

Polymere als Barrierematerialien für Kartonverpackungen

Masterarbeit

von

Jörg Guido Schaubeger

erstellt am

**Institut für Chemie der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Ass. Prof. Dipl.-Chem. Dr. Gisbert Rieß
Begutachtung: Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern

Leoben, im Juni 2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch nicht sonstiger unerlaubter Hilfsmittel bedient habe.

Jörg Guido Schauburger

Danksagung

Ich möchte Herrn Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern herzlich für das Zustandekommen und die Begutachtung meiner Diplomarbeit danken. Ohne seine hilfreiche Anleitung in der Anfangsphase der Arbeit hätte ich sicher einiges mehr an Zeit und Arbeitsaufwand investieren müssen.

Ebenso möchte ich meinem Betreuer, Herrn Ass.Prof. Dr. Gisbert Rieß für seine laufende Unterstützung beim Experimentieren und seine Hilfsbereitschaft danken. Auch für seinen Zeitaufwand bei der Korrektur dieser Arbeit soll ihm gedankt werden.

Weiterer Dank gebührt unserem Kooperationspartner, der Mayr-Melnhof Karton GmbH, Herrn Dr. Michael Zischka und seiner Arbeitsgruppe, für die ausgezeichnete Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Synthese von Spezial- und Funktionspolymeren und für die schnelle Bestimmung der Barriereigenschaften der Beschichtungen.

Auch muss ich mich bei Frau Claudia Wieser und Frau Eva Emmersdorfer für die tatkräftige Unterstützung bei Chemikalienbestellungen und der Korrespondenz mit unserem Kooperationspartner bedanken. Weiters sei meinen Kollegen am Lehrstuhl für Synthese von Spezial- und Funktionspolymeren für ihre Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit gedankt.

Auch möchte ich meinen Eltern Guido Johannes und Michaela Maria Schauburger dafür danken, dass sie mir mein Studium ermöglicht haben und immer Interesse für meine Tätigkeiten gezeigt haben. Abschließend danke ich meiner Freundin Magdalena Lang für den Rückhalt, den sie mir beim Erstellen meiner Arbeit gegeben hat.

Kurzfassung

Für die Verwendung von Karton zur Verpackung von Nahrungsmitteln muss der Karton Eigenschaften wie Geruchs- und Geschmacksneutralität, eine geringe Durchlässigkeit für leichtflüchtige Bestandteile von Nahrungsmitteln wie z. B. Aromen, aber auch eine geringe Durchlässigkeit für Bestandteile der im nachfolgenden Druckprozess verwendeten Druckfarben, Lacke und Lösungsmittel aufweisen.

Faltschachtelkarton ohne spezielle Barriersysteme verfügt nur in einem eingeschränkten Maß über diese geforderten Eigenschaften. Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit eine Barrierschicht für die Innenseite des Packmittels gefunden bzw. entwickelt werden. Diese Beschichtung steht in direktem Kontakt mit dem Packgut und muss deshalb physiologisch unbedenklich sein. Auch sollte die Sperrschicht nicht als Folie aufkaschiert sein oder thermoplastisch appliziert werden, weshalb das Auftragen einer Lösung bzw. Dispersion erforderlich ist. Die Beschichtung soll außerdem im Zuge der Altpapierverwertung recycelbar sein.

Im Zuge einer Recherche wird eine Vielzahl von wasserlöslichen Polymeren, wasserbasierenden Dispersionen, unter anderem Polypeptide, Polysaccharide, wässrige, lösungsmittelfreie Polymerdispersionen, verschiedene Typen von Polyvinylalkohol und dessen Copolymere bzw. Derivate, in Bezug auf ihre Eignung evaluiert. Diese Stoffe werden mittels Lackierpinsel oder mittels Filmziehrahmen auf drei unterschiedlichen Kartonsorten aufgetragen, die Schichtdicke, das Flächengewicht und der Gewichtsverlust durch Trocknung im Exsikkator bestimmt.

Nach Auswahl geeigneter Auftragsverfahren wird eine größere Menge Kartonproben beschichtet und der Messung der Barriereigenschaften zugeführt.

Abstract

For the use of cardboard for food packaging the board has to meet certain requirements. The cardboard has to be odourless, tasteless, should have a low permeability for highly volatile food constituents e.g. flavours, but also has to have an insignificant permeability for components such as printing inks, varnishes and solvents originating from the printing process. Folding boxboards without any special barrier coatings meet to these properties to a very limited extent.

In order to meet these requirements the cardboard should be coated with a barrier material on its backside. The coating is in direct food contact and therefore has to be physiologically safe. As the barrier protection should not be achieved through a laminated film, the material has to be cast on the cardboard from a solution or dispersion. It should be possible that the coated cardboard can be recycled.

A number of water soluble polymers and waterborne dispersions were chosen for further characterisation, e. g. polypeptides, polysaccharides, solventless waterborne polymer dispersions, different polyvinyl alcohols or its copolymers or derivatives. These substances are cast on the cardboard with a paintbrush or a film applicator. Further characterisation includes the measurement of the film thickness, the weight per area and the weight loss by drying the specimen in an exsiccator.

After the selection of a suitable coating method, a number of test specimens were prepared and their barrier properties determined.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	II
Kurzfassung	III
Abstract	IV
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1 Vorgehensweise.....	2
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND HINTERGRUND	3
2.1 Karton als Lebensmittelverpackung	3
2.1.1 Geschichte des Kartons	3
2.1.2 Rohstoffe	3
2.1.3 Herstellung	5
2.2 In Papier und Karton enthaltene Substanzen	9
2.3 Wechselwirkungen und Stoffübergänge	9
2.3.1 Migration und Sorption	12
2.3.2 Permeation und Flavor Scalping.....	13
2.4 ANFORDERUNGEN AN DAS BARRIEREMATERIAL UND AUSWAHLKRITERIEN	13
3 EXPERIMENTELLES	15
3.1 Verwendete Geräte	15
3.2 Verwendete Substanzen und Rezepturen	16
3.2.1 Agar (Polysaccharid, Galaktosepolymer)	17
3.2.2 Alberdingk CUR® 991 (Polyurethan-Dispersion).....	17
3.2.3 Crayvallac® WW-1326	18

3.2.4	Crayvallac® WW-9790	19
3.2.5	Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH)	19
3.2.6	Gelatine (Polypeptid, Protein).....	20
3.2.7	KURARAY MOWITAL® B70 HH (Polyvinylbutyral, PVB).....	20
3.2.8	Methocel® A4C – Methylcellulose.....	21
3.2.9	Methocel® F50 – Hydroxypropyl-methylcellulose.....	22
3.2.10	Polyvinylalkohol (PVOH)	22
3.3	Auftragstechniken.....	25
3.4	Schichtdickenmessung und Bestimmung des Auftragsgewichtes und des Flächengewichtes	26
3.5	Bestimmung des Gewichtsverlustes.....	27
3.6	Bestimmung der Migration aus dem Karton.....	27
3.7	Sonstiges	30
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	31
4.1	Vergleich von Schickdicke und Auftragsgewicht	31
4.1.1	Vergleich bezüglich Auftragstechnik und Kartonsorte	31
4.1.1.1	Beschichtung mit Agar.....	31
4.1.1.2	Beschichtung mit Crayvallac® WW-1326	33
4.1.1.3	Beschichtung mit Crayvallac® WW-9790.....	34
4.1.1.4	Beschichtung mit Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH)	36
4.1.1.5	Beschichtung mit Gelatine	37
4.1.1.6	Beschichtung mit Methocel® A4C	39
4.1.1.7	Beschichtung mit Methocel® F50	40
4.1.1.8	Beschichtung mit Alberdingk CUR® 991	42
4.1.1.9	Beschichtung mit Polyvinylalkohol (PVOH-S).....	43
4.1.1.10	Beschichtung mit Mowiol® 56-98 (Polyvinylalkohol)	45
4.1.1.11	Beschichtung mit Elvanol® 71-30 (Polyvinylalkohol).....	46
4.1.1.12	Beschichtung mit Elvanol® 75-15 (Polyvinylalkohol).....	48

4.1.1.13	Beschichtung mit Elvanol® 85-82 (Polyvinylalkohol).....	49
4.1.1.14	Beschichtung mit Elvanol® 90-50 (Polyvinylalkohol).....	50
4.1.1.15	Beschichtung mit Mowital® B70 HH (Polyvinylbutyral).....	52
4.1.1.16	Bewertung der Ergebnisse	53
4.1.2	Vergleich der Beschichtungen.....	53
4.1.2.1	Karton A	54
4.1.2.2	Karton B	56
4.1.2.3	Karton C	58
4.2	Variation der Schichtdicke	59
4.2.1	Schichtdickenvariation auf Karton A.....	60
4.2.2	Schichtdickenvariation auf Karton B.....	63
4.3	Gewichtsverlust durch Trocknung	65
4.3.1	Vergleich der Beschichtungen.....	65
4.4	Beurteilung der Migration aus dem Karton.....	69
4.4.1	AGAR	71
4.4.2	Crayvallac® WW-1326	72
4.4.3	Crayvallac® WW-9790	73
4.4.4	Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH)	74
4.4.5	Gelatine	74
4.4.6	Methocel® A4C (Methylcellulose)	75
4.4.7	Methocel® F50 (Hydroxypropyl-Methylcellulose)	76
4.4.8	Alberdingk CUR® 991 (Polyurethan-Dispersion).....	77
4.4.9	PVOH-S (Polyvinylalkohol).....	78
4.4.10	Mowiol 56-98 (Polyvinylalkohol)	79
4.4.11	Mowital® B70 HH (Polyvinylbutyral, PVB).....	79
4.4.12	Schichtdickenvariation von PVOH-S	80

4.4.13	DuPont Elvanol® (Polyvinylalkohol)	81
4.4.14	Gesamtmigration	82
4.4.15	Migration von aliphatischen Kohlenwasserstoffen	84
4.4.16	Migration von Phthalaten	85
4.4.17	Migration von aromatischen Kohlenwasserstoffen	87
4.5	Diskussion der Ergebnisse	89
4.5.1	Agar und Gelatine.....	89
4.5.2	Crayvallac® WW-1326, WW-9790	90
4.5.3	Alberdingk CUR® 991	91
4.5.4	Methocel® A4C und F50	92
4.5.5	Poly(ethylen-co-vinylalkohol).....	92
4.5.6	Mowital® B70 HH (Polyvinylbutyral, PVB).....	93
4.5.7	Polyvinylalkohole	93
4.5.7.1	PVOH-S.....	94
4.5.7.2	Kuraray Mowiol® 56-98.....	95
4.5.7.3	DuPont Elvanol®.....	95
4.6	Resümee	96
5	AUSBLICK.....	97
5.1	Vernetzung von Polyvinylalkohol	97
5.1.1	Photochemische Vernetzung von PVOH.....	97
5.1.2	Thermische Vernetzung von PVOH.....	98
5.2	Ausrüstung der Barrierschicht mit nanoskalierten Füllstoffen	100
6.	LITERATUR.....	101

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Faltschachtelkartons werden als Packmittel vielfältig eingesetzt, jedoch vor allem als Verpackung für trockene Lebensmittel, wie Müsli, Keksen, etc. Faltschachtelkartons sind höherwertige Kartons, da sie neben einer gewissen mechanischen Steifigkeit auch eine bedruckbare, glatte Vorderseite benötigen. In Abbildung 1.1 sind Anwendungsbeispiele von bedruckten Faltschachtelkartons als Lebensmittelverpackung dargestellt. Sie werden aus Primär- und/oder Sekundärfasern hergestellt, wobei der Herstellung aus Sekundärfasern (Altpapier) eine immer größere Bedeutung zukommt [1].



Abbildung 1.1: Anwendungsbeispiele von bedruckten Faltschachtelkartons als Lebensmittelverpackung.

Sekundär- oder Recyclingfasern sind Zellulosefasern, die aus Altpapier stammen, welches für die Wiederverwertung in der papiererzeugenden Industrie, im Handel und Haushalten gesammelt wird [2]. In Österreich werden mittlerweile rund siebenzig Prozent des anfallenden Altpapiers in den Recyclingprozess rückgeführt und wieder zu Papier und Karton verarbeitet [3].

Die Verwendung von Recyclingpapier zur Herstellung von Packmitteln mit Lebensmittelkontakt erfordert besondere Sorgfalt. Der Rohstoff Altpapier kann verschiedene niedermolekulare Substanzen enthalten. Lebensmittel-

Verpackungskartons stehen oftmals mit ihrer Innenseite (Rückseite) in direktem Kontakt mit dem Packgut (z. B.: Nudeln, Reis, Kekse), welches niedermolekulare Substanzen aus dem Karton absorbieren kann. Bei diesen Substanzen kann es sich zum Beispiel um Stoffe aus Holzfasern, um Prozesschemikalien, Druckfarbenreste und um Rückstände der Papier- und Kartonverarbeitung handeln.

Um die Migration derartiger niedermolekularer Substanzen aus dem Karton in das Lebensmittel zu verhindern, soll der Faltschachtelkarton mit einer physiologisch unbedenklichen Barrierschicht versehen werden. Des Weiteren sollte der aufgetragene Film die Wanderung von Aromen bzw. von Fetten und Ölen bei fetthaltigen Packgütern nach außen auf die Kartonoberfläche verhindern.

Da das beschichtete Packmittel nach Gebrauch wieder in den Recyclingkreislauf zurückgeführt wird, ist die Auswahl der Barrierebeschichtungen vorwiegend auf wasserlösliche bzw. biologisch abbaubare Polymere eingeschränkt.

1.1 Vorgehensweise

Es wird eine umfangreiche Literatur-, Internet- und Firmenrecherche durchgeführt, um mögliche Barriersubstanzen zu identifizieren bzw. auszuschließen. Nach getroffener Auswahl werden diese auf Kartonmuster appliziert, wobei die Verfahren in Vorversuchen ermittelt wurden. Nach Applikation der Beschichtungen, gefolgt von einer definierten Trocknungsperiode, werden die Dickenänderung des Substrats (d.h. des Kartons) und das Flächengewicht bestimmt. Weiters wird der Gewichtsverlust von reinen und beschichteten Kartonproben im Exsikkator nach 48 Stunden bestimmt.

Erscheinen die ausgewählten Beschichtungen als Barrierschicht geeignet, wird eine größere Anzahl von Kartonproben beschichtet und diese zur Bestimmung der Barriewirkung an die Mayr-Melnhof Karton GmbH (Frohnleiten/Österreich) übergeben. Aufgrund dieser Ergebnisse werden am Ende des Programms geeignete Barriematerialien für weiterführende Untersuchungen ausgewählt.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND HINTERGRUND

2.1 Karton als Lebensmittelverpackung

2.1.1 Geschichte des Kartons

Die Geschichte des Papiers und damit des Kartons beginnt in Ägypten. Vor über 5000 Jahren wurde dort aus den aneinander gepressten Stängeln der Papyruspflanze Papier hergestellt. Davon leitet sich auch der Name Papier ab. Papier in einer ähnlichen Form, wie wir es heute kennen, wurde im ersten Jahrhundert nach Christus in China entwickelt. Dort wurde erstmals Papier aus verschiedenen Pflanzenfasern und Hadern (Leinen, Hanf und Flachs) hergestellt, die gestampft, aufgeweicht und schließlich mit einem Sieb geschöpft wurden. Die Kunst der Papierproduktion verbreitete sich in Ostasien und gelangte über den arabischen Raum bis nach Südeuropa [4].

