

Masterarbeit

zum Thema

„Oberflächenmodifizierung von Verpackungsfolien durch Nanostrukturierung und deren lebensmittelspezifische Charakterisierung“

Verfasser: B. Sc. Pierre Nollau

Studiengang: Lebensmitteltechnologie

Fachbereich: Angewandte Biowissenschaften und Prozesstechnik

Eingereicht am: 18.12.2013

Betreuer/in: Dipl.-Ing. Frau Annika Thormann
Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle

Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Kater
Hochschule Anhalt (Köthen)

Prof. Dr. Andreas Heilmann
Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 4 |
| 2 | Introduction | 5 |
| 3 | Grundlagen | 6 |
| 3.1 | Lebensmittelverpackungsfolien | 6 |
| 3.2 | Herstellung und Eigenschaften von nanoporösen Aluminiumoxid | 19 |
| 4 | Material und Methoden | 22 |
| 4.1 | Herstellung von nanoporösen Aluminiumoxidstempel | 22 |
| 4.2 | Heißprägeverfahren | 26 |
| 4.3 | Kontaktwinkelmessung | 28 |
| 4.4 | Spektroskopie | 30 |
| 4.5 | Migrationsprüfung | 31 |
| 4.6 | Permeationsmessung | 32 |
| 5 | Auswertung | 36 |
| 5.1 | Morphologische Untersuchungen der Aluminiumoxidprägestempel | 36 |
| 5.2 | Morphologische Untersuchungen der nanostrukturierten Verpackungsfolien | 40 |
| 5.3 | Bestimmung der Benetzbarkeit | 43 |
| 5.4 | Bestimmung der optischen Eigenschaften | 44 |
| 5.5 | Bestimmung der Migration | 48 |
| 5.6 | Bestimmung der Permeation (Durchlässigkeit) | 53 |
| 6 | Diskussion und Ausblick | 56 |
| 7 | Zusammenfassung | 65 |
| | Quellen- und Literaturverzeichnis | 67 |
| | Abbildungen | 71 |
| | Symbolverzeichnis | 75 |
| | Abkürzungen | 77 |

| | |
|---------------------------|----|
| Tabellenverzeichnis | 79 |
| Eidesstattliche Erklärung | 81 |
| Danksagung | 82 |
| Anhang | 83 |

1 Einleitung

Die fortschreitende Substitution verschiedener Verpackungsmaterialien durch Polymerfolien führt zu immer neuen Anforderungsprofilen an diese Materialgruppe. Durch zusätzliche Oberflächenmodifikationen der Verpackungsfolien mittels Beschichtungen, Plasmabehandlungen oder Prägung können neben den bereits hervorragenden mechanischen und optischen Eigenschaften weitere Effekte wie Lotuseffekt, Antifouling- und Antifogeeigenschaften sowie andere erzielt werden. Besonders der Lotuseffekt, welcher in der Pflanzenwelt für die Aufnahme von Schmutzpartikeln verantwortlich ist und als Schutzmechanismus wirkt, nimmt in der Polymerforschung immer mehr an Bedeutung zu. Durch diesen Effekt soll es möglich werden teure Lebensmittel wie zum Beispiel Aromen ganzheitlich aus Polymerverpackungen zu entnehmen, sodass kein Tropfen in der Verpackung haften bleibt.

Im Rahmen der Masterarbeit soll die Oberflächenmodifizierung von Verpackungsfolien durch Nanostrukturierung und deren lebensmittelspezifische Charakterisierung untersucht werden. Ausgehend von einer bereits vorhandenen Heißprägeeinrichtung sollen verschiedene Polyethylenfolien strukturiert und untersucht werden. Die Oberflächenstrukturierung erfolgt dabei mittels nanoporösen Prägestempeln. Die Parameter der Heißprägung wie Größe der Prägestruktur, der Prägedruck, die Prägezeit und -temperatur sollen dabei systematisch untersucht und optimiert werden. Die Bestimmung der Oberflächenmorphologie sowie der Transparenz und Glanz der nanostrukturierten Verpackungsfolien soll mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie sowie optischer Spektroskopie erfolgen, wobei das Ziel ist eine Verpackung zu erhalten, welche trotz der Oberflächenmodifizierung nicht an Ihrer Lichtdurchlässigkeit und Ihrem Glanz verliert, um den Verbraucher das Lebensmittel bestmöglich präsentieren zu können.

Um eine Aussage über das Benetzungs- bzw. Haftungsverhalten von Lebensmitteln an der nanostrukturierten Verpackungsoberfläche zu treffen, wird die Grenzfläche der Verpackung systematisch mittels Kontaktwinkelmessung untersucht. Die Charakterisierung hinsichtlich der funktionellen Barriereigenschaften erfolgt mittels Permeations- und Migrationsprüfung in Abhängigkeit der Kontaktzeit und der Temperatur.

2 Introduction

The progressive substitution of various packaging materials by polymer films leads to new profiles of requests for this group of materials. Through additional surface modifications of the packaging films using coatings, plasma treatments or embossing, other effects such as lotus effect, antifouling and antifogging and more can be obtained in addition to the already excellent mechanical and optical properties. Especially the lotus effect, which is responsible for the absorption of dirt particles in the world of plants and acts as a protective mechanism, increases more and more in importance in polymer research. Due to this effect it should be possible to take expensive food such as flavors entirely from polymer packaging, so no drop remains adhering in the package.

As part of the master thesis, the surface modification of packaging films, by using nanostructuring, and their food specific characterization will be studied. Starting from an existing hot stamping apparatus, various polyethylene films should be structured and examined. The structuring of the surface effects there by nanoporous embossing stamps. The parameters of hot embossing such as the size of the embossed structure, the embossing pressure, embossing time and -temperature should be systematically investigated and optimized.

The determination of the surface morphology as well as the transparency and shine of the nanostructured packaging films should be effected by light- and scanning electron microscopy as well as optical spectroscopy, with the aim to get a package, which does not lose their light transmission and shine in spite of the surface modification, to present the consumer the food in the best possible way.

In order to make a statement about the wetting and adhesion behavior of food to the nanostructured surface packaging, the interface of the package will be systematically investigated by contact angle measurement. The characterization in terms of the functional barrier properties takes place by tests of permeation and migration as a function of contact time and temperature.

3 Grundlagen

3.1 Lebensmittelverpackungsfolien

Kunststoffe weisen gegenüber anderen Werkstoffen viele positive Eigenschaften auf, wie beispielsweise ihre Leichtigkeit, Bruchsicherheit und Bedruckbarkeit und sind somit für die Industrie unverzichtbar geworden. Im Jahr 2011 wurden in Europa etwa 47 Millionen Tonnen Kunststoff für unterschiedliche Industriezweige hergestellt [1]. Das größte Einsatzgebiet von Kunststoffen in Deutschland nimmt der Verpackungsbereich in Anspruch (vgl. Abbildung 1).

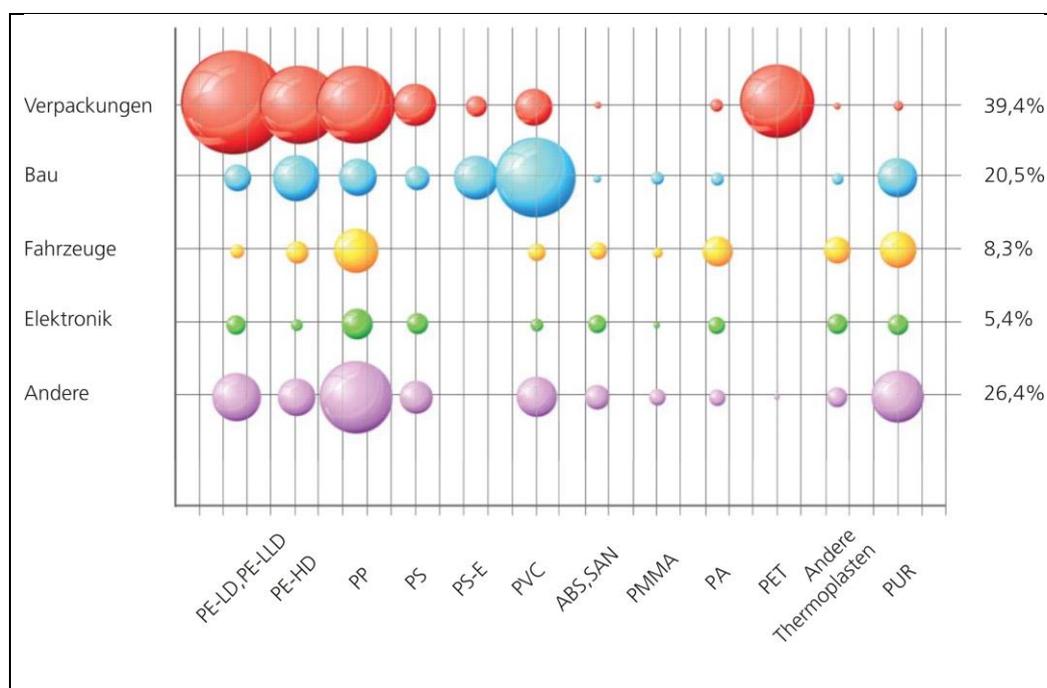


Abbildung 1: Verwendung der verschiedenen Thermoplasten [1]

Die drei am häufigsten verwendeten Arten von Verpackungen sind hierbei die Folien, welche als Solo-, Doppel-, Verbund-, oder Coextrusionsfolien sowie als Flaschen und in Tetra- Paks vorliegen können. Anwendung finden Verpackungen insbesondere in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie sowie für verschiedene Kosmetika. Im Bereich der Folienherstellung kommen zumeist Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyamid (PA) zum Einsatz. Für die Herstellung von Flaschen wird zum größten Teil Polyethylenterephthalat (PET) eingesetzt.

Anhand der Abbildung 1 wird deutlich, dass insbesondere das Polyethylen (PE) in seinen verschiedenen Ausführungen fast ein Drittel des gesamten Verpackungsmarktes einnimmt.

Polyethylenfolien sind Polyolefine und zeichnen sich durch ihre Teilkristallinität und eine gute chemische Beständigkeit aus [2]. Polyethylen ist weiterhin physiologische unbedenklich und praktisch geruchs- und geschmacksneutral. Es gibt drei Haupttypen des Polyethylens (Abbildung 2), welche sich in ihren optischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Die drei Haupttypen Low-Density-Polyethylen (LDPE), High-Density-Polyethylen (HDPE) und Linear-Low-Density-Polyethylen (LLD-PE) werden durch Polymerisation von Ethylengas (Hochdruckverfahren, Niederdruckverfahren) hergestellt und unterscheiden sich vorrangig in ihrer Polymerkettenverzweigung (Abbildung 2).

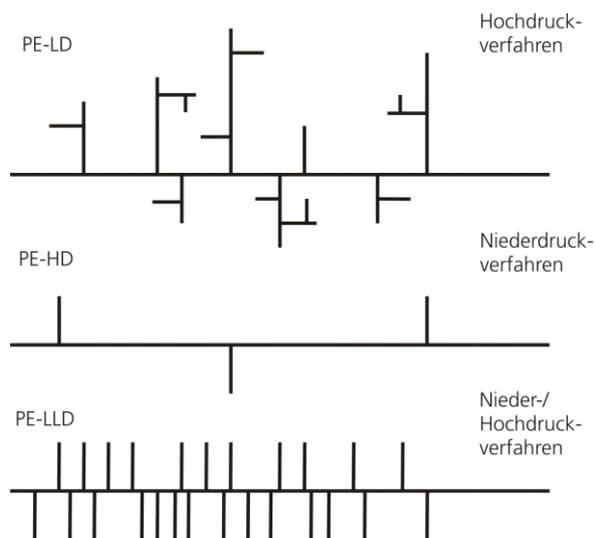


Abbildung 2: Kettenverzweigung des Polyethylens [3, p. 122]

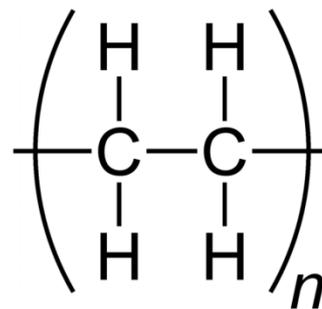


Abbildung 3: chemischer Aufbau von Polyethylen [4, p. 475]

LDPE besitzt stark verzweigte Polymerketten mit einer Dichte von $0,915$ und $0,935 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und wird aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften (besonders flexibel und weich) vorrangig für Schrumpffolien und Folientüten eingesetzt. HDPE besitzt schwach verzweigte Polymerketten mit einer Dichte zwischen $0,94$ bis $0,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und wird aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften wie hohe Steifigkeit und Abriebfestigkeit für Flaschen, als Verpackungstrays oder als Folien verwendet. Das LLDPE ist ein lineares Polyethylen mit niedriger Dichte ($0,90 - 0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dessen Polymerelement nur kurze Verzweigungen aufweist und wird in der Verpackungsindustrie vorrangig als Folien verwendet.

Ableitend aus der Tabelle 1 ist zu erkennen, dass sich alle drei Typen in ihrer Kristallinität unterscheiden. Die Dichte des Polymers bestimmt die Kristallinität, welche eine große Bedeutung für das Fließverhalten, die Permeation und die optischen Eigenschaften besitzt.

Tabelle 1: Eigenschaften der verschiedenen PE-Typen [3, p. 121ff]

| Name | Dichte [g/cm ³] | Verzweigung der Polymerketten | Kristallinität |
|-------|-----------------------------|--|--|
| LDPE | 0,915-0,935 | Starke Verzweigung | Gering |
| HDPE | 0,94-0,97 | Fast frei von Verzweigung, lineare Anordnung | Hoch |
| LLDPE | 0,90-0,93 | Lineare, kurze Verzweigung | Niedrig bis hoch (abhängig von der Dichte) |

Hellerich et al. (2004) ermittelte, dass HDPE mit einer Kristallinität von 60-80% praktisch kein Wasser mehr aufnimmt. Des Weiteren ist auch die Dicke der Folien ein entscheidender Faktor. So gibt *Nentwig* (2006) an, dass „in der Regel die Wasserdampfdurchlässigkeit der Dicke der Folien umgekehrt proportional ist“ [3, p. 99]. *Birus* (2007) geht in seinen Ausführungen davon aus, dass PE-Folien im Food-Bereich mit einer Dicke von 50 µm einen ausreichenden Schutz vor Feuchtigkeit bieten [5]. Eine Übersicht über die Wasserdampfdurchlässigkeit von LDPE und HDPE gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Wasserdampfdurchlässigkeiten von PE-Folien [6, p. 168]

| Kunststofffolie | Wasserdampfdurchlässigkeit [g/m ² ·Tag] | |
|-----------------|--|-------------------|
| | 23°C --> 85% r.F. | 38°C --> 90% r.F. |
| LDPE [100 µm] | 0,8-2 | 5-8 |
| HDPE [100 µm] | 0,4-0,8 | 1,2-1,9 |

Die Tabelle 3 zeigt die Gasdurchlässigkeiten von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid für LDPE und HDPE. Es ist zu erkennen, dass, ebenso wie bei der Wasserdampfdurchlässigkeit, die Durchlässigkeit sinkt, je höher die Dichte ist. Dennoch, so *Hellerich et al.* (2004) ist die Gasdurchlässigkeit von Sauerstoff und Aromastoffen bei PE-Folien bedeutend höher als bei anderen Kunststoffen (siehe auch Abbildung 7).

Tabelle 3: Gasdurchlässigkeiten von PE-Folien [6, p. 206]

| Kunststoffart | Prüfbedingung | N ₂ [cm ³ /m ² ·d·bar] | O ₂ [cm ³ /m ² ·d·bar] | CO ₂ [cm ³ /m ² ·d·bar] |
|---------------|---------------|--|--|---|
| LDPE | 20 °C | 400-560 | 1200-1800 | 3000-7000 |
| HDPE | 20-23 °C | 150-290 | 400-900 | 2000-2800 |

Birus (2007) bestätigt diese Auffassung und bezeichnet den Prozess der Aufnahme von Aromen als „Aromascalping“. Als Beispiel nennt er die Aufnahme des Geruchstoffes Limonen in Orangensaft, welche in die Folie des Verbundkartons wandern kann und somit zum Sensorikverlust des Produktes führt [5].

Um die Eigenschaften der Folien zu verbessern, können zusätzlich Additive zugesetzt werden. Zu ihnen gehören unter anderem Gleitmittel, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Färbemittel und Weichmacher. Während des Herstellungsprozesses von Folien kommt es aufgrund der hohen Temperaturen in Kombination mit der Einwirkung von Sauerstoff zu einem oxidativen Abbau der Kunststoffe. Besonders gefährdet für diesen oxidativen Abbau sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Mit dem Zusatz von Antioxidantien sollen die Polymere während der thermoplastischen Verarbeitung geschützt werden. Zum Einsatz als Antioxidationsmittel kommen meist Phenole und Amine, welche zusätzlich mit Thioäthern versetzt werden können [3, p. 181f].

Laut des Bundesamts für Risikobewertung und in Anlehnung an §2 Abs.6 Nr.1 des Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch ist Polyethylen als gesundheitlich unbedenklich anzusehen, da das Monomer Ethylen, aus dem PE hergestellt wird, nicht giftig ist [7]. Gefahren durch Migration gehen lediglich auf Additive zurück, welche im Polyethylen in sehr geringen Mengen zugesetzt werden.

Aufgrund der positiven Eigenschaften von HDPE und LDPE wie Kältebeständigkeit, Wasserdampfdichtigkeit und Schweißbarkeit ist es vor allem auch in der Lebensmittelindustrie unentbehrlich und wird immer häufiger für Verpackungen eingesetzt. Das HDPE besitzt zudem die Eigenschaften, zum einen eine hohe Beständigkeit gegenüber Fett aufzuweisen und zum anderen bei zunehmender Dichte des Materials die Sauerstoffdurchlässigkeit abzusinken. Dadurch konnte sich der Kunststoff in den letzten Jahren gegenüber anderen Verpackungstoffen, wie Papier, insbesondere im Bereich Fleisch, Backwaren und Snacks/Süßwaren durchsetzen [8].

LDPE hingegen wird in vielen Lebensmittel-Discountern als Verpackungsbeutel bei der Selbstbedienung, im Bereich Obst und Gemüse eingesetzt. Es besitzt einen papierähnlichen knisternden Griff, ist gut bedruckbar und strapazierfähig. Des Weiteren wird es im Verbund von Getränkekartons verwendet, wie in Abbildung 4 dargestellt. Die dabei eingesetzte LDPE-Folie ist nur wenige Mikrometer dick und schützt den Karton vor Feuchtigkeit. Die eingearbeitete Aluminiumschicht schützt das feuchte Lebensmittel zudem vor Licht- und Sauerstoffeintrag und bewirkt eine längere

Schichtaufbau des Getränkekartons



Abbildung 4: Aufbau eines Getränkekartons [9]



Abbildung 5: Verpackungsfolien für Wurst- und Käsewaren [10]

Haltbarkeit. Die Verbindung von PE mit PA als Verbund oder als Coextrusion nimmt in der Lebensmittelindustrie den mit Abstand größten und bedeutendsten Anteil der verwendeten Kunststoffverpackungen ein. Die Zusammenführung beider Thermoplasten bewirkt eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften. Polyamid besitzt aufgrund der höheren Dichte eine sehr gute Dichtigkeit gegenüber Sauerstoff und Aromen, ist aber anfällig bei der Aufnahme von Wasser und Wasserdampf. Polyethylen niedriger Dichte hingegen ist anfällig gegenüber der Diffusion von Gasen, besitzt aber gute Barriereigenschaften gegenüber Wasser und Wasserdampf. Der Verbund ist sehr gut für Vakuumverpackungen von Wurstwaren (vgl. Abbildung 5), Käse, Fertiggerichten, Backwaren und Feinkostartikeln geeignet [3].

Durch die ständige Forschung im Bereich Verpackungsfolien konnte sowohl durch die Maßnahmen zu Antifouling als auch Antifog eine Verbesserung hinsichtlich der Präsentation des Lebensmittels an den Verbraucher erreicht werden. Zudem konnte eine verbesserte mikrobiologische Barrierschicht gegenüber dem Lebensmittel erzeugt werden. Durch den Einsatz von nano Silberpartikel auf die Oberfläche der Folien entsteht ein biozider Effekt, welcher das Wachstum bestimmter Mikroorganismen und somit den Fouling-Prozess verhindert. Ein Antifogeffekt kann beispielsweise durch die Zugabe von Additiven (Lichtschutzmittel, Antioxidantien) und funktionelle Beschichtungen wie beispielsweise einer Plasmabehandlung der Oberfläche erreicht werden [11].

Anforderungen an Lebensmittel-Verpackungsfolien

„Für den Kontakt eines Lebensmittels mit einem Verpackungsmaterial aus Kunststoff hat die EU verschieden Verordnungen und Richtlinien erlassen. In der Verordnung (VO) 1935/2004 EG (Europäische Gemeinschaft) über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu gelangen, ist geregelt, dass Verpackungsmaterialien nach guter Herstellungspraxis produziert und gegenüber dem Lebensmittel inert sein müssen. Es dürfen zudem keine Stoffübergänge stattfinden, welche die menschliche Gesundheit gefährden, die Lebensmittel in ihrer Zusammensetzung beeinflussen, oder die sensorischen Eigenschaften des Lebensmittels verändern könnten. Weiterhin wird im Artikel 4 der Verordnung auf aktive und intelligente Verpackungen eingegangen, mit dem Hinweis, dass die Abgabe von möglichen Stoffen nur im Einklang mit den Vorschriften für Lebensmittelzusatzstoffe und Aromen erfolgen darf. Für den direkten Kontakt von Verpackungen mit Lebensmitteln besteht eine spezielle Kennzeichnungspflicht, welche im Artikel 15, mit dem Symbol für Lebensmitteltauglichkeit für Verpackungen festgesetzt ist.

Die Verordnung GMP 2023/2006 EG von 2006 befasst sich mit der Herstellungspraxis für Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen und lehnt sich an die Verordnung 1935/2004 an. In dieser VO wird speziell auf Qualitätssicherungssysteme zur Überwachung des Herstellungsprozesses und Qualitätskontrollsysteme zur Kontrolle und Bewertung von Ausgangsstoffen sowie Migration näher eingegangen.

In Bezug auf die Kunststoffe wurden 2002 die Kunststoff-Richtlinien 2002/72/EG über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, verfasst und später durch die VO 10/2011 EU (Europäische Union) mit einigen Veränderungen abgelöst. In dieser Verordnung sind Positivlisten für Monomere aufgeführt, welche für den Menschen bei Einhaltung vorgeschriebener Höchstmengen nicht schädlich sind. Es beinhaltet des Weiteren ein Verzeichnis über die verschiedenen Additive, die bei der Herstellung von Kunststoffen eingesetzt werden dürfen und Regelungen zu deren spezifischen Migrationsgrenzwerten, die maximal in Lebensmitteln vorkommen dürfen“ [12]. So ist zum Beispiel in Artikel 2 beschrieben, dass maximal 10 mg/dm² an Bestandteilen aus dem Kunststoff migrieren dürfen (Globalmigration) [13, 14, 15].

Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von Polymerfolien werden unter anderem durch die Transparenz (Lichtdurchlässigkeit), den Glanz und die Trübung charakterisiert.

Wird die Transparenz betrachtet, so gibt es drei verschiedene Klassen: glasklar (transparent), durchscheinend (transluzent), opak oder gedeckt (undurchlässig). Beispielsweise Folien mit einer

Transparenz von 90 % erscheinen dem menschlichen Auge bereits als glasklar [16]. Ein Maß für Lichtdurchlässigkeit ist der Transmissionsgrad τ . Dieser wird wie in Formel 3.1.1 dargestellt, berechnet.

$$\tau = \frac{\Phi_n}{\Phi_v} \cdot 100\% \quad (3.1.1)$$

τ ... Transmissionsgrad

Φ_n ... Lichtstrom hinter dem zu prüfenden Material

Φ_v ... Lichtstrom vor dem zu prüfenden Material

Die Transmission wird als Funktion der Wellenlänge angegeben.

Der Glanz einer Folie hingegen gibt die Fähigkeit an, einfallendes Licht zu reflektieren und wird durch die Messung der Reflexion unter einem definierten Lichteinfallswinkel gemessen [3]. Bei hochglänzenden Folien liegt dieser Winkel bei etwa 20° [3]. Besitzt eine Folie einen hohen Glanz sowie Transparenz, wird sie gleichzeitig durch eine geringe Trübung ausgezeichnet. Die Trübung ist ein Maß für das wolkige oder milchige Aussehen einer transparenten Folie und wird durch unterschiedliche Einflussfaktoren wie beispielsweise Kristallisation, Füllstoffe, Oberflächenrauigkeit, Verunreinigung oder Kratzer auf der Oberfläche beeinflusst [16, 3]. Für die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Lebensmittelverpackungsfolien wird die optische Spektroskopie genutzt.

Durchlässigkeit

Die Durchlässigkeit bzw. Permeation spielt im Bereich der Lebens- und Genussmittel eine wichtige Rolle und lässt sich in zwei unterschiedlichen Modellen beschreiben. Beim Porenmodell wird davon ausgegangen, dass Gase und Dämpfe aufgrund hydrodynamischer Vorgänge in Poren, durch Druck- und Partialdruckdifferenzen im Material, transportiert werden [17].

Das zweite Modell ist das Lösungs-Diffusions-Modell und wird zumeist dann verwendet, wenn es sich um homogene Polymere handelt. „Nach diesem Modell wird das permeierende Gas an der Oberseite der Folie adsorbiert und löst sich im Polymer. Aufgrund des Konzentrationsgradienten diffundiert das Gas zur Unterseite des Polymers, von der es desorbiert wird“ [18, p. 48]. Dieser Prozess ist in Abbildung 6 dargestellt.

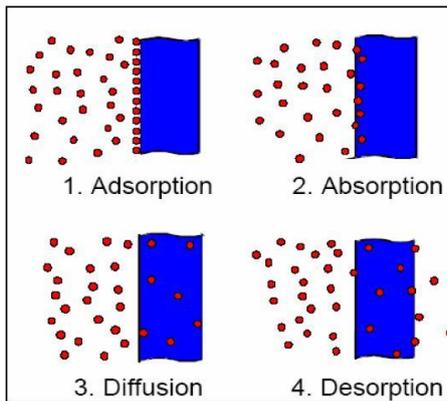


Abbildung 6: Sequenzen der Permeation [17]

Als Grundlage zur Berechnung der Diffusion dienen die beiden Fick'schen Gesetze, welche durch den Diffusionskoeffizienten D charakterisiert werden. Dabei gilt für den Permeant (niedermolekularer Stoff), bei Eindringen in ein polymeres Material, dass sich der Permeationskoeffizient P , aus dem Produkt des Diffusionskoeffizienten D und der Löslichkeit S ergibt [19, p. 208, 20].

$$P = D \cdot S \quad (3.1.2)$$

Für den Permeationskoeffizient P gilt weiterhin

$$Q = P \cdot F \cdot t \cdot \frac{\Delta p}{d} \quad (3.1.3)$$

wobei Q die Dampfmenge, welche in der Zeit t durch eine Fläche F und Schichtdicke der Folie d permeiert darstellt. Δp ist dabei die Druckdifferenz des Permeantens vor und hinter der Schicht. Der Diffusionskoeffizient D lässt sich durch das zweite Fick'sche Gesetz beschreiben [19, p. 208, 18].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.1.4)$$

c stellt die Konzentration, t die Zeit und ist x die Ortskoordinate in Diffusionsrichtung dar. Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes lässt sich ebenfalls der Löslichkeitskoeffizient S beschreiben, wobei p den Dampfdruck des Permeantens darstellt [19, p. 208].

$$c = S \cdot p \quad (3.1.5)$$

Im weiteren Verlauf wird zwischen der Wasserdampf- und der Gasdurchlässigkeit unterschieden. Eine Übersicht über die Durchlässigkeit von verschiedenen Kunststoffen gibt Abbildung 7.

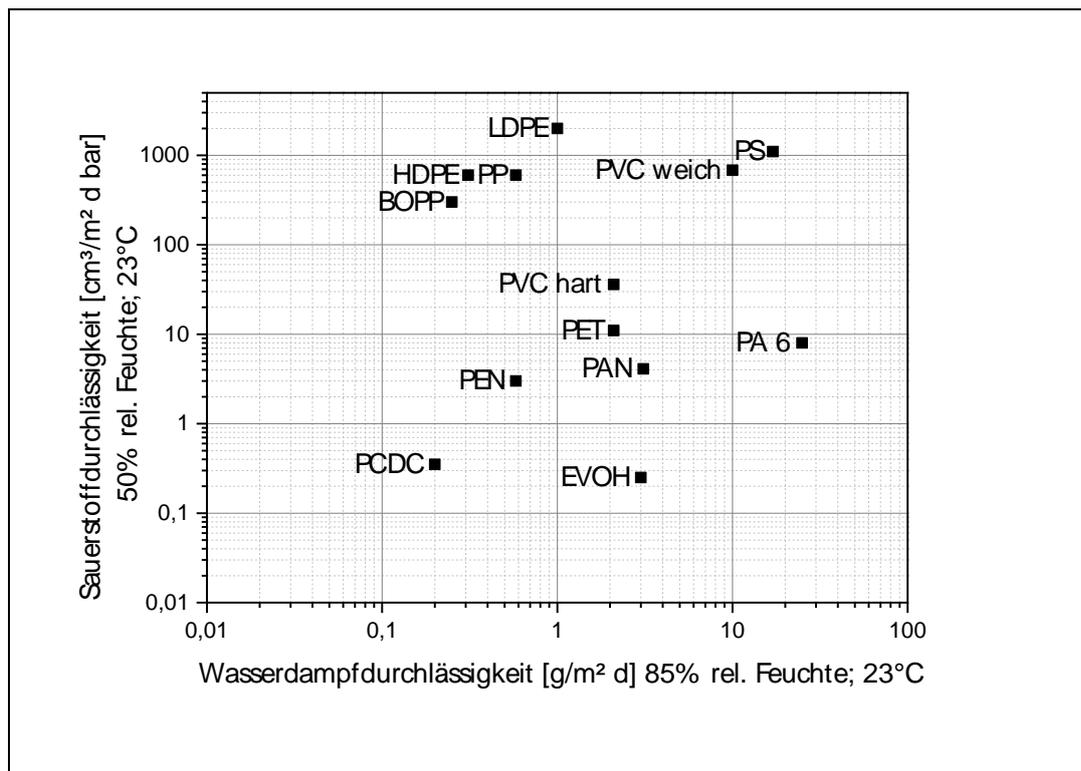


Abbildung 7: Übersicht über die Durchlässigkeit verschiedener Kunststoffe [21]

Wasserdampfdurchlässigkeit

Unter der Wasserdampfdurchlässigkeit versteht man die Diffusion des Permeats, in diesem Fall Wasser bzw. Wasserdampf, durch einen Feststoff hindurch. Dabei gibt sie die Menge an Wasserdampf an, die bei einer bestimmten definierten Luftfeuchte und Temperatur innerhalb eines Tages (24 h) durch eine 1 m² große Fläche einer Folie hindurchdringt [3, p. 99].

