Temperatur auf die Gasdurchlässigkeit (Helium-Permeation nach DIN 53380-2) von Siegelrandbeuteln (PET AlOx/o-PA/PE-VLLD)

Der unterschiedliche Einfluss der jeweiligen Schutzgase N₂ und CO₂ auf die Veränderung der Barriereeigenschaft der Folie (vergl. Bild 99) kann auf die Löslichkeit der Gase im Produkt zurückgeführt werden. Die Löslichkeit von CO₂ liegt beispielsweise im Wasser mit 1,7 g/l (bei 20 °C und 0,1 MPa) um ein vielfaches höher als bei N₂.

Das auch im ölhaltigem Produkt gut lösliche CO₂ wird sich bei der Hochdruckbehandlung stärker im Produkt akkumulieren als N₂. Eine gute Löslichkeit der Schutzgase im Produkt würde dazu führen, dass während der Hochdruckbehandlung insgesamt weniger Schutzgas in der Polymermatrix akkumuliert wird, welches bei der Druckentspannung zu Schäden führen kann. Durch die geringere im Kopfraum verbleibende Schutzgasmenge würden zudem thermisch-mechanische Schäden aufgrund von lokalen Temperaturspitzen bei der Kompression des Kopfraums reduziert werden.

Die bei der untersuchten Verbundfolie (PET AlOx/o-PA/PE-VLLD) auf PET aufgedampfte Schicht aus Aluminiumoxid (AlOx) verbessert die Barrierewirkung sehr stark. Bereits geringe thermisch-mechanische Schäden, beispielsweise durch eine zu starke Dehnung bei der Hochdruckbehandlung, und white spots haben daher eine vergleichsweise starke negative Wirkung auf die Barriereigenschaften des Verbundes.

Bei einem Anstieg der Behandlungstemperatur wird der Packstoff bei der Hochdruckbehandlung leichter gedehnt. Darüber hinaus sinkt die Löslichkeit der Gase im Produkt.

Bild 99 zeigt, dass die Erhöhung der Ausgangstemperatur von 22 °C auf 55 °C nach der Hochdruckbehandlung zu einer starken Steigerung der Permeationskoeffizienten von Helium durch die Verbundfolien führt. Im Vergleich dazu zeigt eine Erhöhung des Schutzgasanteils weniger negative Auswirkungen auf die Barrierefunktion (siehe Bild 99).

In Bild 100 ist der Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf die Wasserdampfbarriere der Siegelrandbeutel dargestellt. Man erkennt hier als Trend eine Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit nach einer Hochdruckbehandlung. Auch bei diesen Messungen zeigt sich, dass eine Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung der Durchlässigkeitswerte und der Schwankungsbreite der Ergebnisse führt.

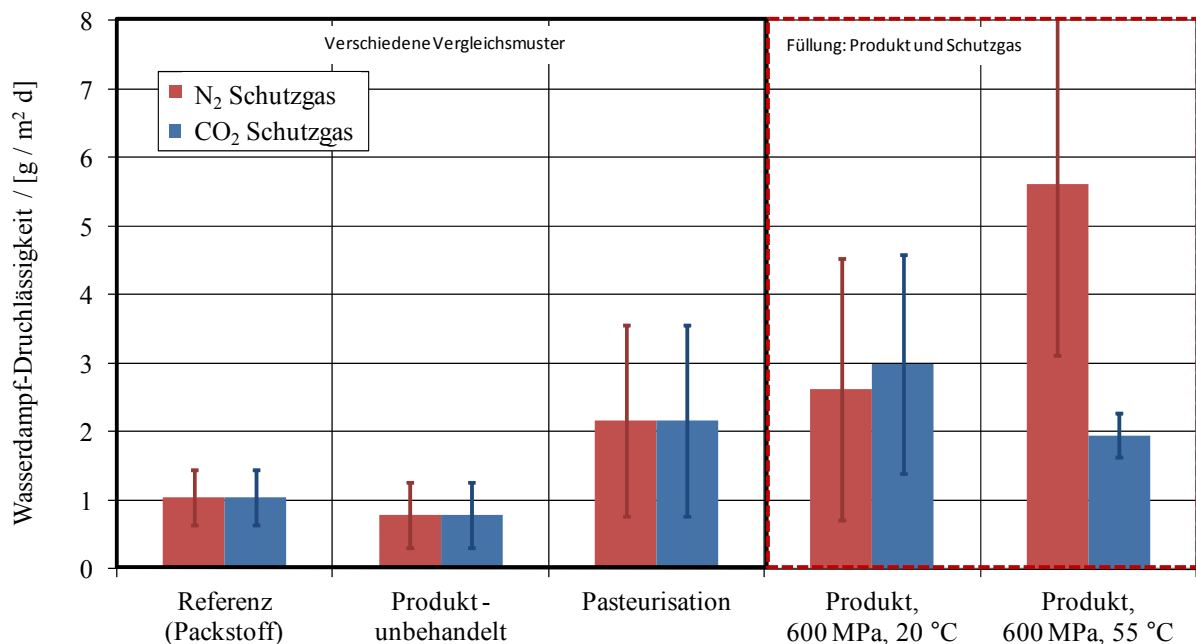


Bild 100: Einfluss von Schutzgasen und Prozessführung auf die Wasserdampfdurchlässigkeit von Siegelrandbeuteln (PET AlOx/o-PA/PE-VLLD)

Der Anstieg der Durchlässigkeitswerte bei 55 °C und N₂ ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass diese Proben stärker mit Delamination und Knickbrüchen geschädigt waren als dies bei der Verwendung von CO₂ der Fall war.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die wesentlichen Schäden, die einen Einfluss auf den Stoffdurchgang durch Packstoffe haben, nicht während der Druckaufbau und Druckhaltezeit auftreten. Vielmehr zeigen die Ergebnisse, dass der Prozessführung bei der Druckentlastung eine besondere Bedeutung zukommt. Vor allem bei der Hochdruckbehandlung von Schutzgasverpackungen überlagern die dabei entstehenden Schädigungen des Packstoffes druckinduzierte morphologische Veränderungen der Polymerstruktur.

Zur Vermeidung derartiger Schäden kommt, wie bereits in Kapitel 4.2.1 diskutiert wurde, der geregelten, langsamen Druckentspannung eine besondere Bedeutung zu. Diese Erkenntnisse konnten bereits industriell genutzt werden und gemeinsam mit der Firma Multivac Sepp Hagenmüller GmbH zum Patent angemeldet werden [Ric10_2].

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf polymere thermoplastische Lebensmittelverpackungen untersucht.

Eine Verlängerung der Haltbarkeit von Lebensmitteln ist mit thermischen Verfahren oder mit der Zugabe von Konservierungsmitteln nur schwer ohne Qualitätsverlust realisierbar. Die Hochdruckbehandlung ist eine produktschonende prozesstechnische Alternative zur Haltbarmachung verpackter Lebensmittel. Bei diesem Verfahren werden Vakuumpackungen um bis zu 20 % und Schutzgaspackungen, je nach Gasanteil, um bis zu 70 % komprimiert. Zum Verpacken werden vorzugsweise flexible Verpackungskonzepte aus polymeren Packstoffen, wie Verbundfolien, eingesetzt.

Es hat sich gezeigt, dass eine Hochdruckbehandlung die Packstoffe sichtbar verändern und/oder beschädigen kann. Außerdem nimmt sie Einfluss auf die Barrierefunktion der jeweiligen Packstoffe. Die ursächlichen Zusammenhänge wurden bislang nicht detailliert untersucht.

In dieser Arbeit wurden daher Schäden, die durch eine Hochdruckbehandlung an Verbundfolien auftreten können, kategorisiert, Ursachen analysiert und diskutiert. Ein Schwerpunkt lag auf der Betrachtung von lebensmitteltechnologisch vorteilhaften Schutzgasverpackungen. Darüber hinaus wurden die reversiblen und irreversiblen Effekte einer Hochdruckbehandlung auf eine Veränderung der Barrierefunktion und der Kristallinität untersucht.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Hochdruckbehandlung den Packstoff direkt schädigen kann. Dabei lassen sich thermisch-mechanisch hervorgerufene Schäden, wie Delamination und Knickbrüche, beobachten. Der Grund dafür ist vorwiegend in der hohen Belastung der Packstoffe bei der Hochdruckbehandlung zu sehen.

Es wird deutlich, dass Delamination vor allem bei einer ungeeigneten Kombination von Packstoffschichten mit stark abweichenden mechanischen Eigenschaften sowie bei Inhomogenitäten in der Polymermatrix auftritt. Wenig flexible Schichten, wie Barrierschichten aus SiO_x oder Al, können durch die Hochdruckbehandlung reißen und dadurch die Delamination der gesamten Verbundstruktur fördern. Verbundfolien mit polymeren Barrierschichten aus EVOH sind aufgrund ihrer größeren Flexibilität besser für die Hochdruckbehandlung geeignet.

Bei Schutzgasverpackungen steigt die Intensität der hochdruckinduzierten thermisch-mechanischen Schäden mit der Prozesstemperatur und der Schutzgasmenge. Aufgrund der unterschiedlichen Schadensintensität durch die Schutzgase N₂ und CO₂ ist davon auszugehen, dass die Löslichkeit und Kompressibilität der Gase unter Hochdruck eine ursächliche Rolle spielt.

Löst sich bei der Druckerhöhung wenig Gas im Polymer oder Produkt, so wird das im Kopfraum der Packung verbleibende Gasvolumen stark komprimiert. Dabei kann es zu einer vergleichsweise großen lokalen Temperaturerhöhung kommen, welche den Packstoff

zusätzlich schädigt. Speziell CO₂ weist in der Regel eine bessere Löslichkeit in Lebensmitteln als N₂ auf, was in einer geringeren Intensität der thermisch-mechanischen Schädigungen resultiert. Hinzu kommt, dass CO₂ im Vergleich zu N₂ bei Prozesstemperaturen unterhalb von 31 °C unter Hochdruck verflüssigt wird, während N₂ bei den üblichen Temperaturen einer Hochdruckbehandlung entweder gasförmig oder überkritisch vorliegt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Packstoffinnenseiten im Kopfraum der Packung durch eine lokale Temperaturerhöhung und durch den hohen Anpressdruck bei der Druckbehandlung lokal aneinander haften und verschmelzen. Wenn die aneinander haftenden Packstoffseiten bei einer raschen Druckexpansion auseinander gerissen werden, entstehen so genannte Liniendefekte. Diese treten unabhängig von der verwendeten Verbundfolie ausschließlich im Kopfraum der Packung auf.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich Delamination und Knickbrüche durch eine geeignete Folienverbundstruktur und Packungsgeometrie mit wenig starren Kanten und Inhomogenitäten minimieren lassen. Ein Ansatz, um dies in zukünftigen Forschungsarbeiten zu bestätigen, stellt die Entwicklung einer Versuchsanlage dar, welche eine Hochdruckzelle mit Sichtfenster enthält. Durch die Untersuchung der unter Druck kollabierenden Packungen ließen sich, beispielsweise mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitskameras und geeigneten Beleuchtungssystemen, weitere Erkenntnisse zu druckinduzierten Packungsschäden gewinnen.

Neben einer direkt erkennbaren Schädigung der Packstoffe durch thermisch-mechanische Effekte kann eine Hochdruckbehandlung den Packstoff bei Anwesenheit von Schutzgas auch indirekt mit Mikrodefekten (*white spots*) schädigen. Im Hinblick auf das Entstehen von *white spots* lässt sich feststellen, dass diese unabhängig von den untersuchten Verbundfolien und ausschließlich im Kopfraum der Packung auftraten.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Ursache in der zu raschen Geschwindigkeit des Druckabbaus liegt. Während der vergleichsweise langen Druckhaltezeit lösen sich die Schutzgase verstärkt in der Polymermatrix. Das in der Polymerstruktur akkumulierte Gas diffundiert bei einer raschen Druckentspannung nicht ausreichend schnell zurück in den Kopfraum der Packung. Bei der Expansion der Polymermatrix akkumuliert sich das gelöste Gas vorzugsweise an Schwachstellen in der Polymerstruktur, an Grenzflächen von Verbund- und Barrierschichten oder in Mikrohohlräumen. Fällt der Druck während der Entspannungsphase unter einen kritischen Wert, so ist die Volumenvergrößerung der in der Polymerstruktur akkumulierten Schutzgase pro Zeiteinheit sehr groß. Dabei spielt auch der Phasenübergang der Schutzgase vom überkritischen und den gasförmigen Zustand eine Rolle, bei dem die Dichte der Gase stark abnimmt. Durch den Druckabfall kann es zu einer Art Gaseruption innerhalb der Polymermatrix kommen.