Die Papierherstellung mittels Schöpfrahmen und die Verwendung von textilen Abfällen (Hadern) als Rohmaterial blieben bis zur Erfindung der Langsiebmaschine gegen Ende des 18. Jahrhunderts vom Prinzip gleich. Durch den steigenden Bedarf wurde mehr Rohstoff benötigt, und das war Holz.

2.1.2 Rohstoffe

Heute werden Papier und Karton fast ausschließlich aus Holz als Primärquelle hergestellt. Dabei wird die Holzfaser mechanisch als Holzschliff oder chemisch als Zellstoff gewonnen. Abbildung 2.1 zeigt eine Anlage zur mechanischen Herstellung von Holzschliff, einen sogenannten Refiner. Das Verfahren, Holzschliff mechanisch zu gewinnen, zeichnet sich durch eine hohe Ausbeute gegenüber den chemischen Verfahren aus, jedoch bewirkt der Ligninanteil eine Gelbung des Papiers. Aufgrund dessen ist meist eine Bleichung von mechanisch hergestellten Holzfasern notwendig. Holz ist ein Gemisch mit den Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Holz enthält als Fasersubstanz je nach Sorte 40-60 Prozent Cellulose [5].



Abbildung 2.1: Mechanische Herstellung von Holzschliff mittels Refiner [6].

Chemisch aus Holz gewonnene Cellulose wird als Zellstoff bezeichnet, dessen Gewinnung erfolgt hauptsächlich über zwei Verfahren, das Sulfitverfahren und das Sulfatverfahren. Beim Sulfitverfahren (saurer Verfahren) wird zerkleinertes Holz in einer Lösung aus Magnesiumhydrogensulfit und Schwefeldioxid mehrere Stunden bei einem Druck von ca. 7 bar und 150 °C gekocht. Lignin und Hemicellulosen gehen in Lösung und die Cellulose wird abgepresst. Die Ablauge wurde früher in Flüsse geleitet und bewirkte eine starke Wasserverschmutzung. Heute wird diese eingedickt und verbrannt, wodurch die Umweltbelastung deutlich verringert wurde [7].

Bei dem wirtschaftlich bedeutenderen Sulfat-Verfahren (basisches Verfahren) wird Lignin alkalisch abgebaut und als Phenolat gelöst. Das Verfahren hat den Vorteil, dass auch minderwertige, harzreiche Hölzer und Maisstroh als Rohstoffe verwendet werden können. Die anfallende Ablauge wird auch hier eingedickt und verbrannt. Das mit diesem Verfahren gewonnene Papier bezeichnet man als Kraftpapier, es hat eine hohe Zähigkeit und Festigkeit. Nach der Abtrennung von Lignin wird der Zellstoff ungebleicht oder gebleicht für die Papier- und Kartonherstellung eingesetzt [5][7].

Ein weiterer wichtiger Rohstoff für die Papier- und Kartonherstellung ist Altpapier. Kartons und Zeitungspapier können bis zu 100 Prozent aus Altpapier bestehen. Für die Verwendung von Altpapier spricht ein, verglichen mit den vorher beschriebenen chemischen und mechanischen Verfahren, geringerer Energieverbrauch der Aufschlussverfahren. Nachteilig wirken sich jedoch die deutlich kürzeren Fasern auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers aus. Weiters kann Altpapier mit verschiedenen Substanzen verunreinigt sein, was einen erhöhten Aufwand beim Faseraufschluss durch Reinigungsschritte mit sich bringt. Ein wichtiger Reinigungsschritt ist die Entfernung der Druckfarbe aus dem Altpapier, was als "De-inking" bezeichnet wird [8].

Für die Herstellung von Papier, Karton und Pappe werden neben den oben beschriebenen Rohstoffen auch Füll-, Hilfs- und Leimstoffe zur Verbesserung der mechanischen, optischen und haptischen Eigenschaften benötigt. Füllstoffe sollen die Faserzwischenräume ausfüllen, um eine gleichmäßige, geschlossene Papieroberfläche zu erhalten. Hilfsstoffe sind Retentionsmittel, Nassfestmittel, Stärke und Farbstoffe. Leimstoffe werden eingesetzt, um das Papier widerstandsfähiger gegen Flüssigkeit (z. B. Tinte) zu machen. Als Leimung wird in der Papierindustrie eine gewisse Hydrophobierung der Fasern verstanden [9].

2.1.3 Herstellung

Die Herstellung von Karton und Pappe gleicht jener von Papier, weshalb die Verfahren anhand der Papierherstellung im Folgenden erläutert werden. Nach der Vorbehandlung der Rohstoffe (Holz- und Zellstoff, Altpapier) werden diese in einem Stofflöser oder so genannter "Pulper" (siehe Abbildung 2.2) in Wasser gelöst und grobe Verunreinigungen (Drähte, Kunststoff, Büroklammern, etc.) abgetrennt; feinere Fremdstoffe wie Sand und Metallspäne werden in nachfolgenden Reinigungsschritten abgetrennt. Die Funktionsweise eines Pulpers ähnelt jener eines Mixers. Pulper werden in Größenordnungen von 12 bis 100 Kubikmetern eingesetzt [10].

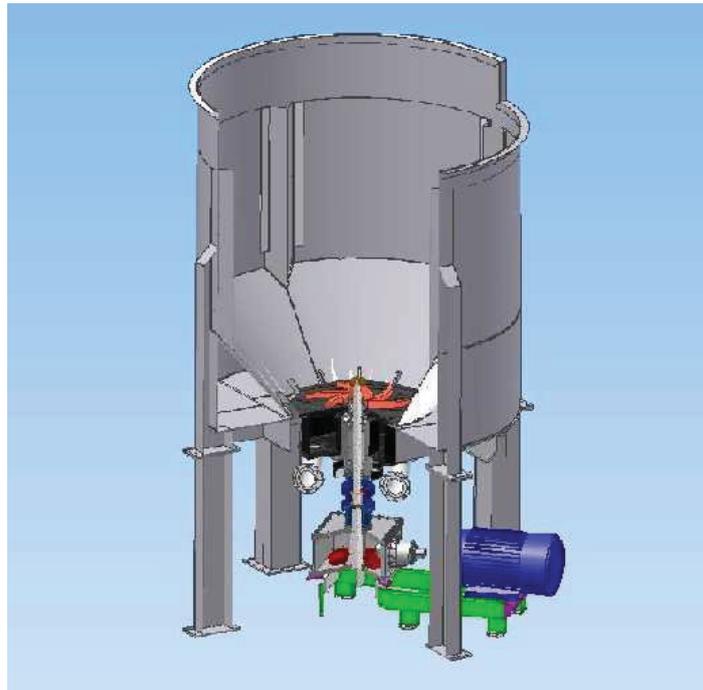


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Pulpers [10].

Nach dem "Pulping" wird der so entstandene Faserbrei, der bis zu 99,9 Prozent Wasser enthalten kann, dispergiert, um die Homogenität zu verbessern und pasteurisiert, um Keime, wie Hefe, Bakterien und Schimmel, abzutöten [11].

Das Faser-/Wassergemisch wird über sogenannte Stoffaufläufe (Breitschlitzdüse, siehe Abbildung 2.3) über die gesamte Breite der Siebpartie der Langsiebpapiermaschine konstant zugeführt [12].

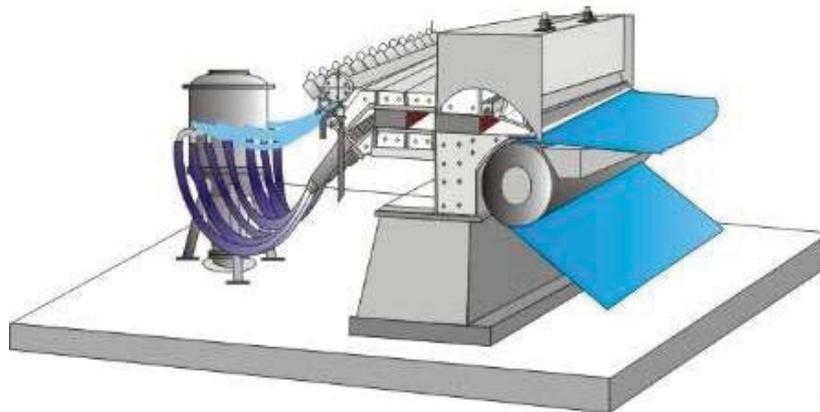


Abbildung 2.3: schematische Darstellung des Stoffauflaufes der Papiermaschine [12].

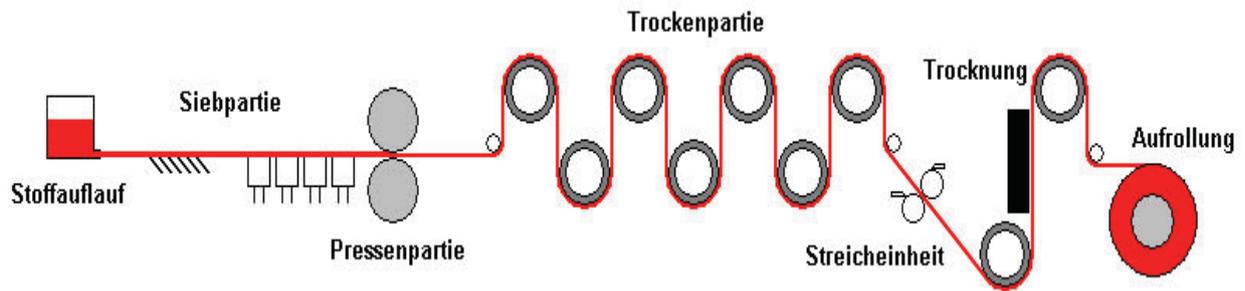


Abbildung 2.4: Langsiebpapiermaschine (Schema) [13].

Die Blattbildung findet bei der industriellen Papierproduktion auf der Papiermaschine statt (siehe Abbildung 2.4). Nach dem Stoffauflauf und der Auftragung des Papierbreis auf die Siebpartie der Langsiebpapiermaschine (siehe Abbildung 2.4), läuft ein großer Teil des Wassers ab und die Papierstruktur entsteht. Dabei verfilzen sich die Fasern der Rohstoffe, was mit einem Festigkeitsgewinn einhergeht. Bei Papieren aus maschineller Produktion verlaufen fast alle Fasern in eine Richtung (Laufrichtung). Unter dem Sieb aufgebrauchte Sauger tragen zur zusätzlichen Entwässerung des Faserstoffs bei [14].

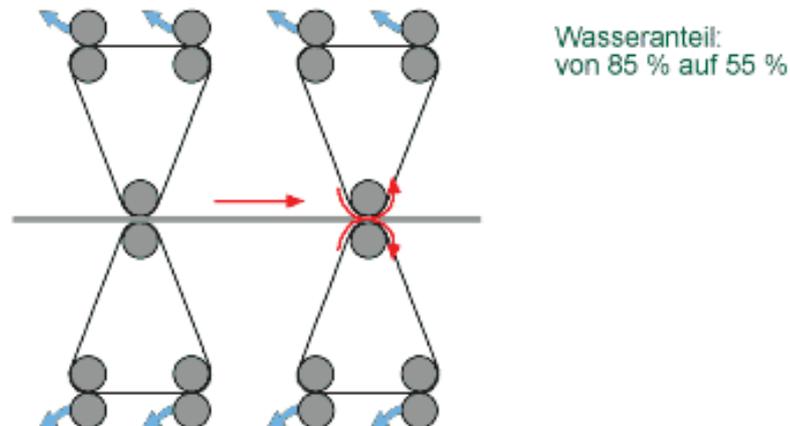


Abbildung 2.5: Pressenpartie [11].

In der Pressenpartie wird durch hydraulische Presswirkung ein Filz auf die Papierbahn gepresst und so der Wassergehalt weiter reduziert (siehe Abbildung 2.5). Der Filz dient dabei zum Aufnehmen des aus der Papierbahn gedrückten Wassers.

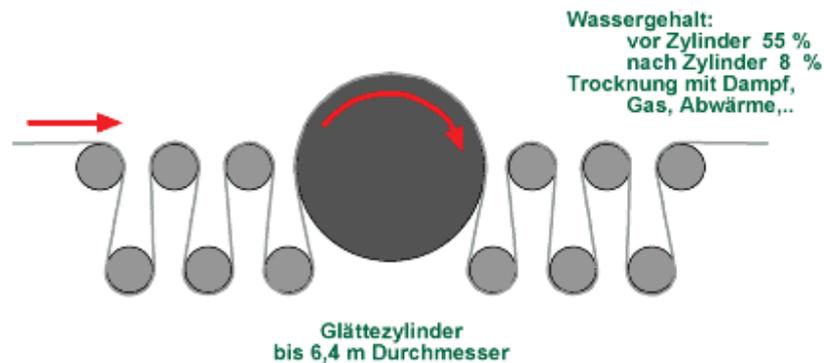


Abbildung 2.6: Trockenpartie [11].

Zur weiteren Entfernung des Wassers wird die Papierbahn über heiße Trockenzylinder geführt, wodurch das Wasser verdunstet. Der Glättezyylinder, der die Wirkung eines Dampfbügeleisens hat, glättet die Kartonbahn (siehe Abbildung 2.6).

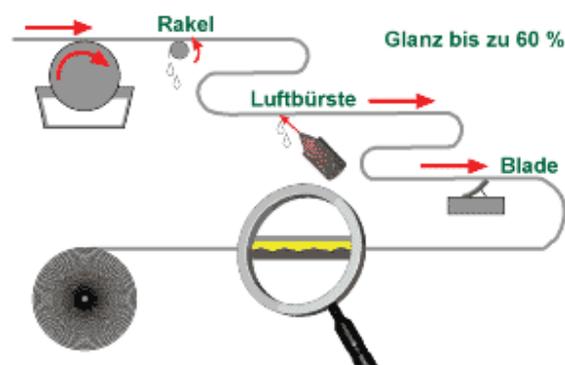


Abbildung 2.7: Streichpartie [11].

Um die Oberflächenqualität von Papier und Karton zu verbessern, wird als Finish noch ein sogenannter "Strich" aufgetragen. Dies wird vor allem für Papiere und Kartons durchgeführt, die in Direktkontakt mit dem Packgut kommen. Bei Karton wird die Rückseite einmal, die Oberseite zwei- bis dreimal gestrichen. Zur Verbesserung der Bedruckbarkeit bzw. zum weiß einfärben wird ein Strich aus Kaolin und/oder Kreide aufgetragen. Ein Rakelmesser glättet beim letzten Strich die Oberfläche [11].

