
Permeationsmessungen zur Prüfung der Funktionalität von Barrierschichten

Dr. Frank Welle, Johann Ewender
Fraunhofer Institut für
Verfahrenstechnik und Verpackung

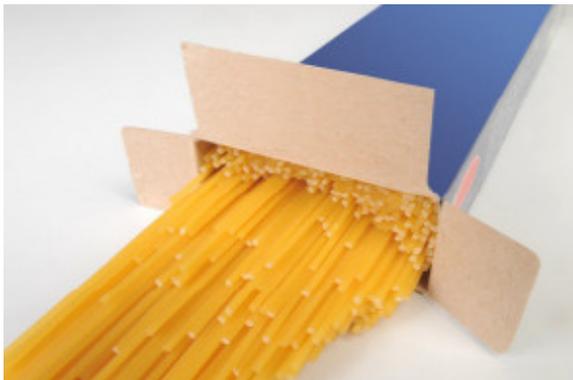


Bild: BfR

BfR Tagung: Mineralöle in Lebensmittel-
verpackungen – Entwicklungen und Lösungsansätze
22. September 2011, Berlin

Hintergrund

- Mineralölkontamination aus Recyclatkarton
- Konzentration im Karton (ungefähre Konzentrationen)
 - Recyclatfasern: 300 bis 1000 mg kg⁻¹ (<C28)
 - Zeitungspapier: ca. 3000 mg kg⁻¹ (<C28)
- komplexe Mischung aus Kohlenwasserstoffen (analytisch nicht auftrennbar)
 - gesättigte Kohlenwasserstoffe (MOSH, Hauptanteil)
 - alkyli substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe (MOAH, ca. 15% bis 25%)
- Migration in das Lebensmittel tritt auf bis ca. C24
- Übergang tolerierbar bis maximal 0.6 mg pro kg Lebensmittel (MOSH), 0.15 mg kg⁻¹ (MOAH)

Lösungsansätze

- Verzicht auf Recyclingfasern
 - genügend Frischfasern?
 - Übergang aus Sekundärverpackungen
 - Mineralöle aus Bedruckung
- Verzicht auf mineralölhaltige Druckfarben
 - im Verpackungsbereich prinzipiell möglich
 - bei Zeitungen derzeit nicht möglich (allenfalls langfristiges Ziel)
 - welche Substanzen werden dann verwendet?
- Optimierung der Reinigungseffizienz beim Recycling
 - hohe Reinigungseffizienzen erforderlich (>99%)
 - hohe Kosten durch Umrüstung der Anlagen
 - neue Recyclingtechnologien erforderlich

Lösungsansätze (2)

- Sortierung des Inputstroms für das Recycling
 - trennen von Zeitungen und Verpackungskartons
 - bereits kontaminierter Verpackungskarton ist nach wie vor im Umlauf
- Verwendung von Barrieren gegenüber Mineralölkomponenten
 - es gibt keine absolute Barrieren
 - Anpassung der Abfüll-/Verpackungsprozesse erforderlich
 - alle Substanzen werden reduziert (auch Sauerstoff und Wasserdampf)
 - geöffnete Verpackungen beim Verbraucher?

Jedoch Barrierelösung ist ...

- eine schnelle Lösung
- (nahezu) unabhängig von den Kartonherstellern

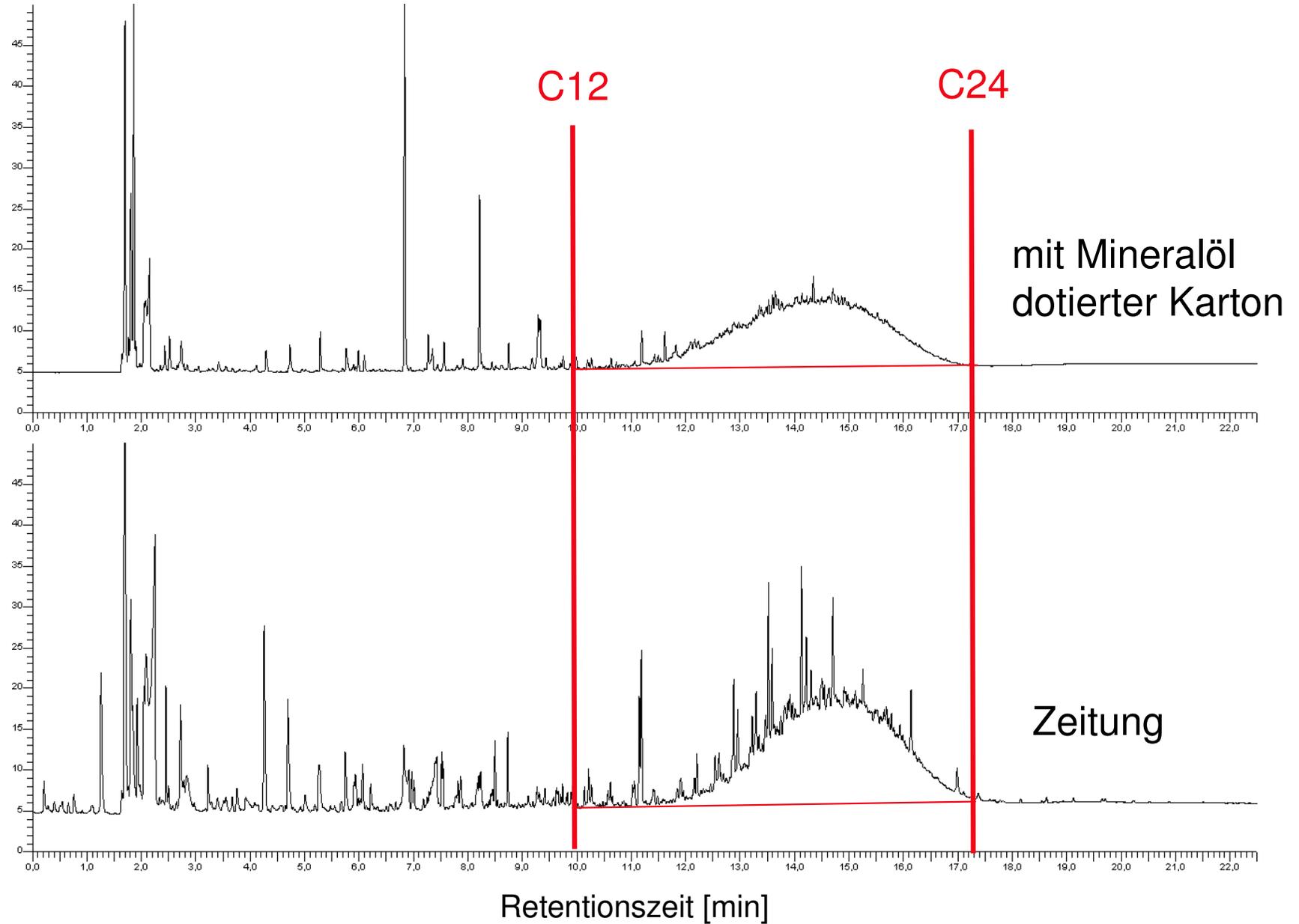
Barrieren

- Problemstellung
 - es gibt keine Literaturdaten zu Barrieren von Kunststoff-Folien gegenüber Mineralölkomponenten
 - publiziert sind hauptsächlich Daten zu Sauerstoff, Wasserdampf und Aromasubstanzen
 - sind diese Daten auf die Mineralölproblematik übertragbar?
 - es gibt derzeit keine Barrieremesstechnik für Mineralölkomponenten