Wie die Untersuchungen mit konfokaler Raman-Mikroskopie zeigen, können diese Gaseruptionen lokale Druckstöße in der Verbundstruktur der Folien bewirken. Dadurch wird Polymermaterial verdrängt, und es entstehen Defekte in der Folie, die die Barrierefunktion der Verbundfolien beeinträchtigen können. Dabei kann oftmals eine begleitende Delamination der Verbundstruktur beobachtet werden.

Der Einfluss der Behandlungstemperatur, die verwendeten Schutzgase sowie die maximale Druckhöhe spielen nur eine untergeordnete Rolle bei der Entstehung von *white spots*-Schäden. Die Versuchsergebnisse zur Modifikation der Prozessführung machen deutlich, dass sich keine oder nur minimale *white spots* Schäden finden, wenn der Druck in einem Bereich von 40 bis 0,1 MPa langsam abgebaut wird, beziehungsweise gasspezifische Druckhaltepunkte in die Druckentspannungsphase integriert werden.

Die Versuche mit modifizierten Siegelschichten haben den Schadensmechanismus bei der Entstehung von *white spots* bestätigt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass sich die Schadensintensität von *white spots* im Vergleich zu den Referenzfolien reduzieren lässt, wenn die Siegelschicht stark gasdurchlässig ist oder wenn die Polymerstruktur, beispielsweise durch die Integration von Zeolithpartikeln, durchlässiger und poröser wird.

Neben der Betrachtung der direkten und indirekten Schädigungen von polymeren Verpackungsfolien durch eine Hochdruckbehandlung wurde die druckinduzierte Veränderung der Barrierefunktion und der Kristallinität untersucht.

Zur in-situ-Messung des Stoffdurchgangs durch Folien wurde eine neuartige Versuchsanlage konstruiert, deren Messsystem auf einer Hochdrucksichtzelle mit UV/VIS-Spektrometer basiert. Mit dieser Anlage wurde die Barrierefunktion von PE- und PA6-Folien in flüssigen Medien bei einer Hochdruckbehandlung untersucht.

Insgesamt konnte während der Druckhaltezeit eine weitgehend reversible Abnahme der Permeationskoeffizienten mit steigendem Druck beobachtet werden. Durch die Berechnung der Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten konnte gezeigt werden, dass der Diffusionskoeffizient unter Druck deutlich vermindert wird, während der Löslichkeitskoeffizient beziehungsweise der Verteilungskoeffizient der Permeanten im Polymer im Vergleich zum umgebenden Fluid wenig, maximal bis zum Faktor 2, beeinflusst wird.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der entscheidende Einfluss auf die Abnahme des Permeationskoeffizienten die Kompression der Polymermatrix ist. Unter Hochdruck werden die *Freien Volumina* der Polymermatrix komprimiert. Zudem wird die ständige Umverteilung der *Freien Volumina* durch die Beschränkung der Kettenbeweglichkeit aufgrund der Kompression behindert. Gemäß der *Freien Volumen Theorie* wird dadurch die Aktivierungsenergie der Diffusion und damit der Diffusionskoeffizient im Polymer erhöht.

Um dies zu verifizieren, sollten die Größe und Anzahl der *Freien Volumina* sowie deren Veränderung unter Druck näher betrachtet werden, um zu einer ursächlichen Aussage über die Abnahme des Stoffdurchgangs mit dem Druck zu gelangen. Dies könnte beispielsweise durch die Konstruktion einer Versuchsanlage zur in-situ-Bestimmung der *Freien Volumina* mit Hilfe von Positronen-Annihilations-Spektroskopie unter Hochdruck geschehen.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die untersuchten Folien eine weitgehend reversible Veränderung des Stoffdurchgangs nach der Hochdruckbehandlung aufweisen. Allerdings zeigen die Untersuchungen der Polymerstruktur mit konfokaler Raman-Mikroskopie, dass es durch eine Hochdruckbehandlung zu einer Veränderung des Kristallinitätsgrades kommen kann.

Die Ergebnisse deuten auch darauf hin, dass es ab circa 150 MPa zu einem druckinduzierten Kettenbruch oder Knick in den Kristalliten kommt, welcher in sinkenden Kristallinitätswerten resultiert. Dieser Effekt sollte in zukünftigen Forschungsarbeiten bei industriell üblichen Drücken von 600 MPa weiter verfolgt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Veränderung der Permeationskoeffizienten bei einer Hochdruckbehandlung mit hoher Wahrscheinlichkeit auf zwei Mechanismen zurückzuführen ist. Zum einen werden bei teilkristallinen Polymeren amorphe Strukturen komprimiert und dabei in der Art orientiert, dass sie eine reversible Diffusionsbarriere darstellen. Dabei werden *Freie Volumina* komprimiert und die kontinuierliche Umverteilung dieser Mikrohohlräume innerhalb der Polymerstruktur eingeschränkt. Zum anderen können amorphe Phasen oder Teile der Interphase irreversibel umgefaltet werden, so dass es zur Nachkristallisation kommt.

Allerdings zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die Größenordnung der druckinduzierten Beeinflussung der Polymermorphologie nur eine untergeordnete industrielle Relevanz besitzt. Die beobachteten Effekte werden durch direkte oder indirekte hochdruckinduzierte Schädigungen der Packstoffe dominiert, die den Stoffdurchgang sehr stark erhöhen.

Zur Vermeidung unerwünschter druckinduzierter Schäden kommt daher vor allem der Hochdruckprozessführung, im Speziellen der stufenlos geregelten, langsamen Druckentspannung eine besondere Bedeutung zu. Diese Erkenntnisse konnten bereits industriell genutzt werden und zum Patent angemeldet werden.

Literaturverzeichnis

- [Ahm03] Ahmed, J.; Ramaswamy, H.S.; Alli, I.; Ngadi, M.: Effect of high pressure on rheological characteristics of liquid egg. *Lebensmittelwissenschaft und -technologie* 36 (2003), S.517-524
- [Aarn05] Aarnoutse, P. J.; Westerhuis, J. A.: Quantitative Raman reaction monitoring using the solvent as internal standard. *Analytical Chemistry* 77 (2005), S. 1228-1236
- [Abe04] Abe, F.: Piezophysiology of yeast: occurrence and significance. *Cellular Molecular Biology* 50 (2004), S. 437-445
- [Ashl85] Ashley R. J.: Permeability and Plastics Packaging. In: Comyn, J.: *Polymer Permeability*. Essex: Elsevier Applied Science Publishers, 1985
- [Asak91] Asaka, M.; Hayashi, R.: Activation of polyphenol oxidase in pear fruits by high hydrostatic pressure. *Agricultural and Biological Chemistry* 55 (1991), Nr. 9, S. 2439-2440
- [Ass74] Assink R. A.: Plasticization of poly(dimethyl siloxane) by high-pressure gases as studied by NMR relaxation. *Journal of Polymer Science Polymer - Physics Edition* 12 (1974), S. 2281-2290
- [Baln99] Balny, C.: High Pressure Enzyme Kinetics. In: Ludwig, H. (Hrsg.): *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer, 1999
- [Bail77] Bailey, R. T.; Hyde, A. J.; Kim, J. J.; McLeish, J.: Raman studies on oriented, high modulus, polyethylene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 33 (1977), Nr. 12, S. 1053-1058
- [Barb97] Barbari, T. A.: Dual-Mode Free Volume Model for Diffusion of Gas Molecules in Glassy Polymers. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* 35 (1997), Nr. 11, S. 1737-1746
- [Barb98] Barbosa-Canovas, G. V.; Pothakamury, U. R.; Palou, E.: *Nonthermal preservation of foods*. New York: Marcel Dekker Inc., 1998
- [Barr51] Barrer, R. M.: *Diffusion in and through solids*. 2. Auflage, Cambridge: University Press, 1951
- [Barr58] Barrer R. M.; Barrie J. A.; Slater J.: Sorption and diffusion in ethyl cellulose. *Journal of Polymer Science* 27 (1958), Nr. 115, S.177-197
- [Bato03] Batonneau, Y.; Brémard, C.; Laureyns, J.; Merlin, J.-C.; Windig, W.: Polarisation Effects of Confocal Raman Microspectroscopy of Crystal Powders Using Interactive Self-Modelling Analysis. *Journal of physical chemistry B* 107 (2003), Nr. 7, S. 1502-1513
- [Beli92] Belitz, H. D.; Grosch, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 4. Auflage. Berlin: Springer, 1992
- [Bere82] Berens, A. R.; Hopfenberg, H. B.: Diffusion of Organic Vapors at Low Concentrations in Glassy PVC, Polystyrene, and PMMA. *Journal of Membrane Science* 10 (1982), Nr. 2-3, S. 283-303
- [Bond04] Bondar, V. I.; Kamiya, Y.; Yampol'skii, Y.-U. P.: On Pressure Dependence of the Parameters of the Dual-Mode Sorption Model. *Journal of Polymer Science* 34 (1996), S. 369-378
- [Botte98] Bottenbruch, L.; Binsack, R.: Technische Thermoplaste – Polyamide. In: Becker, G. W.; Braun, D. (Hrsg.): *Kunststoff Handbuch 3*. München: Hanser Verlag, 1998
- [Bowe92] Bower, D. I.; Maddams, W. F.: *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. Cambridge: University Press, 1992
- [Boye05] Boyer, S. A. E.; Grolier, J.-P. E.: Modification of the glass transitions of polymers by high-pressure gas solubility. *Pure and Applied Chemistry* 77 (2005), Nr. 3, S. 593-603
- [Boye07] Boyer, S. A. E., Klopffer, M.-H., Martin, J., Grolier J.-P.: Supercritical Gas-Polymer Interactions with Applications in the Petroleum Industry. Determination of Thermophysical Properties. *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2007), Nr. 3, S. 1706 - 1722

- [Böhn03] Böhning M.; Goering H.; Hao N.; Mach R.; Oleszak F.; Schönhals A.: Molecular Mobility and Gas Transport Properties of Polycarbonate-based Nanocomposites. *Reviews On Advanced Materials Science* 5 (2003), S. 155-159
- [Brod05] Brody, A. L.: Packaging for nonthermally & minimally processed foods. *Food Technology* 59 (2005), Nr. 10, S. 75-77
- [Bryd89] Brydson, J. A.: *Plastics materials*. 5. Auflage, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1989
- [Budd05] Budd, P. M.; McKeon, N. B.; Fritsch, D.: Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), S. 1977-1986
- [Bulk85] Bulkin, B. J.; Lewin, M.; DeBlase, F. J.: Conformational change, chain orientation, and crystallinity in poly(ethylene terephthalate) yarns: Raman Spectroscopic Study. *Macromolecules* 18 (1985), S. 2587-2594
- [Burt04] Burt, S.: Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *International Journal of Food Microbiology* 94 (2004), S. 223-253
- [Butz99] Butz, P.; Zielinski, B.; Ludwig, H.; Tauscher, B.: The Influence of High Pressure on the Autooxidation of Major Unsaturated Fatty Acid Constituents of Milk. In: Ludwig, H. (Hrsg.): *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer, 1999
- [Butz02] Butz, P.; Edenharter, R.; Fernandez Garcia, A.; Fister, H.; Merkel, C.; Tauscher, B.: Changes in functional properties of vegetables induced by high pressure treatment. *Food Research International* 35 (2002), S. 295-300
- [Cane00] Caner, C.; Hernandez, R. J.; Pascall, M. A.: Effect of High-pressure Processing on the Permeance of Selected High-barrier Laminated Films. *Packaging Technology and Science* 13 (2000), Nr. 5, S. 183-195
- [Cane03] Caner, C.; Hernandez, R. J.; Pascall, M. A.; Riemer, J.: The use of mechanical analyses, scanning electron microscopy and ultrasonic imaging to study the effects of high-pressure processing on multilayer films. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83 (2003), S. 1095-1103
- [Cane04] Caner, C.; Hernandez, R. J.; Pascall, M. A.; Balasubramaniam, V. M.; Harte, B. R.: The effect of high-pressure food processing on the sorption behaviour of selected packaging materials. *Packaging Technology and Science* 17 (2004), S. 139-153
- [Cane05] Caner, C.; Harte, B.: Effect of high-pressure processing on the migration of antioxidant Irganox 1076 from polypropylene film into a food simulant. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 85 (2005), S. 39-46
- [Chal97] Chalmers, J. M.; Dent, G.: *Industrial Analysis with Vibrational Spectroscopy*. In: Barnett, N. (Hrsg.) *RSC Analytical Spectroscopy Monographs*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997
- [Chef95] Cheftel, J. C.: Review: High-pressure, microbial inactivation and food preservation. *Food Science and Technology International* 1 (1995), S. 75-90
- [Chem09] < <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>>; 13.04.2009
- [Chen05] Chen, J.; De Wolf, I.: Theoretical and Experimental Raman Spectroscopy Study of Mechanical Stress Induced by Electronic Packaging. *IEEE Transactions On Components And Packaging Technologies* 28 (2005), Nr. 3, S. 484-492
- [Cher04] Cherukupalli S. S.; Ogale, A. A.: Online measurements of crystallinity using raman spectroscopy during blown film extrusion of a linear low-density polyethylene. *Polymer Engineering and Science* 44 (2004), Nr. 8, S. 1484-1490