PE-Folien zeichnen sich durch eine gute Wasserdampfdichtigkeit aus. Mit der Zunahme der Dichte steigt die Kristallinität. Dies führt zu einer besseren Dichtigkeit gegenüber Wasser.

Einerseits ist eine gewisse Durchlässigkeit für Wasserdampf erwünscht, wie beispielsweise beim Verpacken von Frischgemüse, um ein Austrocknen der Ware zu verhindern [3, p. 96f]. Andererseits, gerade bei trockenen Lebensmitteln, ist eine Wasserdampfaufnahme unerwünscht. Es kommt zu mehreren physikalische-chemischen Veränderungen, welche das Lebensmittel negativ beeinflussen [6, p. 152f]. So kann es zum Verklumpen von Pulvern, zum Weichwerden von Backwaren oder Klebrigwerden von Bonbons kommen [6, p. 152f]. Da durch einen erhöhten Wassergehalt der mikrobielle Verderb angeregt wird, kann dies zur Bildung von Schimmel innerhalb der Verpackung führen.

Gasdurchlässigkeit

Das Verfahren zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit ist in Abbildung 8 dargestellt. Die für die Gasdurchlässigkeit interessanten Gase sind Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Kohlendioxid (CO_2). „Einheit ist das auf Normalbedingungen umgerechnete Gasvolumen, welches in 24 Stunden durch eine Fläche von 1 m^2 des zu prüfenden Stoffs bei 1 bar Druckdifferenz tritt“ [3, p. 100]. Für die meisten Lebensmittel ist eine geringe Sauerstoffdurchlässigkeit erwünscht, damit die Ware durch eine Oxidation nicht verdirbt. Bei der Verpackung von Frischfleisch ist diese Eigenschaft jedoch erwünscht, um eine rote Farbe des Fleisches zu gewährleisten [3, p. 96].

Je nach Art des Lebensmittels werden die Verpackungen mit unterschiedlichen Gasen wie Stickstoff, Kohlendioxid oder auch Sauerstoff begast. Alle Gase besitzen dabei unterschiedliche Eigenschaften und sind abgestimmt auf das jeweilige Lebensmittel. Kohlendioxid zum Beispiel hemmt das Wachstum von Mikroorganismen und bremst die Veratmung lebender pflanzlicher Zellsubstanzen [6, p. 178]. Sauerstoff fördert hingegen das Wachstum von aeroben Mikroorganismen und ist nur bedingt einsetzbar. Wie bereits oben angesprochen, eignet sich eine Sauerstoffatmosphäre zum Verpacken von Frischfleisch, indem eine Braunfärbung (Metmyoglobin) des roten Muskelfleisches verhindert werden soll [6, p. 178].

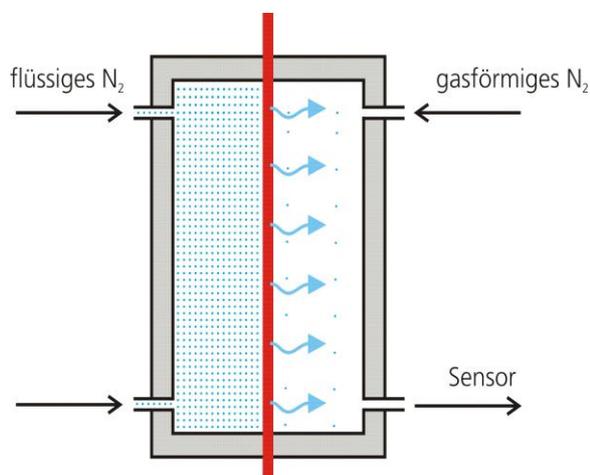


Abbildung 8: Prinzip der Gasdurchlässigkeit [22]

Benetzbarkeit

Unter Benetzbarkeit wird die Bereitschaft einer Oberfläche sich benetzen zu lassen, verstanden. Dabei wird als Benetzen das Aufbringen einer Flüssigkeit auf eine Oberfläche bezeichnet [23]. Ein Maß für die Benetzungsfähigkeit eines Festkörpers ist die Oberflächenspannung [24, p. 333]. In der Literatur wird zwischen drei unterschiedlichen Benetzungszuständen unterschieden, welche stark abhängig vom gemessenen Kontaktwinkel, welcher ein Maß für die quantitative Bewertung der Oberflächenenergie ist, sind. Diesbezüglich wird bei Oberflächen zwischen einer hydrophilen (Kontaktwinkel $< 30^\circ$), hydrophoben (Kontaktwinkel ca. 90°) und einer superhydrophoben (Kontaktwinkel $> 120^\circ$), Oberfläche unterschieden.

Mittels Kontaktwinkelmessung kann die Oberflächenenergie und somit die Benetzbarkeit von Polymerfolien bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Stoffen werden die zu untersuchenden Medien mit einem Tropfen von verschiedenen Testflüssigkeiten versehen. Die physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Oberflächenspannung dieser Testflüssigkeiten sind bekannt. Beim Aufbringen des Tropfens auf die Oberfläche bildet sich entweder ein Tropfen oder es kommt zur vollständigen Benetzung der Oberfläche [25]. Die Benetzbarkeit hängt von der Oberflächenspannung der flüssigen (σ_l) und der festen (σ_s) Phase, sowie von der Grenzflächenspannung beider Stoffe (σ_{sl}) ab [26]. Das Prinzip eines flüssigen, liegenden Tropfens (sessile drop) auf einer festen Oberfläche ist in Abbildung 9 dargestellt. Der Kontaktwinkel θ wird am Dreiphasenpunkt (Abbildung 9), an dem der Feststoff, die Flüssigkeit und Luft aufeinander treffen, unter Berücksichtigung der YOUNG'schen Gleichung (Formel 3.1.6) ermittelt [26].

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \quad (3.1.6)$$

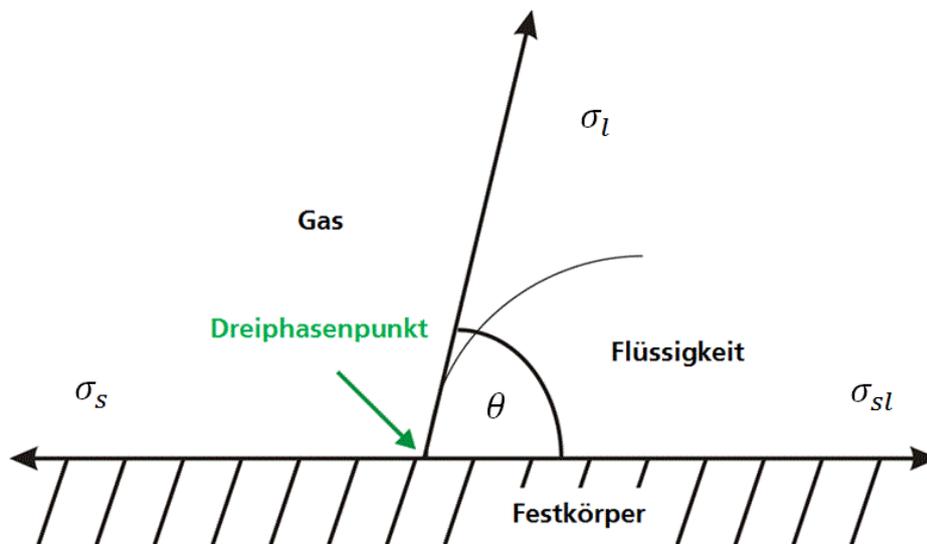


Abbildung 9: Schema Dreiphasenpunkt [27, 28]

- σ_s ... Oberflächenenergie des Festkörpers [mN/m]
- σ_l ... Oberflächenspannung der Flüssigkeit [mN/m]
- σ_{sl} ... Oberflächenenergie fest/flüssig [mN/m]
- θ ... Kontaktwinkel [°]

Ableitend aus der YOUNG-Gleichung muss die Oberflächenenergie der Flüssigkeit stets höher sein, als die des Feststoffes, damit ein Kontaktwinkel gemessen werden kann. Besitzt der Flüssigkeitstropfen eine zu hohe Affinität zur Oberfläche, findet eine vollständige Benetzung statt und der Kontaktwinkel erreicht nahezu 0° [27].

Berechnung der Oberflächenenergie nach OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE

Nach OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE lassen sich die Grenzflächenenergien in einen polaren und in einen nichtpolaren (dispersen) Anteil aufteilen [29]. Diese Aufspaltung ist in den Formeln 3.1.7-3.1.9 dargestellt.

$$\sigma_l = \sigma_l^d + \sigma_l^p \quad (3.1.7)$$

$$\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p \quad (3.1.8)$$

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \cdot (\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p}) \quad (3.1.9)$$

Unter Einbeziehung der YOUNG-Gleichung (Formel 3.1.6) und Umstellung nach σ_{sl} wird diese in Formel 3.1.9 eingesetzt und nach Form der Geradengleichung $y = mx + n$ umgestellt. Somit ergibt sich eine Gleichung zur Bestimmung des polaren und dispersiven Anteils der Oberflächenenergie (3.1.10).

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}} = \sqrt{\sigma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}} + \sqrt{\sigma_s^d} \quad (3.1.10)$$

Der polare Anteil des zu messenden Mediums ergibt sich aus dem Quadrat des Anstiegs der Geraden (Abbildung 10) und der disperse Anteil aus dem Quadrat des Schnittpunktes mit der Ordinate [30].

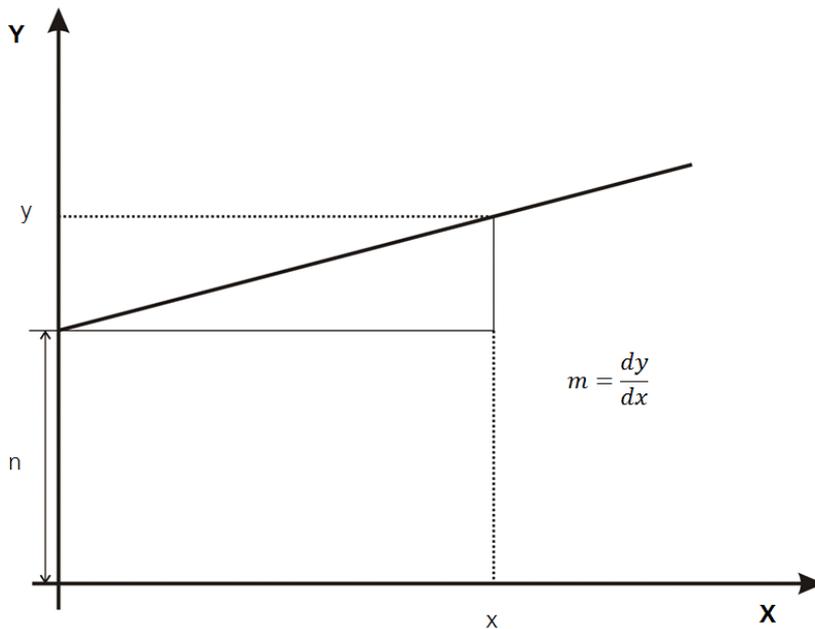


Abbildung 10: Bestimmung des dispersiven und polaren Anteils der Festkörperoberflächenenergie [15]

Teilkristalline Kunststoffe wie das Polyethylen zeichnen sich durch ihren unpolaren Charakter aus. In der Literatur werden Oberflächenenergien für unbehandeltes Polyethylen im Bereich von 31-35,7 mN/m angegeben [31, 32, 33, 24]. LLDPE, (Linear Low Density Polyethylen) besitzt laut Müller (2009) sogar eine Oberflächenenergie von 38,2 mN/m, mit einem polaren Anteil von 0,5 mN/m [34]. Damit weist Polyethylen eine relativ niedrige Oberflächenspannung auf, welche sich durch

gemessene Kontaktwinkel in der Literatur belegen lässt [35]. Um eine schnelle Aussage über das Benetzungsverhalten von Kunststoffen zu erhalten, gibt es verschiedene Testflüssigkeiten mit definierten Oberflächenspannungen, welche auf die Folie aufgebracht werden und in der DIN Norm 53 364 fest verankert sind [36, p. 150].

3.2 Herstellung und Eigenschaften von nanoporösen Aluminiumoxid

An der Luft oder in wässriger Lösung, kommt es durch die Affinität des Aluminiums zu Sauerstoff zur Bildung einer sehr dünnen Oxidschicht. Diese chemische Reaktion wird in Gleichung 3.2.1 beschrieben [37].



Diese ca. 20 nm dicke natürliche Oxidschicht wird als Sperr-, Barriere- oder Aktivschicht bezeichnet und weist eine α - Al_2O_3 Struktur auf. Für das Erreichen einer dickeren Oxidschicht muss das Aluminiumoxid zum Beispiel elektrochemisch durch anodische Oxidation synthetisiert werden. Dies wird durch Anlegen einer Gleichspannung realisiert. Dazu wird das Aluminium als Anode in ein Elektrolysebad getaucht. Die Elektrolyten sind meist mehrprotonige Säuren wie Oxal-, Schwefel-, oder Phosphorsäure. Aufgrund der angelegten Spannung kommt es zur Bildung eines elektrischen Feldes auf der Substratoberfläche. Die Sauerstoffionen werden zur Metall/Oxidgrenzfläche transportiert [38]. Im weiteren Verlauf oxidiert dort das Aluminium unter Elektronenabgabe zu Aluminiumoxid (siehe Gleichung 3.2.2) [39].



Diese gebildeten Aluminiumionen reagieren mit den transportierten Sauerstoff- bzw. Hydroxylionen zu Aluminiumoxid.



Die Größe und die Festigkeit der durch die Anodisierung entstanden Oxidschicht ist abhängig von mehreren Parametern. Die angelegte Spannung, die Art des Elektrolyten, die Dauer der Anodisierung, der Reinheit des Metalls und die Temperatur beeinflussen die Oxidschicht [40, 41]. Durch die Wahl der verschiedenen Parameter entstehen Porendurchmesser von 50-500 nm und Schichtdicken von 50-150 μ m [40, 42]. Die entstehenden Poren sind durch ihre senkrechte Stellung zur Oberfläche gekennzeichnet und sind parallel zueinander ausgerichtet (vgl. Abbildung 11) [40, 42].

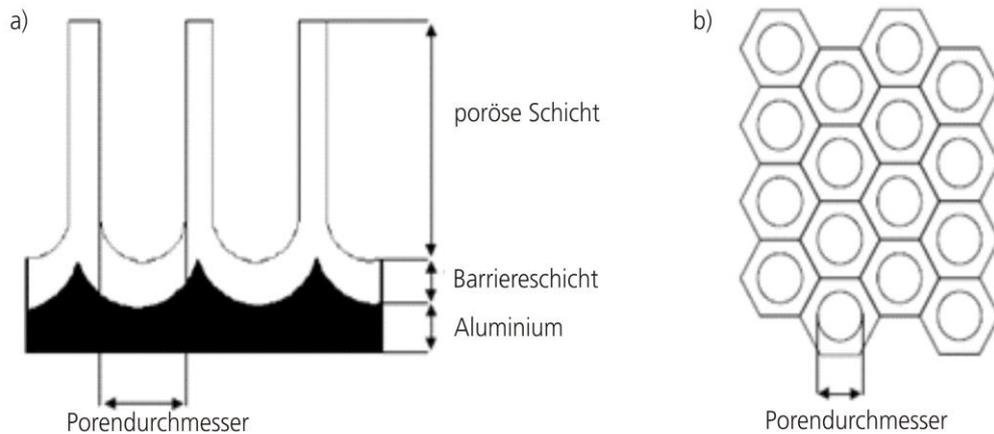


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer nanoporösen Aluminiumoxidschicht; a Querschnitt, b Oberfläche [43]

O'Sullivan und *Wood* (1970) gehen in Ihren Theorien über die Bildung einer porösen Schicht von einer rauen Aluminiumoberfläche aus. Das Prinzip der Bildung einer nanoporösen Oxidschicht ist in Abbildung 12 dargestellt [39].

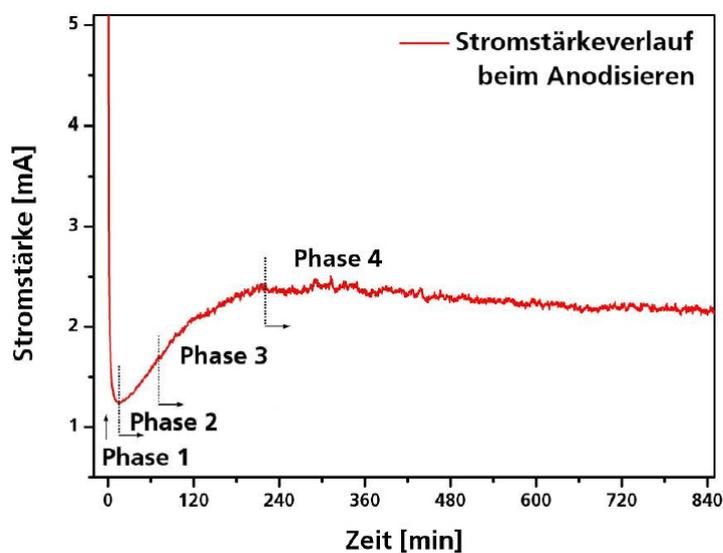


Abbildung 12: Stromstärke-Zeit-Verlauf

Die Anodisierung beginnt in der ersten Phase mit einem Abfall der elektrischen Stromstärke infolge der Bildung von hexagonal angeordneten Oxidzellen (Porenkeime) [44, 40]. Je größer diese Barrierschicht, desto größer wird auch der elektrische Widerstand und führt letztendlich zu einem langsameren Wachstum der Sperrschicht. Durch eine Stagnation des Wachstums des Barriereoxids

und dem Beginn des porösen Schichtwachstums durch die Auflösung des Oxids am Grund der Poren im Zuge der Wirkung des sauren Elektrolyten nimmt, in der darauffolgenden zweiten Phase, die Stromstärke wieder zu [44]. In der dritten Phase infolge der Aufweitung der Vertiefung kommt es zur Verringerung der Feldstärke, Verlangsamung der Auflösung und zur Abnahme der Stromstärkeänderung über die Zeit. In Phase 4 werden die Oxidschichtbildung und da Porenwachstum durch das Gleichgewicht zwischen der feldunterstützten Aluminiumoxidauflösung an den Porenböden und der Oxidbildung zwischen Sperrschicht und Grundmetall bestimmt. Es stellt sich ein lineares Porenwachstum ein. Die Dicke der gewünschten Oxidschicht ist linear abhängig von der Anodisierungszeit [44]. Die Abbildung 13 zeigt die morphologische Struktur einer durch anodischen Oxidation hergestellten nanoporösen Aluminiumoxidschicht.

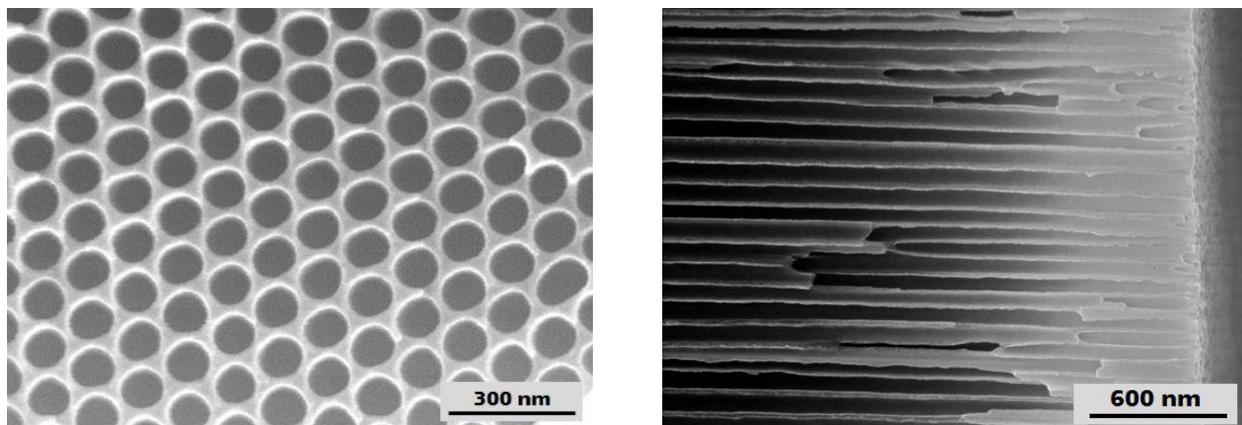


Abbildung 13: Struktur der nanoporösen Aluminiumoxidschicht. Links: Oberfläche, rechts: Querschnitt [45]

4 Material und Methoden

4.1 Herstellung von nanoporösen Aluminiumoxidstempel

Für die Herstellung von nanoporösen Aluminiumoxidstempeln müssen diese zunächst aufgearbeitet werden. Die verwendeten Stempel (30 x 25 x 15 mm) bestehen aus 99,99 % reinem Aluminium und sind somit sehr weich und neigen zur Verformung und zu Kratzern.

Um die erforderliche Oberflächenqualität (EBSD/Spiegelglatt) zu erhalten, wird das Aluminium mittels mechanischer Schliffpräparation vorbehandelt. Die Schliffpräparation der Stempel erfolgte mittels Schleifmaschine PRESI MECAPOL 230. Für den Nass-Feinschliff wurde Siliziumcarbitpapier mit einer Korngröße von SiC FEPA1200 (~15,3 μm) verwendet. Im Anschluss erfolgte die Politur auf Kunststofftüchern (Delta, Nap, Nap) mit Diamantsuspensionen mit Korngrößen von 3 μm , 1 μm und $\frac{1}{4}$ μm . Alle 5 min wurde die Probe um 90° gedreht. Zwischen jedem Polierschritt und im Anschluss an die Feinpolitur erfolgte die chemische Endpolitur auf Kunststofffaserpoliertüchern (OP-Chem bzw. Nap) mit kolloidalem Siliziumoxid (OP-S) mit einer Körnung von etwa 0,04 μm . Die Vorbehandlung wurde mit einer Reinigung des Stempel mittels Ethanol oder Aceton abgeschlossen. Die Beurteilung der erhaltenen Oberflächenqualität erfolgte mittels Atomic Force Mikroskop (JPK nanowizard II®, Cantilever SNL) im Modus Standard Contact Mode.

Zur Erzeugung der nanoporösen Oxidstruktur auf der Oberfläche des Stempels wurde eine Ein bzw.- Zweistufen-Anodisierung durchgeführt. Der Versuchsaufbau für die anodische Oxidation ist in Abbildung 14 dargestellt.

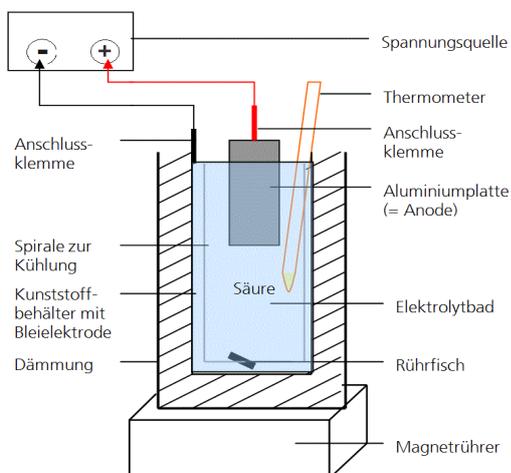


Abbildung 14: Versuchsaufbau Anodisierung

Das Elektrolytbad besteht aus einer 1,5 % (vV) -igen Phosphorsäurelösung (H_3PO_4) und wurde mit Hilfe einer internen Kühlschleife auf 3-4 °C gekühlt. Der polierte Aluminiumstempel wurde als Anode in das Elektrolytbad eingetaucht. Ein Titangitter fungierte als Kathode. Die angelegte Anodierspannung U_A betrug 150 V. Die Prozessüberwachung erfolgte automatisiert über einen PC. Die Anodisdauer t_A betrug zwischen 74 und 77 min. Bei der Zweistufen-Anodisierung (SKI 74) erfolgte zwischen zwei Anodisierungen ein Rücklösen der Oxidstruktur mittels Natriumdichromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) bei 83 °C für etwa 100 min. In Tabelle 4 sind die Prozessparameter der Anodisierung für die verwendeten Prägestempel dargestellt.

Tabelle 4: Herstellungsparameter der Aluminiumoxidprägestempel

| Bezeichnung | Art der Anodisierung | Elektrolyt | Spannung U_A [V] | Anodisdauer t_A [min] |
|-------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| SKI 72 | einstufig | 1,5 % H_3PO_4 | 150 | 74 |
| SKI 73 | einstufig | 1,5 % H_3PO_4 | 150 | 77 |
| SKI 74 | zweistufig | 1,5 % H_3PO_4 | 150 | 77 |
| SKI 75 | einstufig | 1,5 % H_3PO_4 | 150 | 74 |

Der letzte Arbeitsschritt ist die nasschemische Ätzung mit einer 5 % (vV) -igen Phosphorsäurelösung zur Öffnung der Poren. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Stempel wurden 60 Minuten lang unter ständigem Rühren in der verdünnten Phosphorsäure behandelt, bevor anschließend mit destilliertem Wasser etwa 30 Minuten lang gespült wird.

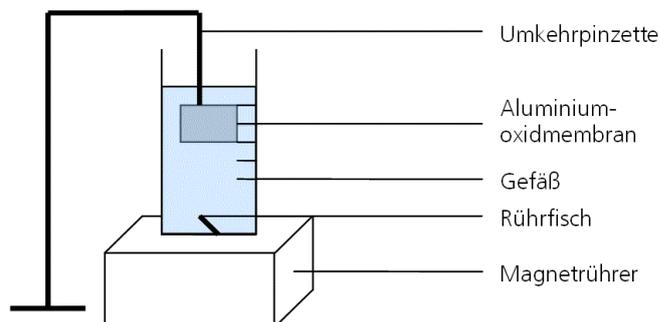


Abbildung 15: Versuchsaufbau Ätzen

Zur Beurteilung der Morphologie der erhaltenen Oxidstruktur wurden die Prägestempel mittels Elektronenmikroskopischer Methode (FIB-Quanta 3D-FEG, Sekundärelektronenkontrast (SE)) untersucht. Die daraus erhaltenen Abbildungen wurden anschließend mittels Bildbearbeitungsprogramm Cell[^]F[®] hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften der Porenstruktur (Porendurchmesser d_p , Aspektverhältnis a_p , ECD und Flächeninhalt/Porosität ε) analysiert (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Parameter zur Bestimmung der Morphologie

| | |
|--|---|
| | Porendurchmesser d_p : Das arithmetische Mittel aller Durchmesser einer Pore (Für die Winkel 0° bis 179° in 1° -Schritten). |
| | Aspektverhältnis a_p : Das maximale Höhen-Breiten-Verhältnis eines einschließenden Rechtecks der Pore. |
| | ECD (Equivalent Circle Diameter): Die Äquivalenz bezieht sich auf die Fläche einer Pore. Der ECD-Wert ist der Durchmesser eines Kreises, der eine Fläche besitzt, die gleich der Fläche der Pore ist. |
| | ε : Das Verhältnis der Flächen aller Poren zur Gesamtfläche (Flächenfüllgrad). |

Um eine Aussage über die Anzahl der sich auf dem Stempel befindlichen Nanoporen, für eine definierte Fläche, treffen zu können, muss zunächst die Fläche einer Pore (vgl. Formel 4.1.1) bestimmt werden.

$$A_p = \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \quad (4.1.1)$$

Die errechnete Fläche wird mit der Anzahl der Poren multipliziert, welche mittels Cell[^]F[®] für einen bestimmten Bildausschnitt errechnet wurde (vgl. Formel 4.1.2).

$$A_{\text{Gesamt,Pore}} = A_p \cdot n_{\text{Pore}} \quad (4.1.2)$$

Durch Ermittlung der Gesamtfläche kann jetzt durch eine Verhältnisgleichung die Porenanzahl für jede beliebige Flächengröße bestimmt werden (vgl. Formel 4.1.3 und Formel 4.1.4)

$$A_{Gesamt,Pore(neu)} = \frac{\varepsilon \cdot A_{Gesamt(neu)}}{100} \quad (4.1.3)$$

$$n_{Poren(neu)} = \frac{A_{Gesamt,Pore(neu)}}{A_p} \quad (4.1.4)$$

In der folgenden Rechnung wurde eine Beispielrechnung für die sich auf den Prägestempel SKI 73 befindenden Nanoporen, für eine Stempelfläche von 1 mm² aufgeführt. Die Ergebnisse der anderen AlO_x-Stempel sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Beispielrechnung für den Stempel SKI 73:

$$A_p = \frac{\pi}{4} \cdot (115,8 \text{ nm})^2$$

$$A_p = 10531,9 \text{ nm}^2 = \underline{\underline{0,105319 \mu\text{m}^2}}$$

$$A_{Gesamt,Pore} = 0,105319 \mu\text{m}^2 \cdot 65$$

$$A_{Gesamt,Pore} = \underline{\underline{6,85 \mu\text{m}^2}}$$

$$A_{Gesamt,Pore(neu)} = \frac{1 \text{ mm}^2 \cdot 16,1}{100}$$

$$A_{Gesamt,Pore(neu)} = \underline{\underline{161.000 \mu\text{m}^2}}$$

$$n_{Poren} = \frac{161.000 \mu\text{m}^2}{0,105319 \mu\text{m}^2}$$

$$n_{Poren} = \underline{\underline{1,52 \cdot 10^6}}$$

4.2 Heißprägeverfahren

Die Nanostrukturierung der Verpackungsfolie erfolgte mittels Heißprägeverfahren. Strukturiert wurden 4 verschiedene Verpackungsfolien auf Polyethylenbasis. Diese Folien unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihrer Folienstärke, wie in Tabelle 6 aufgelistet.

Unter Verwendung der Plattenpresse P300 der Firma Collin (Abbildung 16) wurde die auf dem Aluminiumprägestempel befindliche Struktur der nanoporösen Oxidschicht auf die Folien geprägt. Die Presse besitzt zwei zueinander parallel geschaltete Heizplatten mit einer Größe von 296x296 mm (Abbildung 17). Über eine Software lässt sich die Temperatur ϑ dieser Platten in einem Bereich von 20-450 °C regeln. Des Weiteren lässt sich die Druckkraft F_D (1-250 bar), mit der die beiden Platten aufeinander drücken, einstellen.