- Ziele bei unserer Methodenentwicklung
 - automatisierte Messtechnik (mindestens ein Messpunkt pro Tag)
 - parallele Bestimmung mehrerer Folien gleichzeitig
 - forcierter Test (z.B. 40 °C bzw. 60 °C)
 - realistischer Ansatz (kontaminierter Karton als Quelle)
 - mehrere (Modell)Substanzen gleichzeitig

Ziel-Substanzen

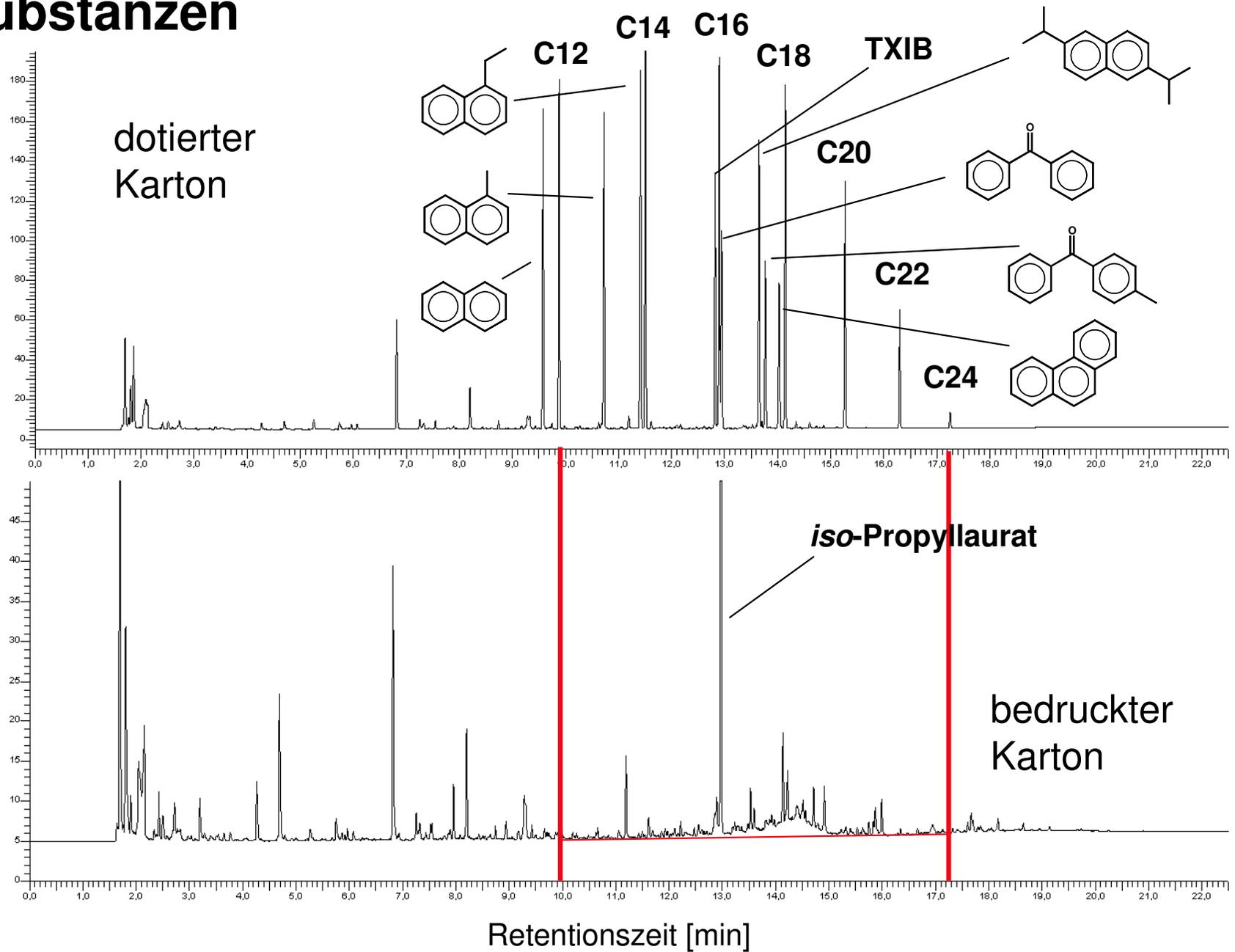
Headspace Gaschromatographie



Ansatz für die Barrierenmesstechnik

- Permeationsmessungen mit Mineralölen nicht (nur schwer) möglich
 - kleine, flüchtige Moleküle permeieren schnell, schwerflüchtige ganz langsam
 - keine Trennung der Substanzen möglich
 - Vorhersage nicht möglich, da Permeationsraten der Substanzen nicht bestimmt werden können
 - Quantifizierung daher allenfalls als Summenparameter möglich
 - schlechte Nachweisgrenzen, da schlechte Peakform
- Ansatz: Permeationsmessungen mit Modellsubstanzen
 - analytisch gut auftrennbare Modellsubstanzen für MOSH und MOAH (bzw. andere migrationsrelevante Substanzen)
 - Konzentrationen ca. 750 mg kg^{-1} pro Substanz (Verbesserung der Nachweisgrenzen)
 - Verwendung von dotiertem Karton

Ziel-Substanzen



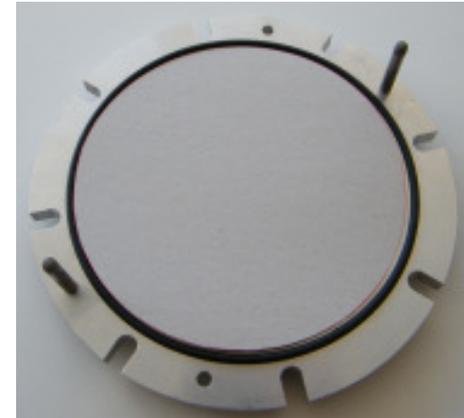
Modellsubstanzen für die Barrieremessungen

	MG [g mol ⁻¹]	bp [°C]	log p [hPa]
■ Naphthalin	128.2	218	-0,69
■ 1-Methylnaphthalin	142.2	245	-1,05
■ 1-Ethylnaphthalin	156.2	260	-1,49
■ Dodecan	170.3	216	-0,81
■ Phenanthren	178.2	332	-3,54
■ Benzophenon	182.2	305	-2,85
■ 4-Methylbenzophenon	196.3	326	-3,45
■ Tetradecan	198.4	254	-1,84
■ 2,6-Diisopropylnaphthalin	212.3	279	-3,14
■ Hexadecan	226.4	287	-2,82
■ Octadecan	254.5	316	-3,85
■ Eicosan	282.6	343	-4,91
■ TXIB	286.4	280	-2,51
■ Docosan	310.6	369	-5,91
■ Tetracosan	338.7	391	-6,92