- [Clar06] Clark, J. P.: High pressure processing research continues. *Food Technology* 60 (2006), Nr. 2, S. 63-65
- [Cohe61] Cohen, M. H.; Turnbull, D.: Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *Journal of Chemical Physics* 34 (1961), Nr. 1, S. 120-125
- [Cohe70] Cohen, M. H.; Turnbull, D.: On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition. *Journal of Chemical Physics* 52 (1970), Nr. 6, S. 3038-3041
- [Comm10] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_dioxide_p-T_phase_diagram.svg>; 20.09.2010
- [Comy85] Comyn, J.: Introduction of Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion. In: Comyn, J.: *Polymer Permeability*. Essex: Elsevier Applied Science Publishers, 1985
- [Cran68] Crank, J.; Park, G. S.: *Diffusion in polymers*. London: Academic Press, 1968
- [Cran75] Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*. 2. Auflage, Oxford: Clarendon Press, 1975
- [Cutl80] Cutler, D. J.; Hendra, P. J.; Fraser, G.: *Developments in Polymer Characterization*. 2. Auflage. New York: Applied Science Publishers, 1980
- [Danc07] Danch, A.; Osoba, W.; Wawryszczuk, J.: Comparison of the influence of low temperature and high pressure on the free volume in polymethylpentene. *Radiation Physics and Chemistry* 76 (2007), S. 150-152
- [DeLa88] DeLassus, P. T.; Strandburg, G.; Howell, B. A.: Flavor and aroma permeation in barrier film: the effect of high temperature and high humidity. *Tappi Journal* 71 (1988), Nr. 11, S. 177-181
- [Delh96] Delhaye, M.; Barbillat, J.; Aubard, J.; Bridoux, M.; Da Silva, E.: Instrumentation. In: Turell, G.; Corset, J. (Hrsg.): *Raman Microscopy: Developments and Applications*. London: Academic Press, 1996, S. 51-173
- [Deli98] Delius, U.; Stenger, K.: Schutzrecht EP 0879560 B1 (Veröffentlichungsdatum 25.11.1998), Mehrschichtige, biaxial verstreckte Nahrungsmittelhülle mit zwei Sauerstoff-Barriereschichten.
- [Dlub05] Dlubek, G.; Wawryszczuk, J.; Pionteck, J.; Goworek, T.; Kaspar, H.; Lochhaas, K. H.: High-Pressure Dependence of the Free Volume in Fluoroelastomers from Positron Lifetime and PVT Experiments. *Macromolecules* 38 (2005), S. 429-437
- [Dobi04] Dobias, J.; Voldrich, M.; Marek, M.; Chudackova, K.: Changes of properties of polymer packaging films during high pressure treatment. *Journal of Food Engineering* 61 (2004), S. 545-549
- [Dsm08] http://www.dsm.com/en_US/html/dep/home_dep.htm, 22.10.2008
- [Eder04] Eder, K.: *Berührungslose Temperaturmessung an Flüssigkeiten in geschlossenen Behältern*. München: Technische Universität, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Diss., 2004
- [Ehre03] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2. Auflage, München: Carl Hanser Verlag, 2003
- [Enn65] Enns, T.; Scholander, P. F.; Bradstreet, E. D.: Effect of hydrostatic pressure on gases dissolved in water. *Journal of Physical Chemistry* 69 (1965), S. 389-391
- [Erem03] Eremets, M. I.: Megabar high pressure cells for Raman measurements. *Journal of Raman Spectroscopy* 34 (2003), Nr. 7-8, S. 515-518
- [Ertl00] Ertl, P.; Rohde, B.; Selzer, P.: Fast Calculation of Molecular Polar Surface Area as a Sum of Fragment-Based Contributions and Its Application to the Prediction of Drug Transport Properties. *Journal of Medicinal Chemistry* 43 (2000), Nr. 20, S. 3714-3717
- [Esco10] <<http://www.escoproducts.com/html/sapphire.html>>; 01.05.2010

- [Ever96] Overall, N.; Davis, K.; Own, H.; Pelletier, M. J.; Slater, J.: Density mapping in poly(ethylene terephthalate) using a fiber-coupled Raman microprobe and partial least-squares calibration. *Applied Spectroscopy* 50 (1996), S. 388-393
- [Fern05] Fernandez, P. M.: How does yeast respond to pressure? *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* 38 (2005), Nr. 8, S. 1239-1245
- [Fisc05] Fischer, S.: Einfluss der hydrostatischen Hochdruckbehandlung auf die Filtrierbarkeit von Bier und das Verhalten von β -Glucan-Gel. München: Technische Universität, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Diss., 2005
- [Frad98] Fradin, J. F.; Bail, A.; Sanz, P. D.; Molina, G. A. D.: Behaviour of packaging materials during high-pressure thawing. *Food Science Technology International* 4 (1998), Nr. 6, S. 419-424
- [Fran96] Franck, A.: *Kunststoff-Kompodium*. 4. Auflage. Würzburg: Vogel, 1996
- [Fredr85] Fredrickson, G. H.; Helfand, E.: Dual-mode transport of penetrants in glassy polymers. *American Chemical Society* 18 (1985), Nr. 11, S. 2201-2207
- [Fuji61] Fujita, H.: Diffusion in Polymer-Dilute Systems. *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* 3 (1961), S. 1-47
- [Furu06] Furukawa, T.; Sato, H.; Kita, Y.; Matsukawa, K.; Yamaguchi, H.; Ochiai, S.; Siesler, H. W.; Ozaki, Y.: Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends Studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray. *Polymer Journal* 38 (2006), S. 1127-1136
- [Galo08] Galotto, M. J.; Ulloa, P. A.; Hernández, D.; Fernández,-Martin, F.: Mechanical and Thermal Behaviour of Flexible Food Packaging Polymeric Films Materials under High Pressure / Temperature Treatments. *Packaging Technology and Science* 21 (2008), S. 297-308
- [Gerr86] Gerrard D. L.; Maddams, W. F.: *Polymer Characterization by Raman Spectroscopy*; *Applied Spectroscopy Reviews* 22 (1986), Nr. 2 & 3, S. 251 - 334
- [Glot82] Glotin M.; Mandelkern, L.: A Raman spectroscopic study of the morphological structure of the polyethylenes; *Colloid and Polymer Science* 260 (1982), S. 182-192
- [Gras91] Grasselli, J. G.; Bulkin, B. J.: *Analytical Raman Spectroscopy*. In: Winefordner, J. D. (Hrsg.): *Chemical Analysis Series* 114. New York: WILEY, 1991
- [Gohi93] Gohil, R. M.: Morphology-property relationships in oriented pet films : a role of in-plane crystalline orientation distribution on the film properties. *Journal of Applied Polymer Science* 48 (1993), Nr. 9, S. 1635-1648
- [Gott98] Gottwald, W.; Heinrich, K. H.: *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998
- [Göt02] Götz J.; Weisser H.: Permeation of aroma compounds through plastic films under high pressure: in-situ measuring method. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3 (2002), S. 25-31
- [Gowo07] Goworek, T.: Free volumes in solids under high pressure. *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2007), S. 318-324
- [Hale91] Halek, G. W.; Luttmann, J. P.: Sorption Behavior of Citrus-Flavor Compounds in Polyethylenes and Polypropylenes. In: American Chemical Society (Hrsg.): *Food and Packaging Interactions*, 1991, S. 213-226
- [Harv81] Harvey, A. B.: *Chemical Application of Nonlinear Raman Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1981

- [Hwa74] 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 Vol. 6. New York: Plenum Press, 1974, S. 197-203
- [Hech05] Hecht, E.: Optik. 4. Auflage. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005
- [Heij03] Heij de, W. B. C.; Van Schepdael, L. J. M. M.; Moezelaar, R.; Hoogland, H.; Matser, A. M.; Van den Berg, R. W.: High-Pressure Sterilisation: Maximizing the Benefits of Adiabatic Heating. Food Technology 57 (2003), Nr. 3, S. 37-41
- [Hein02] Heinz, V.; Knorr, D.: Effects of high pressure on spores. In Hendrickx, M. E. G.; Knorr, D. (Hrsg.): Ultra high pressure treatments of foods. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002, S. 77-114
- [Hend93] Hendra, P.; Agbenyega, J.: The Raman Spectra of Polymers. Chichester: John Wiley & Sons, 1993
- [Hendr02] Hendrickx, M. E. G.; Knorr, D.; Ludikhuyze, L.; van Loey, A.; Heinz, V.: Ultra High Pressure Treatment of Foods. New York: Kluwer Academics/Plenum Publishers, 2002
- [Hiro06] Hirota S.-I.; Sato T.; Tominaga Y.; Asai S.; Sumita M.: The effect of high-pressure carbon dioxide treatment on the crystallization behaviour and mechanical properties of poly(l-lactic acid) - poly(methyl methacrylate) blends. Polymer 47 (2006), S. 3954-3960
- [Ho79] Ho, P. P.; Alfano, R. R.: Optical Kerr effect in liquids. Physical Review A 20 (1979), Nr. 5, S. 2170-2187
- [Holl02] WITec GmbH: Hollricher, O.; Ibach, W.: High Resolution Optical Microscopy. 2002. Firmenschrift
- [Homm94] Homma, N.; Ikeuchi, Y.; Suzuki, A.: Effect of high pressure treatment on the proteolytic enzymes in meat. Meat Science 38 (1994), S. 219-228
- [Hris96] Hristov, H. S.; Bolan, B.; Yee, A. F.; Xie, L.; Gidley, D. W.: Measurement of hole volume in amorphous polymers using positron spectroscopy. Macromolecules 29 (1996), Nr.26, S. 8507 - 8516
- [Hug02] Hugas, M.; Garriga, M.; Monfort, J. M.: New mild technologies in meat processing: high pressure as a model technology. Meat Science 62 (2002), S. 359-371
- [Hupp01] Hupprich, T.: Raman-spektroskopische Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern bei hohen Temperaturen. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität, Dissertation, 2001
- [Imai90] Imai, T.; Harte B. R.; Giaicin, J. R.: Partition Distribution of Aroma Volatiles from Orange Juice into selected Polymeric Sealed Films. Journal of Food Science 55 (1990), Nr. 1, S. 158-161
- [Isla02] Islam, M. A.; Buschatz, H.: Gas permeation through a glassy polymer membrane: chemical potential gradient or dual mobility mode? Chemical Engineering Science 57 (2002), S. 2089-2099
- [Iwah03] Iwahashi, H.; Shimizu, H.; Odani, M.; Komatsu, Y.: Phiezophysiology of genome wide expression levels in the yeast saccharomyces cerevisiae. Extremophiles 7 (2003), S. 291-298
- [Joha97] Johansson, F.; Laufvén, A.: Concentration and Interactive Effects on the Sorption of Aroma Liquids and Vapors into Polypropylene. Journal of Food Science 62 (1997), Nr. 2, S. 355-358
- [Kado01] Kador, L.; Schittkowski, T.; Bauer, M.; Fan, Y.: Three-dimensional materials analysis by confocal Raman microspectroscopy. Applied Optics 40 (2001), Nr. 28, S. 4965-4970
- [Kann99] Kanno, C.; Mu, T.-H.; Ametani, M.; Azuma, N.: Formation of a Gel from β -Lactoglobulin under High Hydrostatic Pressure. In: Ludwig, H. (Hrsg.): Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology. Heidelberg: Springer, 1999