Tabelle 6: Polymereigenschaften

| Produktname | Dichte ρ [g/cm ³] | Folienstärke d [μ m] | Erweichungstemperatur (DSC) ϑ [°C] | Additive |
|---------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---|----------------|
| SABIC LLDPE 118NE | 0,918 | 50 | 103 | Antioxidantien |
| DOW LDPE 330E | 0,924 | 50 | 99 | Keine |
| Riblene FL 30 LDPE | 0,924 | 100 | 93 | keine |
| Hostalen GD 9550F HDPE | 0,950 | 50 | 72 | Antioxidantien |



Abbildung 16: Plattenpresse Collin P300

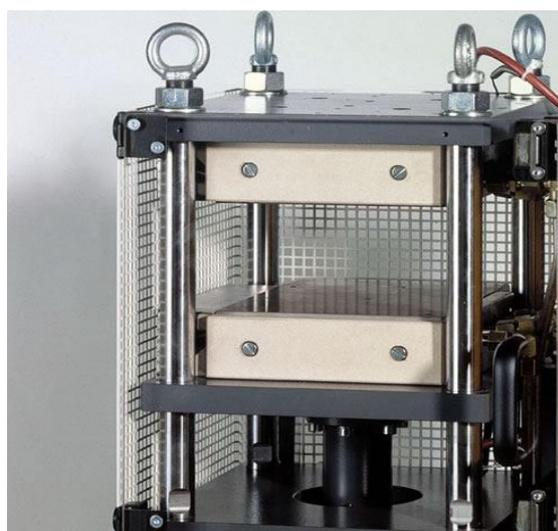


Abbildung 17: Heizplatten

Die Abbildung 18 zeigt den Versuchsaufbau des Heißprägens. Das Polymer wurde auf die untere Heizplatte positioniert und anschließend erhitzt. Durch die Erhitzung kommt es zur Erweichung bis hin zur oberflächennahen Aufschmelzung des Polymers. Der Aluminiumstempel oberhalb wird zusätzlich durch die obere Heizplatte erwärmt. Durch einen angelegten Druck p drückt der Stempel auf die Polymerfolie. Das oberflächennahe, aufgeschmolzene Polymer dringt in die nanoporösen Poren des Aluminiumoxids ein. Nach einer vorgegebenen Haltezeit t von 300 s beginnt der Prozess des Abkühlens. Die Plattenpresse besitzt einen Wärmetauscher, welcher es möglich macht die Platten mit 15 K/min herunter zu kühlen. Aufgrund der Abkühlung erstarrt das Polymer wieder und verbleibt in den Poren. Die Heizplatten und damit verbunden auch der Aluminiumoxidstempel wurden bis auf 30 °C abgekühlt. Danach wurden die Polymerfolien vom Stempel vorsichtig abgezogen, sodass keine Löcher in der Folie entstehen.

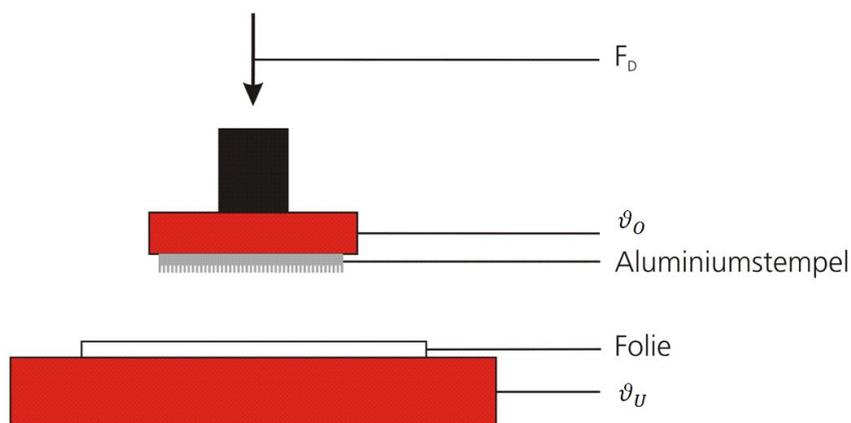


Abbildung 18: Versuchsaufbau Heißprägung

Die verwendeten Folien und die Prozessparameter der einzelnen Nanostrukturierungsversuche sind in Tabelle 7 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die Haltezeit t und der Druck p bei allen Folien identisch gewählt wurden. Ausschließlich die Temperaturen sind aufgrund der verschiedenen thermischen Eigenschaften (siehe Erweichungstemperatur in Tabelle 6) der Verpackungsfolien unterschiedlich gewählt.

Tabelle 7: Prägeparameter

| Folie | ϑ_{oben} [°C] | ϑ_{unten} [°C] | Druck p [bar] | Haltezeit t [s] | $\vartheta_{\text{Entformung}}$ [°C] |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------------|
| SABIC LLDPE 118NE | 100 | 145 | 1 | 300 | 30 |
| DOW LDPE 330E | 100 | 145 | 1 | 300 | 30 |
| Riblene FL 30 LDPE | 100 | 135 | 1 | 300 | 30 |
| Hostalen GD 9550F HDPE | 120 | 145 | 1 | 300 | 30 |

Zur Beurteilung der enthaltenen Nanostruktur wurden die geprägten Verpackungsfolien mittels Elektronenmikroskopie (FIB-Quanta 3D-FEG) untersucht. Anhand der daraus erhaltenden Abbildungen wurden anschließend mit Hilfe des Bildbearbeitungsprogramm Cell[^]F[®] die Nanostruktur (Noppen, Fäden) vermessen und die Erhöhung der effektiven Oberflächen ermittelt. Die Form eines solchen Fadens ähnelt dem eines Kegelstumpfes, weshalb jeweils die gesamte Länge, als auch die hintere und vordere Breite des Fadens vermessen wurde. Um eine qualitative Aussage treffen zu können, wurden immer 4 Nanofäden bei einer Auflösung von 30000 und 80000 vermessen. Daraus wurde der Mittelwert gebildet und die Oberfläche des Kegelstumpfes berechnet.

Berechnung der Kegelstumpfoberfläche:

$$A_o = D + G + M \quad (4.2.1)$$

$$D = \pi \cdot r^2 \quad (4.2.2)$$

$$G = \pi \cdot R^2 \quad (4.2.3)$$

$$M = \pi \cdot m \cdot (r + R) \quad (4.2.4)$$

$$m = \sqrt{(R - r)^2 + h^2} \quad (4.2.5)$$

A_o ... Oberfläche

D ... Deckfläche

G ... Grundfläche

M ... Mantelfläche

m ... Länge der Mantellinie

h ... Höhe des Kegelstumpfes

Nach dem Vermessen der Nanofäden wurde zunächst die Mantellinie gemäß Formel 4.2.5 errechnet, wobei r dem Radius der Deckfläche und R dem Radius der Grundfläche entspricht. Mit Hilfe von m wurde dann die Mantelfläche (Gleichung 4.2.4) ermittelt. Die Gesamtoberfläche des Kegelstumpfes ergab sich aus Formel 4.2.1.

4.3 Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung der Oberflächenenergie und somit der Benetzbarkeit der Verpackungsfolien kommt das Kontaktwinkelgerät G10 der Firma KRÜSS zum Einsatz. Dieses Gerät beinhaltet die Software Drop Shape Analysis System DAS 10 für die Durchführung einer Tropfenkonturanalyse. Zusätzlich befindet sich am Gerät ein vierfach, computergesteuerter Tropfendispenser, welcher es ermöglicht 4 verschiedene Testflüssigkeiten aufzunehmen. Diese Testflüssigkeiten besitzen hin-

sichtlich ihres polaren Charakters sowie Dampfdrucks unterschiedliche Eigenschaften. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie der Folien wurden ausschließlich bidestilliertes Wasser und Dijodmethan verwendet, da sich beide Flüssigkeiten erheblich in ihrer Polarität unterscheiden und somit gute Messergebnisse liefern. Die Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten sind in der Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Eigenschaften der Testflüssigkeiten zur Bestimmung des Kontaktwinkels [46]

| | Dichte ρ [g/cm ³] | Dampfdruck e [Pa] bei 20°C | Oberflächen- spannung σ [mN/m] | Polarer Anteil [mN/m] | Dispersiver Anteil [mN/m] |
|----------------|---------------------------------------|------------------------------------|---|--------------------------|------------------------------|
| bidest. Wasser | 0,998 | 2300 | 72,8 | 51 | 21,8 |
| Dijodmethan | 3,325 | 113,3 | 50,8 | 1,3 | 49,5 |

Zunächst wurde die zu untersuchende Folie möglichst planar auf den Probenstisch aufgelegt und fixiert. Es wurden jeweils 10 liegende Tropfen (sessile drop) der Testflüssigkeit auf die Oberfläche mit Hilfe der an dem Gerät befindlichen Nadeln aufgetragen. Jeder der Tropfen hatte ein einheitliches Volumen von 3 μm^3 . Aufgrund der Zeitabhängigkeit des statischen Tropfens, wurde jeder Tropfen nach Aufbringen auf die Oberfläche sofort vermessen. Die Maximale Verweildauer des Tropfens betrug 1-2 s. Es wurde jeder Tropfen einzeln mit der YOUNG-LAPLACE-Methode vermessen, indem die Tropfenkontur mit Hilfe der YOUNG-LAPLACE-Gleichung, wie im Grundlagen teil dargestellt, für gekrümmte Grenzflächen mathematisch beschrieben wurde und somit der Kontaktwinkel als Steigung der Konturlinie im Dreiphasenpunkt ermittelt werden konnte. Die Abbildung 19 zeigt die Tropfenkontur der zwei unterschiedlichen Testflüssigkeiten Dijodmethan und Wasser auf einer unbehandelten Polyethylenfolie (Riblene FL 30). Mit dem Erhalt des Kontaktwinkel und unter Einbeziehung der OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE-Methode lässt sich nun wie in Kapitel 3.1 beschrieben, der disperse und polare Anteil der jeweiligen Folien bestimmen.

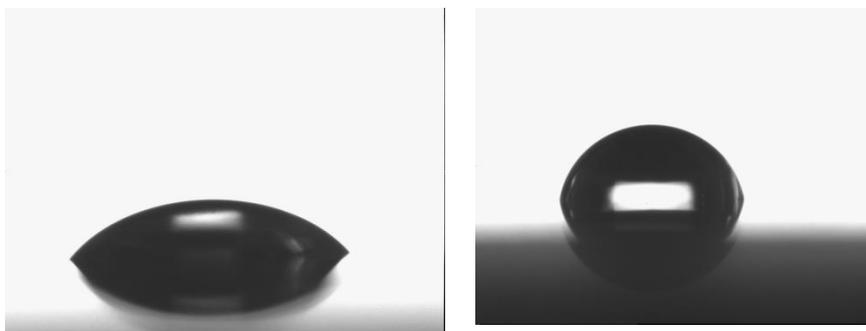


Abbildung 19: Darstellung der Tropfenkontur; links: Dijodmethantropfen, rechts: Wassertropfen auf einer unbehandelten PE-Folie (Riblene FL 30)

4.4 Spektroskopie

Um Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit und die Lichtdurchlässigkeit der unbehandelten und nanostrukturierten Folien treffen zu können, wird mittels UV-VIS-Spektrometer Specord 210 der Analytik Jena AG die Transmission sowie die Reflexion gemessen. Die Abbildung 20 illustriert den prinzipiellen Aufbau des 2-kanaligen Gitterspektroskops.

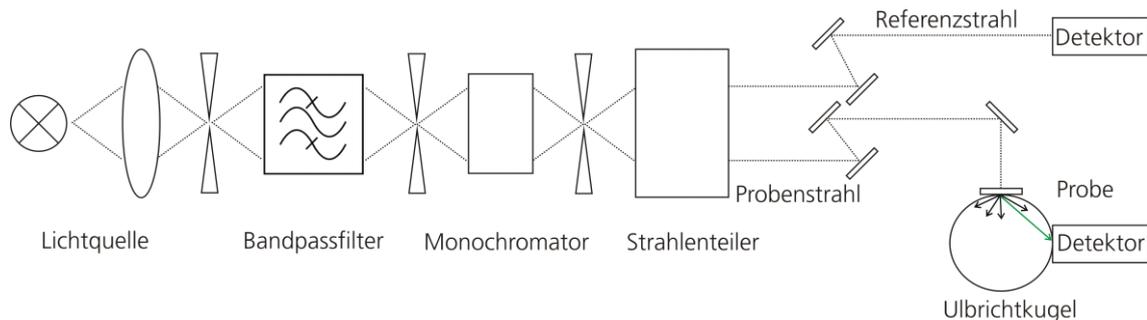


Abbildung 20: Strahlengang Specord 210 mit Integrationskugel

Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe. Der Lichtstrahl wurde durch eine Linse gebrochen und gelangte in einen Bandpassfilter, welcher für die Einstellung des Wellenlängenbereiches verantwortlich ist. Im weiteren Verlauf gelangte das einfallende Licht durch einen Eingangsspalt zum Monochromator und wurde dort in Abhängigkeit von seiner Wellenlänge mit Hilfe eines Konkavgitters örtlich sequentiell aufgefächert, bevor er durch einen Ausgangsspalt weiter zu einem Strahlenteiler gelangte.

Das Specord 210 zeichnet sich durch einen 2-kanaligen Strahlengang aus und besitzt somit zwei Detektoren. Die beiden Strahlengänge werden durch einen Strahlenteiler erzeugt, wobei ein Strahl als Referenzstrahl und der zweite ausschließlich als Probenstrahl dient. Das Herzstück des Spektroskops ist die Integrationskugel (Ulbrichtkugel). Durch eine Öffnung gelangt der Lichtstrahl in den Innenraum der Kugel, wo dieser reflektiert und gestreut wird. Der sich an der Kugel befindende Detektor nimmt die diffuse Strahlung auf und wertet diese aus.

Vor Beginn jeder Messung wurde eine Geräteinitialisierung bei ausgeschalteter UV-Lampe durchgeführt. Die erste Messung, die sogenannte Referenzmessung, erfolgte ohne das Einsetzen einer Probe wodurch Korrekturwerte aufgenommen werden und im Anschluss eine höhere Qualität der Messergebnisse erzeugt. Die Schrittweite betrug 2 nm bei einer Geschwindigkeit von 10 nm/s und einer Integrationszeit (Messzeit pro Wellenlänge) von 0,2 s. Die Spaltbreite wurde auf 4 nm eingestellt und ist verantwortlich für die spätere Messauflösung. Alle Messungen wurden im Bereich des sichtbaren Wellenlängenbereichs von 350 nm bis 1100 nm aufgenommen. Die erhaltenen Spektren wurden abschließend grafisch dargestellt.

4.5 Migrationsprüfung

Für eine Qualitätsgewährleistung der Verpackung, die zum Schutz des Lebensmittels und im weiteren Sinne zum Schutz des Verbrauchers dient, muss ausgeschlossen werden, dass durch Migration von Bestandteilen aus der Verpackung in das Lebensmittel eine Beeinträchtigung entsteht. Die reinen Lebensmittel-Verpackungsfolien SABIC LLDPE 118NE, DOW LDPE 330E, Riblene FL 30 LDPE und Hostalen GD 9550F HDPE haben bereits den Nachweis der Lebensmittelechtheit nach Richtlinie 82/711 EWG erfüllt und sind somit lebensmittelunbedenklich. Nach der Nanostrukturierung im Heißprägeverfahren kann es möglicherweise zur Kontamination, ausgehend von der Stempeloberfläche (Aluminium, Aluminiumoxid), kommen. So dass im Rahmen dieser Arbeit das Migrationsverhalten der nanostrukturierten Folien bezüglich anorganische Rückstände des Prägestempels (Al, P) untersucht wird.

Die Migration ist abhängig von der Art des Lebensmittels, der Ausgangskonzentration, der Wandergeschwindigkeit, den Löslichkeiten/Verteilungsgleichgewicht sowie der Temperatur und der Lagerzeit. In Anlehnung an Verordnung 10/2011 EU werden für die Migrationsprüfung und unter Berücksichtigung der möglichen Einsatzfälle verschiedene Testsimulanzen und Testparameter geprüft (vgl. Tabelle 26, Tabelle 27).

Für die Prüfung werden, wie in Tabelle 9 dargestellt, insgesamt 36 verschiedene Proberöhrchen hergestellt. Die Lösungen werden mit Reinstwasser angesetzt, da dieses fast keine Fremdstoffe beinhaltet und für die spätere Auswertung, mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) optimal geeignet ist. In Anlehnung an die Verordnung 10/2011 EU werden die Proben ca. 7 Tage im Temperierschrank bei 20 °C bzw. 40 °C gelagert, bevor sie mit Hilfe des Massenspektrometers ELEMENT XR der Firma Thermo Fisher auf die möglichen migrierten anorganischen Inhaltsstoffe untersucht werden. Die Probengröße der Folien beträgt 15 x 25 mm und liegt mit einer Fläche von 37,5 mm² im Bereich der vorgegebenen gesetzlichen Bestimmungen.

Tabelle 9: Parameter der Migrationsprüfung

| Material (2x7,5 mm - >30mm ²) | Simulanz (15ml im PLA-Röhrchen) | | | | Prüfzeit | Prüftemperatur (Trockenschrank) | |
|---|------------------------------------|---|---|----|------------|------------------------------------|------|
| | A | B | C | D1 | | 20°C | 40°C |
| ohne | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| Riblene | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| DOW | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| Hostalen | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| Sabic | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| Riblene nano | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| DOW nano | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| Hostalen nano | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |
| Sabic nano | A | B | C | D1 | 6 Tage 21h | 20°C | 40°C |

4.6 Permeationsmessung

Für die Untersuchung der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten wurden folgende Proben untersucht:

Tabelle 10: Probenübersicht

| Material (A=78,5 cm ²) | Nanostrukturierung | Sauerstoffdurchlässigkeit | Wasserdampfdurchlässigkeit |
|---------------------------------------|--------------------|---------------------------|----------------------------|
| Riblene | | | X |
| DOW | | | X |
| Hostalen | | | X |
| Sabic | | X | X |
| Riblene nano | X | | X |
| DOW nano | X | | X |
| Hostalen nano | X | | X |
| Sabic nano | X | X | X |

Die Permeationsmessung erfolgt mit Hilfe des Gerätes MOCON Permatran-W 3/33 MG PLUS und ist in Abbildung 21 dargestellt. Die technischen Versuchsdaten sind in Tabelle 11 aufgelistet. Die unbehandelten und nanostrukturierten Verpackungsfolien (vgl. Tabelle 11) wurden eingespannt und einseitig, wie in Abbildung 8 abgebildet, mit einer Wasserdampfatmosfera beaufschlagt. Die andere Kammer wird mit trockenem Trägergas (N_2) durchspült. Das Trägergas wird in den IR-Detektor eingeleitet und anschließend der Wassergehalt im Stickstoff bestimmt.



Abbildung 21: MOCON Permatran-W 3/33 MG PLUS

Tabelle 11: Technische Daten MOCON Permatran-W 3/33 MG PLUS

| Technische Daten | Permatran-W 3/33 MG Plus |
|---------------------|--------------------------|
| Temperaturbereich: | 37,8 °C |
| Luftfeuchtebereich: | 100 % r.F. |
| Probengröße: | 108 x 108 mm |

Die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit erfolgt exemplarisch für die unbehandelte und nanostrukturierte PE-Verpackungsfolie Sabic mittels massenspektrometrischer Gasanalyse (siehe Abbildung 22) bei einer Temperatur ϑ von 25°C. Dabei wurden die Proben ($A: 78,5 \text{ cm}^2$) in eine Messzelle aus Edelstahl (Abbildung 23) eingespannt und mit einem Sauerstoff-Luft-Gemisch (Anteil $O_2: 20,95\%$) bei einer Sauerstoffpartialdruckdifferenz ΔP von 21 mbar beaufschlagt. Der Sauerstoff-, sowie der Stickstoff-Spülstrom betragen 10 ml/min. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Messdauer betrug 120 min.



Abbildung 22: Gasanalyse-System (Pfeiffer ThermoStar)

Abbildung 23: Messzelle aus Edelstahl

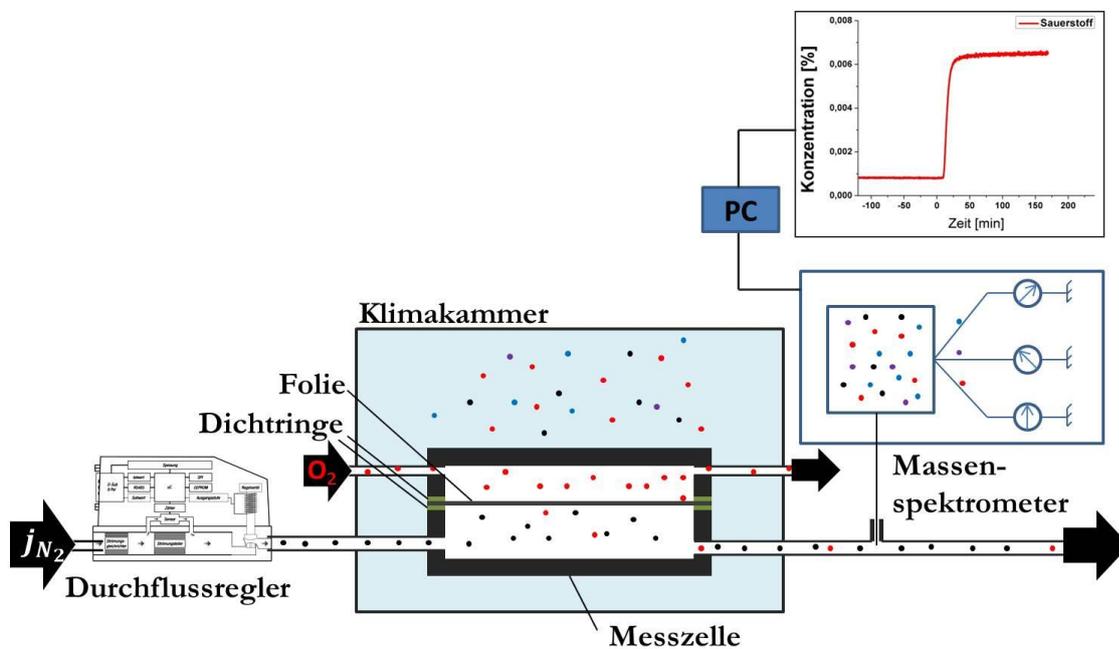


Abbildung 24: Versuchsaufbau Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Sauerstofftransmission OTR sowie die Sauerstoffdurchlässigkeit Q der getesteten Folie wurde anhand der erhaltenen Messwerte wie folgt bestimmt:

Sauerstofftransmission OTR :

$$OTR = (CO_2 - CO_{2,Rest}) \cdot j_{N_2} \left[\frac{cm^3@STP}{d} \right] \cdot \frac{1}{A[m^2]} = ORT \left[\frac{cm^3@STP}{d \cdot m^2} \right] \quad (4.6.1)$$

Sauerstoffdurchlässigkeit Q:

$$Q = OTR \cdot \frac{1}{\rho_{O_2}} \cdot \frac{1}{p_{amb}} = Q \left[\frac{cm^3 @ STP}{d \cdot m^2 \cdot bar} \right] \quad (4.6.2)$$

5 Auswertung

5.1 Morphologische Untersuchungen der Aluminiumoxidprägestempel

Um eine quantitative Aussage über die Topographie der jeweiligen anodisierten Stempel zu erlangen, wurden die Stempel mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM) analysiert.

Zur Bestimmung der Oberflächenrauheit wurde in einem Vorversuch der Stempel SKI 70 untersucht, welcher dieselbe mechanische Schliﬀpräparation besitzt wie die Aluminiumstempel SKI 72 bis SKI 75. Dieser Stempel erhielt im Vorfeld keine Anodisierung. Daraus lässt sich schließen, welche Rauigkeit alleinig durch die mechanische Schliﬀpräparation erzeugt wird. Der Probestempel SKI 70 weist eine mittlere Rauheit s_a von 4,3 nm auf. Die entsprechenden Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Flächenrauheiten Probestempel SKI 70

| Art der Rauheit | ermittelte Rauheit [nm] |
|----------------------------|-------------------------|
| mittlere Rauheit s_a | 4,3 |
| quadratische Rauheit s_q | 6,4 |
| Peak to valley s_z | 92 |

Die Abbildung 25 zeigt ein mittels AFM aufgenommenes Bild des Stempels SKI74. Die Aufnahme erfolgte nach der ersten Anodisierung. Aus dieser Abbildung ist die typische hexagonale Porenstruktur des Aluminiumoxidstempels zu erkennen. Die schwarz dargestellten Bereiche stellen die Poren dar, welche sich direkt auf der Oberfläche befinden. Die hellen Bereiche werden hingegen durch die Oxidstege erzeugt. Die unförmigen, sehr hellen Partikel sind Messartefakte bzw. auf dem Stempel befindliche Schmutzpartikel. Die Skala rechts neben der Abbildung zeigt den Höhenunterschied.

Die qualitative Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit der Stempel erfolgt mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskop (REM). Die damit erzeugte REM-Bilder wurden anschließend mit Cell^{AF}® in ein Binärbild umgewandelt und eine Porenanalyse durchgeführt.

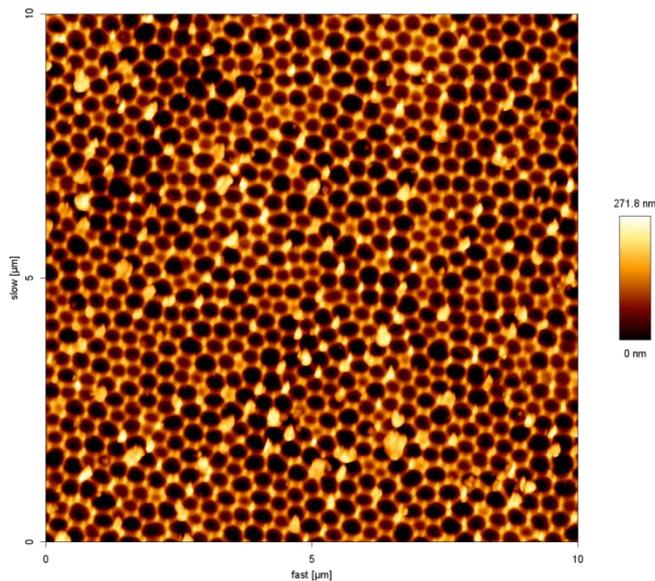


Abbildung 25: AFM-Bild Stempel SKI74

Die Abbildung 27 zeigt das Binärbild für den Prägestempel SKI 72. Die Software Cell[^]F[®] berechnet anhand der Formeln aus Kapitel 4.1 für alle Poren (weiß dargestellt) den entsprechenden Porendurchmesser d_p . Die entsprechenden Werte werden anhand einer Häufigkeitsverteilung in Abbildung 26 dargestellt. Anhand der Grafik wird deutlich, dass 60,3 % der vermessenen Poren im Bereich 100 und 150 nm liegen. Die Porosität ε -also das Verhältnis der Gesamtporenfläche zur Gesamtfläche- betrug für den AlO_x-Stempel SKI 72 18,1 %. Ausgehend von der Porosität und dem gemittelten Porendurchmesser d_p von $145 \text{ nm} \pm 75,3 \text{ nm}$, ergab sich eine Porendichte von $1,09 \cdot 10^6$ Poren je mm^2 .

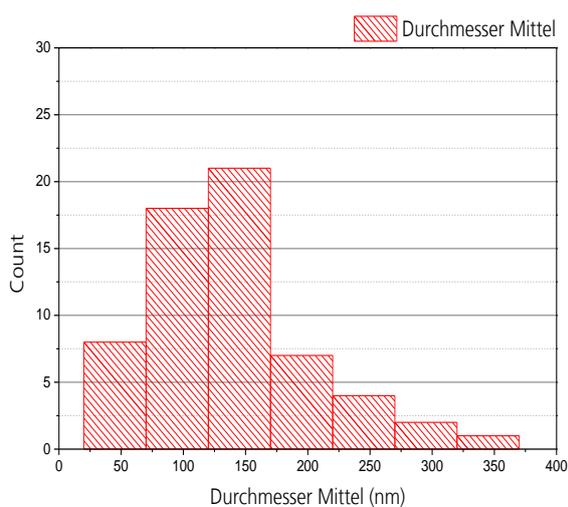


Abbildung 26: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI72

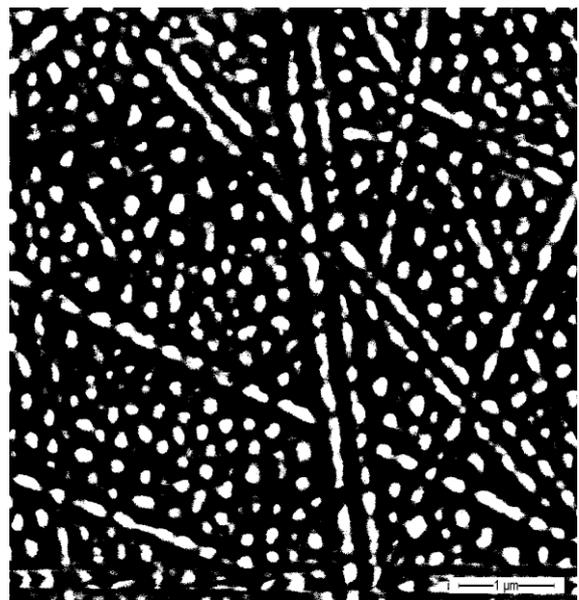


Abbildung 27: Binärbild für SKI72

Das Binärbild für den Stempel SKI 73 ist in Abbildung 29 dargestellt. Die dazugehörige Häufigkeitsverteilung der Porendurchmesser ist der Abbildung 28 zu entnehmen. Ähnlich wie beim Stempel SKI 72 liegt die Mehrzahl der Poren mit 64,6 % im Größenbereich von 100 bis 150 nm. Bezogen auf eine Fläche von 1 mm² und einem gemittelten Porendurchmesser d_p von 115,8 nm \pm 45,6 nm beträgt die Porenanzahl $1,53 \cdot 10^6$.

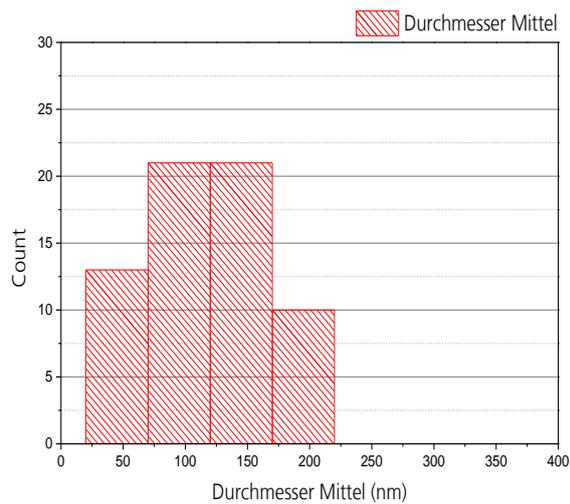


Abbildung 28: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI73

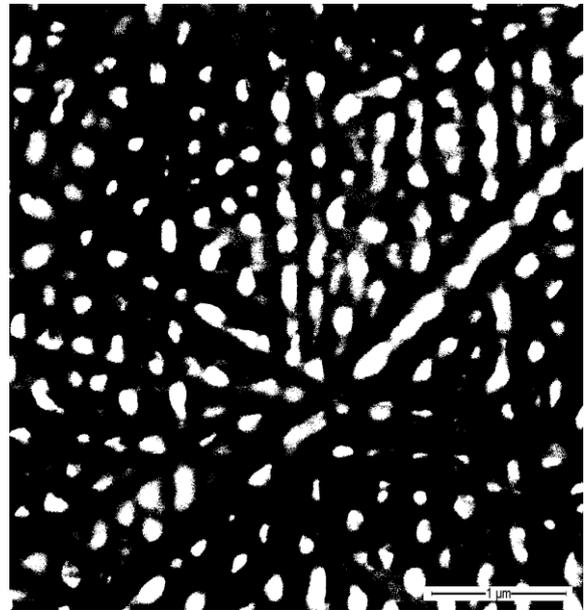


Abbildung 29: Binärbild für SKI73

Die Software Cell^{AF}® ermittelte für den Stempel SKI 74 eine Porenanzahl von $7,89 \cdot 10^5$ Poren je mm². Das Histogramm in Abbildung 30 zeigt die statistische Verteilung der Porendurchmesser. Es ist zu erkennen, dass 59,4 % der ermittelten Porendurchmesser im Bereich von 250 bis 300 nm liegen und wird durch die Berechnung des mittleren Porendurchmessers d_p von 244 nm \pm 63,1 nm bestätigt. Die Abbildung 31 stellt das dem Stempel SKI 74 zugehörige Binärbild dar.