Messzellen



1. Messzelle mit Dichtring



2. mit dotiertem Karton

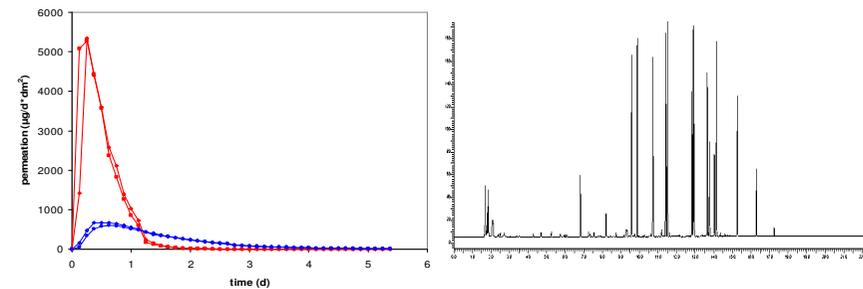
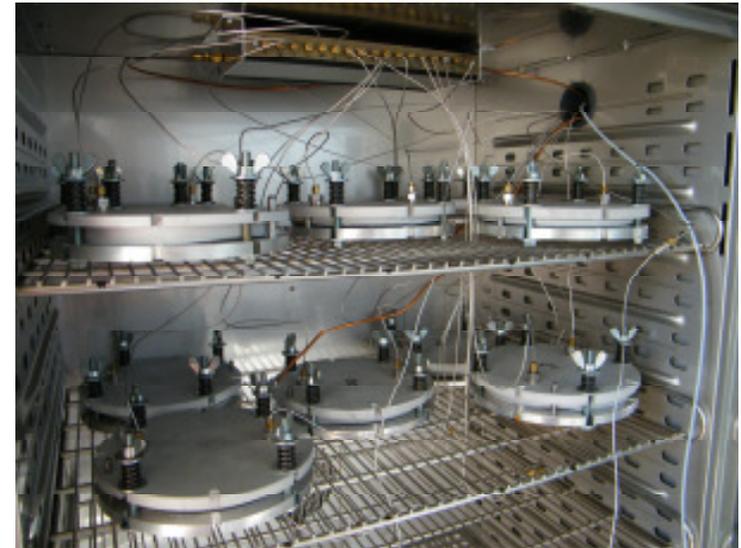
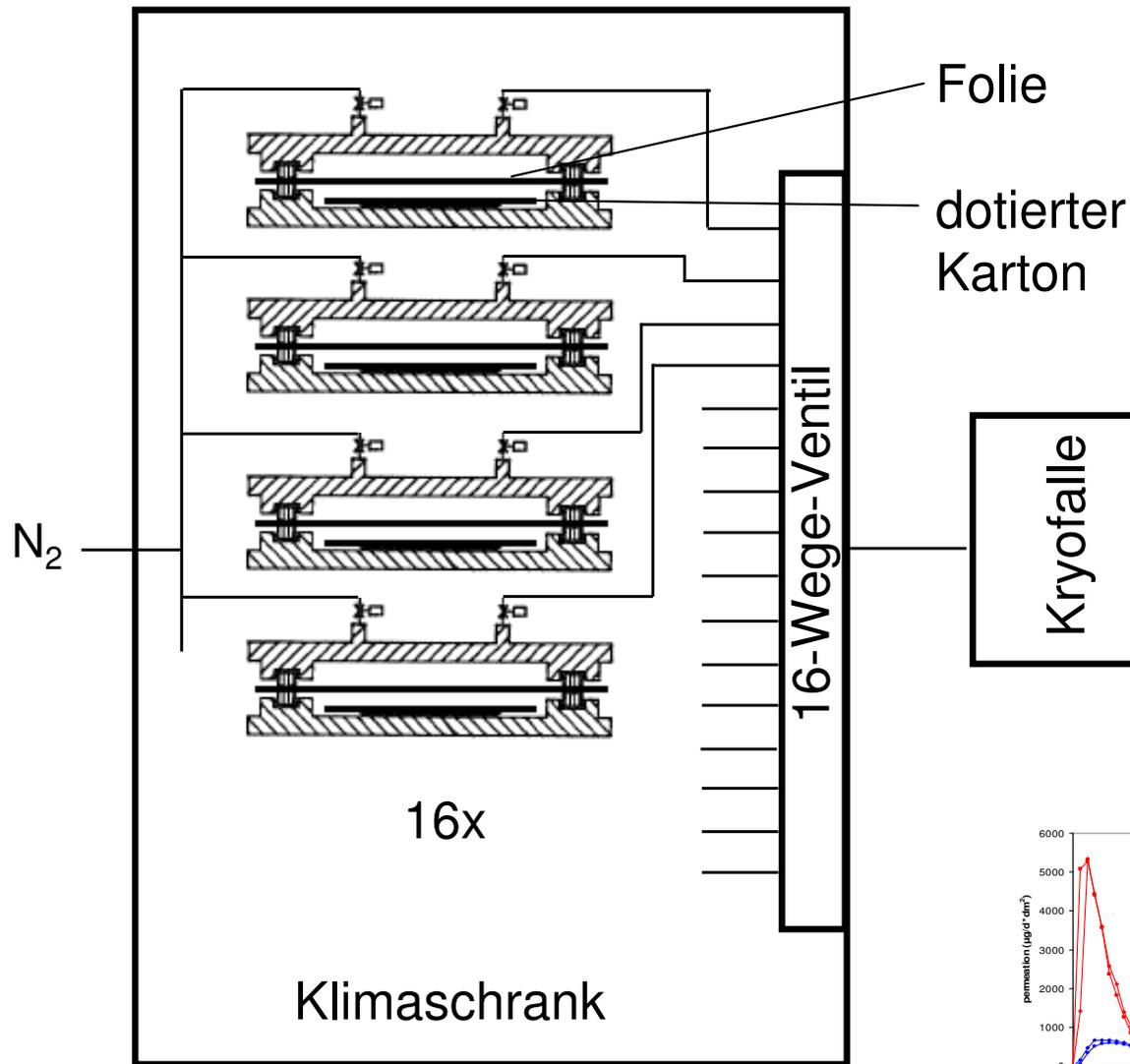