- [Kata91] Kataoka, T.; Tsuru, T.; Nakao, S. I.; Kimura, S.: Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and reverse osmosis based on the solution-diffusion model. *Journal of Chemical Engineering Japan* 24 (1991), Nr. 3, S. 326-333
- [Kip93] Kip, B. J.; Gulp van, M.; Heel van, S. P.; Meier, R. J.: Orientational order in polyethylene foils: A polarized Raman spectroscopic study. *Journal of Raman Spectroscopy* 24 (1993), Nr. 8, S. 501-510
- [Kita98] Kitamaru, R.; Enjyoji, H.: Phase Structure of Polyethylene and other Crystalline Polymers by Solid-State ¹³C-NMR. In: *Advances in Polymer Science* 137. Heidelberg: Springer, 1998
- [Kobo95] Kobori, H.; Sato, M.; Tameike, A.; Hamada, K.; Shimada, S.; Osumi, M.: Ultrastructural effects of pressure stress to the nucleus in *saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiology Letters* 132 (1995), S. 253-258
- [Komp04] Kompaniets, L. V.; Kuptsov, S. A.; Erina, N. A.; Dubnikova, I. L.; Zharov, A. A.; Prut, E. V.: Effect of joint action of high pressure and shear deformation on mechanical degradation of isotactic polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004), S. 61-68
- [Kosj03] Kosjek, B.; Stampfer, W.; Deursen van, R.; Faber, K.; Kroutil, W.: Efficient production of raspberry ketone via green biocatalytic oxidation. *Tetrahedron* 59 (2003), S. 9517-9521
- [Kova94] Kovarskii, A. L.: p-V-T Effects in Molecular Dynamics of Polymers. In: Kovarskii, A. L.: *High Pressure Chemistry and Physics of Polymers*. New York: CRC Press, 1994
- [Krev89] Krevelen Van, D. W.: *Properties of polymers - their estimation and correlation with chemical structure*. 3. Auflage, New York: Elsevier, 1989
- [Krin01] Krinninger, K.-D.: *Kohlendioxid-Kohlensäure: Herstellung, Verteilung, Anwendung*. 2. Auflage. Landsberg am Lech: Moderne Industrie, 2001
- [Krzik07] Krzikalla, K. I.: *Hochdruckinduzierte Veränderungen von Lebensmittelinhaltsstoffen*. Berlin: Technische Universität, Fakultät III – Prozesswissenschaften, Diss., 2007
- [Kuch01] Kuchling, H.: *Taschenbuch der Physik*, 17. Auflage. München, Wien: Fachbuchverlag Leipzig, 2001
- [Kuma96] Kumazawa H.; Bae S.-Y.: Sorption and Permeation Behavior for a Gas in Glassy Polymer Membrans near the Glass Transition Temperature. *Journal of Applied Polymer Science* 60 (1996), S. 115-121
- [Kübe96] Kübel, J.; Ludwig, H.; Marx, H.; Tauscher, B.: Diffusion of aroma compounds into packaging films under high pressure. *Packaging Technology and Science*. 9 (1996), 143-152
- [Laga04] Lagaron, J. M.: Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. *Materials science and technology* 20 (2004), S. 1-7
- [Lamb99] Lambert, Y.; Demazeau, G.; Largeteau, A.; Bouvier, J.-M.: Effects of High Hydrostatic Pressure on the Aromatic Compounds of Strawberry "Coulis". In: Ludwig, H. (Hrsg.): *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer, 1999
- [Lamb00] Lambert, Y.; Demazeau, G.; Largeteau, A.: Packaging for high-pressure treatments in the food industry. *Packaging Technology and Science* 13 (2000), Nr. 2, S. 63-71
- [Lang08] Langowski, H.-C.: Permeation of Gases and Condensable Substances Through Monolayer and Multilayer Structures. In: Piringer, O. G., Baner, A. L.: *Plastic Packaging*. 2. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008
- [LeBa06] Le-Bail, A.; Hamadami, N.; Bahuaud, S.: Effect of High-pressure Processing on the Mechanical and Barrier Properties of Selected Packagings. *Packaging Technology and Science* 19 (2006), S. 237-243

- [Lewi01] Lewis, I. R.; Edwards, H. G. M.: Handbook of Raman Spectroscopy. In: Practical Spectroscopy Series Vol. 28. New York: Marcel Dekker, 2001
- [Lin04] Lin, H., Freeman, B. D.: Gas Solubility, Diffusivity and Permeability in Poly(ethylene oxide). *Journal of Membrane Science* 239 (2004), S. 105-117
- [Long02] Long, D.: The Raman Effect. West Sussex: Wiley, 2002
- [Lope05] Lopez-Rubio, A.; Lagaron, J. M.; Hernandez-Mundo, P.: Effect of high-pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6 (2005), Nr. 1, S. 51-58
- [Lu98] Lu, S.; Russell, A. E.; Hendra, P. J.: The Raman spectra of high modulus polyethylene fibers by Raman microscopy. *Journal of Material Science* 33 (1998), S. 4721 - 4725
- [Ludw94] Ludwig, H.; Marx, H.; Tauscher, B.: Interaction of food packaging material and selected food components under high pressure. *High Pressure Research* 12 (1994), 251-254
- [Ludw99] Ludwig, H.: *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer, 1999
- [Ludw04] Ludwig, H.; Götz, J.; Langowski, H.-C.; Richter, T.; Schmerder, A.: Influence of high hydrostatic pressure on polymer packaging materials. 3rd International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology (2004), Rio de Janeiro
- [Ludw05] Ludwig, H.; MacDonald, A. G.: The significance of the activity of dissolved oxygen, and other gases, enhanced by high hydrostatic pressure. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A* 140 (2005), S. 387-395
- [Mace65] Macedo, P. B.; Litowitz, T. A.: On the Relative Roles of Free Volume and Activation Energy in the Viscosity of Liquids. *Journal of Chemical Physics* 42 (1965), Nr. 1, S. 245-256
- [Mace66] Macedo, P. B.; Litowitz, T. A.: On the Macedo—Litovitz Hybrid Equation for Liquid Viscosity. *Journal of Chemical Physics* 44 (1966), Nr. 4, S. 1362-1364
- [Mach72] Machin, D.; Rogers, C. E.: Free volume theories for penetrant diffusion in polymers. *Die Makromolekulare Chemie* 155 (1972), Nr. 1, S. 269 – 281
- [Mand90] Mandelkern L., Alamo R. G. und Kennedy M. A.: The Interphase Thickness of linear Polyethylene; *Macromolecules* 23(1990), Nr. 21, S. 4721 - 4723
- [Mara00] Marais, S.; Nguyen, T.; Devallencourt, C.; Metayer, M.; Nguyen, T. U.; Schaezel, P.: Permeation of Water through Polar and Nonpolar Polymers and Copolymers: Determination of the Concentration-Dependent Diffusion Coefficient. *Journal of Polymer Science - B - Polymer Physics Edition* 38 (2000), Nr. 15, S. 1998 - 2008
- [Maso92] Mason, R. C.; DeLassus, P. T.; Strandburg, G.; Howell, B. A.: Diffusion of flavors in polymers: effect of permeant size and shape. *Tappi Journal* 75 (1992), Nr. 6, S. 163-168
- [Masu92] Masuda, M.; Saito, Y.; Iwanami, T.; Hirai, Y.: Effects of hydrostatic pressure on packaging materials for food. *High Pressure and Biotechnology* 224 (1992), S. 545-547
- [Math08] Mathys, A.: Inactivation mechanisms of *Geobacillus* and *Bacillus* spores during high pressure thermal sterilisation. Berlin: Technische Universität Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Diss. 2008
- [Mauv05] Mauviel, G.; Berthiaud, J.; Vallieres, C.; Roizard, D.; Favre, E.: Dense membran permeation: From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model. *Journal of Membrane Science* 288 (2005), S. 62-67
- [Mauz83] Mauze, C. R.; Stern, S. A.: The dual-mode solution and transport of water in poly (acrylonitrile). *Polymer Engineering and Science* 23 (1983), S. 548-555

- [Maxf78] Maxfield, J.; Stein, R. S.; Chen, M. C.: Polarized Raman studies of crystalline and amorphous orientation in polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 16 (1978), Nr. 1, S. 37-48
- [Mayo04] Mayo, D. W.; Miller, F. A.; Hannah, R. W.: Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra. New Jersey: John Wiley & Sons. 2004
- [McGo01] McGonigle E.-A.; Liggat J. J.; Pethrick, R. A.; Jenkins, R. A.; Daly, J. H.; Hayward, D.: Permeability of N₂, Ar, He, O₂ and CO₂ through biaxially oriented polyester films - dependence on free volume. *Polymer* 42 (2001), S. 2413-2426
- [Meier02] Meier, R. J.: Studying the length of trans conformational sequences in polyethylene using Raman spectroscopy: a computational study. *Polymer* 43 (2002), S. 517 - 522
- [Melv72] Melveger, A. J.: Laser-raman study of crystallinity changes in poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 10 (1972), Nr. 2, S. 317-322
- [Mert95] Mertens, B.: Hydrostatic pressure treatment of food: equipment and processing. *New Methods of Food Preservation* (1995), S. 123-158
- [Morr07] Morris, C.; Brody, A. L.; Wicker, L.: Non-Thermal Food Processing/Preservation Technologies: A Review with Packaging implications. *Packaging Technology and Science* 20 (2007), S. 275-286
- [Mort96] Mortimer, C. E.: Chemie. 6. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1996
- [Mrki06] Mrkic, S.; Galic, K.; Ivankovic, M.; Hamin, S.; Cikovic, N.: Gas Transport and Thermal Characterization of Mono- and Di-Polyethylene Films Used for Food Packaging. *Journal of Applied Polymer Science* 99 (2006), S. 1590 – 1599
- [Murn37] Murnaghan, F. D.: Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics* 49 (1937), S. 235-260
- [Müll03] Müller, K.: O₂-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge. München: Technische Universität, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Diss., 2003
- [Nayl95] Nayler, C. C.; Meier, R. J.; Kip, B. J.; Williams, K. P. J.; Mason, S. M.; Conroy, N.; Gerrard, D. L.: Raman Spectroscopy Employed for the Determination of the Intermediate Phase in Polyethylene; *Macromolecules* 28 (1995), S. 2969-2978
- [Nava02] Navaro, M.; Verret, C.; Pardon, P.; El Moueffak, A.: Changes in volatile aromatic compounds of strawberry puree treated by high-pressure during storage; *High Pressure Research* 22 (2002), S. 693-696
- [Neog96] Neogi, P.: Diffusion in Polymers. New York: Marcel Dekker Inc., 1993
- [Nish78] Nishimura, Y.; Hirakawa, A.; Tsuboi, M.: Resonance Raman Spectroscopy of Nucleic Acids. In: Clark R. J.H.; Hester R. E. (Hrsg.) *Advances in infrared and Raman spectroscopy* 5. London: Wiley Heyden, 1978, S. 217
- [NLM09] United States National Library of Medicine:
<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidheavy.jsp>. 20.09.2009
- [Ochi92] Ochiai, S.; Nakagawa, Y.: Packaging for high pressure food processing. *High Pressure and Biotechnology* 224 (1992), S. 515-519
- [Olaf95] Olafson, G.; Hildigsson, I; Bergenstahl, B.: Transport of oleic and acetic acids from emulsions into low density polyethylene; effects of adhesion with aluminium foil in laminated packaging material. *Journal of Food Science* 60 (1995), S. 420-425
- [Ohlo04] Ohloff, G.: Düfte, Signale der Gefühlswelt. Zürich: Verlag Helvetica Chimica Acta, 2004, S. 166