Abschließend wird die fertige Papier- oder Kartonbahn aufgerollt (Tambour) und die Rollen auf die gewünschte Breite geschnitten bzw. auf das erforderliche Format zugeschnitten (Bogen), verpackt und ausgeliefert.

2.2 In Papier und Karton enthaltene Substanzen

In Papier und Karton können sich neben Zellstoff, Zusatz- und Hilfsstoffen eine Vielzahl von anderen Substanzen befinden, die in Anwendungen mit Lebensmittel-Direktkontakt besonderes Augenmerk verlangen. Im Folgenden werden einige wichtige Klassen dieser Stoffe aufgeführt [15][16]:

- Substanzen aus dem Holz- und Primärfasermaterial
 - Mono-, Di- und Sesquiterpene
 - Lignin sowie dessen Oxidationsprodukte
 - Bestandteile von Baumharzen wie z. B. Alkane, Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren
- Prozesschemikalien aus dem Herstellprozess
 - Prozesschemikalien aus der Zellstoffbleichung, wie z. B. Heterocyclen
 - Biozide (Schleimbekämpfungsmittel, Pilz- und Bakterienkontrolle im Prozesskreislauf)
 - Sonstige Prozesshilfsmittel und -chemikalien
- Substanzen aus dem Recyclingpapier
 - Klebstoffrückstände (Weichmacher z.B.: Phthalate), Druckfarbenreste (Monomere), Kernlösemittel aus Durchschreibpapieren (z. B.: Diisopropylnaphthalin)

2.3 Wechselwirkungen und Stoffübergänge

Additive, Monomere und Druckfarbenreste können aus der Verpackung in das Packgut übergehen (Migration). Die Verpackung kann Inhaltsstoffe – wie Aromen – vom Lebensmittel aufnehmen (Sorptions). Durch die Verpackung können Gase und Luftfeuchtigkeit von außen transportiert werden (Permeation), bzw. vom Lebensmittel

durch die Verpackung ("Flavor Scalping"). Fälschlicherweise werden diese Stoffübergänge, die in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt sind, oft mit dem Sammelbegriff "Migration" bezeichnet.

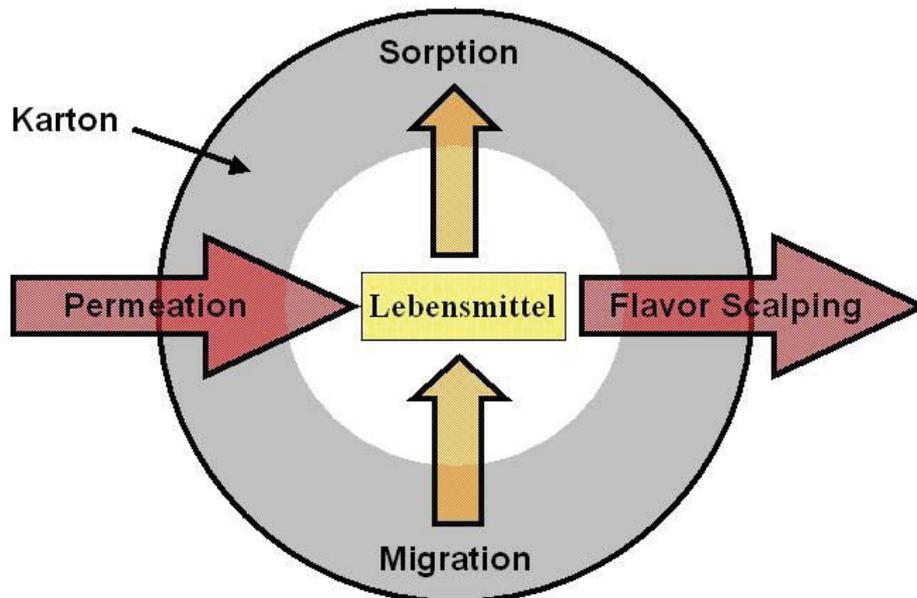


Abbildung 2.8: Mögliche Wechselwirkungen und Stoffübergänge zwischen Kartonverpackung und Lebensmittel (in Anlehnung an [16]).

Allen oben genannten Transportvorgängen liegt Diffusion als treibende Kraft zugrunde. Diffusion ist physikalisch – chemisch betrachtet: "Eine ohne äußere Einwirkung eintretende gegenseitige Durchdringung von Gasen, Flüssigkeiten oder Lösungen durch Eigenbewegung der Moleküle aufgrund von Konzentrations- oder Partialdruckunterschieden." [18].

Das Ziel eines Diffusionsvorgangs ist ein Ausgleich des Konzentrations- oder Partialdruckgradienten. Ist dieser vollzogen, ist der Diffusionsvorgang beendet. Vorgänge dieser Art werden mit den Fick'schen Gesetzen (Abbildungen 2.9 und 2.10) mathematisch beschrieben.

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} i + \frac{\partial c}{\partial y} j + \frac{\partial c}{\partial z} k \right)$$

J ... Teilchenstrom [mol m⁻² s⁻¹]

D...Diffusionskoeffizient [m⁻² s⁻¹]

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} i + \frac{\partial c}{\partial y} j + \frac{\partial c}{\partial z} k \right) \dots \text{Diffusionsgradient [mol]}$$

Abbildung 2.9: Erstes Fick'sches Gesetz

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt den stationären Diffusionsvorgang, d. h., der Diffusionsgradient ist zeitlich und räumlich konstant. Die Teilchenstromdichte macht eine quantitative Aussage über die (im statistischen Mittel) gerichtete Bewegung von Teilchen, d. h. wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit, die senkrecht zur Diffusionsrichtung liegt, netto bewegen [19].

Das zweite Fick'sche Gesetz, auch Diffusionsgleichung genannt, erhält man, indem man das erste Diffusionsgesetz mit der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung, siehe Abb. 2.10) verknüpft.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -J \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

Abbildung 2.10: Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

$$\text{für konstante Diffusionsgradienten: } \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Abbildung 2.11: Zweites Fick'sches Gesetz (Diffusionsgleichung)

Die Diffusionsgleichung besagt, dass die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentration ändert, proportional zur zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort ist. Wenn sich die Konzentration von einem Punkt zum anderen sehr schnell ändert (z. B.: eckige Verteilung), so ändert sich die Diffusionsgeschwindigkeit schnell. Wenn

z. B. die zweite Ableitung null ist, so bleibt die Konzentration zeitlich konstant. Das bedeutet, wenn die Konzentration linear vom Ort abhängt, so bleibt die Konzentration an einem beliebigen Punkt zeitlich konstant, da der Zustrom von Teilchen in ein Volumenelement genau durch den Abfluss von Teilchen ausgeglichen wird [19].

2.3.1 Migration und Sorption

Im Folgenden werden die Mechanismen von Migration und Sorption (s. Abb. 2.8) erläutert.

Kondensierte Phasen (d. h. Flüssigkeiten und Festkörper) können aus ihrer Umgebung Fremdmoleküle aufnehmen. Dieser Vorgang wird allgemein als Sorption bezeichnet. Der aufzunehmende Stoff (Sorptiv) kann dabei in das Innere der kondensierten Phase (Sorbens) eindringen oder sich an seiner Grenzfläche anreichern. Dringt das Sorptiv in die Volumenphase des Sorbens ein und verteilt es sich dort homogen, dann spricht man von Absorption. Erfolgt eine Anreicherung des Sorptivs an der Grenzfläche des Sorbens, dann handelt es sich um Adsorption. Der Begriff Sorption ist im engeren Sinne somit ein Oberbegriff für Ab- und Adsorption [20].

Bei der Adsorption lassen sich zwei Arten der Bindung eines Adsorbats an eine Oberfläche unterscheiden: Physisorption ("Physikalische Adsorption") und Chemisorption ("Chemische Adsorption"). Bei der Physisorption ist das Adsorbat nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden. Diese haben zwar eine große Reichweite, sind aber sehr schwach, sodass dieser Prozess reversibel ist.

Im Gegensatz dazu werden bei der Chemisorption die Moleküle durch echte chemische Bindungen (meist kovalent) an der Oberfläche des Substrats fest gehalten. Chemisorption ist meist ein irreversibler Prozess [19].

2.3.2 Permeation und Flavor Scalping

Als Permeation lässt sich ein Transportvorgang beschreiben, der sich aus *Diffusion* und *Sorption* durch ein Medium, im betrachteten Fall der Verpackung, zusammensetzt. Der Ausschluss von Sauerstoff und Wasserdampf einerseits und der Erhalt der Aromastoffe im verpackten Lebensmittel andererseits ist ein wichtiges Qualitätskriterium und ist für die Auswahl von Verpackungen im Bezug auf ihre Durchlässigkeit entscheidend [21][22][23][24].

Als "Flavor Scalping" bezeichnet man einen Vorgang, bei dem Aromastoffe oder andere Lebensmittelinhaltsstoffe des Packgutes durch das Packmittel (z.B. Karton) absorbiert werden und durch diesen an die äußere Oberfläche migrieren (s. Abb. 2.8) [16].

2.4 ANFORDERUNGEN AN DAS BARRIEREMATERIAL UND AUSWAHLKRITERIEN

- Gute Barriereigenschaften gegen Bestandteile aus Druckfarben und Lösungsmittel
- Sauerstoff- und Wasserdampf-Durchlässigkeit der Barrierebeschichtung (Atmungsaktivität)
- Einfache Auftragung
- Gute Haftung auf Karton
- Gute Weiterverarbeitbarkeit (Kleben, Falzen, Rillen)
- Möglichkeit der Wiederverwertbarkeit im Zuge des Altpapierrecyclings
- Physiologisch unbedenklich, geruchs- und geschmacksneutral
- Es sind "Zero VOC" (Volatile Organic Compounds) gefordert

Das verwendete Barrierematerial soll sich durch eine einfache Auftragungstechnik auszeichnen, wobei eine Beschichtung der Kartonrückseite bevorzugt wird. Des Weiteren soll eine gute Haftung zwischen Barrierschicht und Karton bestehen, um eine gute Weiterverarbeitbarkeit (Falzen, Rillen, Kleben) zu gewährleisten, wobei diese nicht vom Substrat abplatzen bzw. nicht brechen soll. Da das Produkt im Lebensmittelverpackungsbereich eingesetzt wird, muss physiologische

Unbedenklichkeit gegeben sein und die Schicht soll möglichst geruchs- und geschmacksneutral sein, da diese in Kontakt mit dem Packgut steht. Eine weitere Anforderung ist ein niedriger bis "zero" Wert für VOC (Volatile Organic Compounds), das heißt, die Barrierebeschichtung soll wenig bis gar kein organisches Lösungsmittel enthalten. Eine weitere Anforderung ist die Möglichkeit der Wiederverwertbarkeit von beschichteten Kartons im Zuge des Altpapierrecyclings. Zusätzlich soll außerdem eine gewisse Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit gegeben sein.

Unter Berücksichtigung der vorher angeführten Anforderungen rücken Polymere mit polarer Hauptkette als mögliche Barrierematerialien in den Mittelpunkt, da in Recyclingkarton eine Anzahl von unpolaren Substanzen (Klebstoffrückstände, Druckfarbenreste, etc.) enthalten sein kann. Auch das Packgut kann unpolare Inhaltsstoffe wie Fettsäuren oder Aromen enthalten, welche von der lipophoben Barrierschicht abgestoßen werden, was eine Migration in den Karton verringert bzw. verhindert.

Weiters können polare Makromoleküle oft Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten ausbilden. Das ist bei einer Vielzahl von Biopolymeren, wie Cellulose, Stärke und Proteinen, und auch bei synthetischen Polymeren wie Polyvinylalkohol (PVOH) oder Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH) der Fall. Dadurch ergibt sich eine Netzwerkstruktur, welche die Diffusion von niedermolekularen Substanzen (auch Gasen) verlangsamt, und dadurch die Barrierewirkung ausmacht.

Ein weiteres sehr wichtiges Kriterium ist die Wasserlöslichkeit der Barrierematerialien, wodurch die Herstellung von Polymerlösungen oder -emulsionen und deren Auftragung erleichtert wird. Auch bringt dies eine Kosteneinsparung und eine Schonung der Umwelt im großtechnischen Einsatz mit sich, da weder organische Lösungsmittel bzw. Emulgatoren oder Tenside benötigt werden. Dies bedingt geringe bis "zero" Werte für VOC, und auf den Einsatz von Absaugvorrichtungen für Lösungsmitteldämpfe kann verzichtet werden. Auch hier ist der Einsatz von polaren Polymeren von Vorteil, da diese oftmals wasserlöslich sind.

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Verwendete Geräte

Folgende Geräte waren zur Probenvorbereitung, Messung und Analyse in Verwendung:

- **Waagen**

Präzisionswaage Mettler Toledo EL3002-IC

Analysenwaage AND GR200

- **Schichtdickenmessung**

Foliendickenmessgerät Erichsen Model 497 mit planarem Messteller
Durchmesser 6 mm und einer Prüfkraft von 1,2 N

- **Trocknung**

Exsikkator Schott Duran

- **Auftragswerkzeuge**

Handelsübliche Lackierpinsel (15, 25 und 50 mm Breite)

Erichsen Vierfach-Filmzieh-Rahmen Modell 360 mit 30, 60, 90 und 120 µm
Nassfilmdicke

- **Wärmeschränke**

Thermo Scientific UT 12P

- **Magnetrührer**

Yellow^{line} yellow MAG HS 7 mit PT 1000 Thermofühler zur Temperaturregelung

3.2 Verwendete Substanzen und Rezepturen

Tabelle 3.1: Überblick über die verwendeten Barrierematerialien

Bezeichnung	Strukturformel	Bezeichnung	Strukturformel
Polyurethan-Dispersion CUR® 991		Crayvallac WW-1326 und WW-9790	
Gelatine (Polypeptid)		Polyvinylalkohol	
Agar (Galaktose-Polymer, Polysaccharid)		Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH)	
Methocel® A4C – Methylcellulose		Methocel® F50 Hydroxypropyl- methylcellulose	
Polyvinylbutyral (PVB)			

Die folgenden Substanzen werden zur genaueren Charakterisierung als mögliche Barrierematerialien für Kartons als Lebensmittelverpackung herangezogen (Übersicht siehe Tabelle 3.1).

3.2.1 Agar (Polysaccharid, Galaktosepolymer)

Lieferant: Aoy China Shop, Graz, Österreich

Lieferform: Weißes Pulver

Anwendung: Lebensmittelzusatzstoff E 406, Verfestigungsmittel von Nährböden

Auswahlkriterien: Agar wird wegen seiner physiologischen Unbedenklichkeit und seiner guten Wasserlöslichkeit zur genaueren Charakterisierung ausgewählt. Das Polysaccharid ist temperaturstabiler als Gelatine und wird weder von Bakterien, noch Pilzen angegriffen. Die Struktur des Polymers lässt den Schluss zu, dass es sich als Barriere gegen Öle, Fette und Weichmacher eignet.

Rezeptur: Die Lösung wird laut Lieferantenangaben hergestellt, die Polymerkonzentration beträgt 8,3 m% (= Massenprozent) pro Liter Lösung.