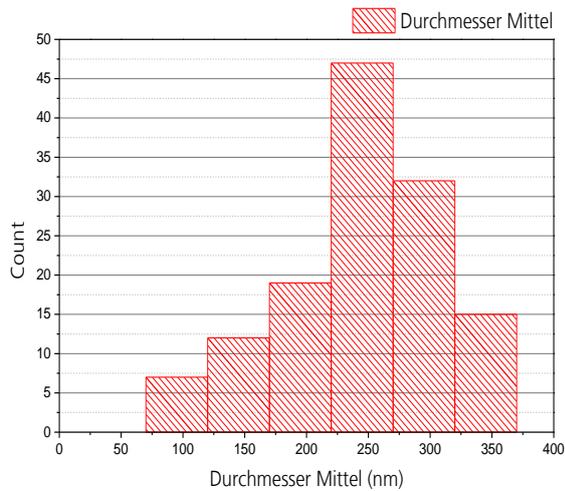


Abbildung 30: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI74

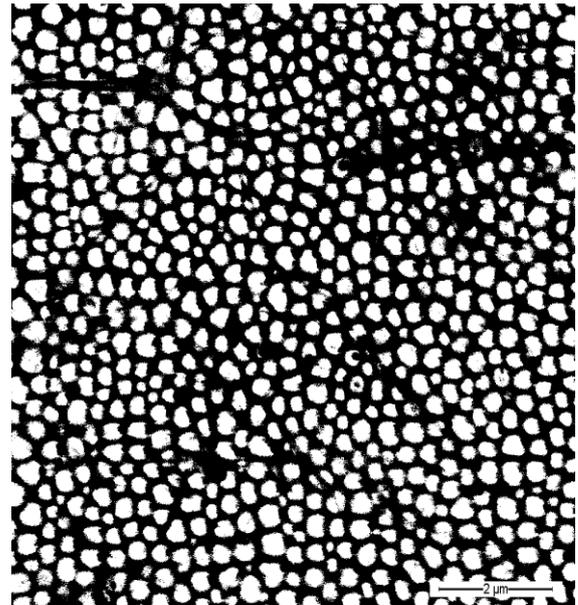


Abbildung 31: Binärbild für SKI74

Bei Betrachtung der morphologischen Auswertung für den Stempel SKI 75 wird deutlich, dass 61,14 % der sich auf der Stempelfläche befindenden Poren im Bereich von 200 bis 250 nm liegen, welches dem Histogramm aus Abbildung 32 zu entnehmen ist. Mit Hilfe des Binärbildes (vgl. Abbildung 33) und der daraus resultierenden Porosität ε von 24,3% ergab sich bei einem gemittelten Porendurchmesser d_p von $181,5 \text{ nm} \pm 62,4 \text{ nm}$ eine Gesamtporenanzahl von $9,39 \cdot 10^5$ je mm^2 .

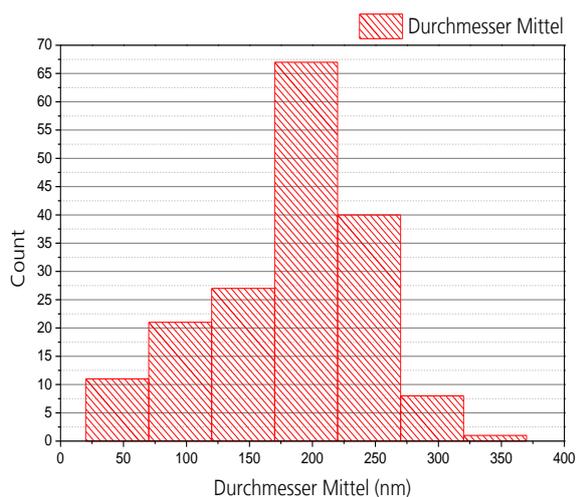


Abbildung 32: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI75

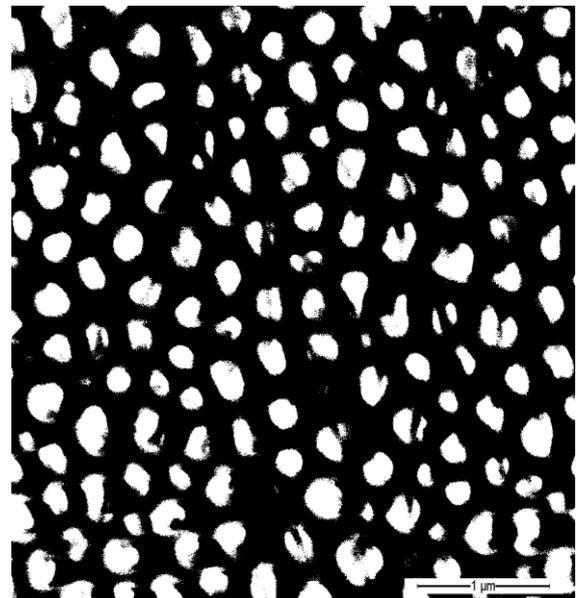


Abbildung 33: Binärbild für SKI75

In Tabelle 13 werden die Ergebnisse der gemittelten Porendurchmessers d_p und den daraus resultierenden Flächenfüllfaktor ε zusammengefasst. Des Weiteren sind die Ergebnisse für die Anzahl der Poren bezogen auf eine Stempelfläche von 1 mm² dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Stempel SKI 73 mit $1,53 \cdot 10^6$ Poren/mm² die größte Porendichte aufweist. Die niedrigste Porendichte weist der Stempel SKI 74 mit $7,89 \cdot 10^5$ Poren/mm² auf.

Tabelle 13: zusammengefasste Ergebnisse der Stempelmorphologie

| Stempel | Porosität ε [%] | Porendurchmesser d_p gemittelt [nm] | Anzahl Poren/ 1 mm ² |
|---------|--------------------------------|--|------------------------------------|
| SKI 72 | 18,1 | 145,0±75,3 | $1,09 \cdot 10^6$ |
| SKI 73 | 16,1 | 115,8±45,6 | $1,53 \cdot 10^6$ |
| SKI 74 | 36,9 | 244,0±63,1 | $7,89 \cdot 10^5$ |
| SKI 75 | 24,3 | 181,5±62,4 | $9,39 \cdot 10^5$ |

5.2 Morphologische Untersuchungen der nanostrukturierten Verpackungsfolien

Die Abbildung 34 bis Abbildung 37 zeigen die REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Dow-, Hostalen-, Riblene- und Sabcifolien.

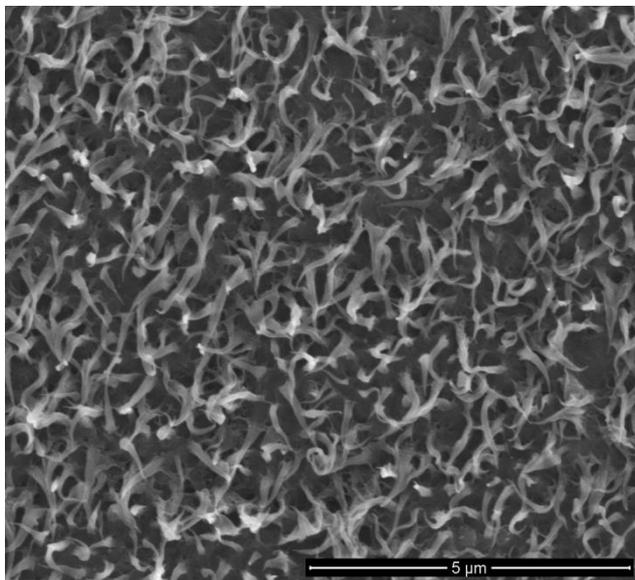


Abbildung 34: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Dow-Folie (Dow nano)

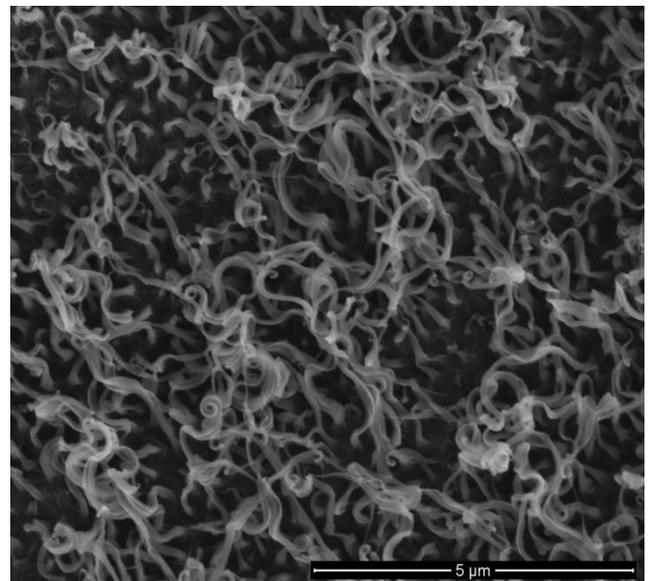


Abbildung 35: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Hostalen-Folie (Hostalen nano)

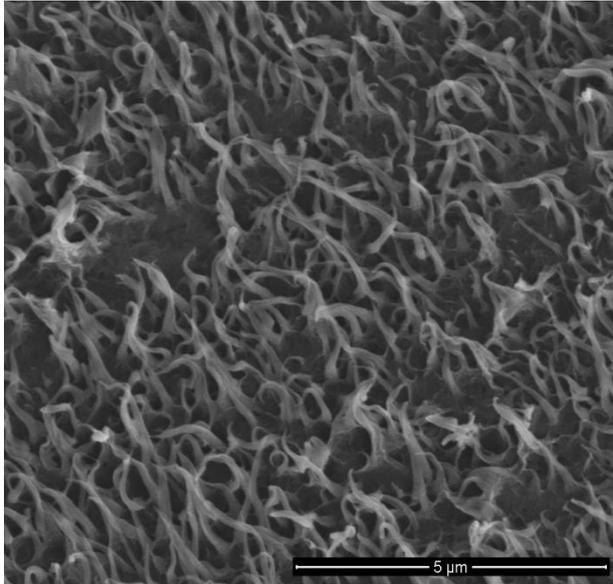


Abbildung 36: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Riblene-Folie (Riblene nano)

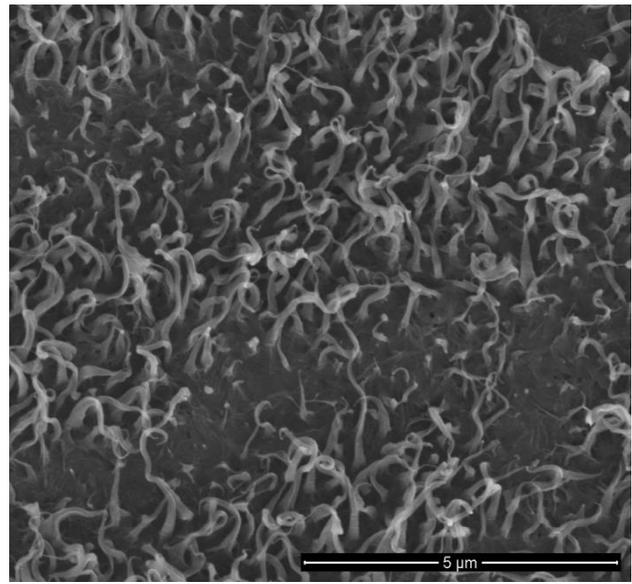


Abbildung 37: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Sabic-Folie (Sabic nano)

Aus den Abbildungen 34-37 ist zu erkennen, dass durch das Heißprägeverfahren fast ausschließlich Nanofäden entstanden sind. Die vermessenen Längen und Breiten der jeweiligen Fäden (vgl. Kapitel 4.2) für die unterschiedlichen nanostrukturierten Verpackungsfolien sind der Tabelle 14 zu entnehmen.

Tabelle 14: Übersicht der gemessenen Nanofäden

| Folie | gemittelte Länge [nm] | gemittelte Breite Anfang [nm] | gemittelte Breite Ende [nm] |
|---------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Dow nano | 981 | 165 | 36 |
| Hostalen nano | 4.020 | 125 | 45 |
| Riblene nano | 1.442 | 135 | 32 |
| Sabic nano | 1.757 | 138 | 31 |

Es wird deutlich, dass die Fäden der nanostrukturierten Hostalen-Folie mit einer gemittelten Länge von 4.020 nm am längsten sind. Sie sind etwa viermal so lang wie die der anderen strukturierten Folien. Mit Hilfe der gemittelten Längen und Breiten konnte, wie in Kapitel 4.2 beschrieben die Oberfläche der Nanofäden ermittelt werden. Die Ergebnisse sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

Tabelle 15: errechnete Oberfläche der Nanofäden

| Folie | Oberfläche der Nanofäden [μm^2] | Oberfläche der Nanofäden [mm^2] |
|---------------|--|--|
| Dow nano | 316 | $3,2 \cdot 10^{-4}$ |
| Hostalen nano | 1.111 | $11,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Riblene nano | 360 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ |
| Sabic nano | 478 | $4,8 \cdot 10^{-4}$ |

Die nanostrukturierte Hostalen-Folie besitzt mit $1.111 \mu\text{m}^2$ die größte effektive Oberfläche aufgrund der längeren Fäden. Mit Hilfe der effektiven Oberfläche der Nanofäden konnte die Oberflächenvergrößerung der strukturierten Verpackungsfolien anhand der Formel 5.2.1 bestimmt werden.

$$\text{Oberflächenerhöhung} = A_{O,\text{Fäden}} \cdot n_{\text{Poren}} \quad (5.2.1)$$

Die resultierenden neuen Oberflächen für die jeweiligen Stempel sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: errechnete effektive Oberfläche nach Nanostrukturierung der Verpackungsfolien

| Stempel | Dow nano [mm^2] | Hostalen nano [mm^2] | Riblene nano [mm^2] | Sabic nano [mm^2] |
|---------|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| SKI72 | 346,81 | 1.217,39 | 395,00 | 524,36 |
| SKI73 | 483,68 | 1.697,84 | 550,89 | 731,29 |
| SKI74 | 249,69 | 876,46 | 284,38 | 377,51 |
| SKI75 | 297,17 | 1.043,13 | 338,46 | 449,30 |

Anhand der Tabelle 16 ist zu erkennen, dass der anodisierte Stempel SKI 73 die größte Oberflächenvergrößerungen auf der nanostrukturierten Hostalen-Folie mit $1.697,87 \text{ mm}^2$ aufweist. Die nanostrukturierte Dow-Folie besitzt beim Stempel SKI 73 mit $483,68 \text{ mm}^2$ eine deutlich geringere Vergrößerung, wie auch die nanostrukturierten Folien Riblene mit $550,89 \text{ mm}^2$ sowie Sabic mit $731,29 \text{ mm}^2$. Ein analoges Verhalten lässt sich bei den Stempeln SKI 72, SKI 74 und SKI 75 beobachten. Die Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass zum einen der Stempel SKI 73 mit $1,53 \cdot 10^6 \text{ Poren/mm}^2$ die höchste Anzahl an Poren besitzt und zum anderen die nanostrukturierte Hostalen-Folie mit $1.111 \mu\text{m}^2$ die größte Oberfläche der Nanofäden aufweist.

Die Tabelle 17 führt die effektive Oberflächenvergrößerung der vier verschiedenen Stempel für jede Verpackungsfolie auf. Dementsprechend erhält die Hostalen nano-Folie durch die Nanostrukturierung mit dem Stempel SKI 73 eine 10.546 –fache effektive Oberflächenvergrößerung und grenzt sich damit deutlich von den anderen nanostrukturierten Folien ab.

Tabelle 17: effektive Oberflächenvergrößerung (-fach)

| Stempel | Dow nano | Hostalen nano | Riblene nano | Sabic nano |
|---------|----------|---------------|--------------|------------|
| SKI72 | 1.916 | 6.726 | 2.182 | 2.897 |
| SKI73 | 3.004 | 10.546 | 3.422 | 4.542 |
| SKI74 | 677 | 2.375 | 771 | 1.023 |
| SKI75 | 1.223 | 4.293 | 1.393 | 1.849 |

5.3 Bestimmung der Benetzbarkeit

Die zur Berechnung der Oberflächenenergien notwendigen gemessenen Kontaktwinkel und die errechneten Standardabweichungen sind dem Anhang (Tabelle 21 bis Tabelle 23) zu entnehmen. Die Abbildung 38 stellt die resultierenden Oberflächenenergien von den unbehandelten und nanostrukturierten Folien dar.

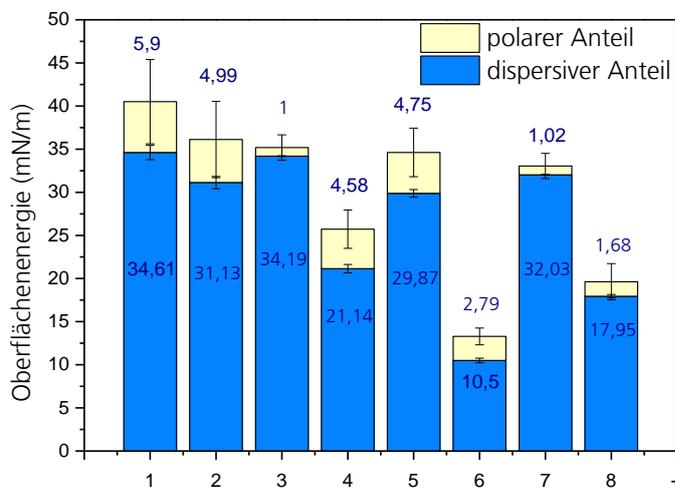


Abbildung 38: Oberflächenenergien der verwendeten PE-Folien

- | | | | |
|---|-----------------------|---|--------------------|
| 1 | Hostalen unbehandelt | 5 | Dow unbehandelt |
| 2 | Hostalen strukturiert | 6 | Dow strukturiert |
| 3 | Riblene unbehandelt | 7 | Sabic unbehandelt |
| 4 | Riblene strukturiert | 8 | Sabic strukturiert |

Anhand der Abbildung wird deutlich, dass sich die Oberflächenenergie nach der thermischen Nanostrukturierung für alle vier Verpackungsfolien verringert hat. Im Vergleich der unbehandelten zur nanostrukturierten Dow-Folie ist zu erkennen, dass sich die Oberflächenenergie um 61,6 % von $34,62 \pm 9,42$ mN/m auf $13,29 \pm 9,27$ mN/m durch den Strukturierungsvorgang verringert hat. Damit weist die Dow-Folie die größte Differenz zwischen unbehandelter und strukturierter Folie im Vergleich aller Folientypen auf. Die kleinste Differenz tritt bei der Strukturierung der Hostalen-Folie auf, dessen Oberflächenenergie infolge des Heißprägeverfahrens um 10,83 % von $40,51 \pm 14,11$ mN/m auf $36,12 \pm 14,21$ mN/m herabgesetzt wird.

Im Vergleich der Sabic-Folien untereinander wurde die Oberflächenenergie von $33,05 \pm 4,58$ mN/m auf $19,63 \pm 11,72$ mN/m verringert, was einen prozentualen Abfall von 40,6 % ausmacht. Ein analoges Verhalten zeigt sich bei der Riblene-Folie, bei der eine Verringerung der Oberflächenenergie von 26,9 % von $35,19 \pm 4,32$ mN/m auf $25,72 \pm 10,52$ mN/m auftritt.

5.4 Bestimmung der optischen Eigenschaften

Für die spätere Präsentation eines Lebensmittels in einer Folie bzw. einer Verpackung mit Folie ist dessen Lichtdurchlässigkeit und Glanz von großer Bedeutung. Eine Folie ist dann transparent, wenn 90 % des Lichtes im sichtbaren Wellenlängenbereich (380 nm bis 780 nm) transmittiert. Bei einer Transmissionsrate unter 90 % erscheint ein Kunststoff als transluzent. Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Folie wird daher der sichtbare Wellenlängenbereich betrachtet.

Die Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen sowohl die Reflexion, als auch die Transmission der unbehandelten Verpackungsfolien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Anhand beider Abbildungen wird deutlich, dass der Kurvenverlauf sowohl für die Reflexion als auch für die Transmission keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Geringe Unterschiede sind bei der Transmission zu erkennen. Im vorderen Wellenlängenbereich von 350 nm besitzt die unbehandelte Hostalen-Folie eine um etwa 7,5 % geringere Transmissionsrate als beispielsweise die unbehandelte Sabic- oder Dow-Folie. Auch die unbehandelte Riblene-Folie zeigt eine 3%-ig niedriger Transmissionsrate als die Sabic- und Dow-Folie auf. Im Wellenlängenbereich von 1.000 nm bis 1.100 nm, welche sich außerhalb des sichtbaren Bereiches befindet, liegen die Transmissionsraten der vier unbehandelten Proben lediglich 2 % auseinander.

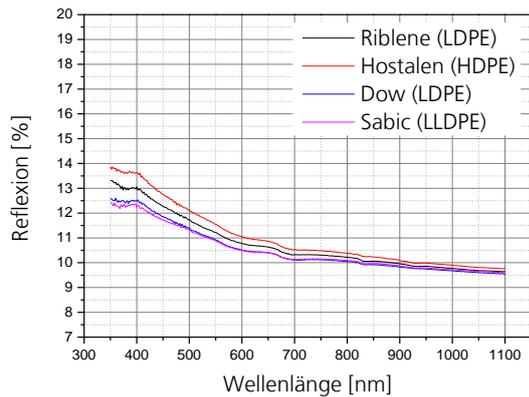


Abbildung 39: Reflexion der unbehandelten Verpackungsfolien

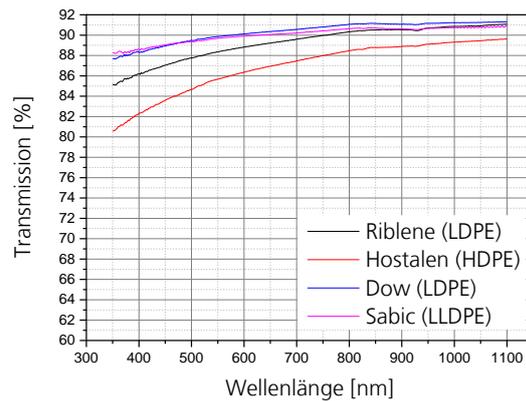


Abbildung 40: Transmission der unbehandelten Verpackungsfolien

In den folgenden Abbildungen wurden die ermittelten Werte aus den optischen Messungen der unbehandelten Folien mit den nanostrukturierten Folien, hinsichtlich ihres Kurvenverlaufes und damit verbunden auf ihre Lichtdurchlässigkeit und Glanz verglichen. Die Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die Reflexion und Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge für die unbehandelten sowie nanostrukturierten Hostalen-Folien. Es sind sowohl Unterschiede in der Transmissions- als auch in der Reflexionsrate zu erkennen. Bei Betrachtung der Abbildung 42 fällt auf, dass die nanostrukturierte Hostalen-Folie im Wellenlängenbereich von 350 nm 20 % weniger transmittiert als die unbehandelte Hostalen-Folie. Diese Differenz nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab. Bei einer Wellenlänge von 1.100 nm beträgt der Unterschied nur noch 2-3 %.

Anhand der Abbildung 41 wird deutlich, dass im niedrigen Wellenlängenbereich von 350 nm zunächst zwischen den Kurven eine Differenz von 5 % vorliegt. Die anfänglich höhere Reflexionsrate der nanostrukturierten Hostalen-Folie nimmt im folgenden Kurvenverlauf deutlich stärker ab als die der unbehandelten. Beide Kurven schneiden sich bei einer Wellenlänge von etwa 900 nm. Ab dieser Wellenlänge verläuft die Kurve der nanostrukturierten Hostalen-Folie unterhalb der unbehandelten Hostalen-Folie.

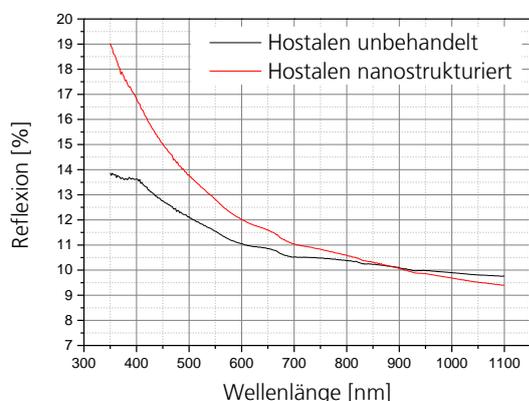


Abbildung 41: Reflexion Hostalen

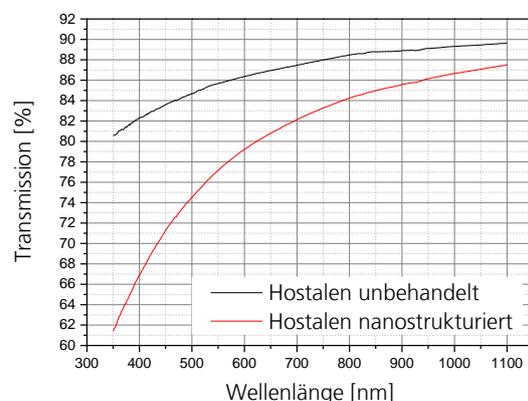


Abbildung 42: Transmission Hostalen

Die Reflexion und Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge für die Riblene-Folien sind in Abbildung 43 und Abbildung 44 dargestellt. Ebenso wie bei der Hostalen-Folie gibt es bei der Riblene-Folie deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf der Transmission. Anfangs, im niedrigen Wellenlängenbereich von 350-400 nm, besteht ein Unterschied in der Transmissionsrate von 23 % zwischen der unbehandelten und nanostrukturierten Riblene-Folie. Mit zunehmender Wellenlänge nähert sich die Kurve der nanostrukturierten Folie der unbehandelten an, sodass bei einer Wellenlänge von 1.100 nm eine Differenz in der Transmission von 2 % entsteht. Das in der Abbildung 43 dargestellte Reflexionsverhalten der unbehandelten sowie der nanostrukturierten Riblene-Folie zeigt einen Kurvenschnittpunkt bei 550 nm auf. Im Vergleich der beiden Riblene-Folien im niedrigen Wellenlängenbereich von 350-400 nm liegen die beiden Kurven etwa 2,5% auseinander.

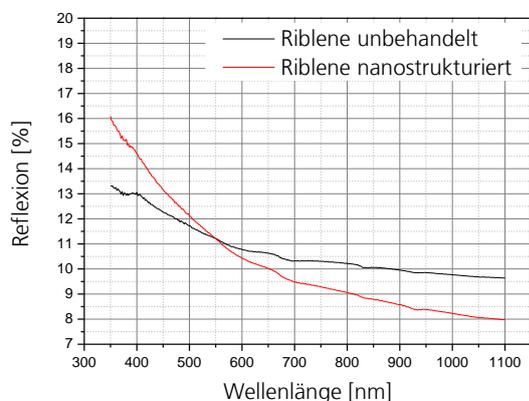


Abbildung 43: Reflexion Riblene

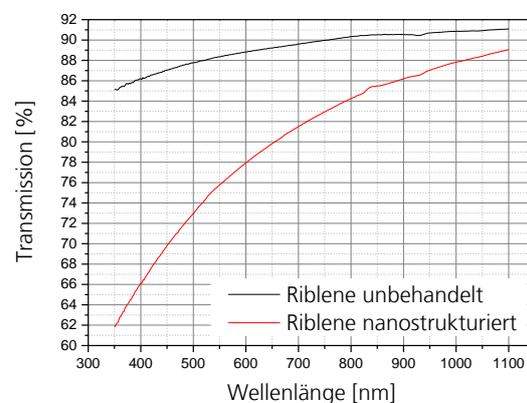


Abbildung 44: Transmission Riblene

Die Abbildung 45 zeigt das Reflexionsverhalten der unbehandelten sowie der nanostrukturierten Sabic-Folien in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Beide Kurven schneiden sich bei einer Wellenlänge von 750 nm. Zu Beginn des Kurvenverlaufes im Wellenlängenbereich von 350-400 nm besitzt die nanostrukturierte Folie ein 6% höheres Reflexionsvermögen als die unbehandelte Sabic-Folie. Im höheren Wellenlängenbereich nähern sich die Kurven bis auf 1 % bei 1.100 nm wieder an.

Die Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge für die unbehandelte und nanostrukturierte Sabic-Folie wird in Abbildung 46 dargestellt. Anhand der Grafik ist zu erkennen, dass sich die Kurvenverläufe mit zunehmender Wellenlänge annähern. Bei einer Wellenlänge von 350 nm besteht eine Differenz von 14 % bezüglich des Transmissionsvermögens. Beide Kurven wiesen ein identisches Transmissionsvermögen bei 1.100 nm auf.

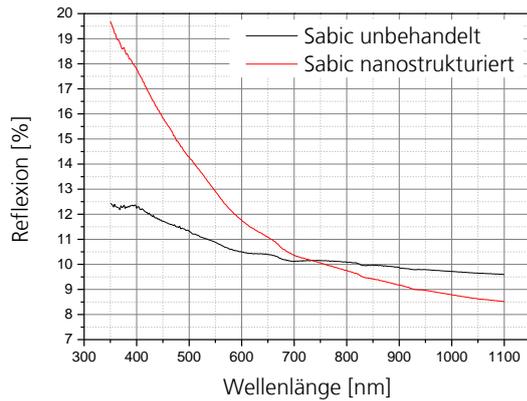


Abbildung 45: Reflexion Sabic

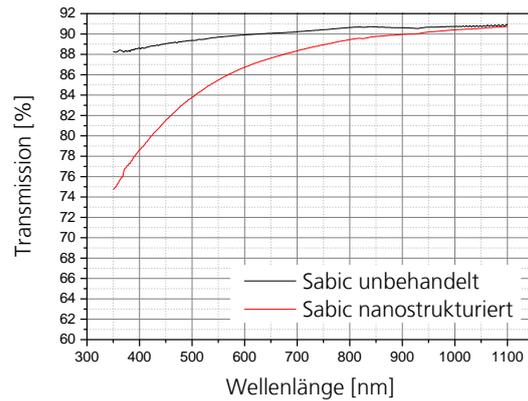


Abbildung 46: Transmission Sabic

Die folgenden zwei Abbildungen enthalten die Kurvenverläufe der unbehandelten sowie nanostrukturierten Dow-Folie bezüglich deren Transmissions- bzw. Reflexionsverhalten. Die in Abbildung 48 dargestellte Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge zeigt einen deutlich steileren Kurvenverlauf der nanostrukturierten Folie im Vergleich zur unbehandelten Folie auf. Bei einer Wellenlänge von 350 nm besitzt die unbehandelte Dow-Folie eine 11 % höhere Transmissionsrate als die nanostrukturierte Folie. Mit zunehmender Wellenlänge nähern sich die Kurvenverläufe der Folien aneinander an und weisen bei 1.100 nm eine Differenz von 1 % auf.