- [Oteg07] Otegui, J.; Vega, J. F.; Martín, S.; Cruz, V.; Flores, A.; Domingo, C.; Martínez-Salazar, J.: The unit cell expansion of branched polyethylene as detected by Raman spectroscopy: an experimental and simulation approach. *Journal of Material Science* 42 (2007), S. 1046-1049
- [Özpo93] Özpozan, T.: Essen: Monitoring of a Polymerization by Raman Spectroscopy and Simulation of the Observed Spectra. Universität-Gesamthochschule Essen, Fachbereich Chemie, Diss., 1993
- [Pace79] Pace R. J.; Dwyer A.: Statistical mechanical model of diffusion of complex penetrants in polymers. *Journal of Polymer Science - Polymer Physics Edition* 17 (1979), S. 1675-1708
- [Pain82] Painter, P. C.; Coleman, M. M.; Koenig, J. L.: The theory of vibrational spectroscopy and its application to polymeric materials. New York: Wiley & Sons
- [Patt99] Patterson, M. F.; Linton, M.; McClements, J. M. J.: Pathogen Inactivation by High Pressure Treatment of Foods. In: Ludwig, H. (Hrsg.): *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer, 1999
- [Pete75] Peterlin, A.: Dependence of diffusive transport on morphology of crystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 11 (1975), Nr. 1, S. 57-87
- [Pete05] Petersen, J. H.; Trier, X. T.; Fabeck, B.: Mathematical modelling of migration: A suitable tool for the enforcement authorities? *Food additives and contaminants* 22 (2005), Nr. 10, S. 938-944
- [Pica07] Picard, A.; Daniel, I.; Montagnac, G.; Oger, P.: In situ monitoring by quantitative Raman spectroscopy of alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* under high pressure. *Extremophiles* 11 (2007), S. 445-452
- [Pige91] Pigeon, M.; Prud'homme, R. E.; Pbozlet, M.: Characterization of Molecular Orientation in Polyethylene by Raman Spectroscopy. *Macromolecules* 24 (1991), Nr. 20, S. 5687-5694
- [Piri08] Piringier, O. G.: A Uniform Model for Prediction of Diffusion Coefficients. In: Piringier, O. G., Baner, A. L.: *Plastic Packaging*. 2. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008
- [Piri93] Piringier, O. G.: *Verpackungen für Lebensmittel*. Weinheim: VCH-Verlag, 1993
- [Pupp90] Puppels, G. J.; de Mul, F. F. M.; Otto, C.; Greve, J.; Robert-Nicaud, D. J.; Arndt-Jovin, D. J.; Jovin, T. M.: Studying single living cells and chromosomes by confocal Raman microspectroscopy. *Nature* 347 (1990), S. 301-303
- [Rama28] Raman, C.V.; Krishnan, K.S.: A New Type of Secondary Radiation. *Nature* 121 (1928), Nr. 3048, S. 501-502i
- [Reps99] Reys, A.; Warminska-Radyko, I.; Dajnowiec, F.: Effects of High Pressure on Yoghurt. In: Ludwig, H. (Hrsg.): *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer, 1999
- [Rhee02] Rhee, S.; White, J. L.: Crystal Structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films. *Polymer* 43 (2002), S. 5903 - 5914
- [Ric04] Richter T.; Schmerder A.: Effect of high pressure on food packaging polymers - in-situ permeation measurements and observation of structural changes. *Advances on High Pressure Research - Proceedings of the 42th EHPRG Congress* (2004)
- [Ric05] Richter T.; Langowski H.-C.: Hochdruckbehandlung von verpackten Lebensmitteln - Beurteilung flexibler, polymerer Verpackungsmaterialien für den Einsatz in der Hochdruckpasteurisation. *Der Weihenstephaner* 44 (2005), Nr. 2, S. 83-86
- [Ric07] Richter T.; Langowski H.-C.: High pressure treatment of modified atmosphere packaged foods - the impact of the packaging. *Joint 21th AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology* (2007)
- [Ric07_2] Richter, T., Langowski, H.-C.: Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln mit Schutzgas - Bedeutung der Verpackung. *Chemie Ingenieur Technik* 79 (2007), Nr. 9, S. 1447

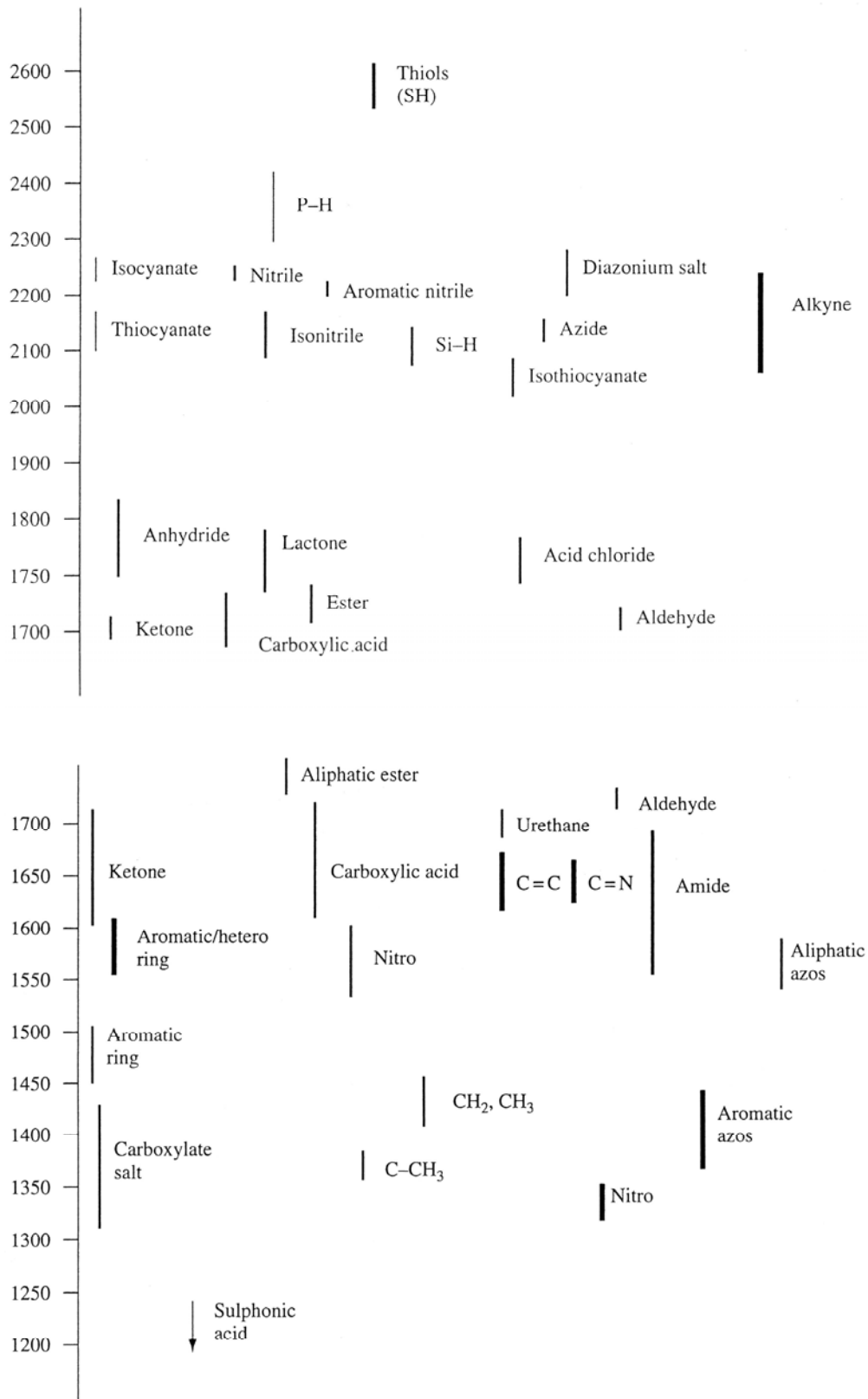
- [Ric07_4] Richter, T.: Haltbarmachung von Lebensmitteln durch Hochdruck - Welchen Einfluss hat die Verpackung. 42. Kulmbacher Woche (2007)
- [Ric08] Richter, T.; Sterr, J.: Verpackungen für hochdruckbehandelte Lebensmittel – Anforderungen, Risiken, Chancen. Tagung der Universität für Bodenkultur Wien zur Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln (2008)
- [Ric10_1] Richter, T.; Sterr, J.; Jost, V.; Langowski, H.-C.: High pressure induced structural effects in plastic packaging. High Pressure Research 30 (2010), Nr. 4, S. 555-566
- [Ric10_2] Richter, T.: Schutzrecht DE 102009042088 A1 (Veröffentlichungsdatum 02.12.2010), Vorrichtung und Verfahren zur Hochdruckbehandlung von Produkten.
- [Roge85] Rogers, C. E.: Permeation of gases and vapours in Polymers. In: Comyn, J.: Polymer Permeability. Essex: Elsevier Applied Science Publishers, 1985
- [Ross96] Rossi, G.: Macroscopic description of solvent diffusion in polymeric materials. Trends in Polymer Science 4 (1996), Nr. 10, S. 337-342
- [Rub99] Rubens, P.; Bec, N.; Lange, R.; Balny, C.; Frank, J.; Heremans, K.: Conformational Changes of Lipoxygenase at Elevated Pressure and Temperature. In: Ludwig, H. (Hrsg.): Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology. Heidelberg: Springer, 1999
- [Rull93] Rull, F.; Prieto, A. C.; Casado, J., M.; Sobron, F.; Edwards, H. G. M.: Estimation of Crystallinity in Polyethylene by Raman Spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy 24 (1993), S. 545–550
- [Sadl90] Sadler, G. D.; Braddock, R. J.: Oxygen Permeability of low density polyethylene as a function of limonene absorption: an approach modeling flavor scalping. Journal of Food Science 55 (1990), S. 587-588
- [Scha02] Schauwecker, A.; Balasubramaniam, V. M.; Sadler, G.; Pascall, M.; Adhikari, C.: Influence of high-pressure processing on selected polymeric materials and on the migration of a pressure-transmitting fluid. Packaging Technology and Science 15 (2002), S. 1-8
- [Scha03] Schaube J.: Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie in zweiphasigen Elastomeren. Hannover: Universität, Fachbereich Chemie, Diss., 2003
- [Scha04] Schaetzel, P.; Vauclair, C.; Nguyen, Q. T. ; Bouzerar, R.: A simplified solution-diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model. Journal of Membrane Science 244 (2004), S. 117-127
- [Schei02] Scheibenzuber, M.: Molekulare und klinische Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung von allergenen Lebensmitteln. München: Technische Universität, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Diss., 2002
- [Shie05] Shieh, Y.-T.; Yang, H.-S.: Morphological changes of polycaprolactone with high-pressure CO₂ treatment. The Journal of Supercritical Fluids 33 (2005), S. 193-192
- [Schm04] Schmerder, A.: Einfluss von hohem hydrostatischen Druck auf die Material und Permeationseigenschaften von Polymer-Folien. Heidelberg: Rupprecht-Karls-Universität, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Diss., 2004
- [Schm05] Schmerder, A.; Richter T.; Langowski H.-C.; Ludwig H.: Effect of high hydrostatic pressure on the barrier properties of polyamide-6 films. Brazilian Journal of Medical and Biological Research 38 (2005), Nr. 8, S. 1279-1283
- [Schra95] Schrader, B.: Infrared and Raman Spectroscopy. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 19
- [Schwo05] Schwoerer, M.; Wolf, H. C.: Organische Molekulare Festkörper. Weinheim: Wiley-VCH, 2005
- [Sfir81] Sfirakis, A.; Rogers, C. E.: Sorption and diffusion of alcohols in amorphous polymers. Polymer Engineering and Science 21 (1981), Nr. 9, S. 542-547