Auftragstechnik: Streichen mit Lackierpinsel, Aufzug mit Vierfachfilmziehrahmen

3.2.2 Alberdingk CUR[®] 991 (Polyurethan-Dispersion)

Hersteller: Alberdingk Boley GmbH, Krefeld, Deutschland

Lieferform: Wässrige, lösemittelfreie, niedrigviskose, anionische Dispersion ohne freie Isocyanatgruppen. Bei der Herstellung werden Rohstoffe auf Rizinusölbasis verwendet.

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Festkörpergehalt: 29,0-31,0 m% (= Massenprozent)
- pH-Wert: 7,0-8,0
- Viskosität: 20-100 mPa
- Dichte: ~ 1,04 g/cm³
- Minimale Filmbildungstemperatur: 40 °C

Anwendung: Beschichtung von Holz und Möbeln

Auswahlkriterien: Da die Polyurethan-Makromoleküle aufgrund ihrer chemischen Struktur Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, konnte davon ausgegangen werden, dass dies zu einer gewissen Barrierewirkung gegen Öle, Fette und Weichmacher führt. Des Weiteren enthält die verwendete Dispersion keine organischen Lösungsmittel wie das bei PU-Dispersionen übliche N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP).

Auftragung: Aufgrund der niedrigen Viskosität wird die Auftragung mit einem Standard-Lackierpinsel durchgeführt. Nach einer Trocknungsdauer von zwei Tagen bei Raumtemperatur werden die Proben bei 70 °C im Trockenschrank für 15 Minuten ausgelagert. Dadurch soll sich laut Herstellerangaben die Filmqualität verbessern.

3.2.3 Crayvallac[®] WW-1326

Hersteller: Cray Valley, La Defense Paris, Frankreich

Lieferform: Wasserbasierende Polyethylenwachs-Dispersion mit niedrigem Emulgatorgehalt.

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Festkörpergehalt: 40 m% (= Massenprozent)
- Durchschnittliche Partikelgröße: < 1 µm
- Dichte: 1,00 g/cm³
- Anwendung: Oberflächenmodifizierung, Beschichtungsadditiv

Auftragung: siehe oben (Alberdingk CUR[®] 991-Polyurethan-Dispersion). Der Auftragung folgt nach einer Trocknungsdauer von zwei Tagen bei Raumtemperatur eine Warmlagerung bei 120 °C für 10 Minuten, um die Beschichtung aufzuschmelzen. Dadurch soll eine verbesserte Filmqualität erzielt werden.

3.2.4 Crayvallac® WW-9790

Hersteller: Cray Valley, La Defense Paris, Frankreich

Lieferform: Wasserbasierende Polyethylenwachs-PTFE-Dispersion

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Festkörpergehalt: 25 m%
- Durchschnittliche Partikelgröße: 7,0 µm
- Dichte: 1,01 g/cm³

Anwendung: Oberflächenmodifizierung, Beschichtungsadditiv

Auftragung: Siehe oben (Crayvallac® WW-1326)

3.2.5 Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH)

Lieferant: Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA

Lieferform: Granulat

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Ethylen-Gehalt: 27 mol-%
- Verunreinigungen: < 0,7 % Vinylacetat
- Schmelzpunkt: 191 °C (DSC-Messung)
- Glasübergangstemperatur: 72 °C (DSC-Messung)
- Dichte: 1,2 g/cm³

Löslichkeit: Dimethylsulfoxid (DMSO), Phenol, 1:1 Wasser/Isopropanol

Anwendung: Gasbarriere in Benzintanks, Lebensmittelverpackungen

Auswahlkriterien: Lebensmittelechtes, teilpolares Polymer, das als Gasbarrierematerial großtechnisch hergestellt wird und leicht als Granulat bzw. als fertig abgemischte Dispersion verfügbar ist.

Rezeptur: Ein zu gleichen Teilen aus Isopropanol und Wasser bestehendes Gemisch wird vorgelegt und 10 m% EVOH werden zugegeben. Die Lösung des Polymers erfolgt ab 65 °C. Diese Temperatur wird anhand von Herstellerangaben für drei Stunden gehalten.

Auftragstechnik: Streichen mit Lackierpinsel, Aufzug mit Vierfachfilmziehrahmen

3.2.6 Gelatine (Polypeptid, Protein)

Hersteller: Dr. August Oetker Nahrungsmittel KG, Bielefeld, Deutschland

Lieferform: Plättchen

Anwendung: Lebensmittelzusatzstoff, Nährboden für Bakterienkulturen

Auswahlkriterien: Gelatine ist physiologisch absolut unbedenklich und findet nicht nur als Lebensmittelzusatzstoff Verwendung (z. B.: Fotografie). Aufgrund der Helixstruktur der Polypeptide und den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülketten ist es eine gute biologisch abbaubare Gasbarriere. Des weiteren ist es möglich Gelatine photochemisch zu vernetzen, um die Wasserlöslichkeit zu unterbinden.

Rezeptur: Die Herstellung der Lösung erfolgt in Anlehnung an die vom Erzeuger empfohlene Rezeptur. 6 Blatt Gelatine werden 5 Minuten in Leitungswasser gequollen, anschließend ausgedrückt und bei 40 °C unter Rühren am Magnetrührer aufgelöst. Nach dem Lösen und Homogenisieren für 30 Minuten wird die Lösung auf 30 °C abgekühlt und auf den Karton appliziert.

Auftragstechnik Streichen mit Lackierpinsel, Aufzug mit Vierfachfilmziehrahmen

3.2.7 KURARAY MOWITAL® B70 HH (Polyvinylbutyral, PVB)

Hersteller: Kuraray Europe GmbH, Frankfurt am Main, Deutschland

Lieferform: Weißes Pulver

Spezifikation (Herstellerangaben):

- VOC: < 2,5 %
- Gehalt an Hydroxygruppen (von Polyvinylalkohol): 12-16 m%
- Gehalt an Acetatgruppen (von Polyvinylacetat): 1-4 m%
- Dichte: 2,1 g/cm³
- löslich in Alkoholen

Anwendung: Reißfeste Filme (Verbundglasscheiben, Lebensmittelverpackungen)

Auswahlkriterien: PVB hat gegenüber Polyvinylalkohol (PVOH) den Vorteil, dass es nicht wasserlöslich ist, jedoch ähnlich gute Barriereigenschaften besitzt. Es ist physiologisch unbedenklich, und deshalb als Lebensmittelverpackungsmaterial zugelassen.

Rezeptur: Herstellung einer 10 m% Lösung des Polymers mit Ethanol als Lösungsmittel, unter Rühren bei 50 °C.

3.2.8 Methocel[®] A4C – Methylcellulose

Hersteller: DOW Chemical Company, Midland, USA

Lieferform: Feines, weißes Pulver

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Durchschnittliche Partikelgröße: 100 µm
- Feuchtigkeitsgehalt: 1,2 m%

Anwendung: Verdickungs-, Klebe- oder Suspendiermittel, Lebensmittelzusatzstoff (E 461)

Auswahlkriterien: Methylcellulose wurde aufgrund ihrer physiologischen Unbedenklichkeit, der polaren Molekülstruktur und ihrer Eigenschaft als Gelbildner (einfache Applikation) ausgewählt.

Rezeptur: Methylcellulose wird mit Wasser bei Raumtemperatur zu einem homogenen Gel gerührt (4 Teile Wasser, 1 Teil Methylcellulose).

3.2.9 Methocel® F50 – Hydroxypropyl-methylcellulose

Hersteller: DOW Chemical Company, Midland, USA

Lieferform: Feines, weißes Pulver

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Durchschnittliche Partikelgröße: 100 µm
- Feuchtigkeitsgehalt: 3,0 m%

Anwendung: Lebensmittelzusatzstoff (E 464), Klebstoff, Kosmetika, pharmazeutische Produkte

Auswahlkriterien: Siehe Methylcellulose

Rezeptur: Siehe Methylcellulose

3.2.10 Polyvinylalkohol (PVOH)

Folgende Polyvinylalkohole wurden zur näheren Charakterisierung ausgewählt:

Sigma-Aldrich PVOH-S (Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA)

Lieferform: Granulat

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Gewichtsmittel der Molmasse (Mw): 146000-186000 g/mol
- Hydrolysegrad: 87-89 mol-%

Rezeptur: Wasser wird vorgelegt und stark gerührt. In den entstehenden Wirbel wird kontinuierlich PVOH-S zugeführt bis eine Konzentration von 10 m% erreicht ist. Nach einer Verweilzeit von 15 Minuten wird das Gemisch auf 95 °C aufgeheizt und diese Temperatur eine Stunde

gehalten, bis das Polymer vollständig gelöst und die Lösung homogen ist.

DuPont Elvanol® 71-30 (DuPont Company, Wilmington, USA)

Lieferform: Feines, weißes Pulver

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Hydrolysegrad: 99-99,8 mol-%
- Dichte: 4-4,32 g/cm³
- VOC: < 5 m%

Rezeptur: Herstellung der Lösung siehe oben. Konzentration des Polymers jedoch 15 m%

DuPont Elvanol® 75-15 (DuPont Company, Wilmington, USA)

Lieferform: Feines, weißes Pulver

Spezifikation (Herstellerangaben):

- PVOH-MMA-Copolymer
- Hydrolysegrad: nicht klassifizierbar
- Dichte: 4-4,32 g/cm³
- VOC: < 5 m%

Rezeptur: Herstellung der Lösung siehe oben. Konzentration des Polymers jedoch 15 m%

DuPont Elvanol® 85-82 (DuPont Company, Wilmington, USA)

Lieferform: Feines, weißes Pulver

Spezifikation (Herstellerangaben):

- VOC: < 5 m%
- Teilhydrolysiert (Grad nicht in technischem Datenblatt angegeben)

Rezeptur: Herstellung der Lösung siehe oben. Konzentration des Polymers jedoch 15 m%

DuPont Elvanol® 90-50 (DuPont Company, Wilmington, USA)

Lieferform: Feines, weißes Pulver

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Hydrolysegrad: keine Angabe
- VOC: < 5 m%

Rezeptur: Herstellung der Lösung siehe oben. Konzentration des Polymers jedoch 15 m%

KURARAY MOWIOL® 56-98

Spezifikation (Herstellerangaben):

- Hydrolysegrad: 98,0-98,8
- VOC: <5 m%

Rezeptur: Herstellung einer 10 m% Lösung (siehe oben). Bei Konzentrationen über 10,8 m% tritt eine Sättigung der Lösung ein.

Anwendung: Lebensmittelverpackungen, Verdickungsmittel, wasserlösliche Folien

Auswahlkriterien: PVOH ist bekannt für seine hervorragenden Eigenschaften als Öl- und Fettbarriere und seine physiologische Unbedenklichkeit. Weiters

ist die Möglichkeit der Vernetzung sowohl über photochemische Verfahren als auch thermisch durch Additive gegeben, um die Wasserlöslichkeit bzw. eine Quellung zu unterbinden.

Auftragung: Unterschiedliche Nassfilmdicken mit Vierfachfilmziehrahmen (30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 μm) sowie Auftrag mit Lackierpinsel.

3.3 Auftragstechniken

Falls nicht anders angegeben, erfolgte die Applikation der Barrierematerialien mittels eines Vierfach-Filmzieh-Rahmens mit einer definierten Nassfilmdicke von 120 μm . Nach der Aufbringung der Schicht werden die Kartonproben zwei Tage bei Raumtemperatur getrocknet, um danach der weiterführenden Charakterisierung zugeführt zu werden.

Bei der Beschichtung mit dem Polyvinylalkohol-Typ von Sigma-Aldrich (PVOH-S) werden die Dicken des Nassfilms variiert, um den Einfluss der Schichtdicke auf die Barrierewirkung der Beschichtung zu untersuchen. Die Versuche werden mit den Kartonmustern A und B durchgeführt.

Die Kartons werden mit dem erwähnten Filmziehrahmen beschichtet, wobei bei Nassfilmdicken ab 120 μm die Beschichtung zwei- bzw. dreimal aufgetragen werden muss. Nach jeder Auftragung werden 24 Stunden Wartezeit zur Trocknung aufgewendet. Tabelle 3.2 gibt eine vollständige Übersicht über die gesamten Nassfilmdicken und die Anzahl der Auftragungen.

Tabelle 3.2: Überblick über Nassfilmdicken und Anzahl der Auftragungen

Nassfilmdicke [μm]	Anzahl der Auftragungen
30	1 x
60	1 x
90	1 x
120	1 x
180	1 x 120 μm 1 x 60 μm
240	2 x 120 μm
300	2 x 120 μm 1 x 60 μm
360	3 x 360 μm

Abschließend werden die Proben zwei Tage lang bei Raumtemperatur getrocknet und danach der Charakterisierung zugeführt.

3.4 Schichtdickenmessung und Bestimmung des Auftragsgewichtes sowie des Flächengewichtes

Als Proben für die Schichtdickenmessung werden Kartonstreifen mit den Maßen 40 x 10 mm verwendet, welche fünf definierte Messmarken im Abstand von 8 mm enthalten. Die Messung wird mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Foliendickenmessgerät durchgeführt, wobei der bewegliche Messteller die gestrichene, glatte Vorderseite des Kartons abgreift.

Je Kartonsorte werden drei Proben pro Auftragsart hergestellt, um Schwankungen der Kartondicke bei der Auswertung zu kompensieren. Die für die Schichtdickenmessung verwendeten Proben werden zur Ermittlung des Flächengewichtes, des Auftragsgewichtes und der Bestimmung des Gewichtsverlustes nach Trocknung herangezogen.

Das Auftragsgewicht wird durch Abzug des Flächengewichtes des unbeschichteten Kartons vom Flächengewicht des mit dem jeweiligen Barrierematerial beschichteten Kartons ermittelt. In Kapitel 4.1.2 sind die Flächengewichte von unbeschichteten und beschichteten Kartons gegenübergestellt.

3.5 Bestimmung des Gewichtsverlustes

Zur Bestimmung des Gewichtsverlustes werden die getrockneten Proben mit einer AND 200 GR Analysenwaage gewogen, in GC-Headspace-Vials verpackt, verschlossen und noch einmal abgewogen. Die Vials werden geöffnet in einem Exsikkator mit Silikagel als Trocknungsmittel und einem Druck von 100 mbar bei Raumtemperatur gelagert. Nach 48 Stunden werden die Vials verschlossen und erneut abgewogen und der Gewichtsverlust der Probe in Massenprozent berechnet.

3.6 Bestimmung der Migration aus dem Karton

Bei der Untersuchung der Barrierewirkung der verwendeten Beschichtungen wird die Migration von Druckfarbenresten, Lösungsmitteln und ähnlichen Substanzen aus dem Karton mittels Absorption dieser Stoffe durch ein Sorptionsmittel bestimmt. Für trockene, feste Packgüter wird üblicherweise ein modifiziertes Polyphenylenoxid (Tenax®) als Sorptionsmittel eingesetzt [16].