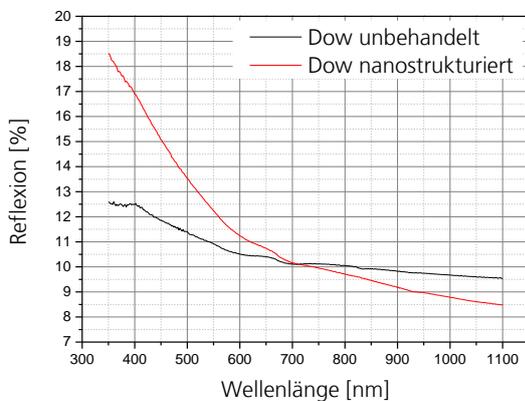


Abbildung 47: Reflexion Dow

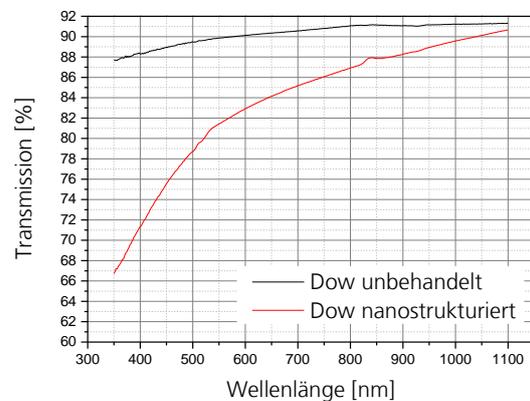


Abbildung 48: Transmission Dow

Die in Abbildung 47 dargestellten Reflexionsraten der Dow-Folien weist ähnliche Kurvenverläufe wie die der vorangegangenen Reflexionsdiagramme auf. Bei einer Wellenlänge von 350 nm besitzt die nanostrukturierte Dow-Folie eine 6 % höhere Reflexionsrate als die unbehandelte Folie. Im weiteren Verlauf schneiden sich beide Kurven bei einer Wellenlänge von 700 nm. Ab diesem Punkt bis zu einer Wellenlänge von 1100 nm verläuft die Kurve der nanostrukturierten Folie unterhalb der Kurve der unbehandelten Dow-Folie.

5.5 Bestimmung der Migration

Für die Bestimmung der Migration wurden, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, die unbehandelten sowie die nanostrukturierten Folien in 4 verschiedene Testflüssigkeiten gegeben und nach einer Dauer von ca. 7 Tagen hinsichtlich ihrer anorganischen Rückstände mittels Massenspektrometers (ICP-MS) vermessen. Für die Untersuchung wurden die in Tabelle 18 aufgeführten Stoffe betrachtet.

Tabelle 18: Untersuchte Stoffe der Migration

| Stoff | Abkürzung |
|-----------|-----------|
| Magnesium | Mg24 |
| Aluminium | Al27 |
| Phosphor | P31 |
| Schwefel | S34 |
| Calcium | Ca44 |
| Kupfer | Cu63 |
| Blei | Pb208 |

Im weiteren Verlauf werden lediglich die Messergebnisse der unbehandelten sowie der nanostrukturierten Sabic-Folie näher erläutert. Die Ergebnisse für die Dow-, Riblene-, und Hostalen-Folien sind dem Anhang zu entnehmen (vgl. Abbildung 71 bis Abbildung 94).

Für die folgenden zwei Abbildungen diente als Probensimulanz eine 10 %-ige Ethanollösung. Die migrierten Stoffe wurden in $\mu\text{g}/\text{l}\cdot\text{cm}^2$ bei jeweils 20 °C (Abbildung 49) und bei 40 °C (Abbildung 50) ermittelt.

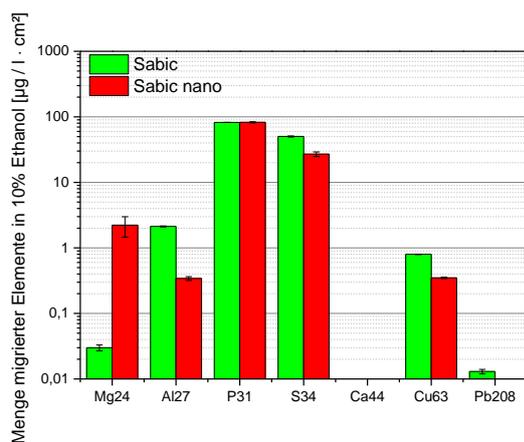


Abbildung 49: Sabic_10%Ethanol_20°C

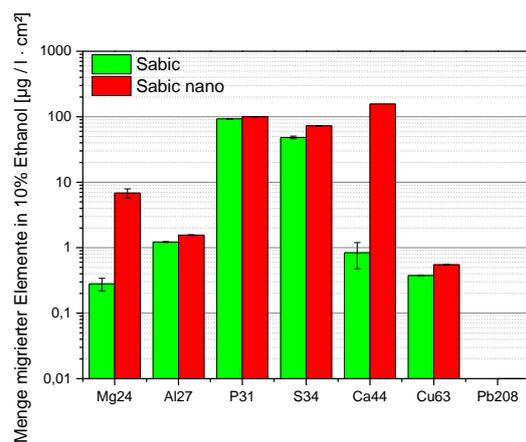


Abbildung 50: Sabic_10%Ethanol_40°C

Der Vergleich der Diagramme zeigt einen deutlichen Unterschied bei der Migration von Calcium auf. Die beiden Sabic-Folien (strukturiert sowie unbehandelt), welche bei 20 °C vermessen wurden, wiesen keinerlei Calcium auf. Bei 40 °C hingegen wurde eine Calciumkonzentration von 156 µg/l·cm² für die nanostrukturierte und 0,84±0,361 µg/l·cm² für die unbehandelte Sabic-Folie gemessen. Eine weitere Abweichung zwischen den Abbildungen ist bezüglich der Bleikonzentration zu erkennen. Bei einer Auslagerungstemperatur von 20 °C wurde ein Bleigehalt von 0,013±0,001 µg/l·cm² für die unbehandelte Sabic-Folie ermittelt. Bei einer Auslagerungstemperatur von 40 °C konnte hingegen kein Blei nachgewiesen werden.

Der Phosphorgehalt bei einer Auslagerungstemperatur von 20 ° lag bei 82,217±0,352 µg/l·cm² für die unbehandelte und 82,493±1,739 µg/l·cm² für die nanostrukturierte Sabic-Folie. Somit wiesen die Phosphorgehalte keine signifikanten Unterschiede auf. Auch bei einer Proben temperatur von 40 °C lagen die Messwerte für den Phosphorgehalt mit 92,92±0,284 µg/l·cm² für die unbehandelte und 100,06±0,099 µg/l·cm² für die strukturierte Sabic-Folie nah beieinander.

Bei Betrachtung der Magnesiumgehalte wird auffällig, dass durch die Erhöhung der Auslagerungstemperatur von 20 °C auf 40 °C zu einer Erhöhung des Magnesiumgehaltes von 0,03±0,003 µg/l·cm² auf 0,280±0,061 µg/l·cm² für die unbehandelte Sabic-Folie und von 2,222±0,773 µg/l·cm² auf 6,828±1,092 µg/l·cm² für die nanostrukturierte Sabic-Folie kam.

Ein Unterschied bezogen auf die Auslagerungstemperatur ist ebenfalls beim Aluminiumgehalt zu beobachten. Hier stieg der Aluminiumgehalt der strukturierten Sabic-Folie mit zunehmender Temperatur um das 4,55-fache an. Die Konzentration des Aluminiums für die unbehandelte Folie hingegen nimmt um 57 % ab.

Im Vergleich der Schwefelgehalte der unbehandelten Sabic-Folie bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen, da die Schwefelkonzentration lediglich um 3,13 % absinkt. Bei der strukturierten Folie hingegen stieg der Gehalt um das 2,7-fache durch die Erhöhung der Auslagerungstemperatur um 20 K.

Es fällt weiterhin auf, dass der Gehalt an Kupfer mit zunehmender Auslagerungstemperatur für die unbehandelte Sabic-Folie von 0,798±0,005 µg/l·cm² auf 0,376±0,001 µg/l·cm² gesunken ist. Im Gegensatz dazu nahm die Konzentration an migrierten Kupfer für die nanostrukturierte Sabic-Folie um 36,54 % zu.

In den folgenden zwei Abbildungen sind die Migrationsuntersuchungen der unbehandelten sowie der strukturierten Sabic-Folien in 20 %-igen Ethanol bei den Auslagerungstemperaturen 20 °C (Abbildung 51) sowie 40 °C (Abbildung 52) dargestellt.

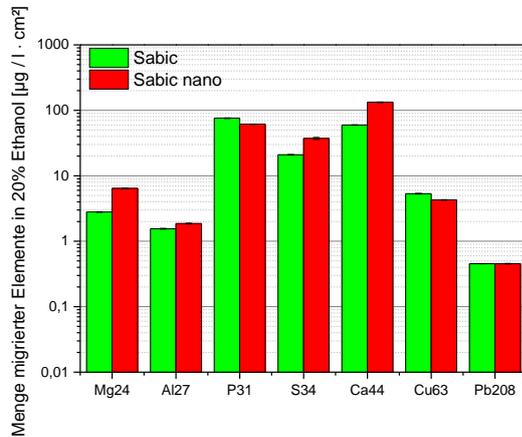


Abbildung 51: Sabcic_20%Ethanol_20°C

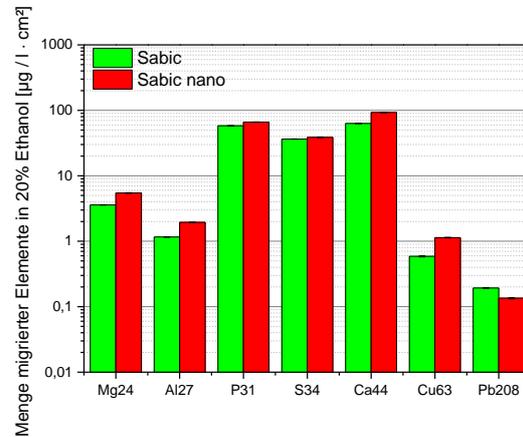


Abbildung 52: Sabcic_20%Ethanol_40°C

Bei näherer Betrachtung der Messergebnisse sind erste Unterschiede bezüglich der Konzentrationen von Kupfer und Blei zu erkennen. Die Kupferkonzentrationen der unbehandelten Folie bei einer Auslagerungstemperatur von 20 °C sind 9-mal höher als in den Vergleichsproben bei 40 °C. Bei den nanostrukturierten Proben ist ebenfalls ein Abfall der Kupferkonzentration von $4,274 \pm 0,047 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $1,136 \pm 0,009 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ zu beobachten.

Der Gehalt an Blei lag bei einer Proben temperatur, sowohl für die unbehandelte als auch für die strukturierte Sabcic-Folie bei $0,454 \pm 0,002 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$. Eine Abweichung ist bei einer Auslagerungstemperatur von 40 °C zu erkennen, bei der die unbehandelten Folien eine 30 % höhere Bleikonzentration aufweist als die nanostrukturierten Folien.

Ein Anstieg der Calciumkonzentration konnte bei der nanostrukturierten Sabcic-Folie, sowohl für eine Auslagerungstemperatur von 20 °C als auch von 40 °C vernommen werden. Bei einer Proben temperatur von 20 °C stieg der Gehalt an Calcium durch die Strukturierung von $59,608 \pm 0,559 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $132,848 \pm 1,491 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ an. Der Anstieg der Konzentration an Calcium bei 40 °C beträgt 32,15 %.

Ebenso wie bei der Calciumkonzentration stieg auch die Magnesiumkonzentration der strukturierten Sabcic-Folie für beide Proben temperaturen. Der Magnesiumgehalt erhöhte sich zum einen bei einer Proben temperatur von 20 °C von $2,796 \pm 0,025 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $6,43 \pm 0,069 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ und zum anderen bei einer Temperatur von 40 °C von $3,593 \pm 0,025 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $5,461 \pm 0,062 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$.

In Bezug auf den Schwefelgehalt unterscheiden sich die nanostrukturierten Folien lediglich um 3,6 % und weisen somit keinen signifikanten Unterschied auf.

Wie anhand der Abbildung 52 zu erkennen, liegen die gemessenen Werte für Phosphor bei einer Auslagerungstemperatur von 40 °C etwa 12,2 % auseinander. Die Konzentration an Phosphor für die unbehandelten Folien nahm mit erhöhter Auslagerungstemperatur um 24,2 % ab.

Deutlich niedrigere Migrationswerte als beim Phosphor wies das Aluminium auf. Mit einer Konzentration von $1,863 \pm 0,025 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ für die strukturierte Sabic-Folie bei einer Temperatur von 20 °C ist diese 33-mal niedriger als die Migration von Phosphor.

In den folgenden zwei Abbildungen sind die Mengen der migrierten Substanzen bei den Auslagerungstemperaturen von 20 °C (Abbildung 53) und 40 °C (Abbildung 54) in einer 3 %-igen Essigsäurelösung dargestellt.

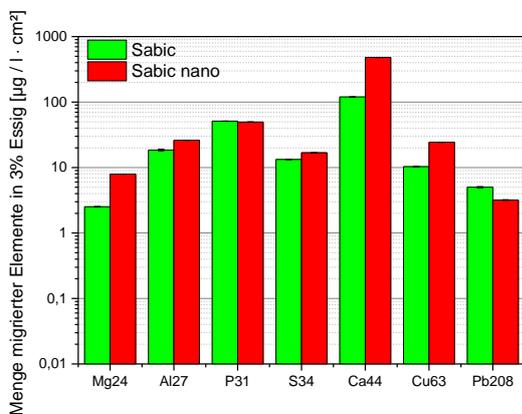


Abbildung 53: Sabic_3%Essig_20°C

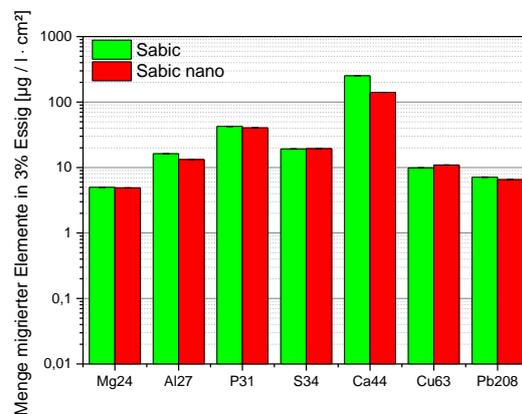


Abbildung 54: Sabic_3%Essig_40°C

Alle untersuchten anorganischen Stoffe weisen auf den ersten Blick deutlich höhere Migrationswerte auf, als bei den 10 %-igen und 20 %-igen Ethanolösungen. Speziell die Werte von Blei besitzen eine bis zu 7-mal höhere Konzentration als bei einer 10 %-igen Ethanolösung gemessen wurde.

Die Kupfergehalte in der 3 %-igen Essigsäurelösung für die unbehandelten Sabic-Proben sanken mit zunehmender Auslagerungstemperatur um 4,1 %. Deutlichere Unterschiede der Kupfergehalte wurden bei den strukturierten Folien beobachtet. Mit Zunahme der Temperatur um 20 K sank die Konzentration von $24,32 \pm 0,054 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $10,921 \pm 0,071 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$.

Des Weiteren wird bei der Betrachtung der Calciumgehalte auffällig, dass durch die Strukturierung der Sabic-Folie die Konzentration bei einer Auslagerungstemperatur von 20 °C von $119,724 \pm 0,110 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $479,737 \pm 0,31 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ und somit auf das 4-fache anstieg. Bei einer Probetemperatur von 40 °C hingegen sinkt der Gehalt von Calcium um 44,2 %.

Für die unbehandelten als auch strukturierten Sabic-Folien nahm mit zunehmender Probetemperatur sowohl die Konzentrationen des Aluminiums als auch des Phosphors ab. Dabei sank der Ge-

halt von Aluminium bei den strukturierten Folien um 50,8 % von $26,085 \pm 0,009 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $13,264 \pm 0,026 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$. Die Konzentration an Phosphor sank zum einen von $49,386 \pm 0,515 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $40,424 \pm 0,335 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei den nanostrukturierten und zum anderen von $51,157 \pm 0,023 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $42,435 \pm 0,363 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei den unbehandelten Sabic-Folien.

Ein Anstieg bezogen auf die Zunahme der Auslagerungstemperatur von 20 K kann ebenfalls für die Migration an Magnesium bei der unbehandelten Sabic-Folie beobachtet werden. Die Konzentration stieg um 50,5 %. Bei den strukturierten Folien hingegen sank der Gehalt von Magnesium von $7,921 \pm 0,013 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $4,885 \pm 0,013 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$.

Mit einer Differenz von 1,1 % sind bezüglich der Schwefelkonzentration bei einer Auslagerungstemperatur von 40 °C keine signifikanten Unterschiede erkennbar.

Die migrierten Stoffen in $\mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei 20 °C als auch 40 °C Auslagerungstemperatur in einer 50 %-ige Ethanolösung stellen die Abbildung 55 als auch die Abbildung 56 dar.

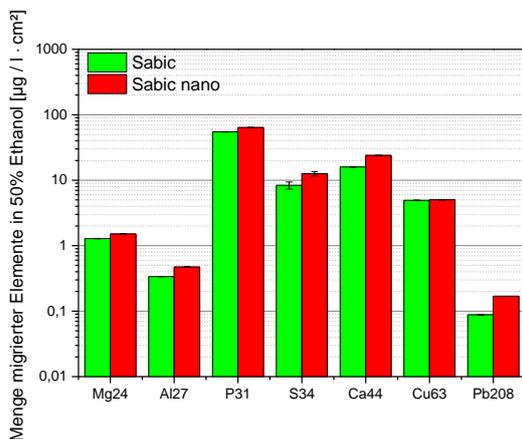


Abbildung 55: Sabic_50%Ethanol_20°C

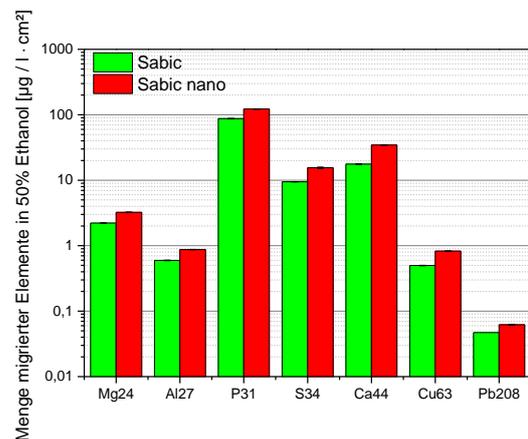


Abbildung 56: Sabic_50%Ethanol_40°C

Der Vergleich der beiden Diagramme zeigt deutliche Unterschiede in Bezug auf die Konzentration von Blei, Kupfer und Magnesium.

Mit Zunahme der Auslagerungstemperatur stieg der Gehalt an Magnesium sowohl für die unbehandelte als auch für die nanostrukturierte Sabic-Folie an. Bezogen auf die strukturierte Folie kam es zu einem Anstieg des Magnesiumgehaltes um 54,5 %. Auch bei den unbehandelten Proben erfolgte eine Zunahme von 42 %.

Die Bleikonzentrationen von $0,088 \pm 0,001 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ für die unbehandelte und $0,169 \pm 0 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ für die strukturierte Folie bei 20 °C sind deutlich höher als die Konzentration der Vergleichsproben bei 40 °C mit $0,047 \pm 0 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ (unbehandelt) $0,062 \pm 0,001 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ (strukturiert).

Ein analoges Bild ergibt sich für die Auswertung der Kupfergehalte. Bei einer Probentemperatur von 20 °C liegen die gemessenen Werte für die unbehandelte Folie 10-mal höher und für die strukturierte Folie 6-mal höher als die Vergleichsproben bei 40 °C.

Anders als bei den Konzentrationen von Blei und Kupfer, welche mit zunehmender Temperatur von 20 K sinken, wurde bei den Konzentrationen von Aluminium, Phosphor, Schwefel und Calcium ein Anstieg der Migration für die unbehandelten als auch für die nanostrukturierten Folien in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. So kann beispielsweise für die strukturierte Sabic-Folie eine Zunahme der Phosphorkonzentration von $63,809 \pm 0,211 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ $122,361 \pm 0,749 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ verzeichnet werden. Aluminium hingegen blieb mit einer Konzentration $<1 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ für alle Proben deutlich unter den Konzentrationen von beispielsweise Phosphor oder Schwefel. Trotz dessen, wie bereits erwähnt, nahm der Gehalt an Aluminium mit zunehmender Auslagerungstemperatur um 43,4 % bei den unbehandelten und um 45,7 % bei den nanostrukturierten Sabic-Folien zu.

Wie in den Abbildung 55 und 56 dargestellt, veränderte sich der Gehalt an Schwefel der unbehandelten Sabic-Folie von $8,359 \pm 1,03 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $9,467 \pm 0,005 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ durch den Einfluss der veränderten Auslagerungstemperatur.

5.6 Bestimmung der Permeation (Durchlässigkeit)

Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Messungen für die Sauerstoffdurchlässigkeit Q und die Sauerstofftransmission OTR erfolgten mittels massenspektrometrischer Gasanalyse bei einer Temperatur ϑ von 25 °C und einer Sauerstoffpartialdruckdifferenz ΔP von 21 mbar. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Ergebnisse der Gasdurchlässigkeit

| Probe | Temperatur [°C] | Sauerstofftransmission OTR [ml/m ² ·d] | Sauerstoffdurchlässigkeit Q [ml/m ² ·d·bar] |
|------------|-----------------|---|--|
| Sabic | 25 | 1100±60 | 52±3 |
| Sabic nano | 25 | 3200±100 | 152±9 |

Die Messergebnisse wurden in Abbildung 57 und Abbildung 58 graphisch dargestellt. Die Abbildung 57 zeigt die Sauerstoffdurchlässigkeit Q für die unbehandelte und nanostrukturierte Sabic-Folie. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Durchlässigkeit durch das Aufbringen einer Nanostruktur auf die Verpackungsfolie zunimmt. Die Durchlässigkeit für die nanostrukturierte Folie stieg

somit von $52 \pm 3 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ auf $152 \pm 9 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ an. Die Sauerstofftransmission OTR ist in Abbildung 58 dargestellt. Ebenso wie bei der Sauerstoffdurchlässigkeit ist für die Sauerstofftransmission ein Anstieg dieser durch den Strukturierungsvorgang ersichtlich. Die Sauerstofftransmission für die nanostrukturierte Sabic-Folie ist 3-mal so hoch wie die der unbehandelten Sabic-Folie.

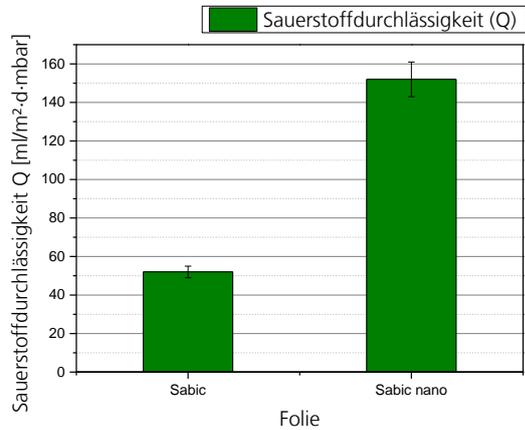


Abbildung 57: Sauerstoffdurchlässigkeit für Sabic-Folie

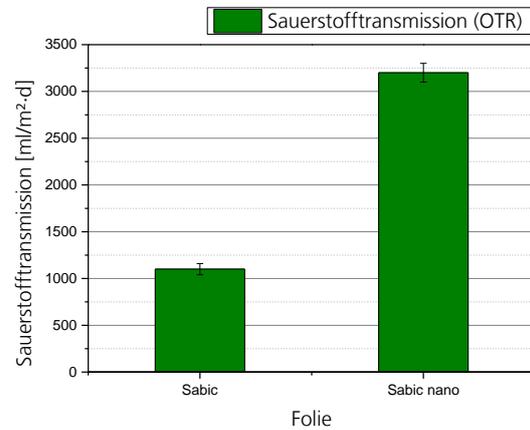


Abbildung 58: Sauerstofftransmission für Sabic-Folie

Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Messung zur Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte bei einer Temperatur ϑ von $37,8 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von 100 %. Die Messergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Ergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit

| Folie | WVTR [g/m ² ·d] | WVTR [g/m ² ·d] |
|----------|----------------------------|----------------------------|
| | unbehandelt | nanostrukturiert |
| Riblene | $5,73 \pm 0,026$ | $2,90 \pm 0,01$ |
| Sabic | $3,16 \pm 0,007$ | $7,21 \pm 0,073$ |
| Hostalen | $2,22 \pm 0,004$ | $1,95 \pm 0,009$ |
| Dow | $4,25 \pm 0,011$ | $3,74 \pm 0,010$ |

Die Ergebnisse wurden anschließend in Form eines Balkendiagrammes (Abbildung 59) dargestellt.

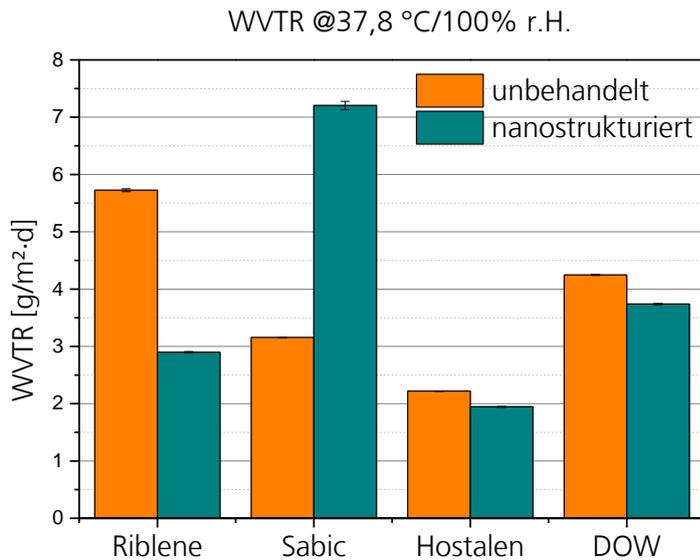


Abbildung 59: Auswertung Wasserdampfdurchlässigkeit

Anhand der Grafik wird ersichtlich, dass sowohl die strukturierte als auch die unbehandelte Hostalen-Folie mit $1,95 \pm 0,009 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ bzw. $2,22 \pm 0,004 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ die höchste Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf aufweist. Im Vergleich der strukturierten mit der unbehandelten Sabic-Folie ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Die strukturierte Sabic-Folie lässt 78 % mehr Wasserdampf durch als die unbehandelte Folie. Damit ist die nanostrukturierte Sabic-Folie mit $7,21 \pm 0,073 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ die Folie mit der höchsten Durchlässigkeit. Bei Betrachtung der strukturierten sowie unbehandelten Dow-Folie ist eine Differenz der Wasserdampfdurchlässigkeit von etwa 13,64 % festzustellen, bei der ebenfalls die nanostrukturierte Variante den kleineren Wert aufweist. Eine vergleichsweise größere Differenz ist bei der Gegenüberstellung der beiden Riblene-Folien (strukturiert und unbehandelt) zu erkennen. Wie aus der Abbildung 59 ersichtlich ist die Wasserdampfdurchlässigkeit für die unbehandelte Riblene-Folie doppelt so hoch wie die der nanostrukturierten.

6 Diskussion und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Masterarbeit war die funktionellen Eigenschaften von Verpackungsfolien durch eine Nanostrukturierung mit Hilfe von nanoporösen Aluminiumoxid-Prägestempel zu beeinflussen. Durch die Strukturierung sollten die Oberflächeneigenschaften, wie Benetzbarkeit und Reflexion der Verpackungsfolien optimiert werden. Weiterhin sollten die lebensmittelspezifischen Eigenschaften der Verpackungsfolie wie beispielsweise die Barriereigenschaften hinsichtlich ihrer Wasserdampf- und Sauerstoffpermeation überprüft werden.

Mit Hilfe einer elektrochemischen Anodisierung wurden auf 4 Aluminiumstempel verschiedene Oxidschichten erzeugt. Diese besitzen eine nanoporöse Porenstruktur mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 115 nm bis 244 nm und eine Porendichte von $7,89 \cdot 10^5$ - $1,53 \cdot 10^6$ Poren/mm². Die Stempel besitzen weiterhin eine Porosität von 16,1-36,9 %. Im Vergleich mit vorangegangenen Versuchen und Dissertationen sind die erhaltenen Ergebnisse repräsentativ.

Briggs et al 2004 erhielt bei seinen Versuchen eine Porendichte von $5 \cdot 10^8$ Poren/cm² mit einem gemittelten Porendurchmesser d_p von 160 nm. Die angelegte Anodisierspannung betrug 160 V und die Elektrolytlösung bestand aus einer 0,4 molaren Phosphorsäure [47]. Auch *Shawagfeh et al. 1999* verwendete für die Anodisierung von Aluminium eine 0,4 molare Phosphorsäure. Die Stromdichte betrug dabei 15 A·min/dm². Der angegebene durchschnittliche Porendurchmesser d_p von 225 nm entspricht denen der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse. Die ermittelte Porendichte von $0,92 \cdot 10^9$ Poren/cm² ist ebenfalls repräsentativ [48].

Thomann et al. 2007 beschrieb in Ihren Ausführungen dieselbe Anodisierspannung von 150 V wie in dieser Arbeit angewandt. In einer Elektrolytlösung von 1 %-iger H₃PO₄ wurde ein gemittelter Porendurchmesser d_p von 239 ± 47 nm und eine Porosität von 38 % ermittelt. Bis auf eine Abweichung von 1,1 % hinsichtlich der Porosität stimmen die Versuchsergebnisse mit den Angaben überein [45]. Eine Porosität von 33 % erreichte *HöB et al 2007* bei einer Anodisierspannung von 150 V und einer Elektrolytlösung von 2 %-iger Phosphorsäure [49].

Wie schon in Kapitel 4.1 beschrieben ergibt sich die Porosität aus dem Verhältnis der Fläche aller Poren zur Gesamtfläche. Mit einer Porendichte von $1,53 \cdot 10^6$ Poren/mm² und einem gemittelten Porendurchmesser von $115,8 \pm 45,6$ nm weist der Stempel SKI 73 mit 16,1 % die niedrigste Porosität der 4 untersuchten Prägestempel auf.

Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen wird deutlich, dass der zweifach anodisierte Stempel SKI 74 eine geordnetere Porenstruktur aufweist als die anderen Prägestempel. Durch das Ablösen der Oxidschicht mit Natriumdichromat nach der ersten Anodisierung, kommt es zu einer Entfernung der völlig ungeordneten Poren auf der Oberfläche. Übrig bleiben die geordneten Porenböden, welche laut *Nielsch 2002* einen hohen Ordnungsgrad aufweisen. Bei einer zweiten Anodisierung dienen diese Porenböden anschließend als Maske für die neu entstehenden Poren und damit zu einer geordneten Ausprägung der Nanoporen [50].

Ebenso ist die Morphologie der einzelnen Nanoporen abhängig vom dem eingesetzten Elektrolyten sowie der Anodisierspannung. *Thompson et al. 1978* beurteilte die Morphologie der Nanoporen, welche bei einer Anodisierspannung von 150 V in einer 0,4 molaren Phosphorsäurelösung entstehen, als ungeordnet. Die Beschreibung von Thompson spiegelt sich in den REM-Aufnahmen dieser Arbeit wieder [51].