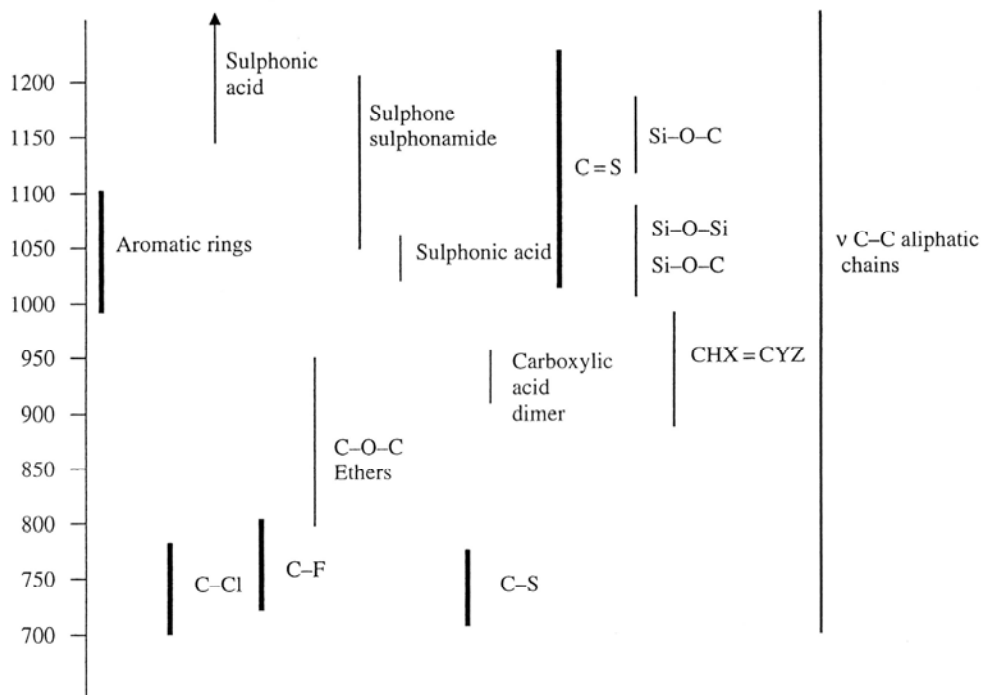
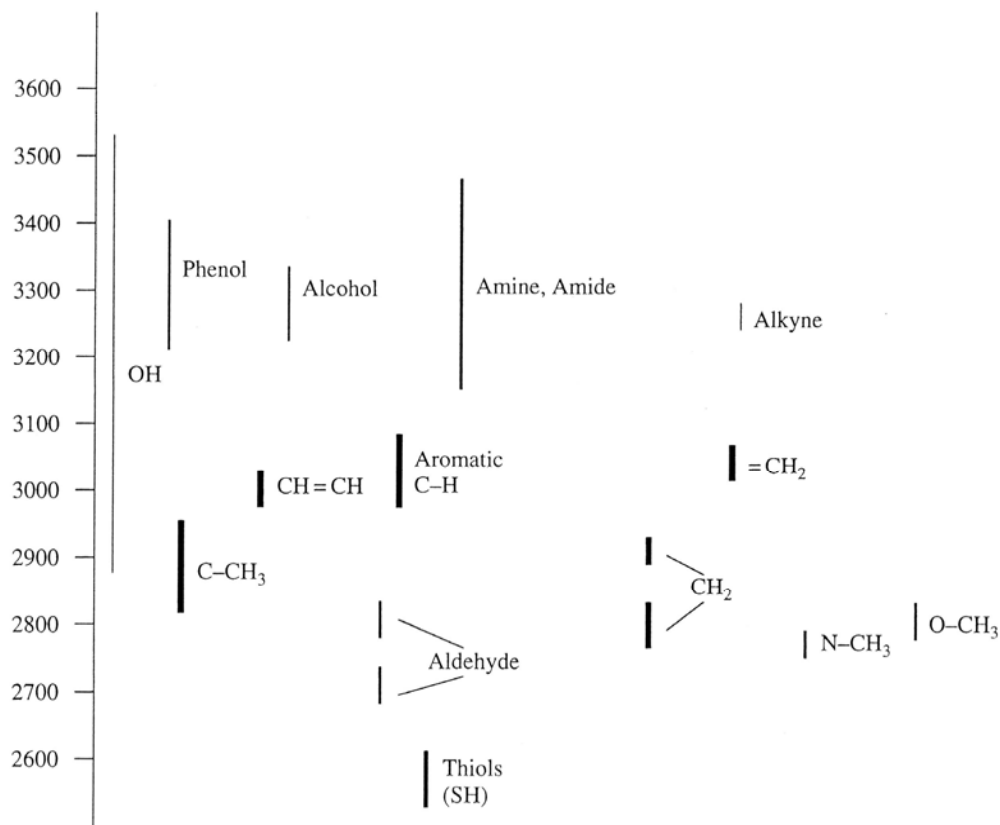
- [Shan07] Shantarovich, V. P.; Suzuki, T.; Yampol'skii Y. P.; Budd, P.; Gustov, V. V.; Kevdina, I. B.; Pastukhov, A. V.; Berdonosov, S. S.; Bozhevol'nov V. E.: Positronium annihilation data and actual free-volume distribution in polymers. *High Energy Chemistry* 41 (2007), Nr. 5, S. 370-380
- [Sing96] Singhal A., Leslie J. F.: Dynamic two-dimensional infrared spectroscopy of the crystal-amorphous interphase region in low-density polyethylene. *Polymer* 37 (1996), Nr. 12, S. 2335 - 2343
- [Sing01] Singh, R. P.; Yousef, A. E.: *Technical Elements of New and Emerging Non-Thermal Food Technologies*, Rom: FAO, 2001
- [Solm04] Solms von, N.; Nielsen, K.; Hassager, O.; Rubin, A.; Dandekar, A. Y.; Andersen, S. I.: Direct measurement of Gas Solubility in Polymers with a High-Pressure Microbalance. *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004), S. 1476-1488
- [Solm05] Solms von, N.; Rubin, A.; Andersen, S. I.; Stenby E. H.: Directs Measurement of High Temperature/High Pressure Solubility of Methane and Carbon Dioxide in Polyamide (PA-11) using a High-Pressure Microbalance. *International Journal of Thermophysics* 26 (2005), Nr. 1, S. 115 - 125
- [Spie99] Spieß, G.; Klapötke, T. M.: Einführung in die Raman Spektroskopie. *Chemie in Labor und Biotechnik* 49 (1999), Nr. 9, S. 351-354
- [Smek23] Smekal, A.: Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften* 11 (1923), Nr. 32, S. 873-875
- [Smi05] Smith, E.; Dent, G.: *Modern Raman Spectroscopy*. West Sussex: John Wiley & Sons, 2005
- [Snyd65] Snyder, R. G.; Schachtschneider, J. H.: A valence force field for saturated hydrocarbons Valence. *Spectrochimica Acta* 21 (1965), Nr. 1, S. 169-195
- [Stenc90] Stencel, J. M.: *Raman Spectroscopy for Catalysis*. New York: Van Nostrand Reinhold Series, 1990
- [Ster80] Stern, S. A.; Saxena, V.: Concentration-dependent transport of gases and vapors in glassy polymers. *Journal of Membrane Science* 7 (1980), Nr. 1, S. 47-59
- [Ster81] Stern, S. A.; Frisch, H. L.: The Selective Permeation of Gases through Polymers. *Annual Review of Materials Science* 11(1981), S. 523-550
- [StMJV08] Bayerisches Staatsministerium der Justiz und für Verbraucherschutz:
<http://www.vis.bayern.de/ernaehrung/lebensmittel/technologie/hochdruckpasteurisieren.htm>.
20.09.2009
- [Stro78] Strobl, G. R.; Hagedorn, W.: Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene. *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition* 16 (1978), S. 1181-1193
- [Stua96] Stuart B. H.: Polymer crystallinity studied using Raman Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* 10 (1996), S. 79-87]
- [Tawf98] Tawfik, M. S.; Devlieghere, F.; Huyghebaert, A.: Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET. *Food Chemistry* 61 (1998), S. 157-162
- [Tang99] Tangwongchai, R.; Ledward, D. A.; Ames, J. M.: Effect of High Pressure on Lipoxygenase Activity in Cherry Tomatoes. In: Ludwig, H. (Hrsg.): *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Heidelberg: Springer, 1999
- [Tasu65] Tasumi, M.; Shimanouchi, T.: Crystal Vibrations and Intermolecular Forces of Polymethylene Crystals. *Journal of Chemical Physics* 43, Nr. 4, S. 1245-1258
- [Thak98] Thakur, B. R.; Nelson, P. R.: High pressure and preservation of food. *Food Reviews International* 14 (1998), S. 427-447

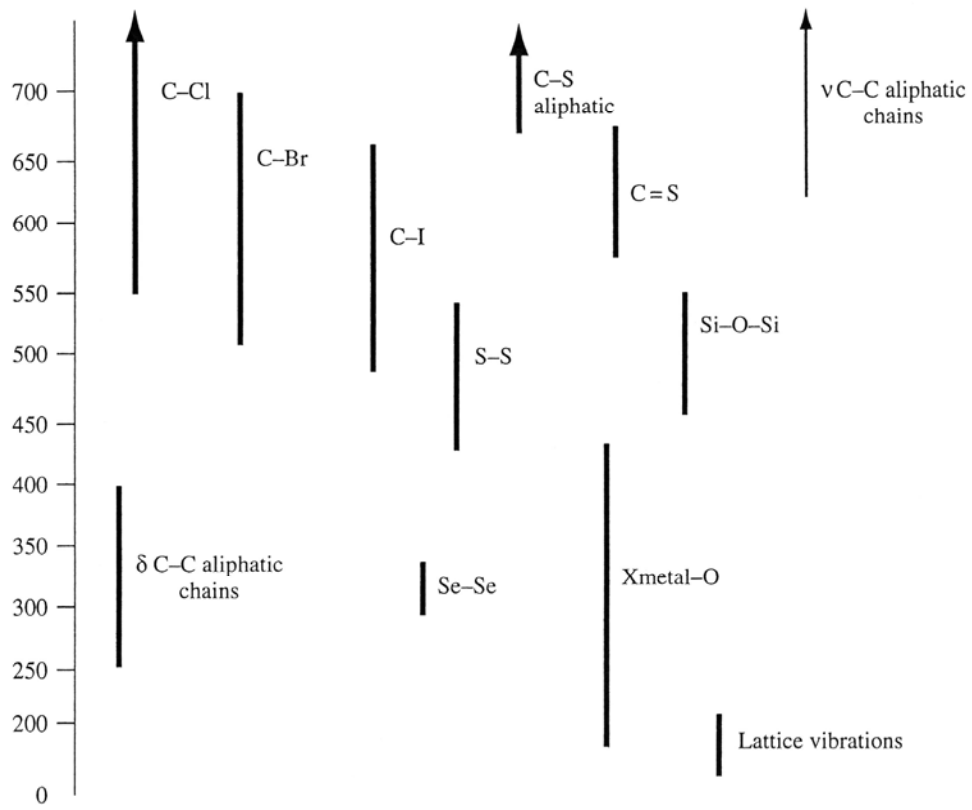
- [Thra99] Thran, A.; Kroll, G.; Faupel, F.: Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers. *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics* 37 (1999), Nr. 23, S. 3344-3358
- [Thro99] Throne, J. L.; Beine, J.; Heil, M.: *Thermoformen*. München: Hanser, 1999
- [Tiek97] Tieke, B.: *Makromolekulare Chemie*. Weinheim: VCH Wiley, 1997
- [Ting02] Ting, E.; Balasubramaniam, V.M.; Raghubeer, E.: Determining thermal effects in high-pressure processing. *Food Technology* 2 (2002), Nr. 56, S. 31-35
- [Tsuj03] Tsujita Y.: Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids. *Progress in Polymer Science* 28 (2003), S. 1377-1401
- [Turn70] Turnbull, D.; Cohen, H.: On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition. *Journal of Chemical Physics* 52 (1970), Nr. 6, S. 3038-3041
- [Uhle06] Uhlemann, U.; Schmitt, M.; Oehme, K.-L.; Notni, J.; Anders, E.; Popp, J.: Introduction of a high pressure cell for use with Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006), S. 442-446
- [Veld03] Veld P. J., Rutledge G.C.: Temperature-Dependent Elasticity of a Semicrystalline Interphase Composed of Freely Rotating Chains. *Macromolecules* 36 (2003), S. 7358 – 7365
- [Viet65] Vieth, W.R.; Vieth, K. J.: A model for diffusion in a glassy polymer. *Journal of Colloid Science* 20 (1965), S. 1014–1022
- [Viet72] Vieth, W.R.: Dual sorption theory. *Journal of Membrane Science* 1 (1976), S. 177–220
- [Vinc04] Vincenzi de, M.; Stamatii, A.; Vincenti de, A.; Silano, M.: Constituents of aromatic plants: carvacrol. *Fitoterapia* 75 (2004), S. 801-804
- [Wart03] Wartewig, S.: *IR and Raman Spectroscopy*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [Wesc97] Wesch, A.; Dahmen, N.; Ebert, K.; Schön, J.: Grenzflächenspannungen, Tropfengrößen und Kontakt-winkel im Zweiphasensystem H₂O/CO₂ bei Temperaturen von 298 bis 333 K und Drücken bis 30 MPa. *Chemie Ingenieur Technik* 69 (1997), Nr. 7, 942-946
- [Wijm95] Wijmans, J. G.: The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* 107 (1995), S. 1-21
- [Wijm04] Wijmans, J. G.: The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations. *Journal of Membrane Science* 237 (2004), S. 39-50
- [Wild06] Wilding, M. C.; Wilson, M.; McMillan, P. F.: Structural studies and polymorphism in amorphous solids and liquids at high pressure. *Chemical Society Reviews* 35 (2006), S. 964-986
- [Will01] Williams, A. C.; Barry, B. W.: Raman Spectroscopy. *Cutaneous and ocular toxicology* 20 (2001), Nr. 4, S. 497-511
- [Will02] Willige van R. W. G.: Influence of flavor absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging. *Food Additives and Contaminants* 19 (2002), Nr. 3, S. 303-313
- [Willi95] Williams K. P. J.; Everall, N. J.: Use of micro Raman spectroscopy for the quantitative determination of polyethylene density using partial least-squares calibration. *Journal of Raman Spectroscopy* 26 (1995), S. 427-433
- [Wils90] Wilson, T.: *Confocal Microscopy*. London: Academic Press, 1990
- [Wund81] Wunder, S. L.: Raman Spectroscopic Study of the High-pressure Phase of Polyethylene. *Macromolecules* 14 (1981), S. 1024–1030