Beschichtete und unbeschichtete Kartonproben werden bei konstanter Temperatur in einer abgeschlossenen Petrischale für einen definierten Zeitraum in Kontakt mit dem Sorptionsmittel Tenax® gelagert. Anschließend wird das Sorptionsmittel mit Aceton behandelt, wodurch die aufgenommenen Substanzen aus diesem eluiert werden. Diese gasförmigen Substanzen werden mittels der GC-MS-Technik analysiert und quantifiziert [25][26]. Die Messungen werden von Fa. Mayr-Melnhof Karton GmbH (Frohnleiten, Österreich) durchgeführt.

- **Gesamtmigration**

Es wird die gesamte Menge aller aus dem Karton migrierfähigen Substanzen in das Sorptionsmittel bestimmt.

- **Migration von Kohlenwasserstoffen**

Es wird die Migration von aliphatischen Kohlenwasserstoffen (z. B.: Hexan, Dekan, etc.) aus dem beschichteten Packmittel bestimmt.

- **Migration von Diisopropylphthalin (DIPN)**

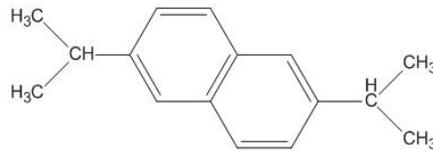


Abbildung 3.1: Struktur von Diisopropylphthalin

DIPN wird in Durchschreibepapieren als Kernlösemittel verwendet. Durch den vermehrten Einsatz von Recyclingpapier zur Packmittelherstellung kann dieses in Lebensmittelverpackungen enthalten sein und insbesondere in fetthaltige Lebensmittel (z.B. Schokostreusel und Gebäck) oder Lebensmittel mit großer Oberfläche (z.B. Stärkemehl) eindringen. Es sollte so wenig DIPN wie möglich in verpackte Lebensmittel migrieren [27].

Der DIPN-Gehalt des Rohstoffes Altpapier und somit der des Kartons ist Chargenschwankungen unterworfen, wodurch die Messungen zur Bestimmung der DIPN-Migration aus dem Karton einer größeren Unsicherheit unterliegen. Somit sind jene Messergebnisse nicht mit den Übrigen vergleichbar. Aus diesem Grund ist die Auswertung der Daten zu DIPN im Folgenden nicht dargestellt.

- **Migration von Diisobutylphthalat (DIBP) und Dibutylphthalat (DBP)**

Diisobutylphthalat (DIBP) und Dibutylphthalat (DBP) werden als Weichmacher in Dispersionsklebern für Papier und Karton eingesetzt. Es wirkt im Tierversuch fruchtbarkeits- und entwicklungsschädigend. Eine Aufnahme von DIBP und DBP wird bei fetthaltigen und pulvrigen oder feinkörnigen Packgütern, wie Backmischungen, Reis oder Semmelbröseln beobachtet. DIBP gelangt über den Recyclingprozess in das Packmittel [28].

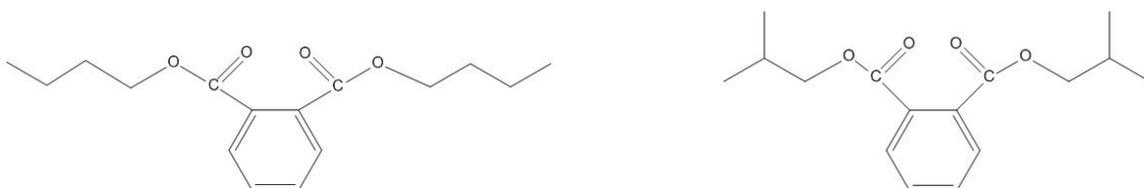


Abbildung 3.2: Struktur von Dibutylphthalat (links) und Diisobutylphthalat (rechts)

- **Migration von Toluol und Benzaldehyd**

Toluol und Benzaldehyd sind leicht flüchtige, aromatische Verbindungen.

Untersucht werden Aufzüge der verwendeten Substanzen von üblicherweise 120 Mikrometern Nassfilmdicke. Ausnahmen sind die vorgefertigten Polymerdispersionen (Pinselauftrag) und die Schichtdickenvariation von PVOH-S (30-360 µm Nassfilmdicke).

Zur Auswertung wird die Migration aus dem unbeschichteten Karton als 100 Prozentwert festgelegt, und die für beschichteten Karton gemessenen Migrationswerte werden darauf bezogen (Normierung). Dadurch werden die einzelnen Migrationswerte substanzspezifisch vergleichbar. Werte von über 100 Prozent können durch Schwankungen im Meßsystem, oder auch durch Migration von Substanzen aus der Beschichtung selbst zustande kommen.

3.7 Sonstiges

Bei Beginn der Arbeiten lagen drei unterschiedliche Kartonmuster (A, B, C) vor, welche vom Verfasser dieser Arbeit beschichtet und nach den oben genannten Methoden untersucht wurden. Karton A ist ein Standard-Verpackungskarton mit gestrichener Rückseite für Lebensmittel und ähnliches, Karton B ist ein hochwertiger Lebensmittelverpackungskarton mit gestrichener Rückseite. Die Deckschicht und der Rückseitenstrich von Karton A und B sind von gleicher Beschaffenheit. Karton C ist ein sogenannter Graukarton, dessen Deck- und Rückseite ungestrichen ist.

Die Bestimmung der Migration wird nur für das Kartonmuster A durchgeführt und Muster B und C nicht diesen Messungen unterworfen. Deshalb liegen von den beiden oben genannten Mustern im nachfolgenden Kapitel keine Daten über die Migration vor, sondern nur von Kartonmuster A.

Aufgrund der großen Anzahl von Messwerten wird das Flächengewicht des unbeschichteten Kartons (g/m^2) und der Gewichtsverlust durch Trocknung (m%) nicht mehr für jedes Kartonmuster bestimmt, sondern der Mittelwert aus den im Vorhinein generierten Daten.

Dies ist für folgende Beschichtungen der Fall:

- KURARAY MOWIOL[®] 56-98
- KURARAY MOWITAL[®] B70 HH
- DuPont Elvanol[®] (alle vier Typen)

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Vergleich von Schickdicke und Auftragsgewicht

Nach der Auftragung der zur näheren Charakterisierung als Barrierematerialien ausgewählten Polymere werden diese zwei Tage bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend die Schichtdicke und das Auftragsgewicht nach der in Kapitel 3.4 beschriebenen Vorgehensweise ermittelt.

4.1.1 Vergleich bezüglich Auftragstechnik und Kartonsorte

4.1.1.1 Beschichtung mit Agar

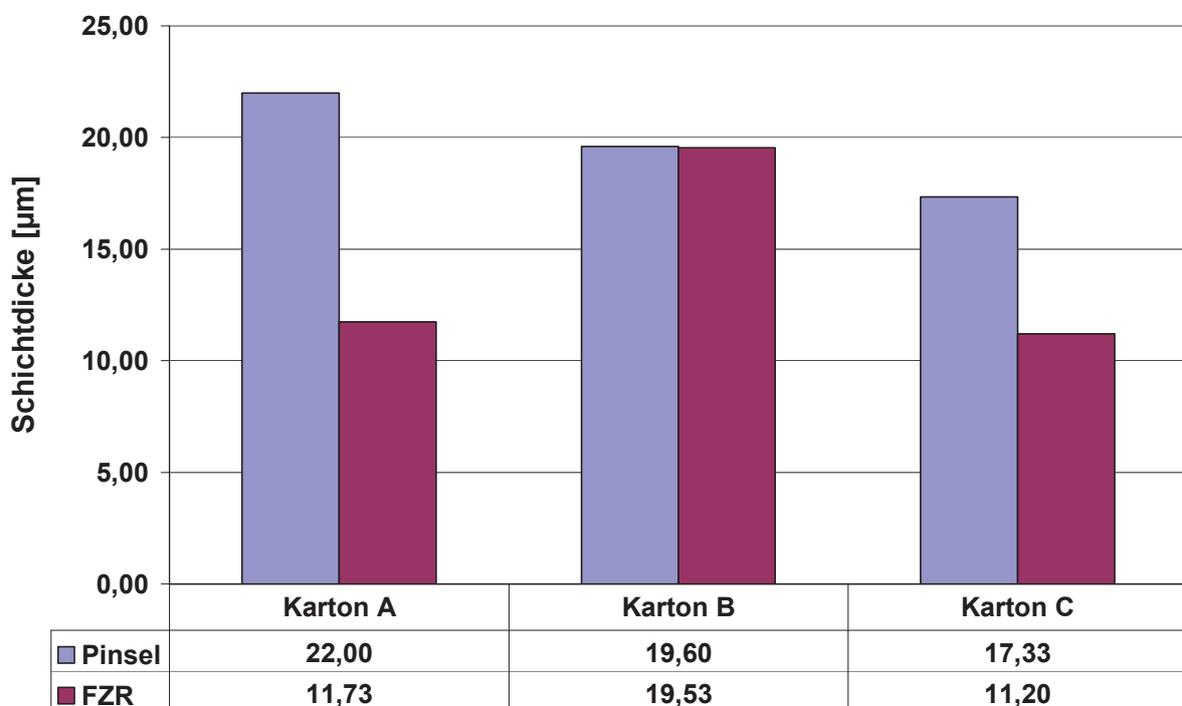


Abbildung 4.1: Vergleich der Schichtdicken von Agar auf den verwendeten Kartonmustern.

Bei der Gegenüberstellung der Schichtdicken (siehe Abbildung 4.1) fällt auf, dass bei Karton B annähernd gleiche Dicken erzielt werden, unabhängig von der Auftragstechnik.

Durch den Auftrag mit dem Lackierpinsel beginnt die Agar-Lösung durch die schnellere Abkühlung zu gelieren, weshalb die aufgetragene Menge an Beschichtung auf den Karton schwer zu dosieren ist. Dies ist bei der Applikation mittels

Filmziehrahmen nicht der Fall, wodurch die Beschichtung gleichmäßig mit definierter Menge aufgebracht werden kann.

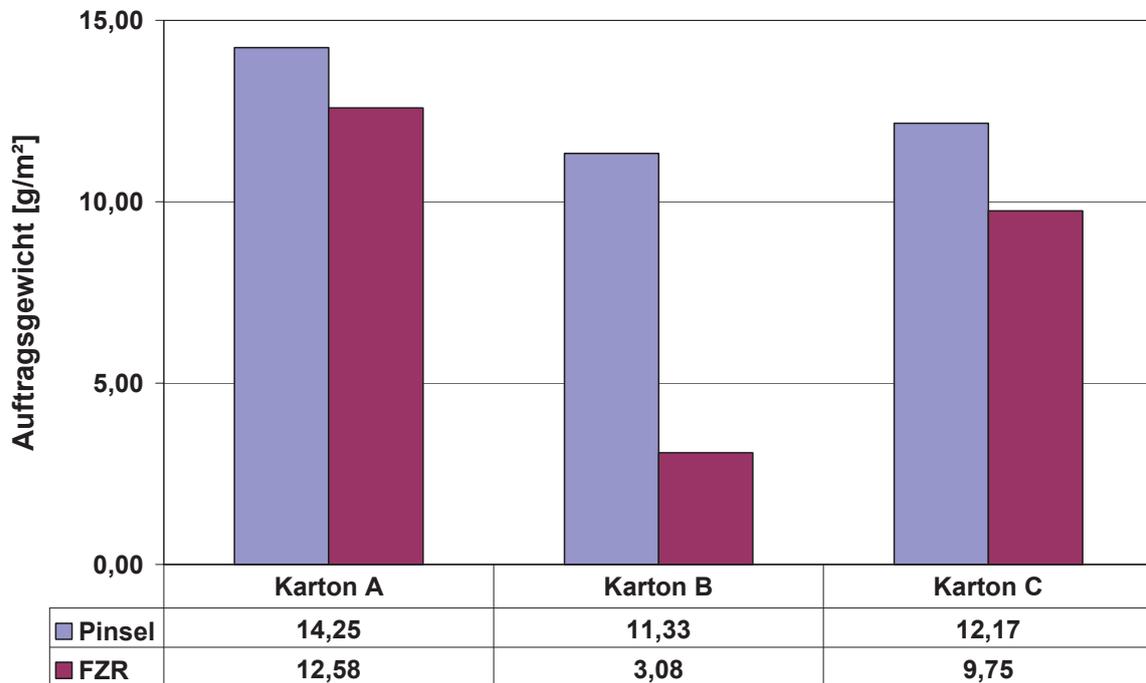


Abbildung 4.2: Vergleich der Auftragsgewichte von Agar auf den verwendeten Kartonmustern.

Die Auftragsgewichte sind nach dem Streichauftrag höher als nach dem Aufziehen. Ein möglicher Grund dafür ist, dass bei der Aufbringung des Barrierematerials mittels Filmziehrahmen eine genau definierte Menge an Substanz aufgebracht wird, während dies mit einem Pinsel nur erschwert möglich ist. Auffällig ist, dass bei Karton B, bei dem - unabhängig von der Auftragstechnik - gleiche Schichtdicken erzielt werden, die Auftragsgewichte voneinander abweichen, was durch den unterschiedlichen Ort der Probenentnahme begründet werden kann.

4.1.1.2 Beschichtung mit Crayvallac® WW-1326

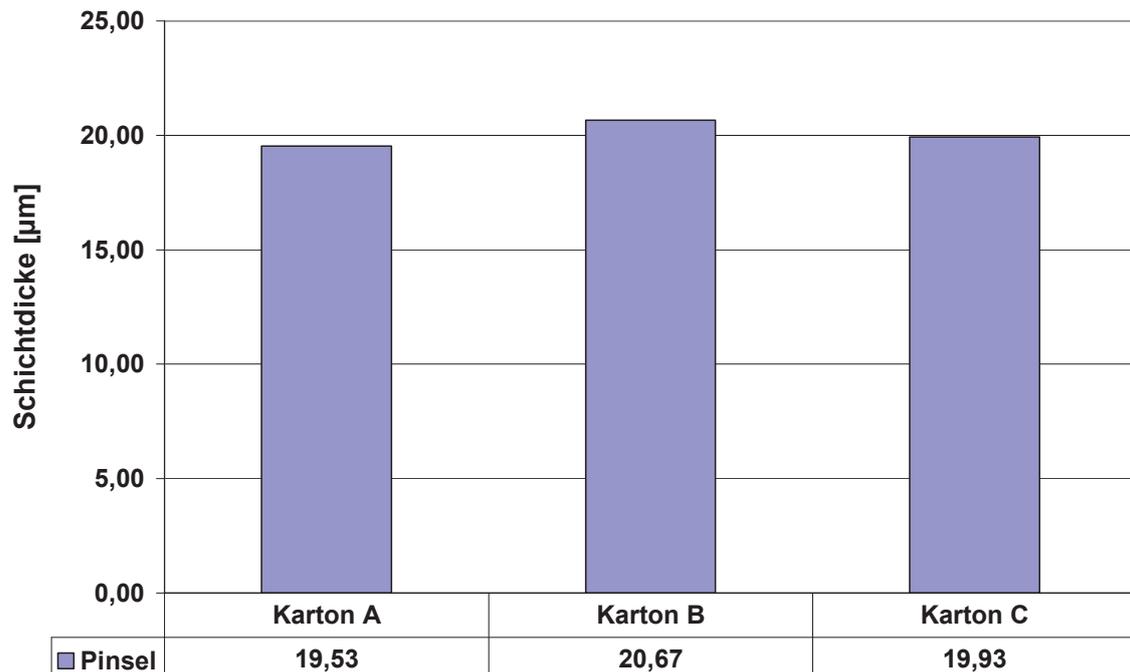


Abbildung 4.5: Vergleich der Schichtdicken von Crayvallac® WW-1326 auf den verwendeten Kartonmustern.