3. mit Folie



4. geschlossene Zelle

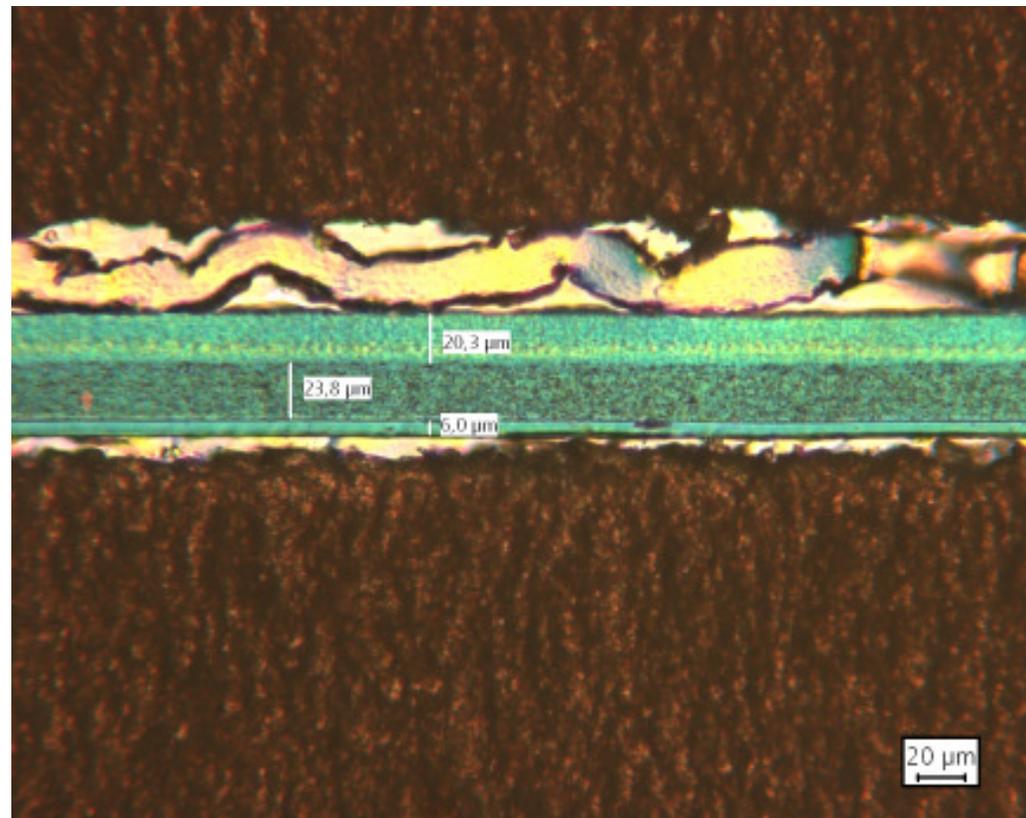
Schematischer Aufbau



Folienmaterialien / Schichtaufbau

- Schichtaufbau aller untersuchten Folien wurde mittels Mikrotom-Schnitte und IR Mikroskop bestimmt
- Herstellerangaben zum Schichtaufbau differierten zum Teil deutlich zu den experimentell ermittelten Daten