Anhang

Anhang A: Übersicht über charakteristische ramanaktive Einzel- und Gruppenschwingungen. Die Strichstärke deutet die Raman-Intensität an [Smi05].







Anhang B: Zugprüfuntersuchungen von hochdruckbehandelten Siegelrandbeutel aus den Referenzfolien A, B, C und der Musterfolie Z.

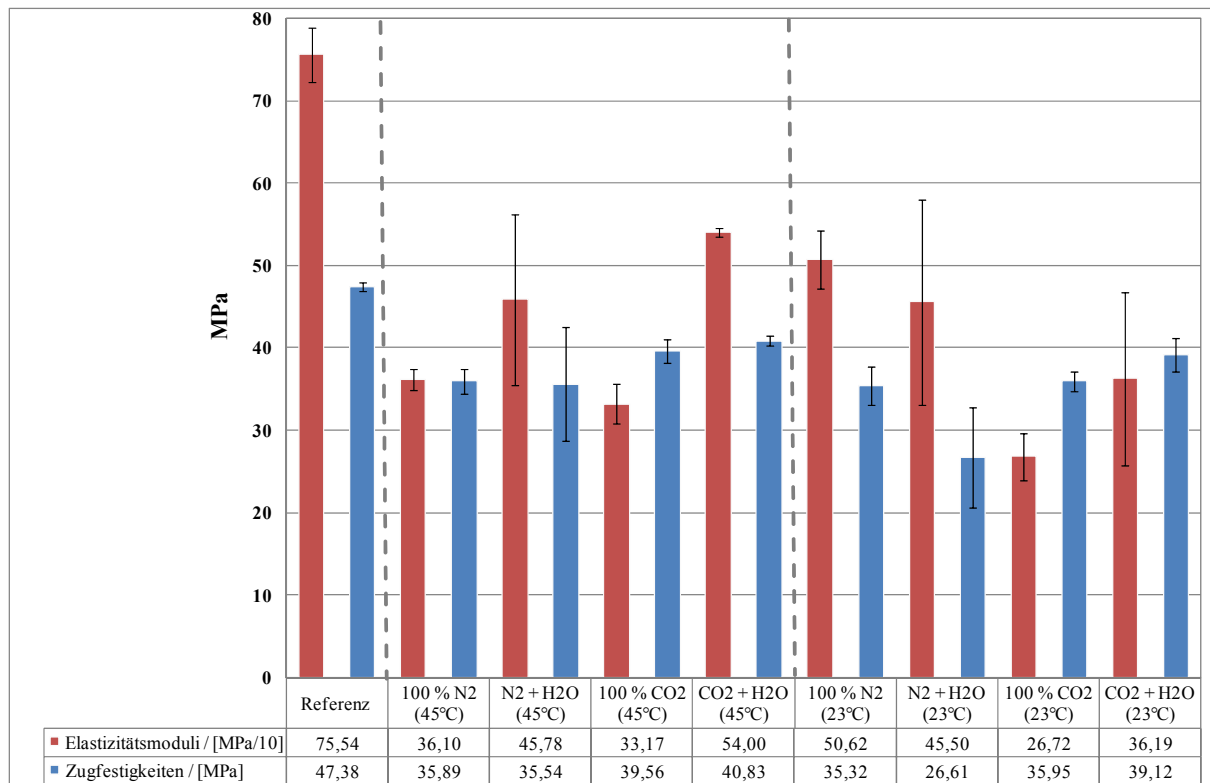


Bild 101: Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie A (bo-PET SiOx / PE-LLD) nach der Hochdruckbehandlung

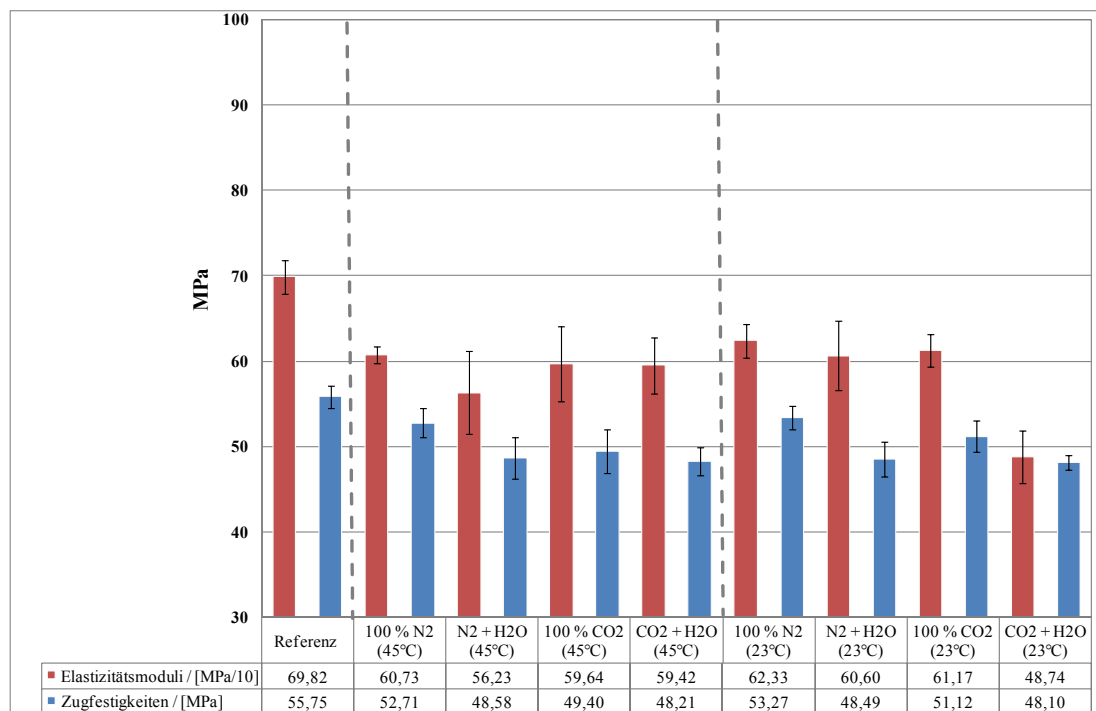


Bild 102: Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie B (bo-PET AlOx / PE-LD) nach der Hochdruckbehandlung

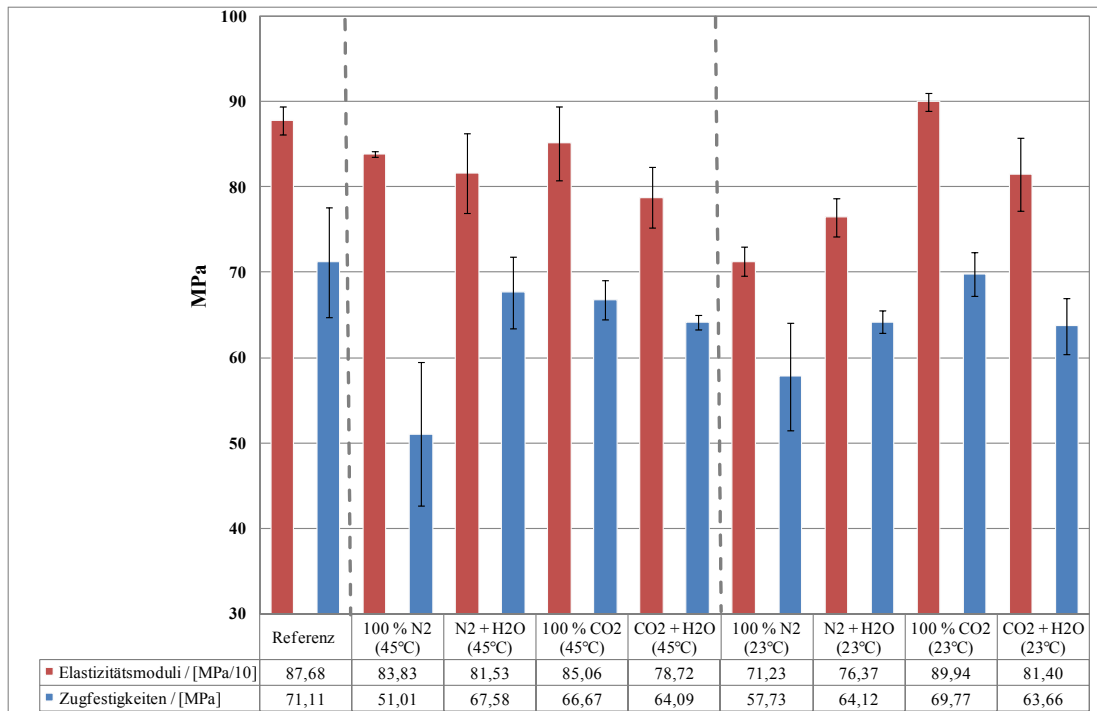


Bild 103: Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie C (bo-PET / PE / EVOH / PE-LD) nach der Hochdruckbehandlung