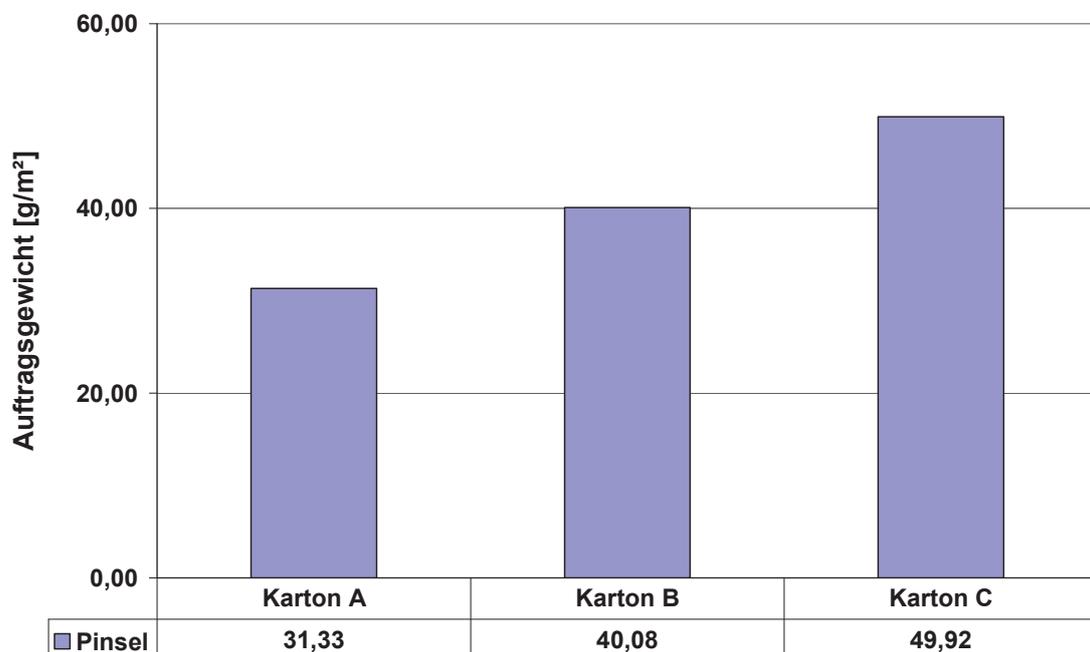


Abbildung 4.6: Vergleich der Auftragsgewichte von Crayvallac® WW-1326 auf den verwendeten Kartonmustern.

Die wässrige Polyolefin-Dispersion Crayvallac® WW-1326 wird aufgrund ihrer niedrigen Viskosität mittels Pinsel aufgetragen. Auf die Applizierung mittels

Filmziehrahmen wird verzichtet, da der Karton die Dispersion wegen ihres hohen Wassergehaltes (60 m%) in zu großem Maße aufnehmen würde.

Es ist möglich, unabhängig von der Kartonsorte eine gleichmäßige Schichtdicke von rund 20 Mikrometern aufzubringen. Die Auftragsgewichte der Beschichtung schwanken in einem breiten Bereich (siehe Abbildung 4.6). Da die Probenentnahme für die jeweilige Bestimmung des Flächengewichtes zur Ermittlung des Auftragsgewichtes an unterschiedlichen – jedoch klar definierten – Stellen der Kartonmuster erfolgt, können Schwankungen nicht ausgeschlossen werden.

4.1.1.3 Beschichtung mit Crayvallac® WW-9790

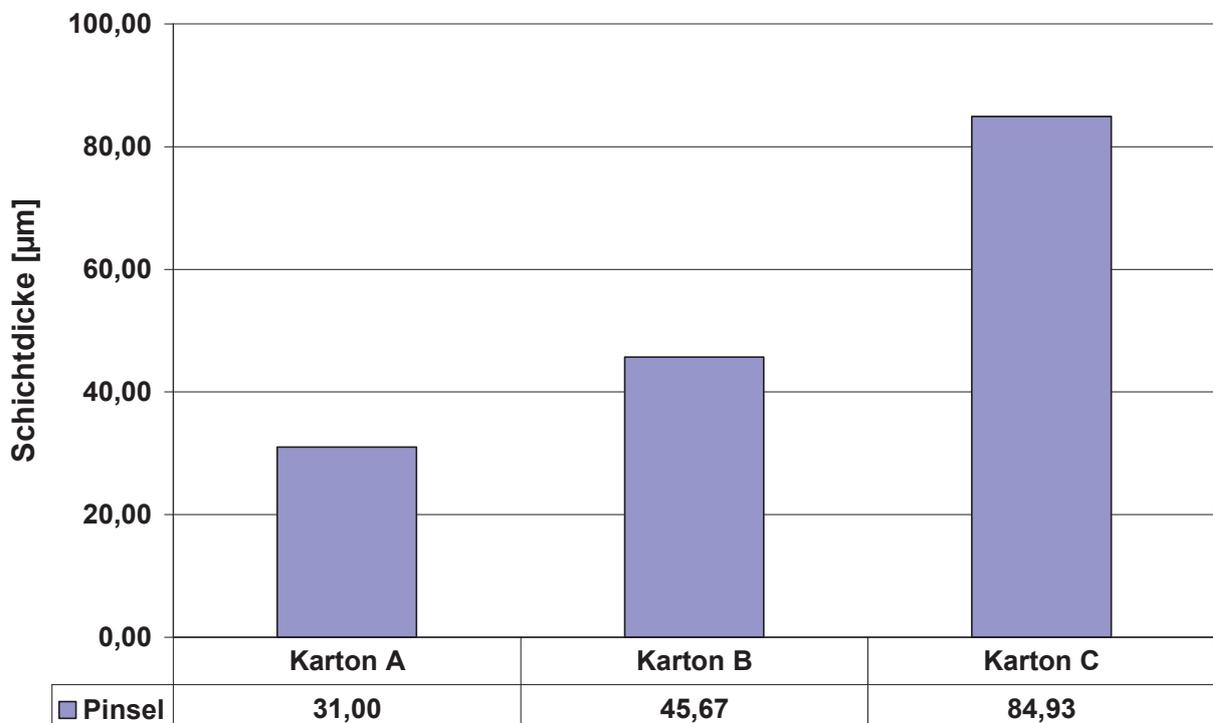


Abbildung 4.7: Vergleich der Schichtdicken von Crayvallac® WW-9790 auf den verwendeten Kartonmustern.

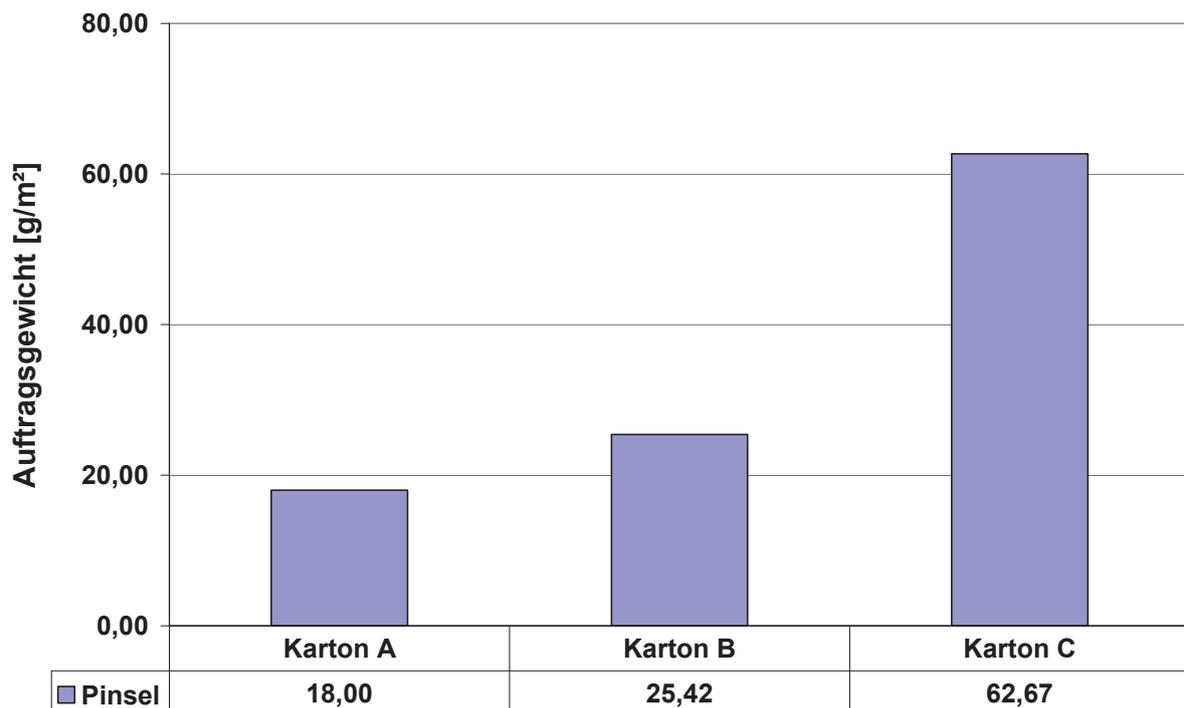


Abbildung 4.8: Vergleich der Auftragsgewichte von Crayvallac® WW-9790 auf den verwendeten Kartonmustern.

Diese Polyolefin-Dispersion ist in ihren Eigenschaften Crayvallac WW-1326 ähnlich und verhält sich bei der Applikation wie diese. Karton C nimmt aufgrund seiner nicht gestrichenen Rückseite eine sehr große Menge der Dispersion auf, weshalb die Schichtdicke und das Auftragsgewicht dieser Proben am größten sind (vgl. Abb. 4.7 und 4.8).

4.1.1.4 Beschichtung mit Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH)

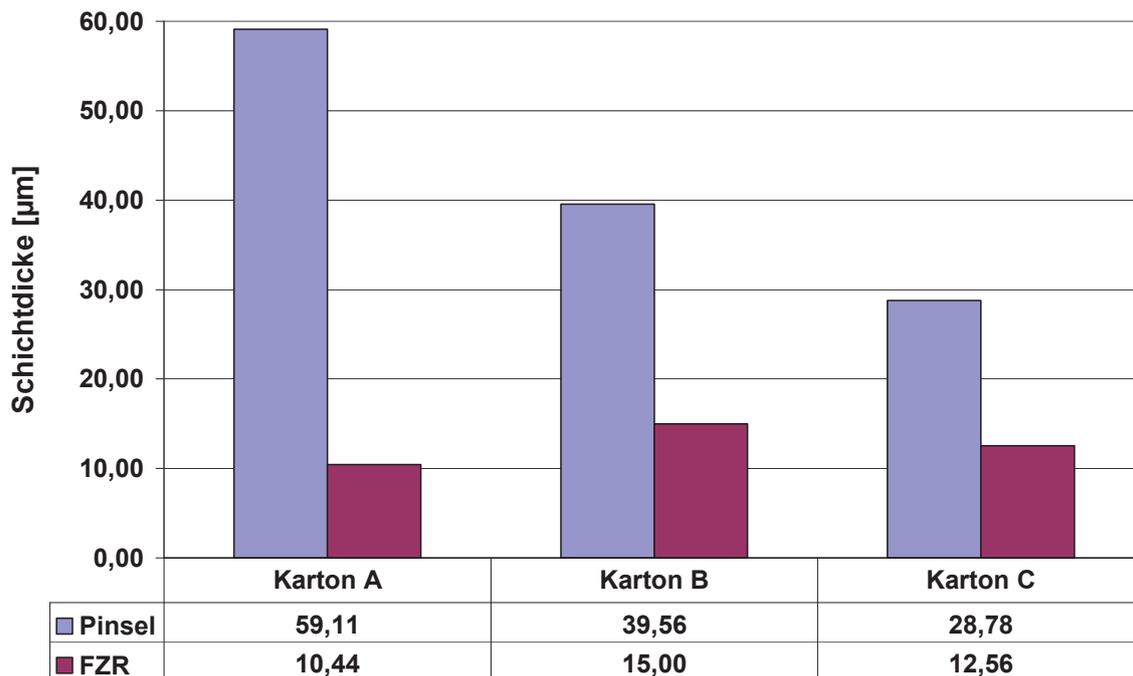


Abbildung 4.9: Vergleich der Schichtdicken von EVOH auf den verwendeten Kartonmustern.

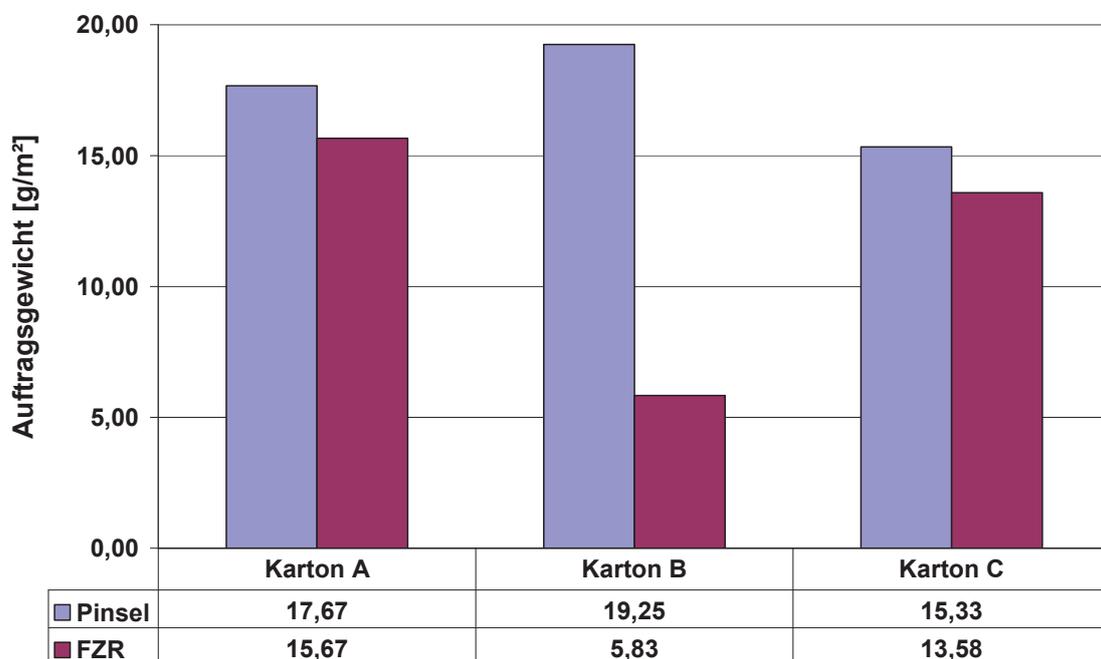


Abbildung 4.10: Vergleich der Auftragsgewichte von EVOH auf den verwendeten Kartonmustern

Aufgrund der hohen Viskosität der Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH) -Lösung werden bei der Applikation mit Pinsel sehr unterschiedliche Schichtdicken erzielt.