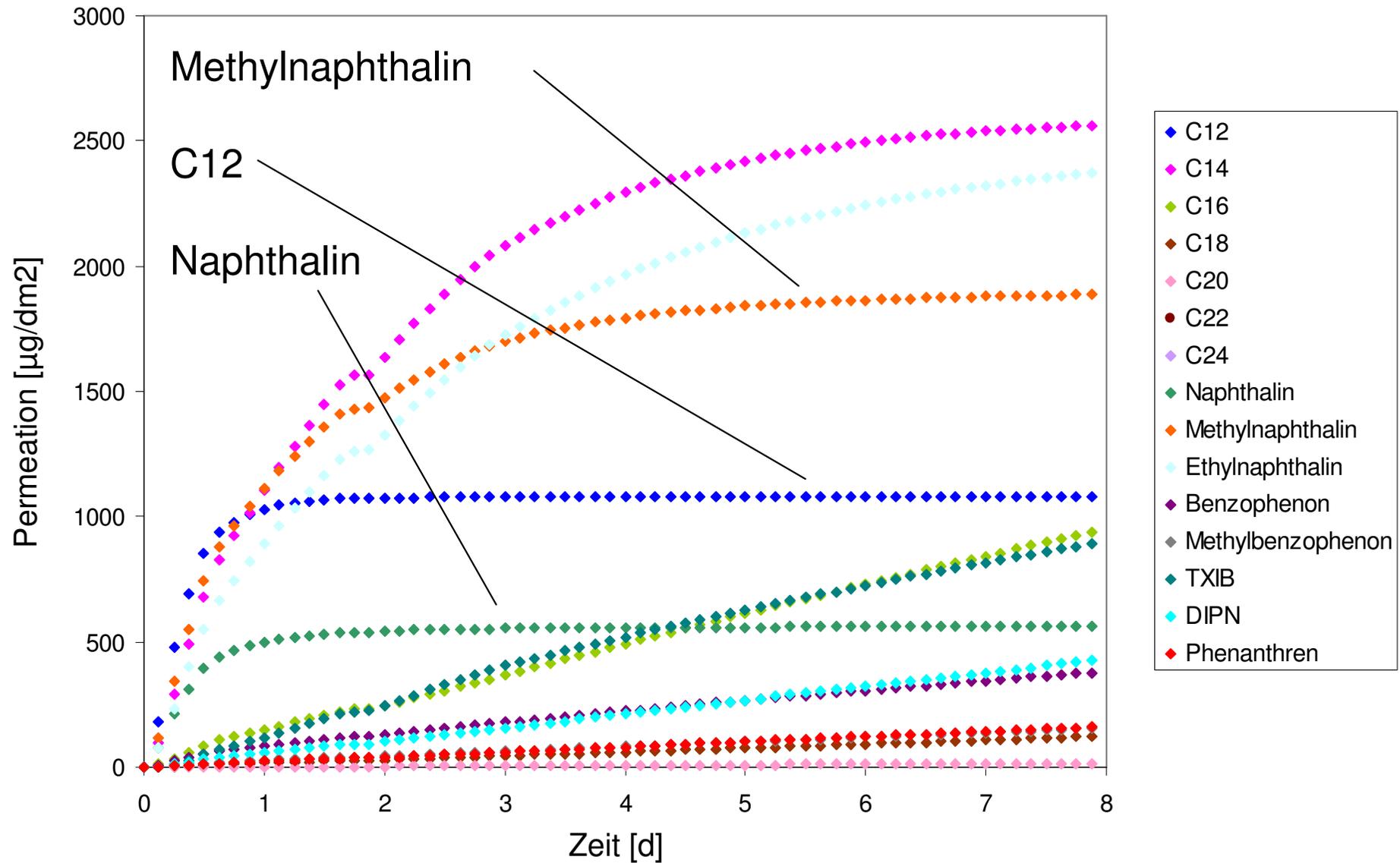
Folie



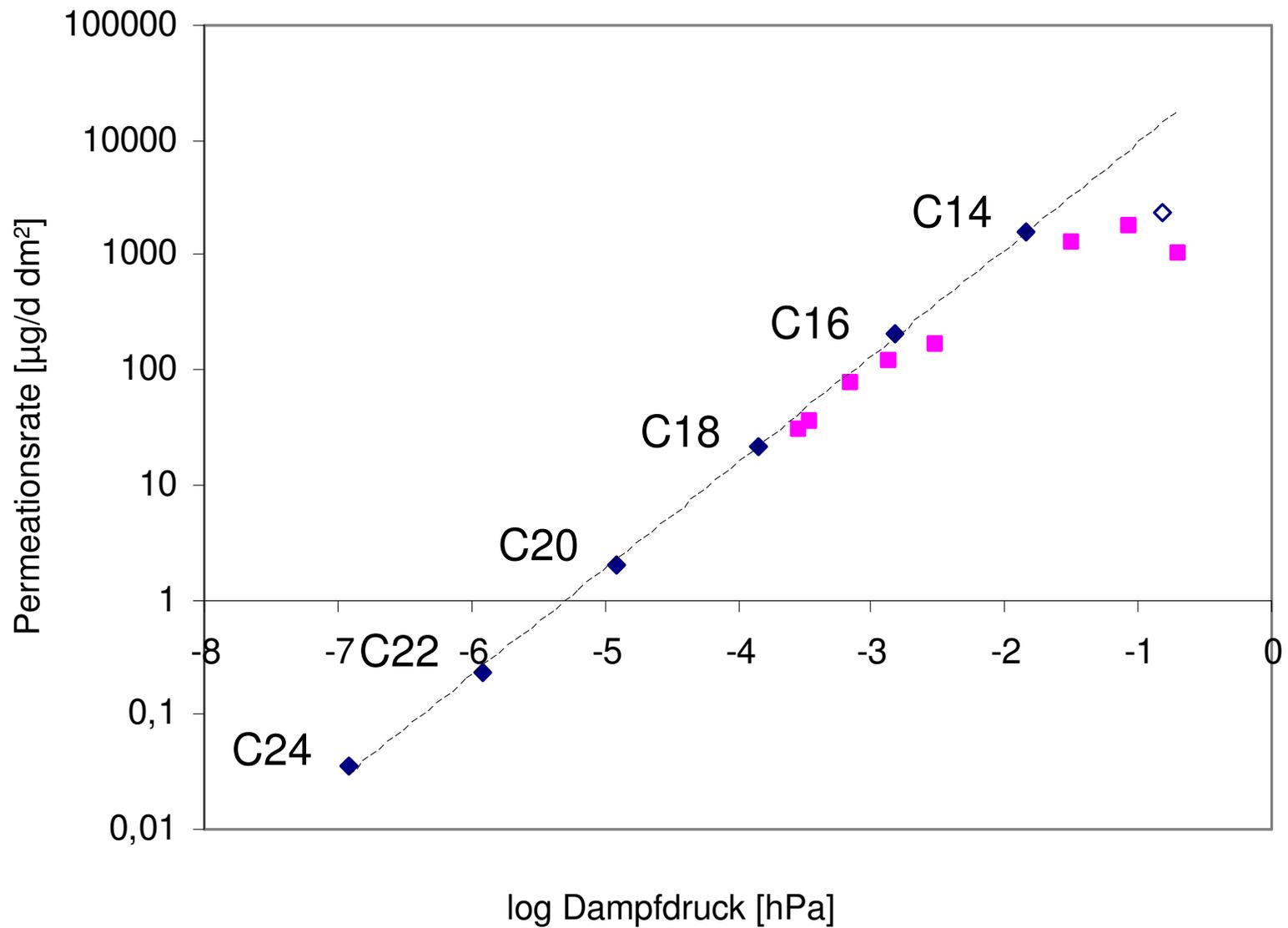
Verwendete Folien - Charakterisierung

- 1 HDPE coex Folie 20.3 μm , 23.8 μm / Siegelschicht 6.0 μm
- 2 OPP mono-Folie 42.5 μm
- 3 PETG 5.5 μm / Kaschierkleber 5.4 μm / HDPE coex Folie 13.2 μm , 11.7 μm / Siegelschicht 4.6 μm
- 4 PETG 7.6 μm / Kaschierkleber 9.0 μm / HDPE coex Folie 18.0 μm , 8.2 μm , 8.8 μm / Siegelschicht 6.6 μm
- 5 OPP 34.8 μm / Kaschierkleber 3.8 μm / HDPE coex Folie 27.2 μm , 26.9 μm / Siegelschicht 5.0 μm
- 6 OPP 19.7 μm / Metallisierung / Kaschierkleber 4.7 μm / OPP 19.7 μm
- 7 OPP 39.2 μm / Druckschicht 6.2 μm und 2.9 μm
- 8 PET 12.4 μm
- 9 OPA 14.9 μm

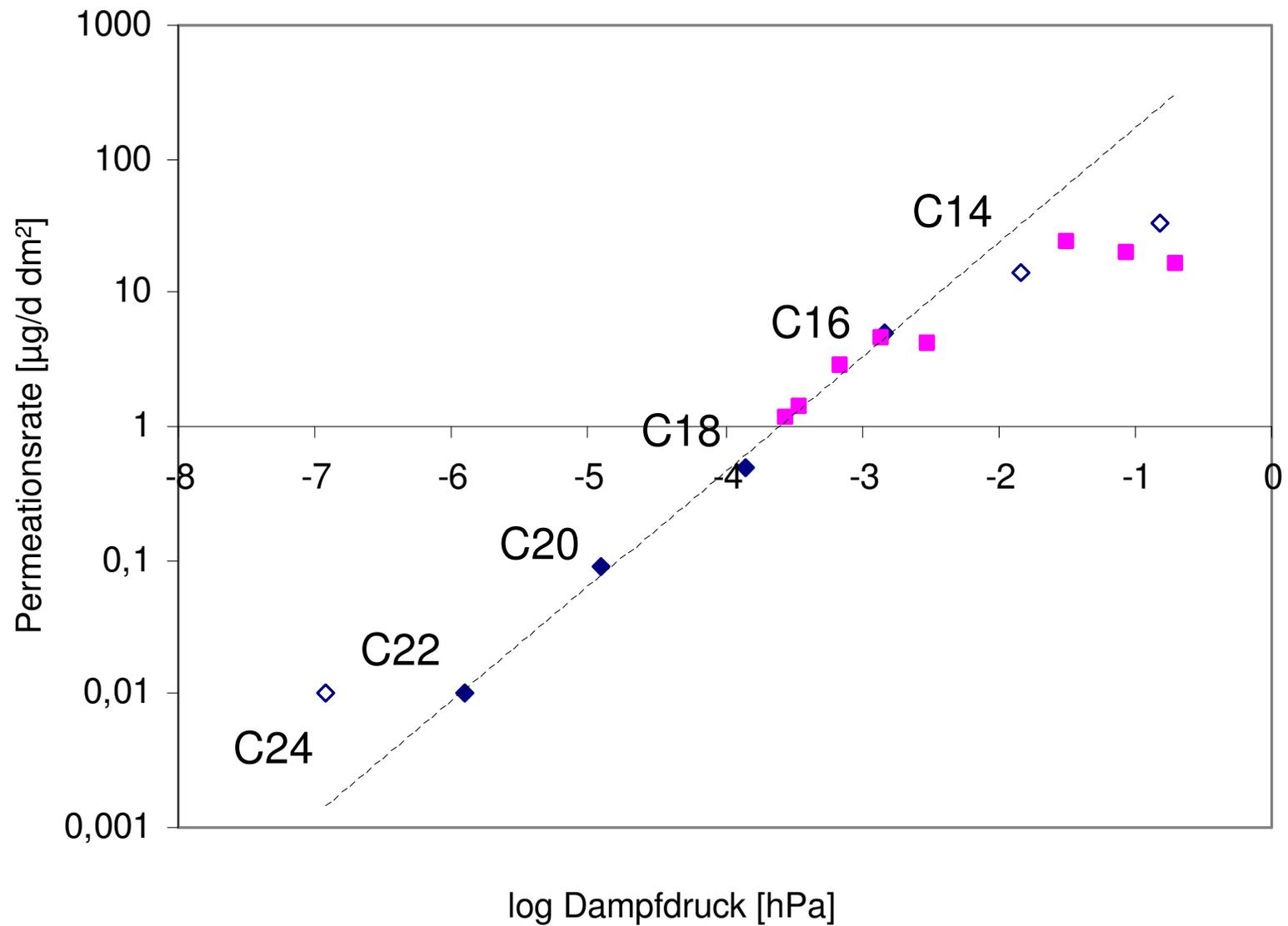
Messkurven (Beispiel HDPE 44 µm mit Siegelschicht)