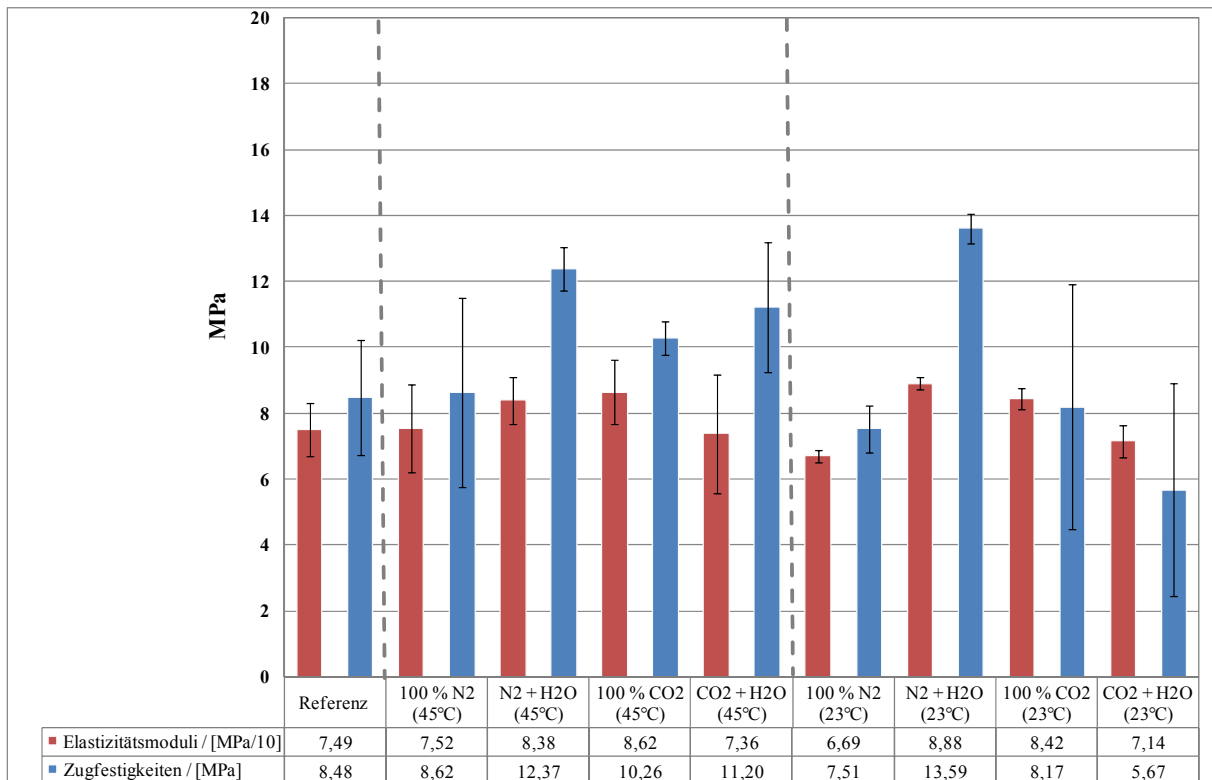


Bild 104: Effektive Zugfestigkeiten und E-Moduli der Folie Z (PE-LD + ZeocatPZ-2/25H + Zeoflair100) nach der Hochdruckbehandlung

Anhang C: Vergleich der Permeationskoeffizienten von β -Ionon und PE-HD-Folienproben während und nach einer Hochdruckbehandlung

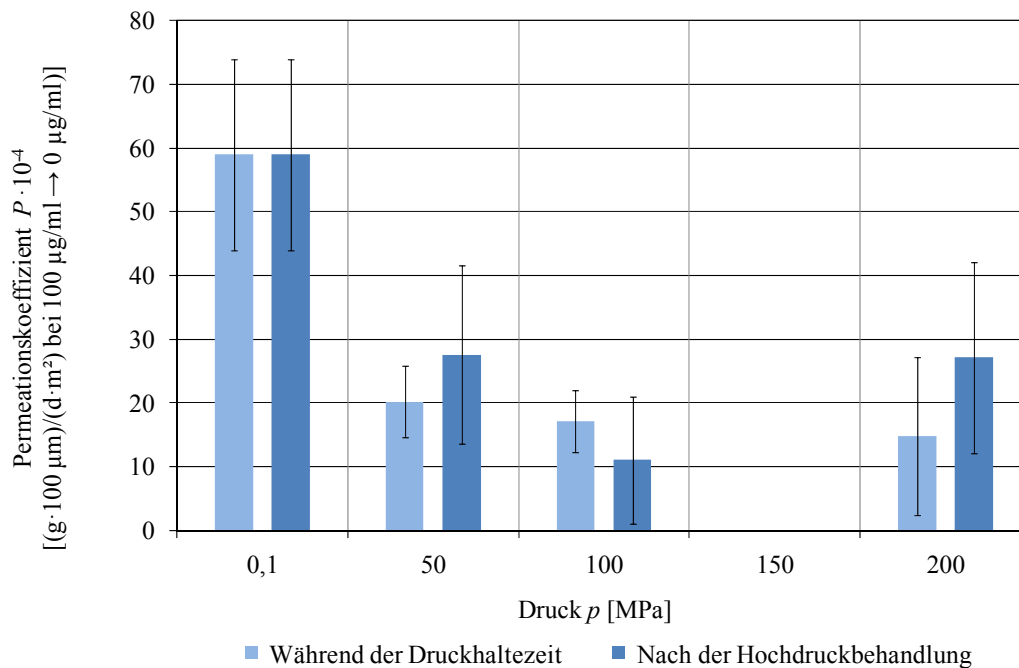


Bild 105: Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-HD (45 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (23 °C)

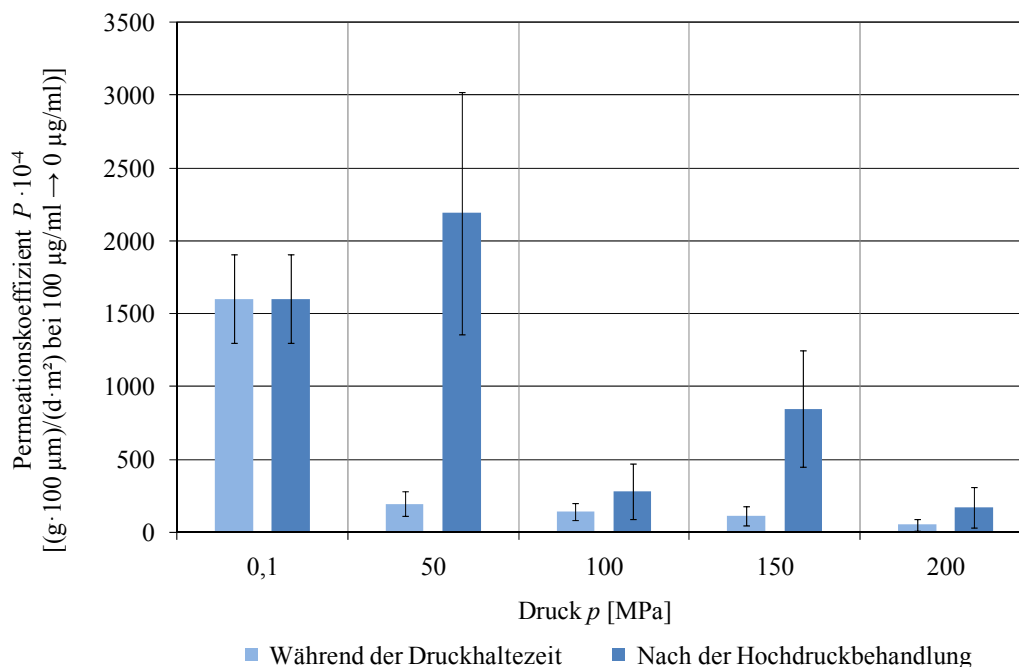


Bild 106: Veränderung des Stoffdurchgangs von β -Ionon durch PE-HD (45 μm) während und nach einer Hochdruckbehandlung (40 °C)

Anhang D: Raman-Spektren von unbehandelten PE-LD-Folienproben im Vergleich zu Folienproben, die ohne Druck in der mit Lösungsmittel gefüllten in-situ-Versuchsanlage bei 0,1 MPa behandelt wurden.

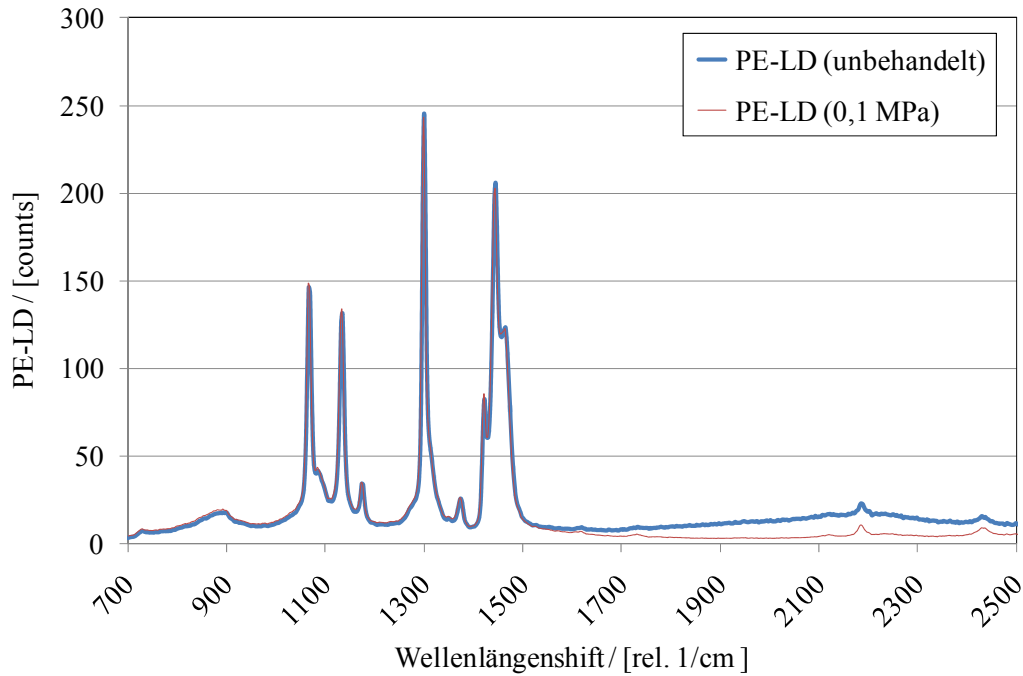


Bild 107: Vergleich des Raman-Spektrums (Fingerprint-Region) der unbehandelten PE-LD-Folie mit PE-LD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage

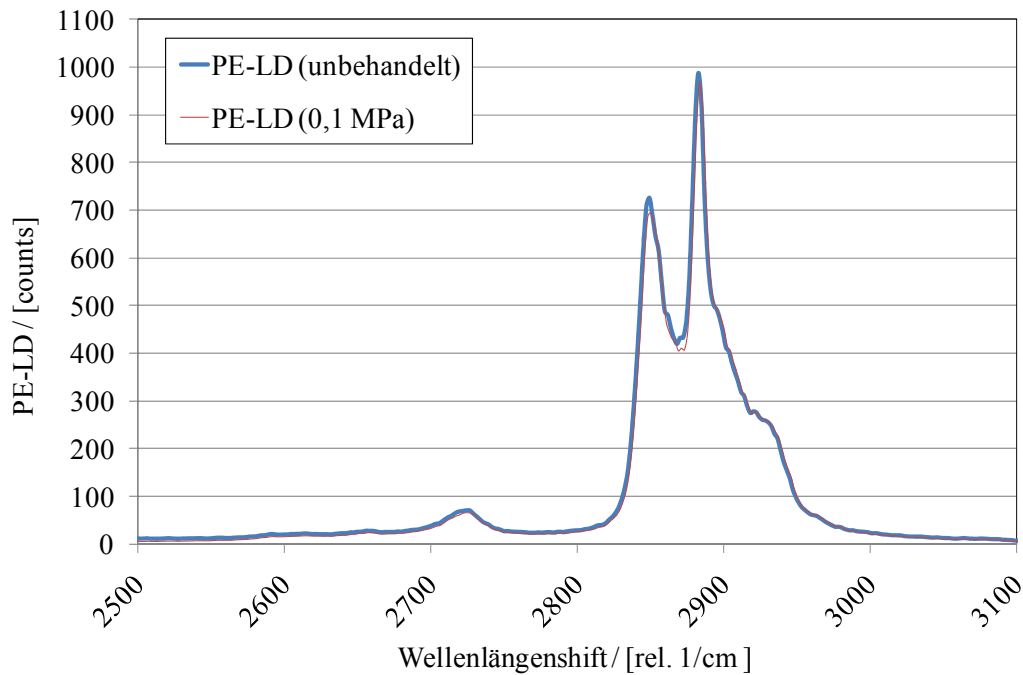


Bild 108: Vergleich des Raman-Spektrums der unbehandelten PE-LD-Folie mit PE-LD-Proben nach einer Behandlung bei 0,1 MPa in der in-situ-Versuchsanlage