Wird diese mit einem Filmziehrahmen mit einer Nassfilmdicke von 120 Mikrometern aufgetragen, ist eine sehr regelmäßige Schichtdicke, unabhängig von der Kartonsorte erzielbar. Schwankungen können durch das unterschiedliche Wasseraufnahmeverhalten der Kartonsorten erklärt werden.

Vergleicht man die Schichtdicken und die Auftragsgewichte der Beschichtungen auf Karton A (s. Abbildung 4.9 und 4.10), ist erkennbar, dass trotz der hohen Dicke der Beschichtung bei Pinselauftrag (59 μm), die Auftragsgewichte ähnlich hoch sind. Wie vorher erwähnt (s. Kap. 4.1.1.1 und 4.1.1.2) kann dies von möglichen produktionsbedingten Schwankungen des Flächengewichtes des unbeschichteten Kartons und den unterschiedlichen Orten der Probenentnahme herrühren. Ähnlich verhält dies sich bei Karton C, jedoch nicht in dem Ausmaß wie bei Karton A.

4.1.1.5 Beschichtung mit Gelatine

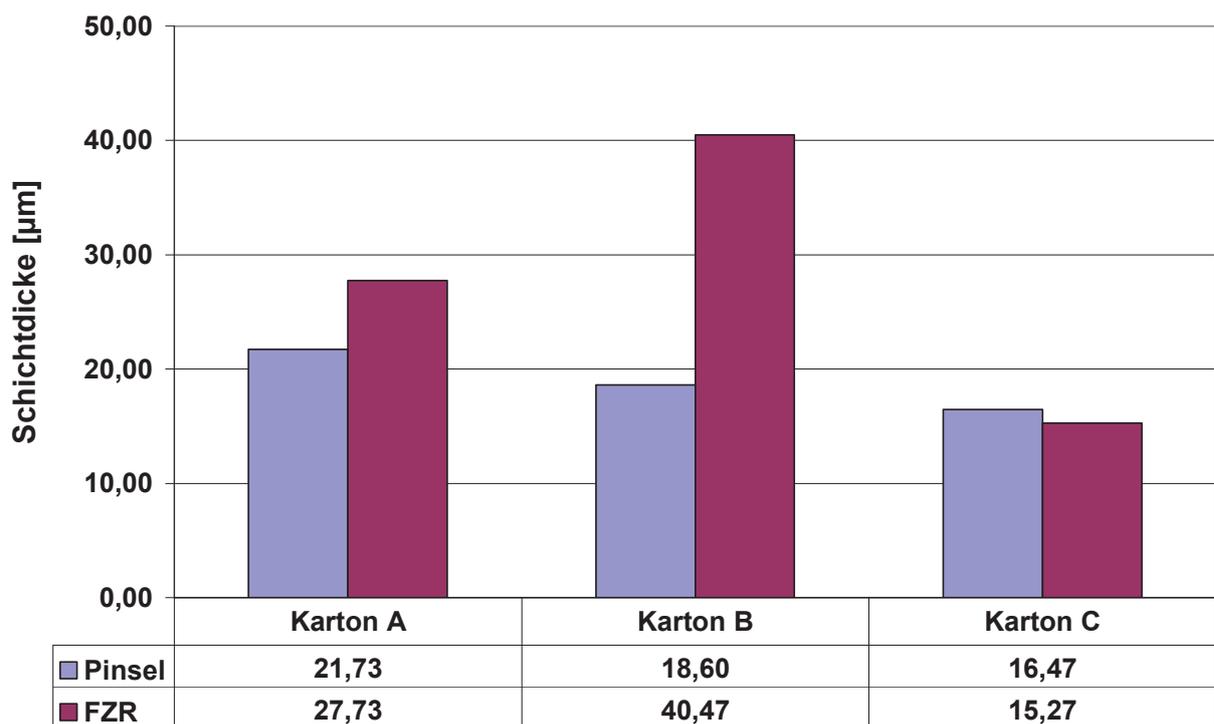


Abbildung 4.11: Vergleich der Schichtdicken von Gelatine auf den verwendeten Kartonmustern.

Bei der Beschichtung mit einer wässrigen Gelatine-Lösung zeigt sich, dass bei der Auftragung mit Filmziehrahmen höhere Schichtdicken erzielt werden, als bei der Auftragung mittels Lackierpinsel (s. Abbildung 4.11). In den kalten Pinselhaaren beginnt die beim Auftrag noch warme Gelatine-Lösung zu stocken, wodurch eine

geringere Menge auf den Karton appliziert werden kann. Dies ist beim Auftrag mittels Filmziehrahrmen nicht der Fall, da die Lösung nur in den Randbereichen des FZR zu stocken beginnt und somit zum Großteil noch flüssig und applizierbar bleibt.

Karton C folgt nicht diesem Trend, was durch die rasche Aufnahme der Lösung in den Karton erklärt werden kann. Es findet eine Imprägnierung des Substrates statt, deshalb treten auch die geringeren Schichtdicken auf.

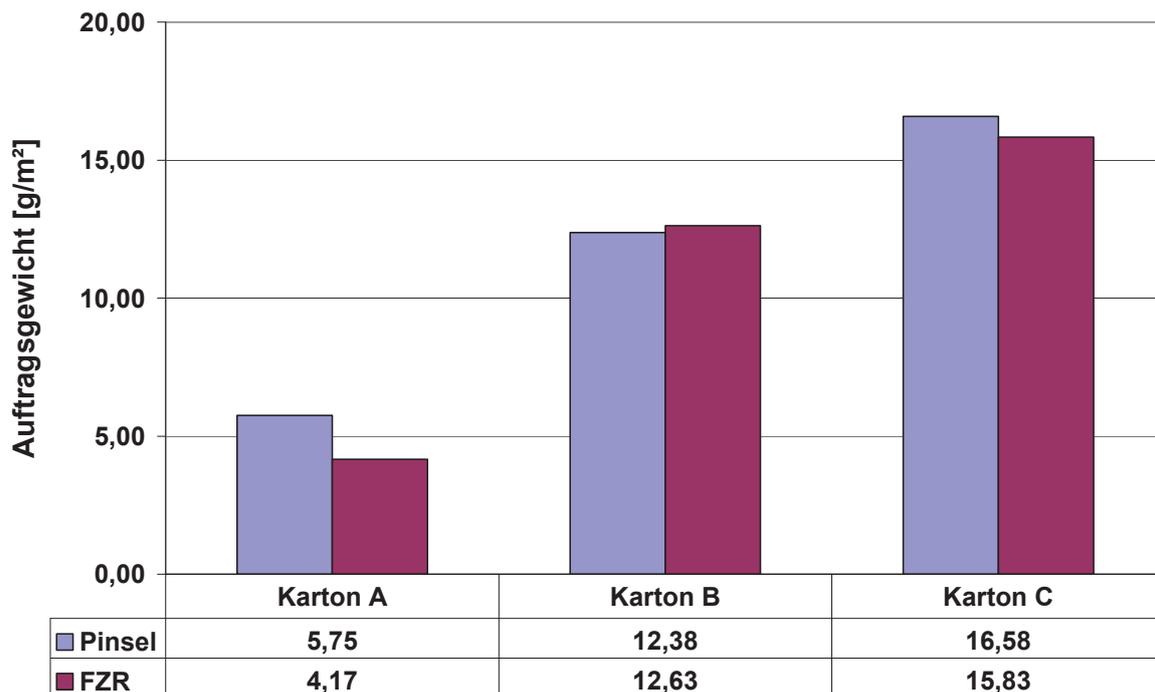


Abbildung 4.12: Vergleich der Auftragsgewichte von Gelatine auf den verwendeten Kartonmustern.

Vergleicht man die Auftragsgewichte, (s. Abb. 4.12) ist erkennbar, dass die Auftragstechnik keinen signifikanten Einfluss darauf hat. Bemerkenswert ist, dass auf Karton C bei geringster Schichtdicke das größte Auftragsgewicht auftritt. Wie vorher schon mehrmals erwähnt, kann dies durch mögliche produktionsbedingte Schwankungen und den unterschiedlichen Ort der Probeentnahme verursacht werden.

4.1.1.6 Beschichtung mit Methocel® A4C

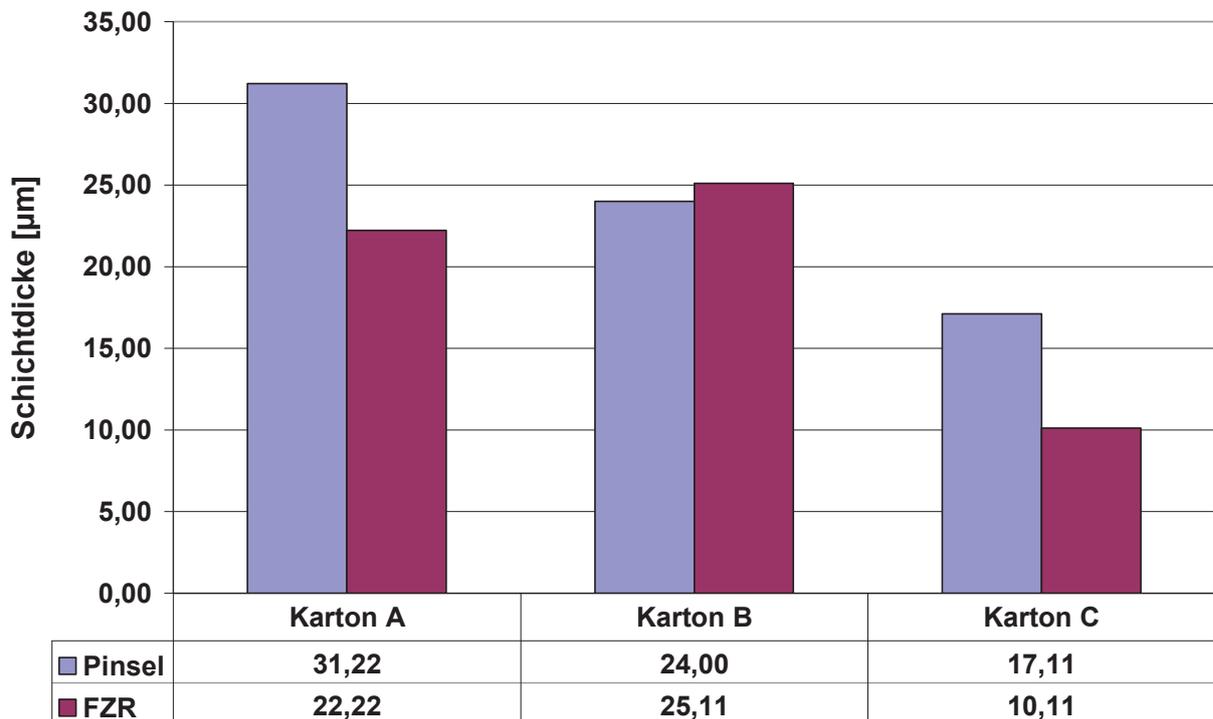


Abbildung 4.13: Vergleich der Schichtdicken von Methocel® A4C auf den verwendeten Kartonmustern.

Wie bei vorherigen Beschichtungen angemerkt, ist auch beim Auftrag der modifizierten Cellulose Methocel® A4C mittels Lackierpinsel eine starke Unregelmäßigkeit der Schichtdicken feststellbar (s. Abb. 4.13). Bei der Applikation mittels Filmziehrahmen wird Ähnliches beobachtet.

Bei Kartonsorte A ist das Auftragsgewicht der aufgezogenen Beschichtung wegen der geringeren Auftragsmenge niedriger als bei der Applikation mittels Lackierpinsel. Die negativen Werte für das Auftragsgewicht bei den Kartonsorten B und C (s. Abb. 4.14) entstehen durch mögliche produktionsbedingte Schwankungen des Flächengewichtes des unbeschichteten Kartons und dem unterschiedlichen Ort der Probenentnahme.

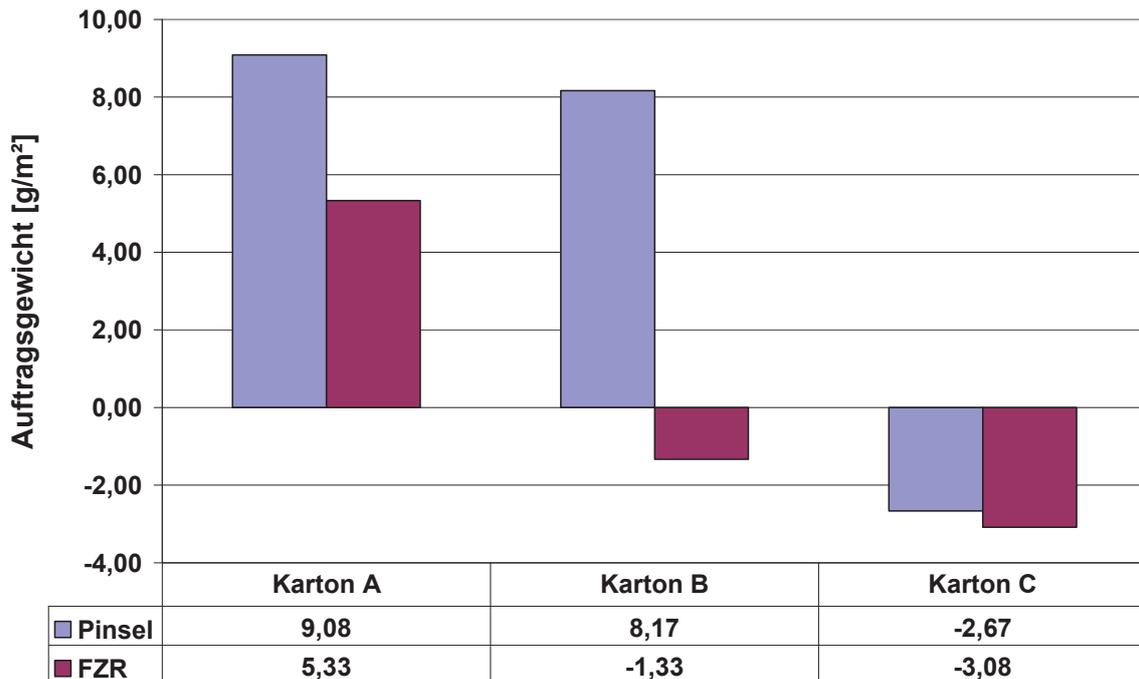


Abbildung 4.14: Vergleich der Auftragsgewichte von Methocel® A4C auf den verwendeten Kartonmustern.