Korrelation (Beispiel HDPE 44 μm mit Siegelschicht)



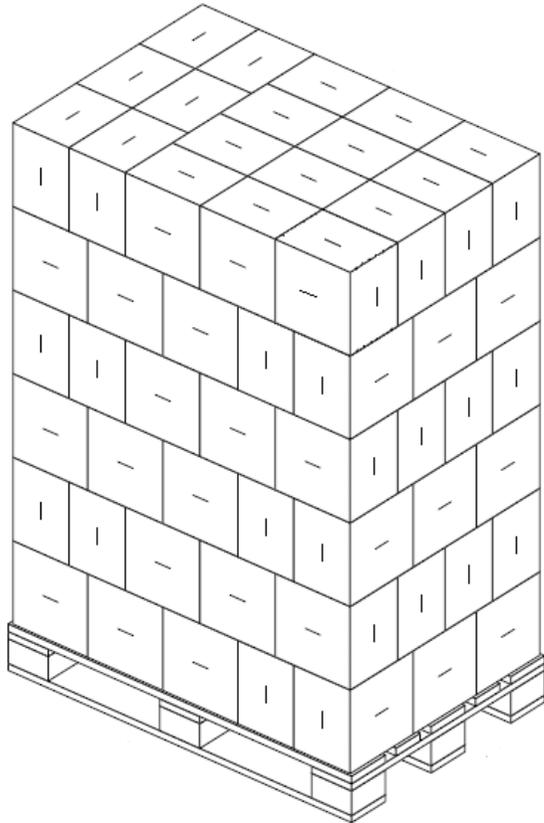
Korrelation (Beispiel PET 8 μm / HDPE coex Folie 35 μm)



Konsequenzen

- Barrierewirkung
 - bei reinen Polyolefin-Folien liegt die Durchbruchzeit ("lag-time") im Bereich von Stunden
 - konstante Permeationsrate bei 40 °C innerhalb weniger Tage erreicht
 - Permeationsrate korreliert mit dem Dampfdruck
 - eine Vorhersage der Permeationsrate anderer Moleküle ist daher möglich
- Quantifizierung der Barriere
 - Barriereeffekt ist abhängig von den einzelnen Substanzen
 - Quantifizierung ist nur basierend auf Einzelsubstanzen möglich
 - über die Korrelation (Achsenabschnitt) ist eine gemittelte (worst-case) Barriere quantifizierbar
 - Vergleich verschiedener Folien somit möglich

Transport, Lagerung und Verkauf



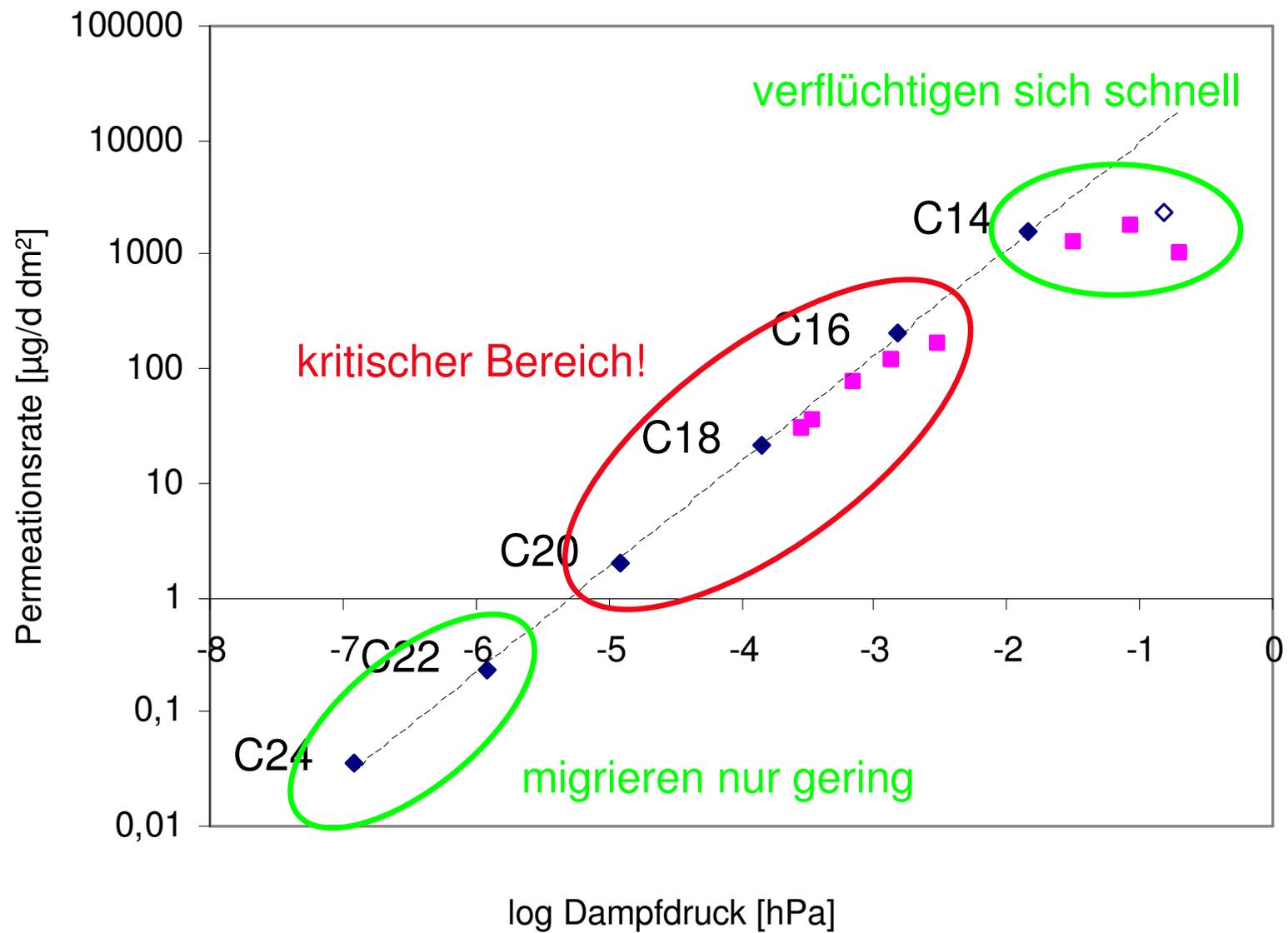
- Ausgangssituation

- Produkte stehen eng gepackt
- für kleine Moleküle ist das Gleichgewicht schnell eingestellt