Das Prägen von Polymeren, insbesondere Thermoplasten wurde schon in vorangegangenen Studien durch beispielsweise *Levering 2003*, *Jung 2006*, und *Bormashenko 2006* untersucht. *Levering 2003* untersuchte verschiedene Polymerfolien, unter anderem auch Polyethylenfolie bezüglich ihrer Aufnahme einer nanoporösen Struktur. Als Prägestempel verwendete er ebenfalls Aluminiumoxid. Der einzige Unterschied zu denen in dieser Arbeit hergestellten nanostrukturierten Verpackungsfolien besteht darin, dass *Levering* andere Parameter für das Prägen benutzte. Um die typische Struktur des Aluminiumoxids auf die Folie aufzubringen, verwendete er einen Prägedruck von 1.000 bar. Die Prägetemperatur für die untersuchte Polyethylenfolie betrug 25 °C. Damit sind deutliche Unterschiede in der Herstellung der nanostrukturierten Folien zu erkennen. Aufgrund der niedrigeren Prägetemperatur kam es in seinen Versuchen zur Ausbildung von gezackten unregelmäßigen Erhebungen auf der Folie. Es entstanden keine Nanofäden, wie in dieser Arbeit beschrieben. Somit ist erkennbar, dass die Morphologie der Verpackungsfolien stark abhängig von den gewählten Prägeparametern wie Temperatur und Druck sind [52].

Die Kontaktwinkelmessung dient der Bestimmung der Oberflächenenergien für die einzelnen Verpackungsfolien. Die unbehandelten Polyethylenfolien besitzen eine Oberflächenenergie von 33,05 – 40,51 mN/m. Damit entsprechen die gemessenen Werte den Literaturangaben, welche in Kapitel 3.1 dargestellt sind. Durch das Aufbringen einer Nanostruktur auf die Verpackungsfolien kam es zu einer Verringerung der Oberflächenspannung, sodass sich bei den vier verschiedenen nanostrukturierten Verpackungsfolien ein höherer Kontaktwinkel einstellte. So nahm beispielsweise bei der Dow-Folie die Oberflächenenergie durch den Strukturierungsvorgang um 61,6 % ab.

Die Veränderung der Oberflächenspannung wurde bereits in verschiedenen wissenschaftlichen Arbeiten beschrieben. *Levering 2003* strukturierte beispielsweise eine Polytetrafluorpolyethylenfolie (PTFE) mit nanoporösen Aluminiumoxid und verglich die Kontaktwinkel der unbehandelten und nanostrukturierten Folien miteinander. Als Testflüssigkeit diente Wasser. Durch das Aufbringen der Struktur veränderte sich der Kontaktwinkel von 112 ± 3 Grad auf 145 ± 2 Grad. Diese Ergebnisse lassen sich sehr gut mit denen in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse vergleichen. Zum Beispiel änderte sich der Kontaktwinkel der Sabic-Folie durch das Aufbringen einer Nanostruktur von 94 ± 2 Grad auf 135 ± 9 Grad [52].

Die Messung des statischen Tropfens wurde aufgrund der Zeitabhängigkeit, welcher in der Literatur erwähnt wird [25, 24], nach wenigen Sekunden vermessen, um mögliche Fehler weitestgehend zu vermeiden. Somit ist die Erniedrigung der Oberflächenenergie zum größten Teil auf die Oberflächenvergrößerung der Nanostrukturierung zurückzuführen und nicht auf das physikalische Verhalten des Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Unterschiede der Oberflächenenergien zwischen den jeweils unbehandelten und strukturierten Folien haben mehrere Ursachen. Zum einen ist der Unterschied auf die Morphologie der nanostrukturierten Verpackungsfolien und damit verbunden auf die Länge der jeweiligen entstandenen Nanofäden zurückzuführen. Zum anderen haben die Beschaffenheit sowie das Herstellungsverfahren der ursprünglichen Verpackungsfolie einen Einfluss. So kann beispielsweise der Einsatz von Additiven die Oberflächenenergie verändern.

Im Vergleich der nanostrukturierten mit der unbehandelten Hostalen-Folie wird deutlich, dass die Oberflächenspannung nur um ca. 11 % durch den Strukturierungsvorgang verringert wird und damit die kleinste Veränderung aller Proben aufweist. Dementsprechend sind Rückschlüsse auf die Länge der Nanofäden möglich. Für die nanostrukturierte Hostalen-Folie wurden mit durchschnittlich 4020 nm die längsten Nanofäden gemessen. Die kürzesten Fäden mit 981 nm wies die nanostrukturierte Dow-Folie auf. Diese wiederum verzeichnete mit ca. 61 % die stärkste Änderung der Oberflächenenergie durch das Prägeverfahren. Somit lässt sich feststellen, dass mit abnehmender Länge der Nanofäden die Rauheit der Folie steigt. Damit verbunden wird der Kontaktwinkel vergrößert. Im Umkehrschluss bedeutet dies: je länger die Nanofäden, desto stärker nehmen die Rauheit und der Kontaktwinkel ab.

Des Weiteren kam es beim Heißprägeverfahren zu Artefakten, welche die Struktur und somit auch die Oberfläche der Polymerfolien zusätzlich beeinflusst. Die Sauberkeit der Folien spielte bei der Kontaktwinkelmessung ebenfalls eine große Rolle. Hier können Schmutzpartikel die Messung beeinträchtigen.

Das Aussehen der Folien bezüglich Farbe, Transparenz sowie Glanz sind für die Bestimmung der späteren Verwendungsmöglichkeit ausschlaggebend. Für eine objektive Beurteilung der Änderung der Erscheinung durch die Nanostrukturierung der Folien erfolgte eine optische Spektroskopie. Laut *Eyerer et al. 2008* werden amorphe und teilkristalline Thermoplasten wie das Polyethylen aufgrund ihrer Transparenz auch als organische Gläser bezeichnet und unterliegen denselben Brechungsgesetzen wie bei anorganischen Gläsern [53]. Nach *Baur et al. 2007* wird die Transparenz einer Folie dann als glasklar für das menschliche Auge wahrgenommen, wenn der Transmissionsgrad mindestens 90 % beträgt [16]. Anhand der Abbildung 40 sowie der Tabelle 24 (siehe Anhang) wird deutlich, dass alle vier unbehandelten Folienarten unterhalb des transparenten Bereiches von 90 % liegen. Sie sind damit transluzent. Durch die Nanostrukturierung wurde eine allgemeine Verschlechterung der Transmissionsgrade festgestellt. So sank beispielsweise der Transmissionsgrad der unbehandelten Hostalen-Folie von ca. 86 % auf ca. 77 %.

Trifft Strahlung auf eine Folie so wird diese je nach Medium in unterschiedlichen Anteilen reflektiert, transmittiert und absorbiert. Nach dem Lambert Beer'schen Gesetz (siehe Anhang) ist die Absorption von der Wellenlänge, der Konzentration und der Schichtdicke direkt abhängig. In Übertragung des physikalischen Gesetzes auf transparente bzw. transluzente Feststoffe steigt die Absorption proportional zur Feststoffdichte sowie Dicke des Materials an. Aufgrund dessen ruft die unbehandelte Hostalen-Folie, die sich als HDPE-Folie mit einer Dichte von $0,95 \text{ g/cm}^3$ von den anderen Folien abgrenzt eine höhere Absorption hervor. Diese wirkt sich wiederum in einer Verringerung der Transmissionsrate τ aus. Ebenfalls, wie oben beschrieben, steigt die Absorptionsrate proportional mit der Folienstärke. Die unbehandelte Riblene-Folie weist mit $100 \mu\text{m}$ die höchste Schichtdicke der untersuchten Verpackungsfolien auf und besitzt dementsprechend mit ca. 88 % nach der unbehandelten Hostalen-Folie die zweitniedrigste Transmissionsrate τ .

Der Verlust der Transmissionsrate in Kombination mit der Absorptionserhöhung wird laut *Göring 2008* durch den Einsatz von Additiven verstärkt [54]. Daher tritt in Erscheinung, dass die unbehandelte Sabic-Folie mit Additiven trotz kleinerer Dichte von $0,918 \text{ g/cm}^3$ eine der unbehandelten Dow-Folie ähnliche hohe Transmissionsrate τ besitzt. Die Sabic-Folie weist im sichtbaren Wellenlängenbereich eine Transmissionsrate τ von 89,7 % auf. Die unbehandelte Dow-Folie mit einer Dichte von $0,924 \text{ g/cm}^3$, die jedoch keine Additive enthält, verfügt über eine Transmissionsrate τ von 89,8 %.

Der Vergleich der Kurvenverläufe der unbehandelten Folien bezüglich deren Reflexionsrate zeigt eine maximale Differenz von 1,4 % auf. Die Nanostrukturierung der Folien besitzt ebenfalls lediglich eine maximale Differenz von 3,6 %. Prozentuale Abweichungen in diesem Größenbereich sind für das menschliche Auge keine wahrnehmbare Größe, wodurch sich der Glanz der Folien bei der späteren Verwendung kaum unterscheidet. Die mittlere Reflexionsrate für den sichtbaren Wellen-

längenbereich verändert sich zudem durch den Strukturierungsprozess unwesentlich. So zeigt sich bei der unbehandelten Hostalen-Folie eine Reflexionsrate von 11,24 % und nach der Nanostrukturierung 11,22 %. Bei den anderen Folien tritt eine maximale Reflexionszunahme von ca. 2 % auf. *Nach Göring 2008* ergibt lediglich die Summe der Transmissions-, Reflexions-, und Absorptionsrate 100% der Energie des einfallenden Lichtes. Aufgrund dessen, dass die Nanostrukturierung keine signifikanten Änderungen bezüglich der Reflexionsrate hervor brachte, erfolgte die Verschiebung hinsichtlich der Transmission zur Absorption [54].

Die Nanostrukturierung bewirkt eine Veränderung der äußeren Gestalt, sodass aus dem ursprünglich ebenen Material eine fadenstrukturierte, porige Oberfläche entsteht. Nach dem Huygen-fresnel'schen Prinzip kommt es an der Porenstruktur der Folie zur Beugung des Lichts. D.h. durch den Wellencharakter der einfallenden Strahlung kommt es beim Auftreffen auf die Folie zur Bildung einer neuen Ausbreitungsrichtung der Lichtenergie, wodurch diese anschließend in die Porenstruktur eindringen kann. Die Beugung des transmittierenden Lichts bewirkt eine Verlängerung des Weges. Dadurch geht vermehrt Energie durch Absorptionsvorgänge verloren. So werden bspw. bei der unbehandelten Hostalen-Folie 8,6 % der Transmissionsrate nach dem Strukturierungsvorgang im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert.

Die Folien verlieren somit aufgrund des Prägevorganges an Lichtdurchlässigkeit, behalten allerdings ihre Glanzeigenschaften bei.

Mit der Nanostrukturierung verstärkt sich der transluzente Charakter des Kunststoffes und wird für den Betrachter als milchig-lichtdurchlässig wahrgenommen. Damit können Folien beispielsweise im Verbund mit anderen Verpackungsmaterialien verwendet werden. Die Nanostrukturierung bewirkt eine Art Lotus-Effekt, der zum besseren Entleeren von Behältern genutzt werden kann. So bietet sich der Einsatz der Folien als Innenbeschichtung von Getränkekartons an als auch für Behälter, die teure Flüssigaromen oder Kosmetikprodukte enthalten.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Polyethylenfolien als Verpackungsmaterial untersucht. Ebenfalls als Verpackungsmaterial geeignet, wie in Kapitel 3.1 erwähnt, sind Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen (PP). In weiteren Versuchen durch Veränderung der Prägeparameter wäre es möglich, auch für diese Polymere eine Nanostrukturierung zu erzeugen. Sowohl PET als auch PP werden unter anderem in sogenannten Foodtrays (Lebensmittelschalen) eingesetzt, und zeichnen sich durch ihre Thermobeständigkeit aus. Durch das Aufbringen einer porösen Struktur mittels Aluminiumoxid kann auch hier ein Lotuseffekt erzeugt werden, welche zu einer leichten Entfernbarkeit soßenhaltiger Produkte aus den Behältern beitragen kann.

Für die Bestimmung einer späteren Verwendungsmöglichkeit der strukturierten Folien als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie wurden diese hinsichtlich ihrer Sauerstoffdurchlässigkeit untersucht.

Dazu wurde die strukturierte Sabic-Folie (LLDPE) mit der unbehandelten verglichen. Bei Betrachtung der Ergebnisse wird deutlich, dass die Durchlässigkeit aufgrund der Nanostrukturierung von 52 ± 3 ml/m²·d·bar auf 152 ± 9 ml/m²·d·bar anstieg. Der dreifach hohe Messwert der Sauerstoffdurchlässigkeit kann zum einen auf das Heißprägeverfahren zurückgeführt werden. Durch den thermischen Energieeintrag kommt es zum Aufschmelzen des Polymers und somit zur Veränderung der Struktur sowie Oberfläche. Beim anschließenden Abkühlen kann es zudem zur Bildung von Artefakten kommen, welche die Durchlässigkeit zusätzlich beeinflussen. Zum anderen bestärkt das Aufbringen der Nanostruktur eine Änderung der Folienstärke. Damit verbunden wird die Barrierewirkung der Folie gegenüber Sauerstoff verringert, wodurch mehr Gas durch die Folie diffundiert. Diese Änderung der Gasdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Folienstärke wurde unter anderem durch *Buchner 1999* und *Nentwig 2006* beschrieben.

Ein ebenfalls wichtiges Qualitätsmerkmal zur Beurteilung einer Verpackungsfolie für die Verwendung von Lebensmitteln ist die Barriereeigenschaft gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf. In der vorliegenden Arbeit wurde die Wasserdampfdurchlässigkeit der unbehandelten als auch nanostrukturierten Folien gemessen.

Anhand der Messergebnisse wird deutlich, dass sowohl die strukturierte mit $1,95 \pm 0,009$ g/m²·d als auch die unbehandelte Hostalen-Folie mit $2,22 \pm 0,004$ g/m²·d die geringste Durchlässigkeit gegenüber Wasser aufwies. *Hellerich et al. 2004* begründete eine solche Erscheinung durch die höhere Kristallinität der HDPE-Folien. *Buchner 1999* gibt einen Wert von $1,2 - 1,9$ g/m²·d für HDPE-Folien mit einer Folienstärke von 100 µm, bei einer Temperatur von 38 °C und einer relativen Feuchte von 90 % an. Damit liegen die gemessenen HDPE-Proben mit einer Abweichung von 14 % oberhalb der Literaturangaben und ist auf die in den Versuchen angewandte höhere relative Luftfeuchte (100%) zurückzuführen. Für LDPE-Folien mit einer Folienstärke von 100 µm gibt *Buchner* Werte von 5-8 g/m²·d für die Wasserdampfdurchlässigkeit an. Die gemessenen Werte der vorliegenden Arbeit für die LDPE-Folien Dow und Riblene liegen bei $4,25 \pm 0,011$ g/m²·d sowie $5,73 \pm 0,026$ g/m²·d und befinden sich somit im Bereich der Literaturangaben.

Im Vergleich der Messwerte zur Sabic-Folie wird deutlich, dass die nanostrukturierte Folie eine 78% höhere Wasserdampfdurchlässigkeit aufweist als die unbehandelte Folie. Die Sabic-Folie besitzt mit $0,918$ g/cm³ die niedrigste Dichte von den vier untersuchten Verpackungsfolien. Infolgedessen ist auch der kristalline Teil des Polymers reduziert, welcher unter anderem für die Permeabilität von Folien verantwortlich ist. Durch das Heißprägeverfahren kommt es zur Erhitzung des

Polymers bis auf 145 °C. Die Schmelztemperatur T_M der Sabic-Folie liegt laut Datenblatt bei 121 °C. Teilkristalline Polymere, wie die vorliegende Sabic-Folie, neigen laut *Eyerer et al. 2008* oberhalb der Schmelztemperatur T_M zum Aufschmelzen der Kristallite. Somit wird durch das Heißprägeverfahren die Kristallinität des Kunststoffes herabgesetzt. Nach *Hellerich et al. 2004* steigt die Permeabilität mit der Abnahme der Kristallinität, womit sich der signifikante Unterschied in der Durchlässigkeit zwischen der unbehandelten und der strukturierten Sabic-Folie begründen lässt.

Laut den Verordnungen 1935/2004 EG und 10/2011 EU über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu gelangen, ist eine Migrationsprüfung der hergestellten nanostrukturierten Folien zwingend notwendig um eine spätere Sicherheit des Lebensmittels zu gewährleisten. Das Bundesamt für Risikobewertung stuft oberflächenunbehandelte Polyethylenfolien als unbedenklich ein. Mit Hilfe der Migrationsprüfung sollte nachgewiesen werden, dass die hergestellten nanostrukturierten Verpackungsfolien für den Kontakt mit einem Lebensmittel sicher sind. In der vorliegenden Arbeit wurde eine spezifische Migrationsprüfung für folgende anorganische Substanzen durchgeführt: Aluminium, Magnesium, Phosphor, Schwefel, Calcium, Kupfer und Blei. Insbesondere galt es ein Augenmerk auf die Migration von Aluminium und Phosphor zu werfen, weil die verwendeten Prägestempel aus Aluminiumoxid bestehen und in einer Phosphorsäurelösung anodisiert wurden. Alle weiteren Migranten der Untersuchung dienen einer Art Negativkontrolle. Das heißt, dass sie als Kontrollindikator für die saubere Versuchsdurchführung dienen, da aufgrund des Prägeverfahrens kein Eintrag dieser Substanzen zu erwarten ist.

Das Auftreten dieser Substanzen bei der Migrationsprüfung ist auf den Herstellungsprozess der Folien zurückzuführen, bei denen verschiedene Mineralien als Katalysator zugesetzt werden [55]. *Janßen et al. 1985* untersuchte die Gehalte an Blei, Kupfer, Nickel und Chrom in Polyethylen und beschrieb, dass Spuren von Schwermetallen bereits durch den Verarbeitungsprozess in den Kunststoff gelangen. So werden beispielsweise geringe Mengen an Blei als Stabilisator oder Pigmente gezielt eingearbeitet [56].

Da die Migration auf die beiden Fick'schen Gesetze (vgl. Kapitel 3.1) zurückzuführen ist, wird die Diffusion durch die Randbedingungen Temperatur sowie der Größe der Oberfläche beeinflusst. Mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 40 °C wird die Migrationskinetik beschleunigt. Anhand der Ergebnisse zur unbehandelten Sabic-Folie (vgl. Anhang: Tabelle 29), welche mit 3 %-iger Essigsäure beaufschlagt wurde, können bezüglich dieser Gesetzmäßigkeit kontroverse Aussagen gemacht werden.

In Betrachtung von Magnesium kann eine Erhöhung der Migration durch eine Beaufschlagung der Auslagerungstemperatur um 20 K von $2,522 \pm 0,004 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $4,994 \pm 0,03 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ beobachtet werden. Bei der Bewertung von Aluminium hingegen wird deutlich, dass die Temperaturerhöhung auf 40 °C keine erkennbare Beschleunigung der Diffusion hervorruft. Die Migrationsmenge sinkt von $18,521 \pm 0,513 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei 20 °C auf $16,25 \pm 0,063 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei 40 °C. Gleiches gilt für die Betrachtung von Phosphor. Beginnend mit einer Migrationsmenge von $51,157 \pm 0,023 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei 20 °C fällt der Wert bei 40 °C auf $42,435 \pm 0,363 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ und widerspricht somit dem Fick'schen Gesetz. Anhand dieser Werte ist keine Reproduzierbarkeit erkennbar.

Des Weiteren wird bei Betrachtung der Migrationssubstanz Calcium bezüglich der strukturierten Sabic-Folie in einer 10 %-igen Ethanollösung (vgl. Anhang Tabelle 28) deutlich, dass die außerordentliche Wertzunahme von $0 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei 20 °C auf $156,5 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei 40 °C keine fehlerfreie Bewertung der Ergebnisse zulässt.

Entsprechend des Fick'schen Gesetzes nimmt die Diffusionsmenge mit der Vergrößerung der Oberfläche zu. Durch die Nanostrukturierung wird die Oberfläche der Sabic-Folie um das 1.000 bis 4.500-fache (vgl. Tabelle 17) vergrößert. Daher ist zu erwarten, dass die Migrantenkonzentration der strukturierten Folie stets größer als die der unbehandelten Folie ist. Diese Annahme wird beispielsweise durch den Vergleich der Ergebnisse bezüglich der Magnesium- und Aluminiumkonzentrationen in der 3 %-igen Essigsäurelösung bestätigt. Die Menge an gemessenen Magnesium stieg von $2,522 \pm 0,004 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $7,921 \pm 0,013 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ sowie beim Aluminium von $18,521 \pm 0,513 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ auf $26,085 \pm 0,009 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$ bei einer Auslagerungstemperatur von 20 °C. Allerdings können auch kontroverse Ergebnisse beobachtet werden, die im Widerspruch mit dem Diffusionsgesetz stehen. So ist bei Phosphor und Blei eine Abnahme der Migration von 3,5 % bzw. 36,5 % mit der Oberflächenvergrößerung zu verzeichnen.

In Abhängigkeit von der Löslichkeit S wird der Diffusionskoeffizient D beeinflusst (vgl. Kapitel 3.1). Laut *Ströbel et al. 2004* werden Metallionen besonders im saurem Milieu gelöst [57, p. 60f]. So zeigt insbesondere Aluminium im Kontakt mit sauren Lebensmitteln ein deutlich erhöhtes Diffusionspotential, welches die *European Food Safety Authority (EFSA) 2008* in einem Gutachten über die Sicherheit der Aluminiumaufnahme in Lebensmitteln beschreibt [58].

Dementsprechend ist zu erwarten, dass bei der sauren Probensimulanz erhöhte Migrationswerte auftreten im Vergleich zu den Ethanollösungen. Anhand der Migrationsmessungen der Metalle Aluminium, Kupfer und Blei wird diese Annahme bestätigt. In Betrachtung der Messergebnisse der unbehandelten Sabic-Folie bei 20 °C wird ersichtlich, dass die Migration in der 3 %-igen Essigsäure signifikant höhere Werte aufweist als bei den Ethanollösungen. So besitzt beispielsweise Aluminium in der 3 %-igen Essigsäurelösung einen Migrationswert von $18,521 \pm 0,513 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$, welcher

sich deutlich von den alkoholischen Simulanzen unterscheidet (10 %-ige Ethanollösung: $2,128 \pm 0,035 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$; 20 %-ige Ethanollösung: $1,553 \pm 0,021 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$; 50 %-ige Ethanollösung: $0,338 \pm 0,002 \mu\text{g/l}\cdot\text{cm}^2$). Ein dem Aluminium analoges Migrationsverhalten ist beim Kupfer sowie beim Blei beobachtbar (vgl. Anhang: Tabelle 28 bis Tabelle 31).

Aufgrund der kontroversen Ergebnisse bezüglich der oben beschriebenen Abhängigkeit der Migration von der Fläche bzw. von der Temperatur kann keine fehlerfreie Bewertung erfolgen. Die widersprüchlichen Messungen wiesen auf eine Kontamination hin. Daraufhin wurde ein weiterer Test bezüglich der Probenröhrchen durchgeführt, um auf eine mögliche Ursache zurück zu schließen. Dazu wurden die Probenröhrchen mit einer 2 %-igen Salpetersäurelösung (HNO_3) befüllt und anschließend geschüttelt, um einen Kontakt der Flüssigkeit mit dem Deckel hervorzurufen. Im Anschluss erfolgte eine sofortige Messung der migrierten Stoffe mittels ICP-MS. Die entsprechenden Testergebnisse sind in der Abbildung 60 dargestellt.

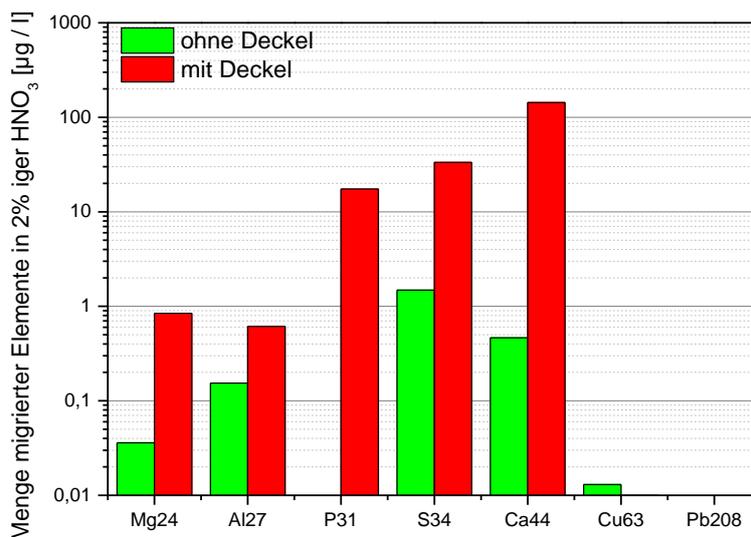


Abbildung 60: Kontamination der Probengefäße

Anhand der Abbildung wird deutlich, dass eine Kontamination durch den Deckel sowie durch das Probenröhrchen (Abbildung 60: grün) stattgefunden hat. Bereits durch eine kurze Kontaktzeit von wenigen Stunden wurde eine außerordentliche Belastung des Probenmaterials hervorgerufen, die im selben Konzentrationsbereich der Migrationsversuche liegen. Die Reproduzierbarkeit aller vorangegangenen Messungen geht daher verloren, wodurch eine fehlerfreie Interpretation der Migrationsergebnisse ausgeschlossen ist. Der Versuch müsste daher unter Verwendung geeigneter Probengefäße wiederholt werden.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen zur Oberflächenmodifizierung von Verpackungsfolien mittels nanoporösen Aluminiumoxids durchgeführt. Das Ziel war es eine nanoporöse Struktur auf die Folien zu prägen und hinsichtlich Ihrer mechanischen, optischen und physiologischen Eigenschaften zu charakterisieren. Hierzu wurden 4 verschiedene Aluminiumoxid-prägestempel hergestellt, wobei sich ein Stempel von den anderen 3 Stempel dahingehend unterscheidet, dass dieser zweifach anodisiert wurde. Alle 4 Prägestempel wurden in einer 1,5 %igen Phosphorsäurelösung für etwa 75 Minuten anodisiert.

Die morphologischen Eigenschaften der Stempel wurde mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) und Rasterelektronenmikroskop (REM) ermittelt. Es wurden der gemittelte Porendurchmesser und die Porosität mit Hilfe von Cell^{AF}® errechnet. Hier war erkennbar, dass sich alle Stempel in Ihrer Porendichte und Porosität unterschieden.

Die Prägung der Strukturen auf die Polymerfolien erfolgte bei gleichbleibender Haltezeit und gleichbleibenden Druck für eine bessere Vergleichbarkeit. Die morphologische Charakterisierung der der strukturierten Verpackungsfolien erfolgte ebenfalls mittels REM und Cell^{AF}®. Für die Bestimmung der Oberflächenerhöhung wurden die entstandenen Nanofäden vermessen und die prozentuale Oberflächenvergrößerung ermittelt. Es konnte ein Unterschied bezüglich der Länge der Fäden festgestellt werden. Die HDPE-Folie Hostalen wies die längsten Nanofäden auf, was nicht unbedingt zu erwarten war.

Die nanostrukturierten Folien wurden daraufhin auf Ihre optischen, physikalischen und Barriereigenschaften untersucht. Die optische Spektroskopie diente dazu eine Aussage über den Glanz und die Lichtdurchlässigkeit zu geben. Wie zu erwarten war, besaß die HDPE-Folie die niedrigste Transmissionsrate. Dies änderte sich auch nicht durch die Strukturierung der Folien. In Bezug auf die Benetzbarkeit bzw. Haftungsverhalten wurden die Erwartungen einer Erniedrigung der Oberflächenenergie für alle 4 Verpackungsfolien erfüllt. Die größte Erniedrigung erfolgte für die LDPE-Folien (Riblene, Sabic, Dow).

Die Barriereigenschaften der Polymerfolien wurden durch die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit bestimmt. Für den Versuch der Sauerstoffdurchlässigkeit wurde die Sabic-Folie untersucht. Auffällig war, dass die die strukturierte Folie eine dreimal so hohe Durchlässigkeit zuließ als die unbehandelte Folie. Die Prüfung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte für alle

Folie, sowohl für die strukturierten, als auch unbehandelten Folien. Zu erwarten war, dass aufgrund der höheren Kristallinität der HDPE-Folie auch die Durchlässigkeit am geringsten ist. Diese Vermutung bestätigte sich in den Ergebnissen.

Wie schon in der Diskussion erwähnt wurde, lieferte die Migrationsprüfung keine repräsentativen Ergebnisse aufgrund der Kontamination der Probengefäße. Hier muss der Test wiederholt werden.

Quellen- und Literaturverzeichnis

- [1] P. Europe, *The facts about plastics*, <http://www.plasticseurope.org/>, 2010.
- [2] W. Hellerich, G. Harsch und S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte; mit 56 Tabellen*, Hanser Verlag, 2004.
- [3] J. Nentwig, *Kunststoff-Folien: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*, Hanser Verlag, 2006.
- [4] T. L. Brown, B. E. Bursten und H. E. LeMay, *Chemie: studieren kompakt*, Pearson Deutschland GmbH, 2011.
- [5] F. f. L. K. Thomas Birus, „Eigenschaften von Kunststofffolien,“ *Pharma+Food*, 2007.
- [6] N. Buchner, *Verpackung von Lebensmitteln: Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnologische und mikroskopische Grundlagen*, Springer, Wien, New York, 1999.
- [7] B. für Risikobewertung, „Datenbank BfR-Empfehlungen zu Material für den Lebensmittelkontakt,“ 2011.
- [8] O. G. Piringer, *Verpackungen für Lebensmittel; Eignung, Wechselwirkungen, Sicherheit*, W. VCH Verlag, Hrsg., Otto G. Piringer, 1993.
- [9] F. K. für flüssige Nahrungsmittel e.V., *Verbunde sind High-Tech-Werkstoffe*, <http://www.getraenkekarton.de/>, 2013.
- [10] E. Städler, „Sichere Verpackungen mit Zusatznutzen,“ *Fachzeitschrift für die Lebensmittelwirtschaft*, 2011.
- [11] A. Gazso' und M. Nentwich, „Selbstreinigende, schmutz- und wasserabweisende Beschichtungen auf Basis von Nanotechnologie,“ 2010.
- [12] P. Nollau, „Kunststoffverpackungen in der Lebensmittelindustrie,“ 2013.
- [13] A. der europäischen Gemeinschaften, „Richtlinie 2002/72/EG der Kommission,“ 2002.
- [14] A. der Europäischen Union, „Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates,“ 2004.
- [15] A. der Europäischen Union, „Verordnung (EU) Nr. 10/2011 der Kommission,“ 2011.
- [16] E. Baur und H. Saechtling, *Saechtling Kunststoff-Taschenbuch*, Hanser Verlag, 2007.
- [17] M. Orzinski, „Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische

- Erfassung," 2007.
- [18] H. Weber, Nanotechnologie in der Lebensmittelindustrie: zum Kenntnisstand nanoskaliger Wirkstoffcarrier in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien, Behr's Verlag DE, 2010.
- [19] G. W. Becker und B. Carlowitz, Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie, Bd. 1, Hanser Verlag, 1990.
- [20] D.-I. (. G. Müller-Syring, „Permeation von Gasen durch Kunststoffrohrleitungen; Gasdurchlässigkeit von Kunststoffrohren, deren Bedeutung für die Gaswirtschaft und Möglichkeiten der Permeationsmessung mit einem praxisorientierten Versuchsstand," *energie / wasser-praxis – DVGW Jahresrevue*, pp. p.70-73, 2006.
- [21] M. Schmid, K. Dallmann, E. Bugnicourt, D. Cordon, F. Wild, A. Lazzeri und K. Noller, „Properties of Whey-Protein-Coated Films and Laminates as Novel Recyclable Food Packaging Materials with Excellent Barrier Properties," *International Journal of Polymer Science*, Bd. 2012, 2012.
- [22] *Benutzerhandbuch*, Gasanalyse-System Thermostar.
- [23] R. Janda, Kunststoffverbundsysteme, VCH-Verlag-Ges., 1990.
- [24] G. Menges, Werkstoffkunde Kunststoffe, Hanser Verlag, 2002.
- [25] G. Hlawacek, „Kontaktwinkelmessung," 2005.
- [26] B. Viel, „Strukturierte Kolloidpartikel für ultrahydrophobe, schmutzabweisende Oberflächen," 2008.
- [27] A. G. Olivia Moser, „Laborübung und Exkursion Chemische Technologie Fortgeschrittene Polymerverarbeitung," *TU Graz*, 2011.
- [28] W. Hild, „Tribologische Untersuchungen an Mikrosystemen: Einfluss der Benetzbarkeit," 2005.
- [29] *Benutzerhandbuch: DSA Drop Shape Analysis*, KRÜSS GmbH, Hamburg, 1997.
- [30] R. Komoll, „Plasmaoberflächenbehandlung von Kunststofffolien mit veränderter Gasphase zur Verbesserung der Haftung von Druckfarben," 2012.
- [31] S. G. A. K. R. H. H.-M. Voigt, „Analyse der Corona-Oberflächenmodifizierung von KunstKunststoff mittels optische Emissionsspektroskopie," 2009.
- [32] m. i. T. GmbH, „Brennpunkt Kleben Teil 1," 2007.
- [33] P. D. H. Peiffer, „Weiterverarbeitung von Kunststoffen," *Fachhochschule Hof; Kompendium für Wirtschaftsingenieure*, 2004.
- [34] M. Müller, Thermoplastische Elastomere als neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung,

- Bd. 69, Univerlag tuberlin, 2009.
- [35] A. Kolew, Heißprägen von Verbundfolien für mikrofluidische Anwendungen, Bd. 13, KIT Scientific Publishing, 2011.
- [36] J. Bergmair, Prüfpraxis für Kunststoffverpackungen: Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikverpackungen, Behr's Verlag DE, 2004.
- [37] D. Brandt, „Chemische und permeable Eigenschaften von freitragenden und mechanisch-stabilisierten nanoporösen Aluminiumoxidmembranen,“ 2009.
- [38] O. Jessensky, F. Müller und U. Gösele, „Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 72, Nr. 10, pp. 1173-1175, 1998.
- [39] J. O'sullivan und G. Wood, „The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium,“ *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pp. 511-543, 1970.
- [40] A. Höß, „Co-Kultivierung von Zellkulturen auf nanoporösen Trägermaterialien,“ 2005.
- [41] S. Bertram, „Einsatz nanoporöser Aluminiumoxidmembranen zur Kultivierung adhärenter Zellen,“ 2009.
- [42] A. Stäudte, „Untersuchungen zu co-kultivierten Zellen auf nanoporösen Oberflächen,“ 2007.
- [43] C. K. Chai, „Untersuchungen zur chemischen Stabilität von nanoporösen Aluminiumoxidmembranen in wässrigen Lösungen,“ 2008.
- [44] A. Höss, Nanoporöse Aluminiumoxidmembranen als Trägermaterialien für Zellkulturen, 2010.
- [45] A. Thormann, N. Teuscher, M. Pfannmöller, U. Rothe und A. Heilmann, „Nanoporous aluminum oxide membranes for filtration and biofunctionalization,“ *Small*, Bd. 3, Nr. 6, pp. 1032-1040, 2007.
- [46] T. J. Menke, Maßschneidern der Eigenschaften von Polypropylen Mischungen und Olefincopolymeren, Universitäts- und Landesbibliothek, 2001.
- [47] E. P. Briggs, A. R. Walpole, P. R. Wilshaw, M. Karlsson und E. Paalsgard, „Formation of highly adherent nano-porous alumina on Ti-based substrates: a novel bone implant coating,“ *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Bd. 15, Nr. 9, pp. 1021-1029, 2004.
- [48] A. T. Shawaqfeh und R. E. Baltus, „Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes,“ *Journal of membrane science*, Bd. 157, Nr. 2, pp. 147-158, 1999.
- [49] A. Hoess, N. Teuscher, A. Thormann, H. Aurich und A. Heilmann, „Cultivation of hepatoma cell line HepG2 on nanoporous aluminum oxide membranes,“ *Acta biomaterialia*, Bd. 3, Nr. 1, pp. 43-50, 2007.

- [50] K. Nielsch, „Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles: Elektrochemische Herstellung und magnetische Charakterisierung,“ *Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät*, 2002.
- [51] G. Thompson, R. Furneaux und G. Wood, „Electron microscopy of ion beam thinned porous anodic films formed on aluminium,“ *Corrosion Science*, Bd. 18, Nr. 5, pp. 481-498, 1978.
- [52] M. Levering, „Strukturierung von Oberflächen mit nanoporösem Aluminiumoxid,“ 2003.
- [53] P. Eyerer, T. Hirth und P. Elsner, *Polymer Engineering*, Springer, 2008.
- [54] R. Göring, „Performance Polymers,“ *Evonik Industries AG*, 2008.
- [55] Ecobis, „Polyethylen,“ 2000.
- [56] A. Janhßen, B. Brückner, K.-H. Grobecker und U. Kurfürst, „Bestimmung von Blei, Chrom, Kupfer und Nickel in Polyethylen mit der direkten Zeeman-Atomabsorptionsspektrophotometrie,“ *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, Bd. 322, Nr. 7, pp. 713-716, 1985.
- [57] R. Ströbel, *Die Metalle in der Zahntechnik: Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen*, Bd. 1, Verlag Neuer Merkur GmbH, 2004.
- [58] E. (. Food, „Sicherheit der Aluminiumaufnahme aus Lebensmitteln,“ *Wissenschaftliches Gutachten des Gremiums für Lebensmittelzusatzstoffe, Aromastoffe, Verarbeitungshilfsstoffe und Materialien, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen (AFC)*, 2008.

Abbildungen

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Verwendung der verschiedenen Thermoplasten [1] | 6 |
| Abbildung 2: Kettenverzweigung des Polyethylens [3, p. 122] | 7 |
| Abbildung 3: chemischer Aufbau von Polyethylen [4, p. 475] | 7 |
| Abbildung 4: Aufbau eines Getränkekartons [9] | 10 |
| Abbildung 5: Verpackungsfolien für Wurst- und Käsewaren [10] | 10 |
| Abbildung 6: Sequenzen der Permeation [17] | 13 |
| Abbildung 7: Übersicht über die Durchlässigkeit verschiedener Kunststoffe | 14 |
| Abbildung 8: Prinzip der Gasdurchlässigkeit | 15 |
| Abbildung 9: Schema Dreiphasenpunkt [26, 27] | 17 |
| Abbildung 10: Bestimmung des dispersiven und polaren Anteils der Festkörperoberflächenspannung [15] | 18 |
| Abbildung 11: Schematische Darstellung einer nanoporösen Aluminiumoxidschicht; a Querschnitt, b Oberfläche [42] | 20 |
| Abbildung 12: Stromstärke-Zeit-Verlauf | 20 |
| Abbildung 13: Struktur der nanoporösen Aluminiumoxidschicht. Links: Oberfläche, rechts: Querschnitt [44] | 21 |
| Abbildung 14: Versuchsaufbau Anodisierung | 22 |
| Abbildung 15: Versuchsaufbau Ätzen | 23 |
| Abbildung 16: Plattenpresse Collin P300 | 26 |
| Abbildung 17: Heizplatten | 26 |
| Abbildung 18: Versuchsaufbau Heißprägung | 27 |
| Abbildung 19: Darstellung der Tropfenkontur; links: Dijodmethantropfen, rechts: Wassertropfen auf einer unbehandelten PE-Folie (Riblene FL 30) | 29 |
| Abbildung 20: Strahlengang Specord 210 mit Integrationskugel | 30 |
| Abbildung 21: MOCON Permatran-W 3/33 MG PLUS | 33 |
| Abbildung 22: Gasanalyse-System (Pfeiffer ThermoStar) | 34 |
| Abbildung 23: Messzelle aus Edelstahl | 34 |
| Abbildung 24: Versuchsaufbau Sauerstoffdurchlässigkeit | 34 |
| Abbildung 25: AFM-Bild Stempel SKI74 | 37 |
| Abbildung 26: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI72 | 37 |
| Abbildung 27: Binärbild für SKI72 | 37 |
| | 71 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 28: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI73 | 38 |
| Abbildung 29: Binärbild für SKI73 | 38 |
| Abbildung 30: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI74 | 39 |
| Abbildung 31: Binärbild für SKI74 | 39 |
| Abbildung 32: Verteilungshäufigkeit der Porendurchmesser für Stempel SKI75 | 39 |
| Abbildung 33: Binärbild für SKI75 | 39 |
| Abbildung 34: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Dow-Folie (Dow nano) | 40 |
| Abbildung 35: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Hostalen-Folie (Hostalen nano) | 40 |
| Abbildung 36: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Riblene-Folie (Riblene nano) | 41 |
| Abbildung 37: REM-Aufnahme der nanostrukturierten Sabic-Folie (Sabic nano) | 41 |
| Abbildung 38: Oberflächenenergien der verwendeten PE-Folien | 43 |
| Abbildung 39: Reflexion der unbehandelten Verpackungsfolien | 45 |
| Abbildung 40: Transmission der unbehandelten Verpackungsfolien | 45 |
| Abbildung 41: Reflexion Hostalen | 45 |
| Abbildung 42: Transmission Hostalen | 45 |
| Abbildung 43: Reflexion Riblene | 46 |
| Abbildung 44: Transmission Riblene | 46 |
| Abbildung 45: Reflexion Sabic | 47 |
| Abbildung 46: Transmission Sabic | 47 |
| Abbildung 47: Reflexion Dow | 47 |
| Abbildung 48: Transmission Dow | 47 |
| Abbildung 49: Sabic_10%Ethanol_20°C | 48 |
| Abbildung 50: Sabic_10%Ethanol_40°C | 48 |
| Abbildung 51: Sabic_20%Ethanol_20°C | 50 |
| Abbildung 52: Sabic_20%Ethanol_40°C | 50 |
| Abbildung 53: Sabic_3%Essig_20°C | 51 |
| Abbildung 54: Sabic_3%Essig_40°C | 51 |
| Abbildung 55: Sabic_50%Ethanol_20°C | 52 |
| Abbildung 56: Sabic_50%Ethanol_40°C | 52 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 57: Sauerstoffdurchlässigkeit für Sabic-Folie | 54 |
| Abbildung 58: Sauerstofftransmission für Sabic-Folie | 54 |
| Abbildung 59: Auswertung Wasserdampfdurchlässigkeit | 55 |
| Abbildung 60: Kontamination der Probengefäße | 64 |
| Abbildung 61: Binärbild für Ski 72 mit REM Parametern | 83 |
| Abbildung 62: Binärbild für Ski 73 mit REM Parametern | 83 |
| Abbildung 63: Binärbild für Ski 74 mit REM Parametern | 83 |
| Abbildung 64: Binärbild für Ski 75 mit REM Parametern | 83 |
| Abbildung 65: REM-Aufnahme Hostalen nano mit REM-Parametern | 84 |
| Abbildung 66: REM-Aufnahme DOW nano mit REM-Parametern | 84 |
| Abbildung 67: REM-Aufnahme Riblenen nano mit REM-Parametern | 84 |
| Abbildung 68: REM-Aufnahme Sabic nano mit REM-Parametern | 84 |
| Abbildung 69: Reflexion der nanostrukturierten Folien | 86 |
| Abbildung 70: Transmission der nanostrukturierten Folien | 86 |
| Abbildung 71: Dow_10%Ethanol_20°C | 88 |
| Abbildung 72: Dow_10%Ethanol_40°C | 88 |
| Abbildung 73: Hostalen_10%Ethanol_20°C | 88 |
| Abbildung 74: Hostalen_10%Ethanol_40°C | 88 |
| Abbildung 75: Dow_20%Ethanol_20°C | 88 |
| Abbildung 76: Dow_20%Ethanol_40°C | 88 |
| Abbildung 77: Hostalen_20%Ethanol_20°C | 89 |
| Abbildung 78: Hostalen_20%Ethanol_40°C | 89 |
| Abbildung 79: Riblene_20%Ethanol_20°C | 89 |
| Abbildung 80: Riblene_20%Ethanol_40°C | 89 |
| Abbildung 81: Riblene_10%Ethanol_20°C | 89 |
| Abbildung 82: Riblene_10%Ethanol_40°C | 89 |
| Abbildung 83: Dow_3%Essig_20°C | 90 |
| Abbildung 84: Dow_3%Essig_40°C | 90 |
| Abbildung 85: Hostalen_3%Essig_20°C | 90 |
| Abbildung 86: Hostalen_3%Essig_40°C | 90 |
| Abbildung 87: Riblene_3%Essig_20°C | 90 |
| Abbildung 88: Riblene_3%Essig_40°C | 90 |
| Abbildung 89: Dow_50%Ethanol_20°C | 91 |
| Abbildung 90: Dow_50%Ethanol_40°C | 91 |
| Abbildung 91: Hostalen_50%Ethanol_20°C | 91 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 92: Hostalen_50%Ethanol_40°C | 91 |
| Abbildung 93: Riblene_50%Ethanol_20°C | 91 |
| Abbildung 94: Riblene_50%Ethanol_40°C | 91 |

Symbolverzeichnis

| Symbol | Bezeichnung |
|---------------|---|
| τ | Transmissionsgrad |
| Φ_n | Lichtstrom hinter dem zu prüfenden Material |
| Φ_v | Lichtstrom vor dem zu prüfenden Material |
| P | Permeationskoeffizient |
| D | Diffusionskoeffizient |
| S | Löslichkeit |
| Q | Dampfmenge |
| F | Fläche |
| t | Zeit |
| Δp | Druckdifferenz |
| d | Schichtdicke |
| c | Konzentration |
| p | Dampfdruck Permeentens |
| x | Ortskoordinate in Diffusionsrichtung |
| θ | Kontaktwinkel |
| σ_s | Oberflächenenergie des Festkörpers |
| σ_{sl} | Oberflächenenergie fest/flüssig |
| σ_l | Oberflächenspannung der Flüssigkeit |
| m | Anstieg der Geraden |
| n | Schnittpunkt mit der Y-Achse |
| σ_l^p | Oberflächenspannung der Testflüssigkeit mit (polarer Anteil) |
| σ_l^d | Oberflächenspannung der Testflüssigkeit mit (dispersiver Anteil) |

| | |
|--------------------|---|
| σ_s^p | Oberflächenspannung der Festkörperoberfläche (polarer Anteil) |
| σ_s^d | Oberflächenspannung der Festkörperoberfläche (dispersiver Anteil) |
| U_A | Anodisierspannung |
| t_A | Anodisierdauer |
| d_p | Porendurchmesser |
| a_p | Aspektverhältnis |
| ε | Porosität |
| A_p | Fläche der Pore |
| n_{pore} | Anzahl der Poren |
| A_0 | Oberfläche |
| D | Deckfläche |
| G | Grundfläche |
| M | Mantelfläche |
| m | Länge der Mantellinie |
| h | Höhe des Kegelstumpfes |
| E_λ | Extinktion |
| I_0 | Intensität des einfallenden Lichtes |
| I_1 | Intensität des transmittierten Lichtes |
| ϵ_λ | dekadischer Extinktionskoeffizient |

Abkürzungen

| | |
|-------|---|
| ABS | Acrylnitril-Butadien-Styrol |
| SAN | Styrol-Acrylnitril |
| EU | Europäische Union |
| PE | Polyethylen |
| HDPE | High Density Polyethylen |
| LDPE | Low Density Polyethylen |
| LLDPE | Linear Low Density Polyethylen |
| PP | Polypropylen |
| PA | Polyamid |
| PS | Polystyrol |
| PET | Polyethylenterephthalat |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| SiC | Siliziumkarbid |
| FEPA | Fédération Européenne des Fabricants de Produits Abrasifs |
| OTR | Oxygen transmission rate |
| WVTR | Water vapor transmission rate |
| MW | Mittelwert |
| KW | Kontaktwinkel |
| DM | Dijodmethan |
| r.F. | relative Feuchte |
| vgl. | vergleich |
| VO | Verordnung |
| EG | Europäische Gemeinschaft |

| | |
|-----------------|-------------------------------------|
| GMP | Good Manufacturing Practice |
| bzw. | beziehungsweise |
| N ₂ | Stickstoff |
| O ₂ | Sauerstoff |
| CO ₂ | Kohlendioxid |
| SE | Sekundärelektronenkontrast |
| ECD | Equivalent Circle Diameter |
| AlOx | Aluminiumoxid |
| UV | Ultraviolett |
| VIS | visible |
| EWG | Europäische Wirtschaftsgemeinschaft |
| AFM | Rasterkraftmikroskop |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| Mg24 | Magnesium |
| Al27 | Aluminium |
| P31 | Phosphor |
| S34 | Schwefel |
| Ca44 | Calcium |
| Cu63 | Kupfer |
| PB208 | Blei |
| d.h. | das heißt |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle 1:Eigenschaften der verschiedenen PE-Typen [3, p. 121ff] | 8 |
| Tabelle 2:Wasserdampfdurchlässigkeiten von PE-Folien [6, p. 168] | 8 |
| Tabelle 3:Gasdurchlässigkeiten von PE-Folien [6, p. 206] | 9 |
| Tabelle 4: Herstellungsparameter der Aluminiumoxidprägestempel | 23 |
| Tabelle 5: Parameter zur Bestimmung der Morphologie | 24 |
| Tabelle 6: Polymereigenschaften | 26 |
| Tabelle 7:Prägeparameter | 27 |
| Tabelle 8:Eigenschaften der Testflüssigkeiten zur Bestimmung des Kontaktwinkels [45] | 29 |
| Tabelle 9:Parameter der Migrationsprüfung | 32 |
| Tabelle 10: Probenübersicht | 32 |
| Tabelle 11:Technische Daten MOCON Permatran-W 3/33 MG PLUS | 33 |
| Tabelle 12: Flächenrauheiten Probestempel SKI 70 | 36 |
| Tabelle 13: zusammengefasste Ergebnisse der Stempelmorphologie | 40 |
| Tabelle 14: Übersicht der gemessenen Nanofäden | 41 |
| Tabelle 15: errechnete Oberfläche der Nanofäden | 42 |
| Tabelle 16: errechnete effektive Oberfläche nach Nanostrukturierung der Verpackungsfolien | 42 |
| Tabelle 17: effektive Oberflächenvergrößerung (-fach) | 43 |
| Tabelle 18: Untersuchte Stoffe der Migration | 48 |
| Tabelle 19: Ergebnisse der Gasdurchlässigkeit | 53 |
| Tabelle 20: Ergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit | 54 |
| Tabelle 21:gemessene Kontaktwinkel der unbehandelten und nanostrukturierten Folien | 85 |
| Tabelle 22:errechnete Standardabweichungen der unbehandelten Folien | 85 |
| Tabelle 23:errechnete Standardabweichungen der nanostrukturierten Folien | 86 |
| Tabelle 24: Transmission- bzw. Reflexionsrate im sichtbaren Bereich (380-780nm) | 86 |
| Tabelle 25:Beispiel für Prüfzeiten | 87 |
| Tabelle 26:Beispiel für Prüftemperaturen | 87 |

| | |
|--|----|
| Tabelle 27:Lebensmittelsimulanzen | 87 |
| Tabelle 28: Migrationswerte für Sabic in 10 %-iger Ethanollösung | 92 |
| Tabelle 29: Migrationswerte für Sabic in 3 %-igen Essiglösung | 92 |
| Tabelle 30: Migrationswerte für Sabic in 20 %-iger Ethanollösung | 92 |
| Tabelle 31: Migrationswerte für Sabic in 50 %-iger Ethanollösung | 93 |

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Pierre Nollau, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel verfasst habe. Das bearbeitete Thema wurde von mir nicht schon früher im Rahmen einer anderen Arbeit behandelt oder anderswo als Prüfungsarbeit abgegeben.

Halle, den _____

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner 6-monatigen Tätigkeit als Masterant am Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik in Halle.

Für die Ermöglichung der Durchführung der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Heilmann.

Besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. A. Thormann für die fachkundige und kompetente Betreuung während meiner Tätigkeit am Institut.

Weiterer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. G. Kater für die Betreuung seitens der Hochschule Anhalt Köthen.

Ich danke Frau Wahl für die Versuchsdurchführung der Migrationsprüfung mittels ICP/MS und Frau Ute Heunemann für die Aufnahmen der REM-Bilder.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Fraunhofer IWMH, die mich während meiner Masterthesis unterstützt haben, bedanken.

Anhang

Morphologie der Aluminiumoxidstempel

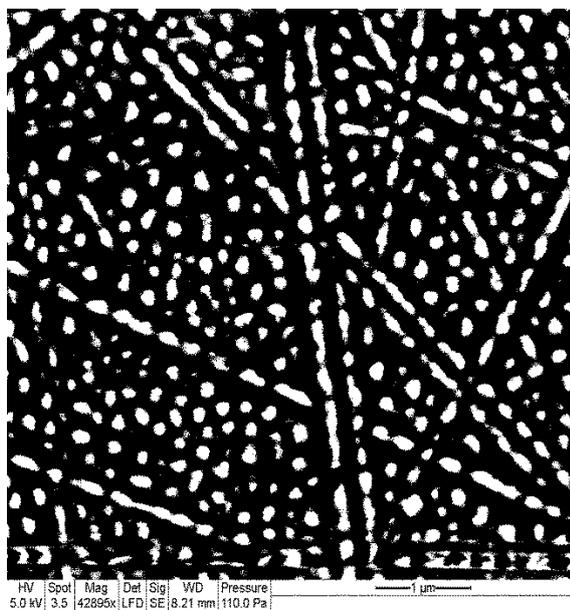


Abbildung 61: Binärbild für Ski 72 mit REM Parametern

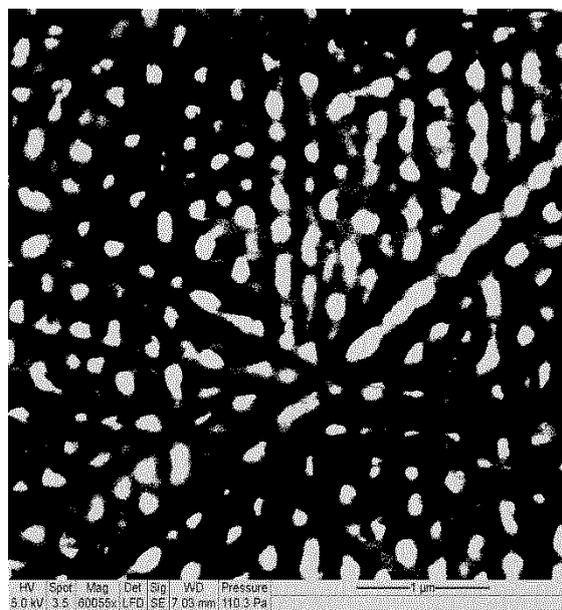


Abbildung 62: Binärbild für Ski 73 mit REM Parametern

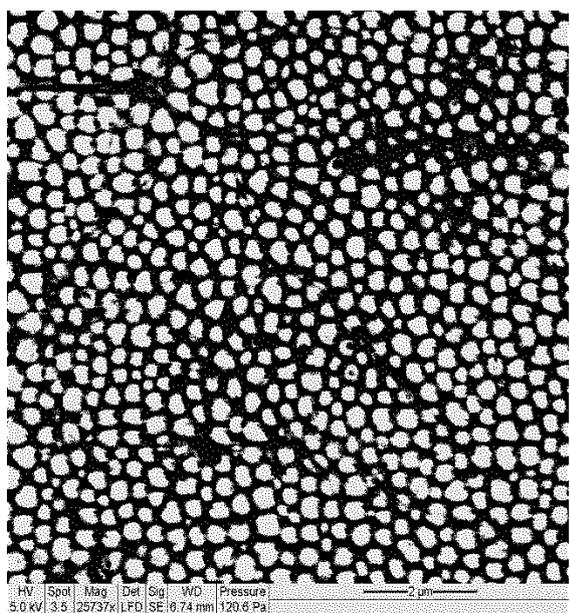


Abbildung 63: Binärbild für Ski 74 mit REM Parametern

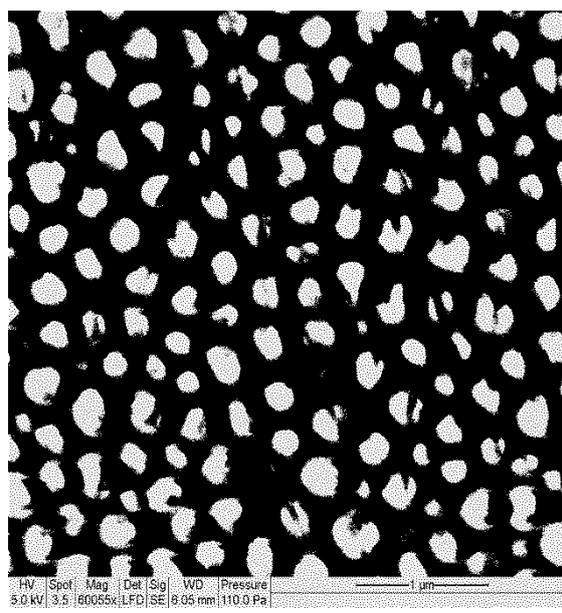


Abbildung 64: Binärbild für Ski 75 mit REM Parametern

Morphologie der nanostrukturierten Verpackungsfolien

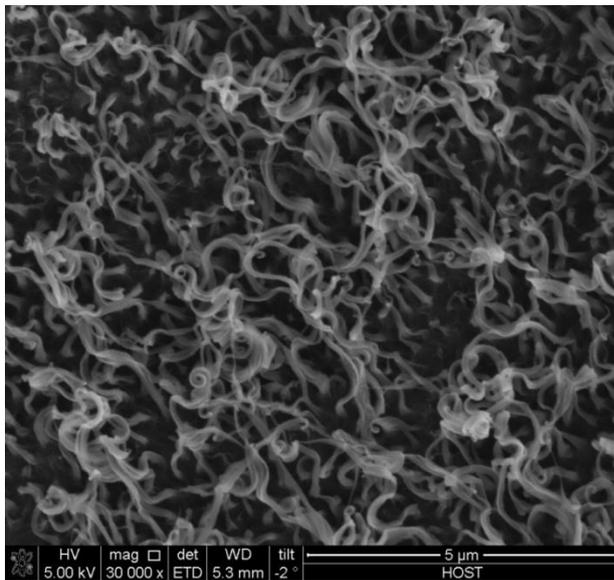


Abbildung 65: REM-Aufnahme Hostalen nano mit REM-Parametern

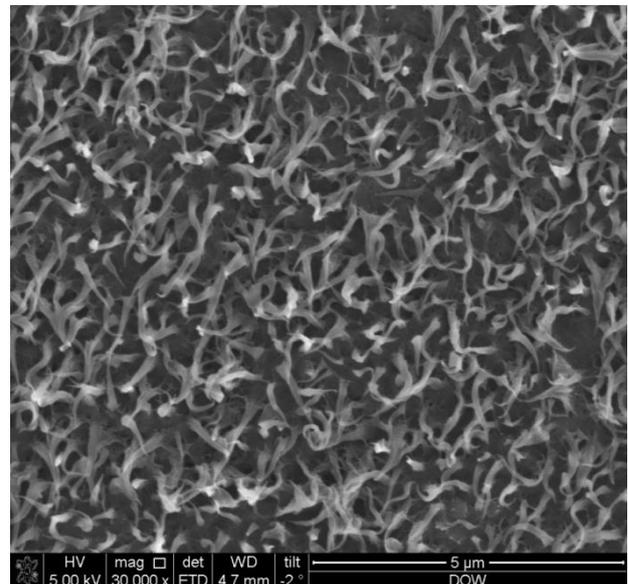


Abbildung 66: REM-Aufnahme DOW nano mit REM-Parametern

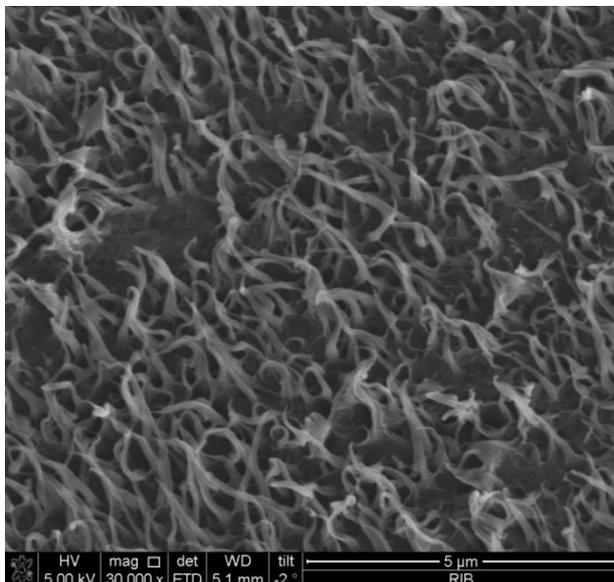


Abbildung 67: REM-Aufnahme Riblene nano mit REM-Parametern

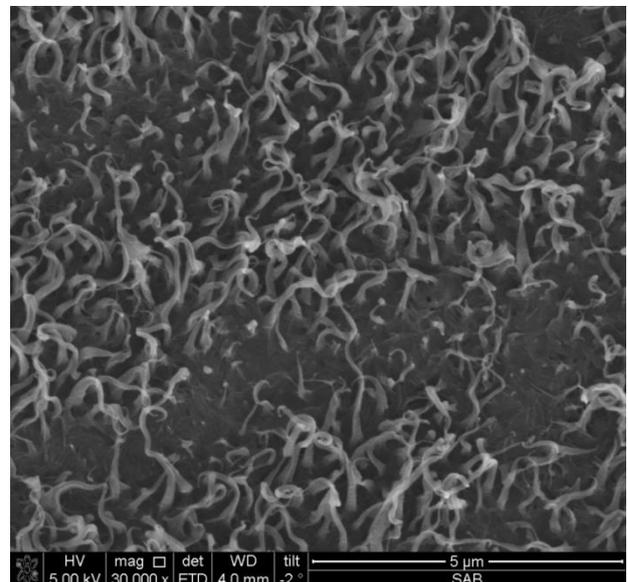


Abbildung 68: REM-Aufnahme Sabic nano mit REM-Parametern

Bestimmung der Oberflächenenergien

Tabelle 21: gemessene Kontaktwinkel der unbehandelten und nanostrukturierten Folien

| Sabic | | Hostalen | | Riblene | | Dow | |
|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
| KW H ₂ O [°] | KW DM [°] | KW H ₂ O [°] | KW DM [°] | KW H ₂ O [°] | KW DM [°] | KW H ₂ O [°] | KW DM [°] |
| 95 | 53,8 | 73,8 | 42,6 | 98,4 | 49,1 | 90,5 | 46,4 |
| 94,3 | 50,3 | 78,5 | 36,4 | 94,1 | 47,9 | 89,2 | 49,1 |
| 98,8 | 51,4 | 67,6 | 34,9 | 94,3 | 49,8 | 89,7 | 52,6 |
| 92,1 | 51,2 | 71,9 | 49,5 | 93,3 | 47,7 | 82,1 | 52,7 |
| 93 | 48,6 | 81,6 | 49,5 | 88 | 49 | 84,5 | 56,2 |
| 93,3 | 57,6 | 86,8 | 40 | 86,2 | 48,9 | 81,5 | 53,7 |
| 93,5 | 51,2 | 83,8 | 39,6 | 86,5 | 49,2 | 72,5 | 52,3 |
| 97,1 | 54,8 | 68,2 | 44,2 | 91,9 | 48,9 | 77,5 | 53,1 |
| 93,3 | 54 | 76,2 | 41,5 | 90,4 | 46,7 | 76,3 | 54,3 |
| 93,7 | 49,3 | 83,3 | 45,9 | 93,3 | 46,6 | 82,7 | 52,7 |