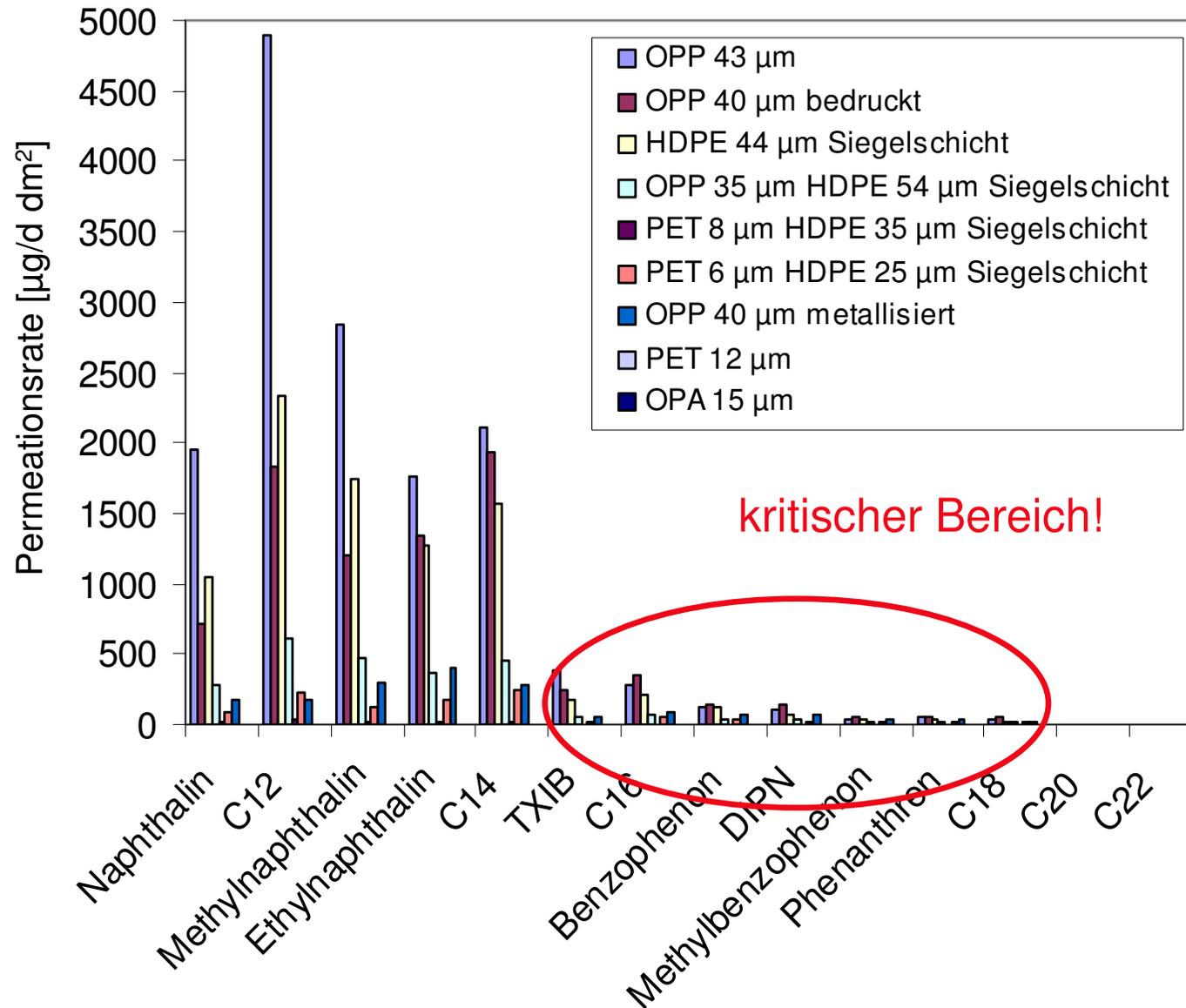
- Folgen

- es kann sich (kaum etwas) nach außen verflüchtigen
- es ist unerheblich, ob die Substanzen auf den eigenen Innenbeutel oder das angrenzende Produkt übergehen
- nach dem Verkauf erfolgt eine Vereinzelnung der Verpackungen (erneute Gleichgewichtseinstellung!)