Tabelle 22: errechnete Standardabweichungen der unbehandelten Folien

| | Sabic | Hostalen | Riblene | Dow |
|----------------------------------|--------------|-----------------|----------------|------------|
| KW MW H ₂ O [°] | 94,41 | 76,68 | 93,11 | 82,65 |
| KW MW DM [°] | 52,22 | 42,41 | 48,38 | 52,31 |
| Stabw. H ₂ O | 1,95 | 6,55 | 3,02 | 5,74 |
| Stabw. DM | 2,63 | 4,72 | 1,04 | 2,59 |
| Polarer Anteil [mN/m] | 1,02 | 5,9 | 1 | 4,75 |
| Dispersiver Anteil [mN/m] | 32,03 | 34,61 | 34,19 | 29,87 |
| Oberflächenenergie gesamt [mN/m] | 33,05 | 40,51 | 35,19 | 34,62 |
| Stabw. Gesamt | 4,584 | 14,107 | 4,318 | 9,421 |
| Stabw. Polar | 0,047 | 0,832 | 0,043 | 0,447 |
| Stabw. dispersiv | 1,468 | 4,882 | 1,476 | 2,814 |

Tabelle 23: errechnete Standardabweichungen der nanostrukturierten Folien

| | Sabic nano. | Hostalen nano. | Riblene nano. | Dow nano. |
|----------------------------------|-------------|----------------|---------------|-----------|
| KW MW H_2O [°] | 135,39 | 136,35 | 146,16 | 155,9 |
| KW MW DM [°] | 83,41 | 63,6 | 79,81 | 100,27 |
| Stabw. H_2O | 8,8 | 10,72 | 9,81 | 8,28 |
| Stabw. DM | 8,7 | 8,08 | 6,08 | 7,94 |
| Polarer Anteil [mN/m] | 1,68 | 4,99 | 4,58 | 2,79 |
| Dispersiver Anteil [mN/m] | 17,95 | 31,13 | 21,14 | 10,5 |
| Oberflächenenergie gesamt [mN/m] | 19,63 | 36,12 | 25,72 | 13,29 |
| Stabw. Gesamt | 11,715 | 14,214 | 10,521 | 9,27 |
| Stabw. Polar | 0,197 | 0,709 | 0,482 | 0,259 |
| Stabw. dispersiv | 2,103 | 4,425 | 2,224 | 0,973 |

Optische Spektroskopie

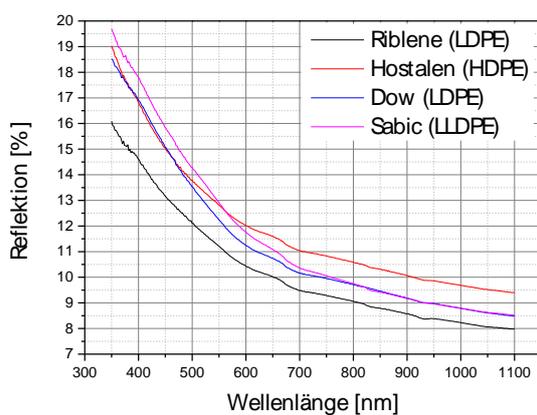


Abbildung 69: Reflexion der nanostrukturierten Folien

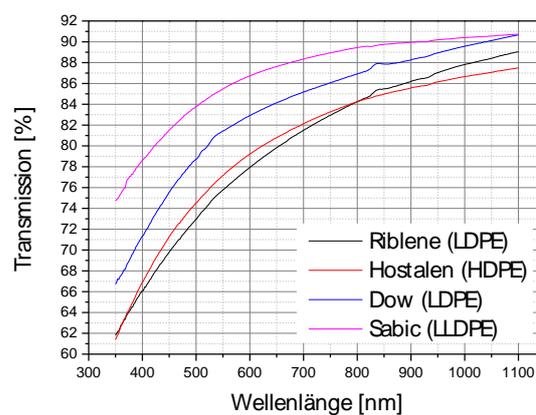


Abbildung 70: Transmission der nanostrukturierten Folien

Tabelle 24: Transmission- bzw. Reflexionsrate im sichtbaren Bereich (380-780nm)

| | Riblene | Hostalen | Dow | Sabic |
|-----------------------------------|---------|----------|-------|-------|
| Transmission unbehandelt [%] | 88,42 | 85,70 | 89,84 | 89,68 |
| Transmission nanostrukturiert [%] | 76,07 | 77,11 | 80,85 | 85,25 |
| Reflexion unbehandelt [%] | 11,24 | 11,57 | 10,94 | 10,89 |
| Reflexion nanostrukturiert [%] | 11,22 | 12,91 | 12,40 | 12,91 |

Bestimmung der Migration

Tabelle 25: Beispiel für Prüfzeiten

| Kontaktzeit | Prüfzeit |
|-------------------|----------|
| 5 min < t ≤ 0,5 h | 0,5 h |
| 0,5 h < t ≤ 1,0 h | 1,0 h |
| 1,0 h < t ≤ 2,0 h | 2,0 h |
| 2,0 h < t ≤ 4,0 h | 4,0 h |
| 4,0 h < t ≤ 24 h | 24 h |
| t > 24 h | 10 Tage |

Tabelle 26: Beispiel für Prüftemperaturen

| Kontakttemperatur | Prüftemperatur |
|-------------------|----------------|
| 5°C < T ≤ 20°C | 20°C |
| 20°C < T ≤ 40°C | 40°C |
| 40°C < T ≤ 70°C | 70°C |
| 70°C < T ≤ 100°C | 100°C |
| 100°C < T ≤ 121°C | 121°C |
| 121°C < T ≤ 130°C | 130°C |

Tabelle 27: Lebensmittelsimulanzen

| Lebensmittelkategorie | Lebensmittelsimulanz | Abkürzung |
|--|----------------------------|-----------|
| Wässrige Lebensmittel (pH > 4,5) | 10%-iges Ethanol | A |
| Wässrige Lebensmittel (pH < 4,5) | 3%-ige Essigsäure | B |
| Alkoholische Lebensmittel ≤ 20 Vol.-% | 20%-iges Ethanol | C |
| Milchprodukte Alkoholische LM > 20 Vol.-% | 50%-iges Ethanol | D1 |
| Fetthaltige Lebensmittel | Pflanzliches Öl (Olivenöl) | D2 |
| Trockene Lebensmittel | Tenax® | E |

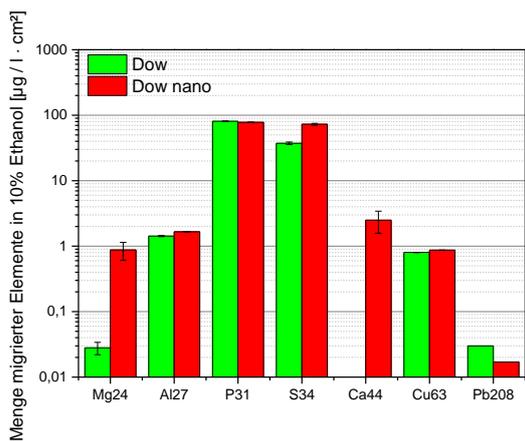


Abbildung 71: Dow_10%Ethanol_20°C

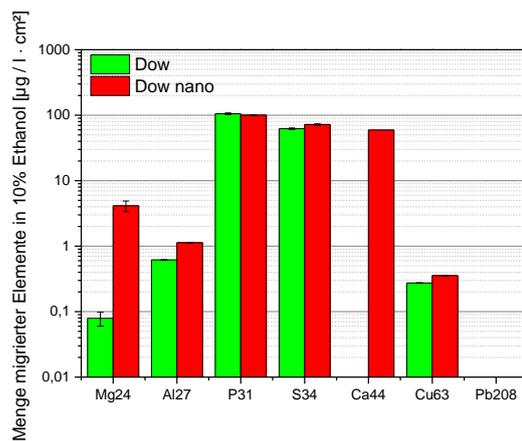


Abbildung 72: Dow_10%Ethanol_40°C

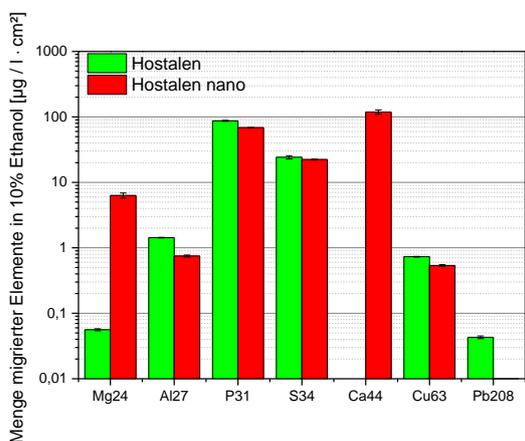


Abbildung 73: Hostalen_10%Ethanol_20°C

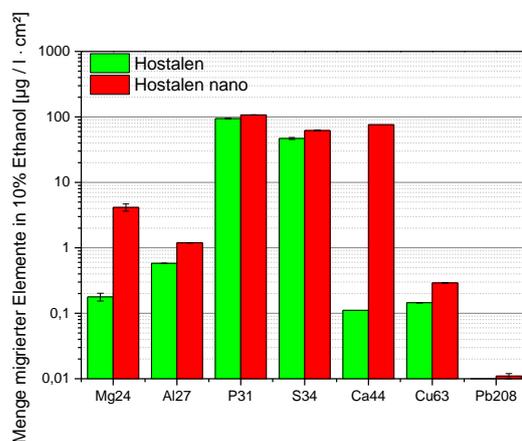


Abbildung 74: Hostalen_10%Ethanol_40°C

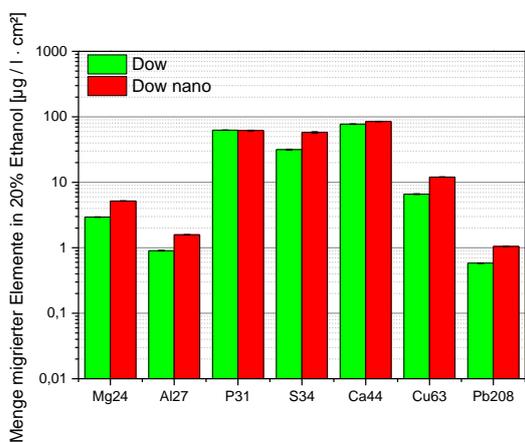


Abbildung 75: Dow_20%Ethanol_20°C

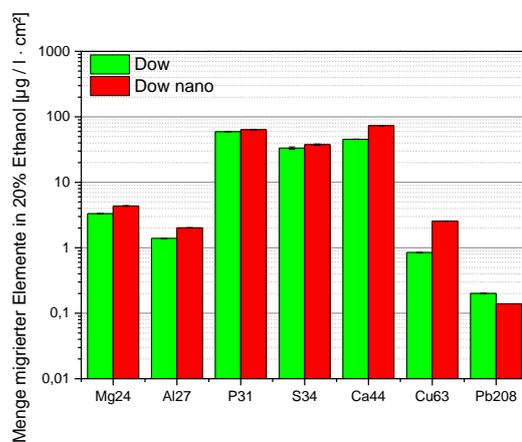


Abbildung 76: Dow_20%Ethanol_40°C

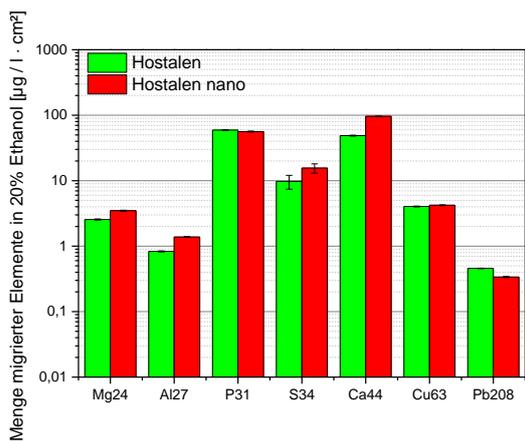


Abbildung 77: Hostalen_20%Ethanol_20°C

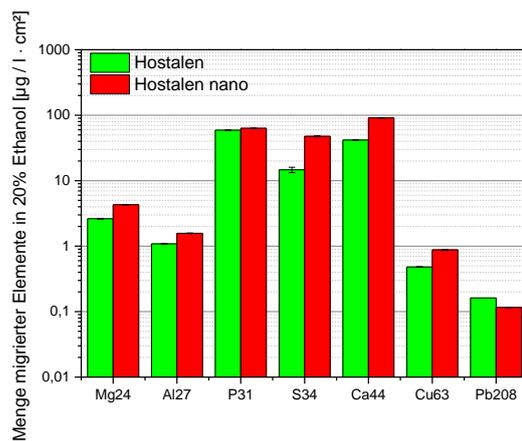


Abbildung 78: Hostalen_20%Ethanol_40°C

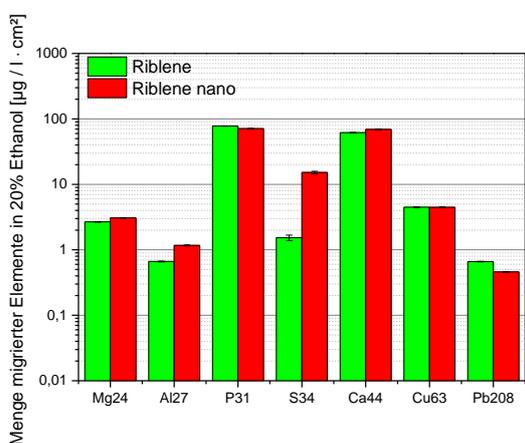


Abbildung 79: Riblene_20%Ethanol_20°C

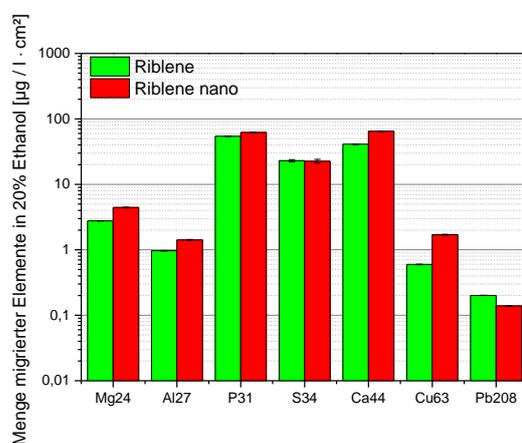


Abbildung 80: Riblene_20%Ethanol_40°C

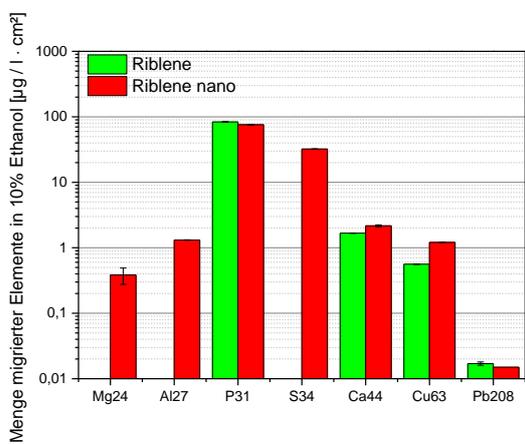


Abbildung 81: Riblene_10%Ethanol_20°C

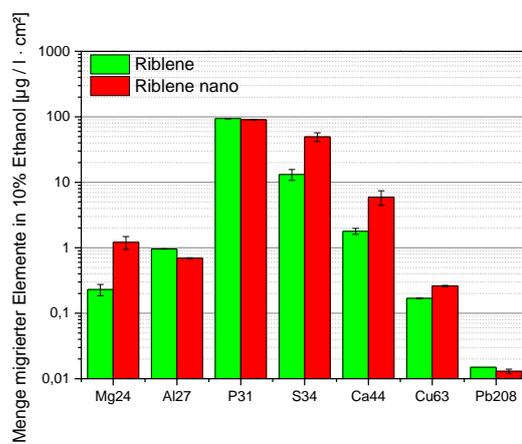


Abbildung 82: Riblene_10%Ethanol_40°C

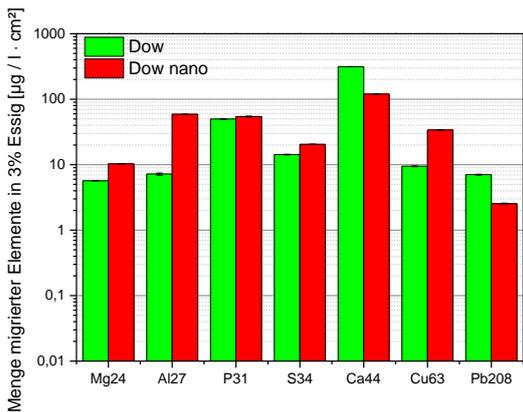


Abbildung 83: Dow_3%Essig_20°C

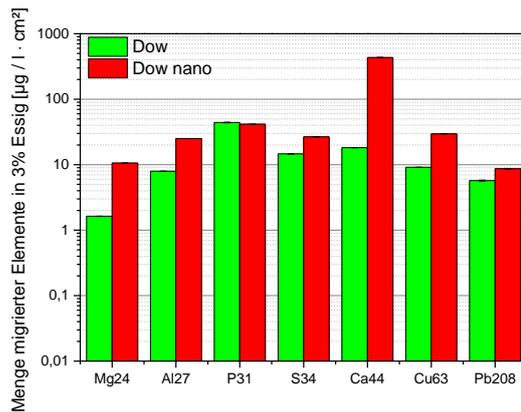


Abbildung 84: Dow_3%Essig_40°C

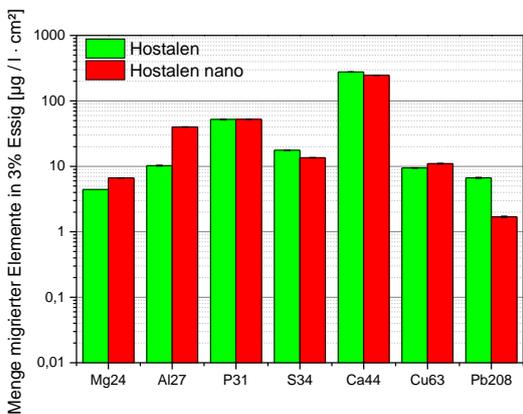


Abbildung 85: Hostalen_3%Essig_20°C

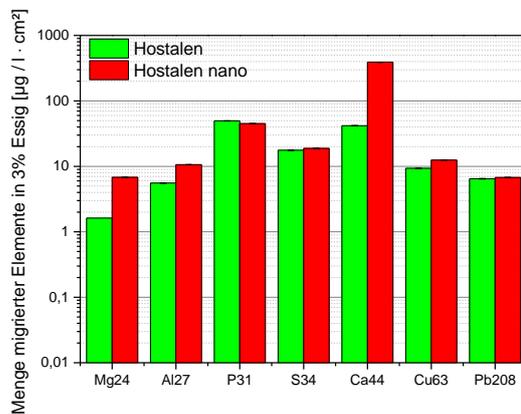


Abbildung 86: Hostalen_3%Essig_40°C

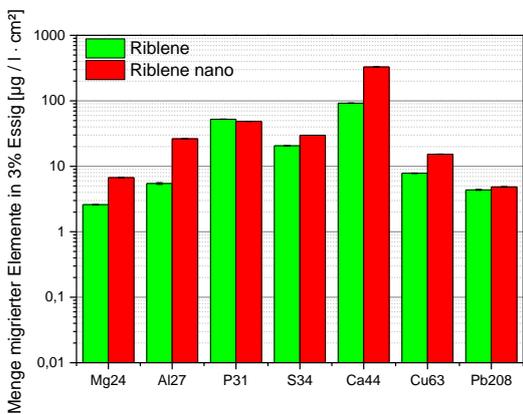


Abbildung 87: Riblene_3%Essig_20°C

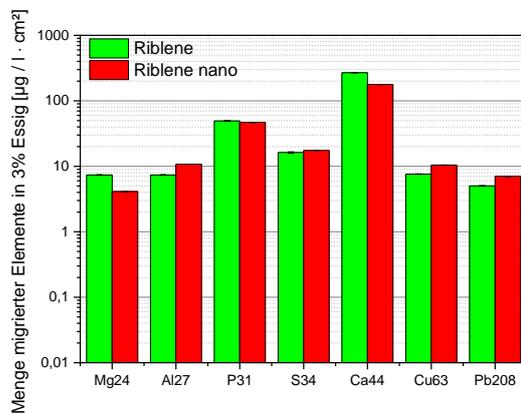


Abbildung 88: Riblene_3%Essig_40°C

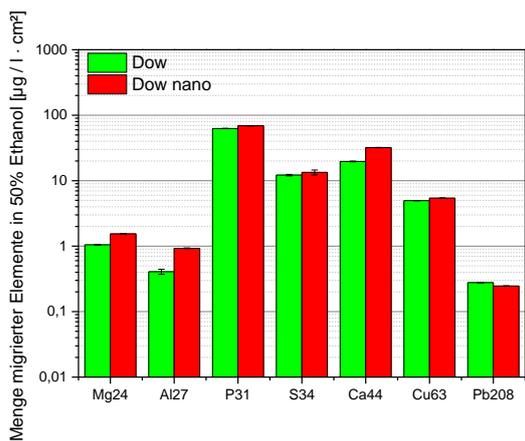


Abbildung 89: Dow_50%Ethanol_20°C

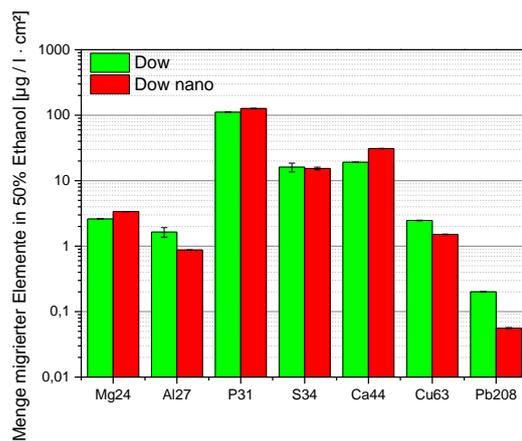


Abbildung 90: Dow_50%Ethanol_40°C

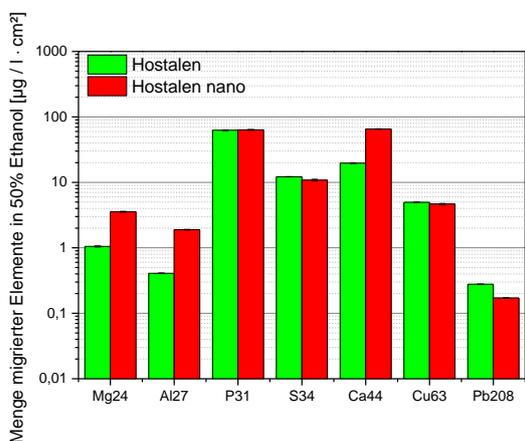


Abbildung 91: Hostalen_50%Ethanol_20°C

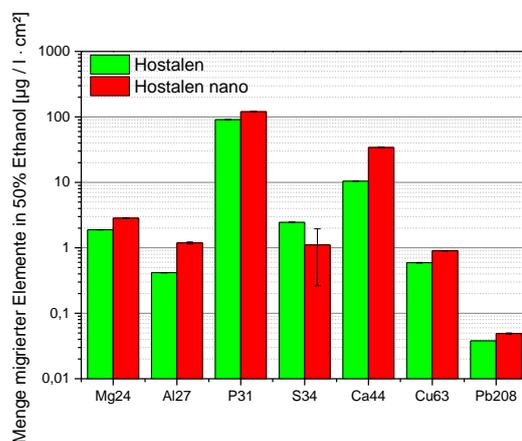


Abbildung 92: Hostalen_50%Ethanol_40°C

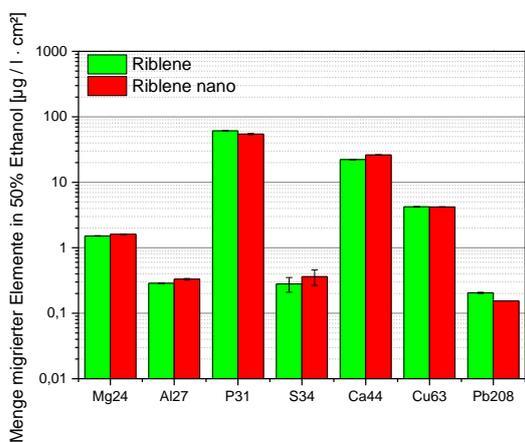


Abbildung 93: Riblene_50%Ethanol_20°C

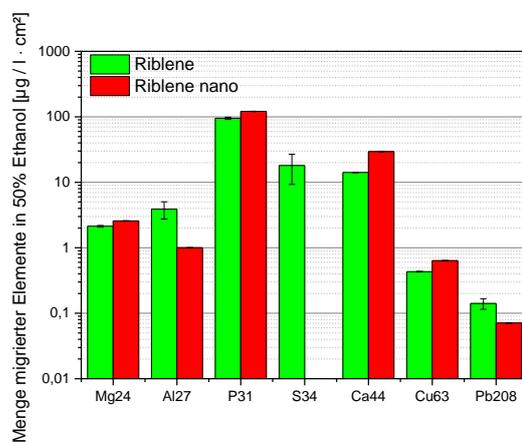


Abbildung 94: Riblene_50%Ethanol_40°C

Tabelle 28: Migrationswerte für Sabic in 10 %-iger Ethanollösung

| Sabic | 10% Ethanol | | | |
|-----------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| | unbehandelt | | strukturiert | |
| | 20 °C | 40 °C | 20 °C | 40 °C |
| Magnesium | 0,03±0,003 | 0,280±0,061 | 2,222±0,773 | 6,828±1,092 |
| Aluminium | 2,128±0,035 | 1,221±0,018 | 0,342±0,023 | 1,557±0,022 |
| Phosphor | 82,217±0,352 | 92,92±0,284 | 82,493±0,1739 | 100,06±0,099 |
| Schwefel | 50,206±0,969 | 48,633±2,212 | 26,959±2,194 | 72,6±0,901 |
| Calcium | 0 | 0,838±0,361 | 0 | 156,529±0 |
| Kupfer | 0,798±0,005 | 0,376±0,001 | 0,349±0,008 | 0,55±0,008 |
| Blei | 0,013±0,001 | 0 | 0,004±0,001 | 0,006±0,001 |

Tabelle 29: Migrationswerte für Sabic in 3 %-igen Essiglösung

| Sabic | 3% Essig | | | |
|-----------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| | unbehandelt | | strukturiert | |
| | 20 °C | 40 °C | 20 °C | 40 °C |
| Magnesium | 2,522±0,004 | 4,994±0,03 | 7,921±0,013 | 4,885±0,013 |
| Aluminium | 18,521±0,513 | 16,25±0,063 | 26,085±0,009 | 13,264±0,026 |
| Phosphor | 51,157±0,023 | 42,435±0,363 | 49,386±0,515 | 40,424±0,335 |
| Schwefel | 13,283±0,074 | 19,225±0,04 | 16,848±0,106 | 19,447±0,218 |
| Calcium | 119,724±0,110 | 252,046±0,008 | 479,737±0,31 | 140,546±0,243 |
| Kupfer | 10,333±0,121 | 9,901±0,028 | 24,32±0,054 | 10,921±0,071 |
| Blei | 5,014±0,110 | 7,114±0,088 | 3,187±0,4 | 6,534±0,084 |

Tabelle 30: Migrationswerte für Sabic in 20 %-iger Ethanollösung

| Sabic | 20% Ethanol | | | |
|-----------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| | unbehandelt | | strukturiert | |
| | 20 °C | 40 °C | 20 °C | 40 °C |
| Magnesium | 2,796±0,025 | 3,593±0,025 | 6,43±0,069 | 5,461±0,062 |
| Aluminium | 1,553±0,021 | 1,161±0,011 | 1,863±0,025 | 1,947±0,019 |
| Phosphor | 75,804±0,834 | 58,017±0,053 | 61,307±0,137 | 66,091±0,492 |
| Schwefel | 20,951±0,152 | 36,439±0,214 | 37,239±1,261 | 38,642±0,559 |
| Calcium | 59,608±0,559 | 62,952±0,637 | 132,848±1,491 | 92,777±1,019 |
| Kupfer | 5,328±0,059 | 0,588±0,012 | 4,274±0,047 | 1,136±0,009 |
| Blei | 0,454±0,002 | 0,193±0,002 | 0,454±0,004 | 0,135±0,003 |

Tabelle 31: Migrationswerte für Sabic in 50 %-iger Ethanolösung

| Sabic | 50% Ethanol | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | unbehandelt | | strukturiert | |
| | 20 °C | 40 °C | 20 °C | 40 °C |
| Magnesium | 1,286±0,008 | 2,22±0,021 | 1,512±0,006 | 3,234±0,038 |
| Aluminium | 0,338±0,002 | 0,597±0,006 | 0,473±0,006 | 0,871±0,006 |
| Phosphor | 54,809±0,264 | 87,284±0,955 | 63,809±0,211 | 122,361±0,749 |
| Schwefel | 8,359±1,034 | 9,467±0,005 | 12,603±0,965 | 15,505±0,381 |
| Calcium | 15,971±0,05 | 17,621±0,256 | 23,995±0,149 | 34,484±0,228 |
| Kupfer | 4,93±0,047 | 0,498±0,004 | 5,02±0,056 | 0,826±0,008 |
| Blei | 0,088±0,001 | 0,047±0 | 0,169±0 | 0,062±0,001 |

Diskussion

Lambert Beer'sches Gesetz:

$$E_{\lambda} = \lg \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

E_{λ} = Extinktion

I_0 = Intensität des einfallenden Lichtes

c = Stoffmengenkonzentration

d = Schichtdicke

I_1 = Intensität des transmittierten Lichtes

ϵ_{λ} = dekadischer Extinktionskoeffizient