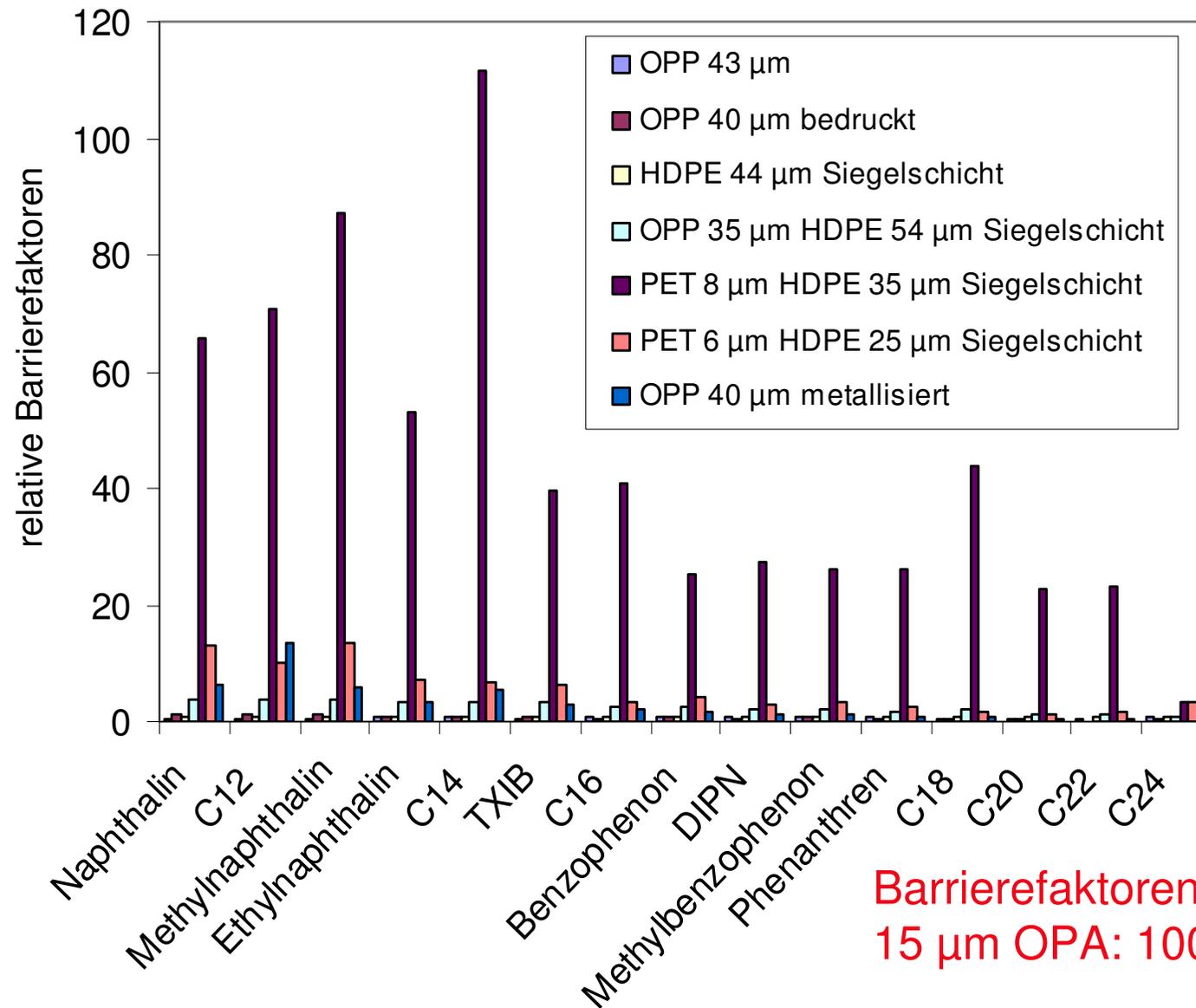
Korrelation



Permeation - Ergebnisse



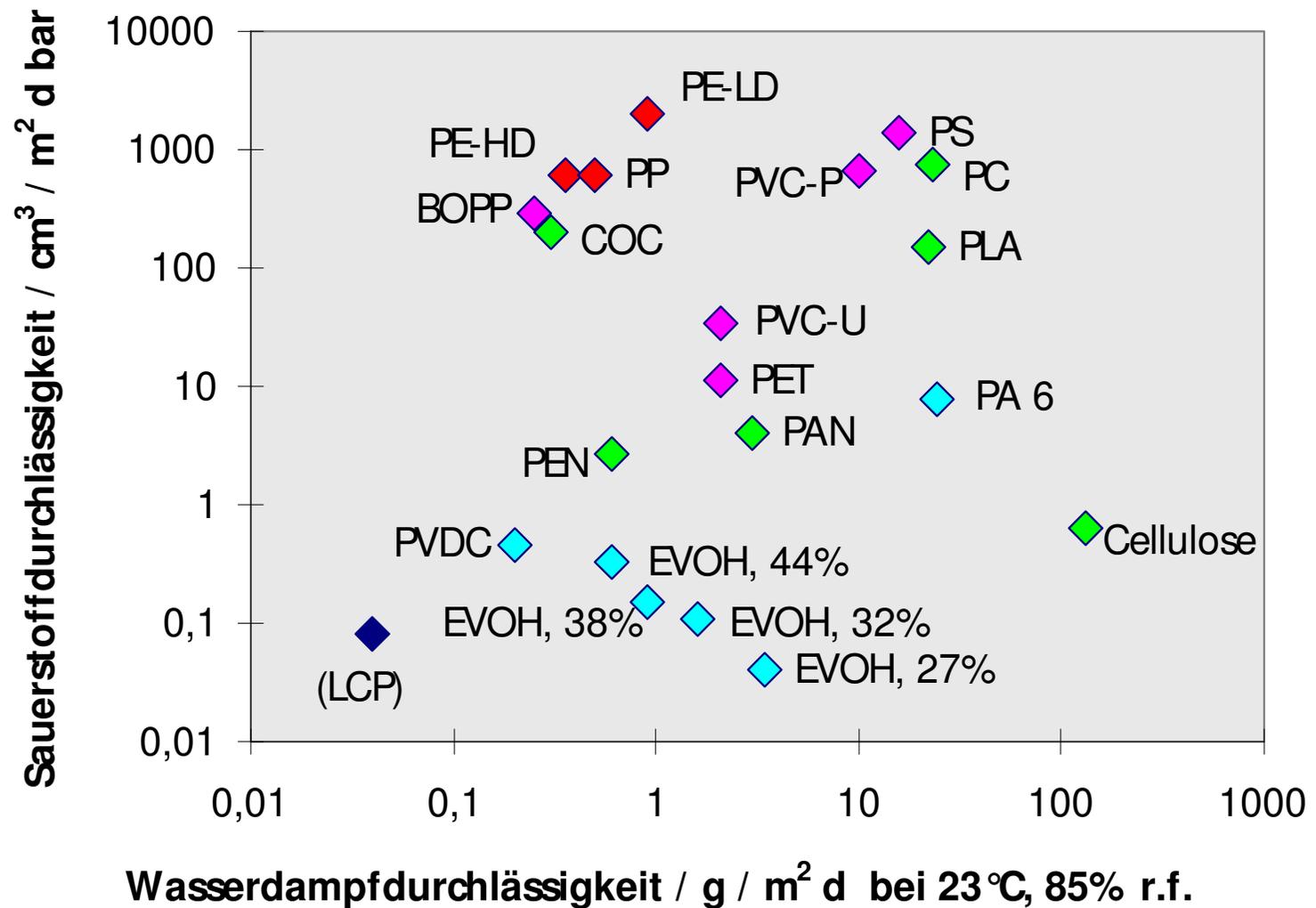
Barrierefaktoren (relativ zu HDPE 44 µm)



Barrierefaktoren 12 µm PET und 15 µm OPA: 10000 bis 200000!

Sauerstoff und Wasserdampfbarrieren

(bezogen auf 23 °C und 100 µm Folienstärke)



Quelle: H.-C. Langowski, Fraunhofer IVV

Schlussfolgerungen

- Barriere
 - automatisierte Methode zur Bestimmung der Barriere von Kunststoff-Innenbeuteln ist etabliert
 - Bestimmung der relativen Barriere möglich
 - nur Polymere wie PET oder PA (oder andere Barrierenpolymere) bieten eine hinreichende Barriere
 - Polyolefine (nahezu) wirkungslos
 - Wenn ein Sauerstoff- oder Wasserdampf-Austausch für das Lebensmittel notwendig ist, muss dies zusätzlich bei der Auswahl der Mineralölbarrieren berücksichtigt werden
- Lösung der Mineralölproblems nur durch Zusammenspiel mehrere Ansätze langfristig möglich
- Man muss jedoch die Effekte quantifizieren können!

Schlussfolgerungen (2)

- Quantifizierung der ...
 - Barriere-Effekte bezüglich migrationsrelevanter Substanzen
 - Reinigungseffizienz ("Challenge Test")
 - Sortiereffizienz
 - Mineralölkonzentration im Karton



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!