4.1.1.7 Beschichtung mit Methocel® F50

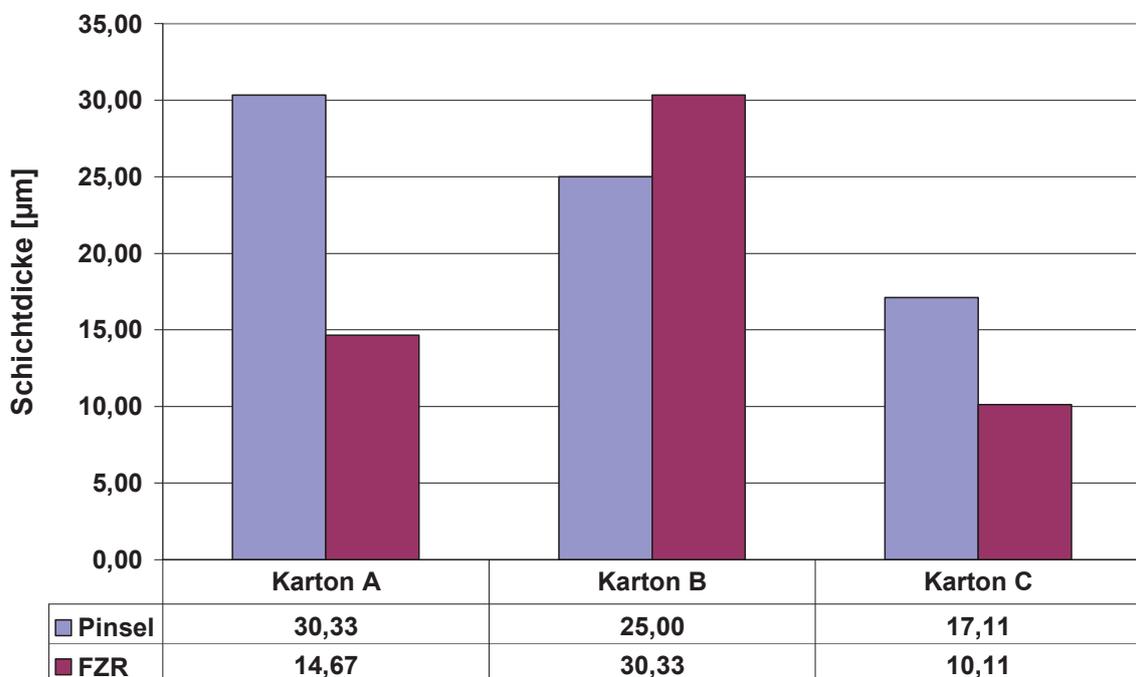


Abbildung 4.15: Vergleich der Schichtdicken von Methocel® F50 auf den verwendeten Kartonmustern.

Während bei Karton A und C zu beobachten ist, dass die Schichtdicke bei Pinselapplikation höher ist, ist dies bei Karton B nicht der Fall (s. Abb. 4.15).

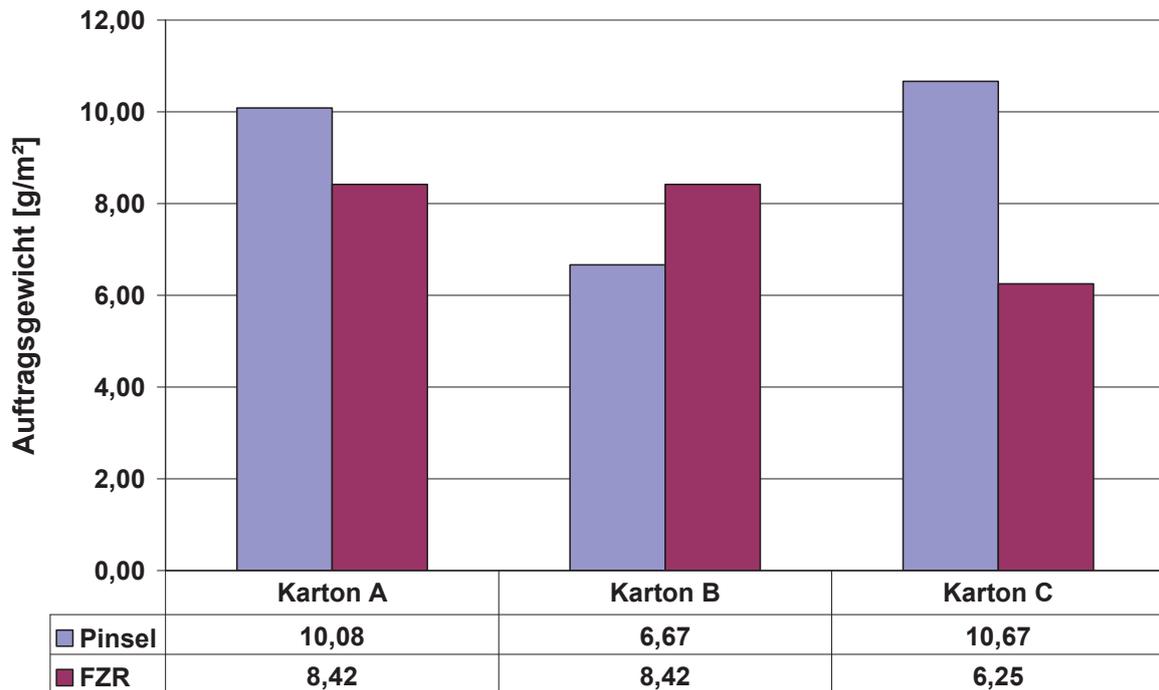


Abbildung 4.16: Vergleich der Auftragsgewichte von Methocel® F50 auf den verwendeten Kartonmustern.

Bei Beschichtung mit Methocel F50 folgen die Auftragsgewichte der Beschichtung denselben Trends wie die Schichtdicken (vgl. Abb. 4.15 und 4.16).

4.1.1.8 Beschichtung mit Alberdingk CUR® 991

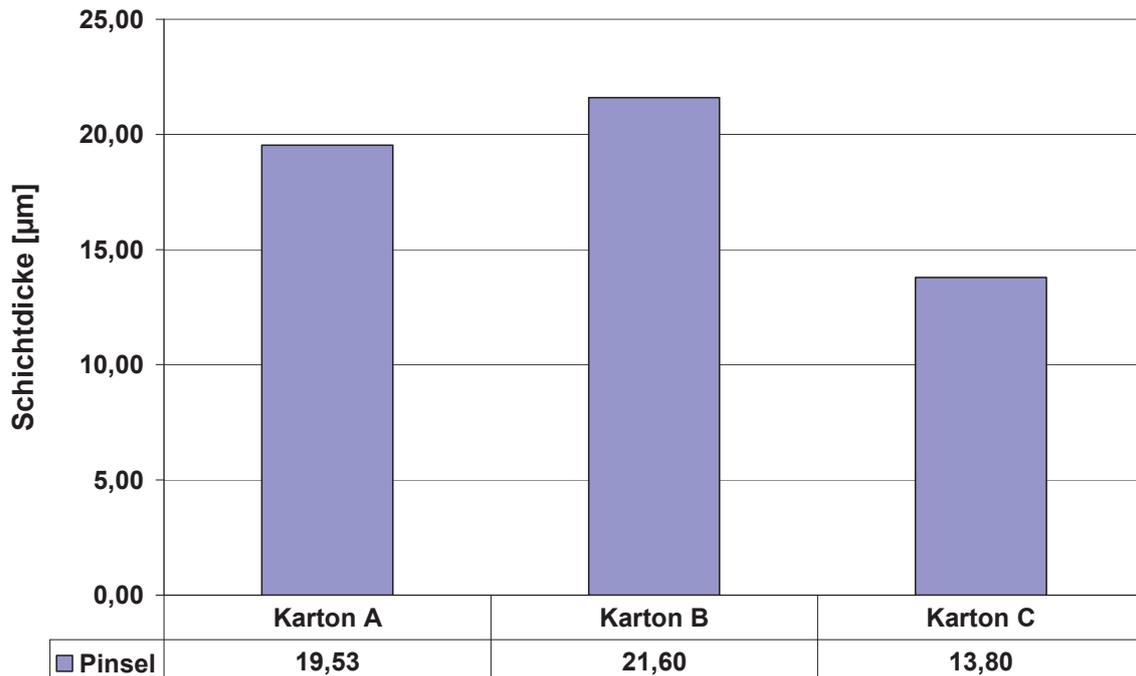


Abbildung 4.17: Vergleich der Schichtdicken von Alberdingk CUR® 991 auf den verwendeten Kartonmustern.

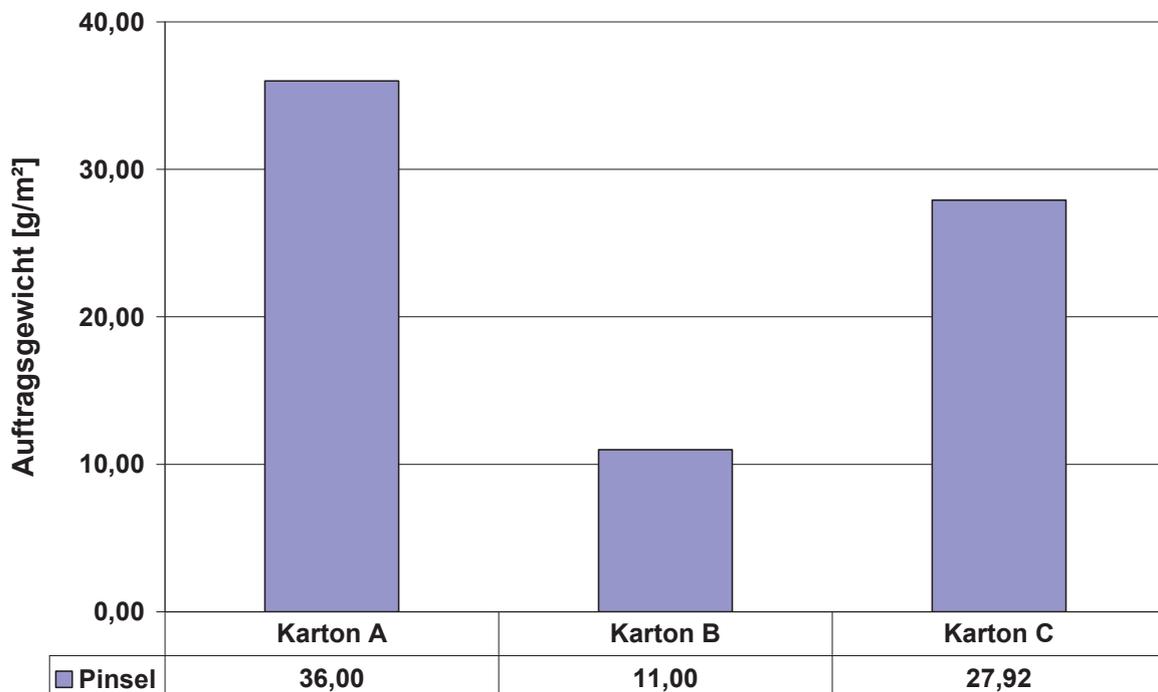


Abbildung 4.18: Vergleich der Auftragsgewichte von Alberdingk CUR® 991 auf den verwendeten Kartonmustern.

Die üblicherweise zur Holzbeschichtung eingesetzte Polyurethan-Dispersion Alberdingk CUR[®] 991 wird mittels Pinsel aufgetragen, da die Applikation mittels Filmziehrahmen aufgrund der niedrigen Viskosität sich als wenig zielführend erwies. Die Schwankungen der Schichtdicken und insbesondere der Auftragsgewichte können verschiedenste Ursachen haben:

- Der hohe Wassergehalt der Dispersion von mindestens 69 m% wird von den drei untersuchten Kartonsorten unterschiedlich schnell aufgenommen, wodurch eine Viskositätserhöhung eintritt und die Dispersion nicht mehr optimal aufgetragen werden kann. Dadurch wird bei Karton C eine größere Menge an Beschichtung benötigt, um diesen vollständig und gleichmäßig zu benetzen.
- Mögliche produktionsbedingte Schwankungen im Flächengewicht des unbeschichteten Kartons bzw. der unterschiedliche Ort der Probenentnahme am Karton für dessen Ermittlung.

4.1.1.9 Beschichtung mit Polyvinylalkohol (PVOH-S)

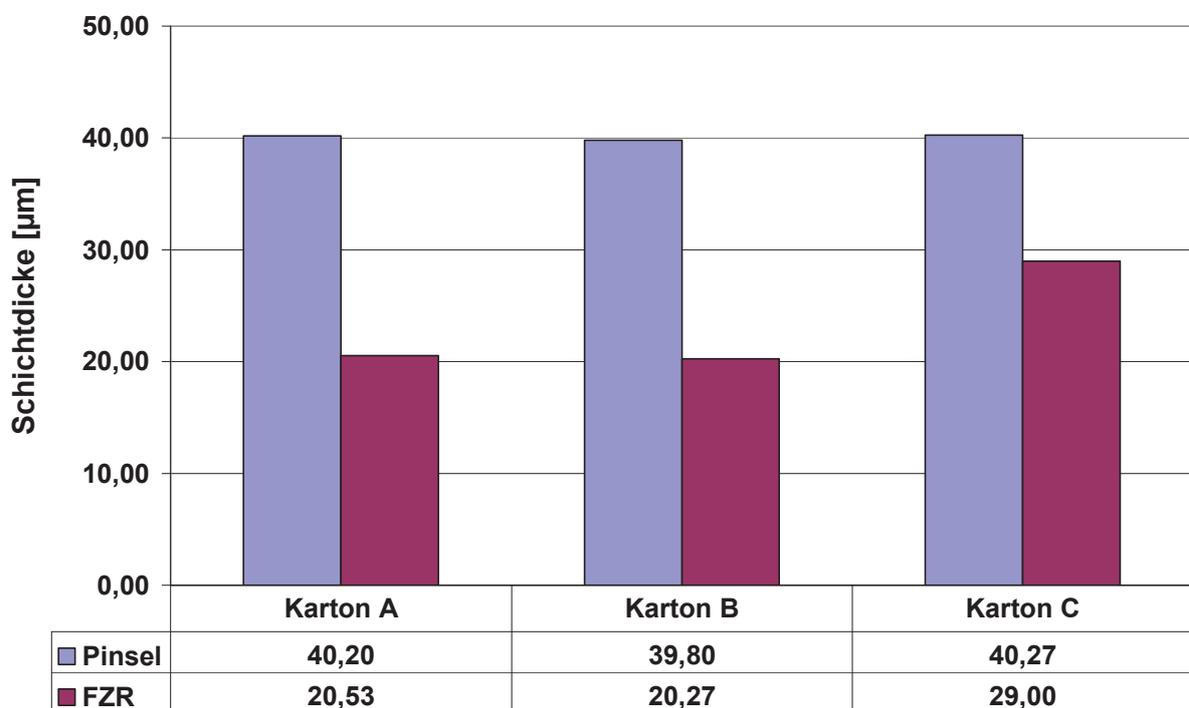


Abbildung 4.19: Vergleich der Schichtdicken von PVOH-S auf den verwendeten Kartonmustern.

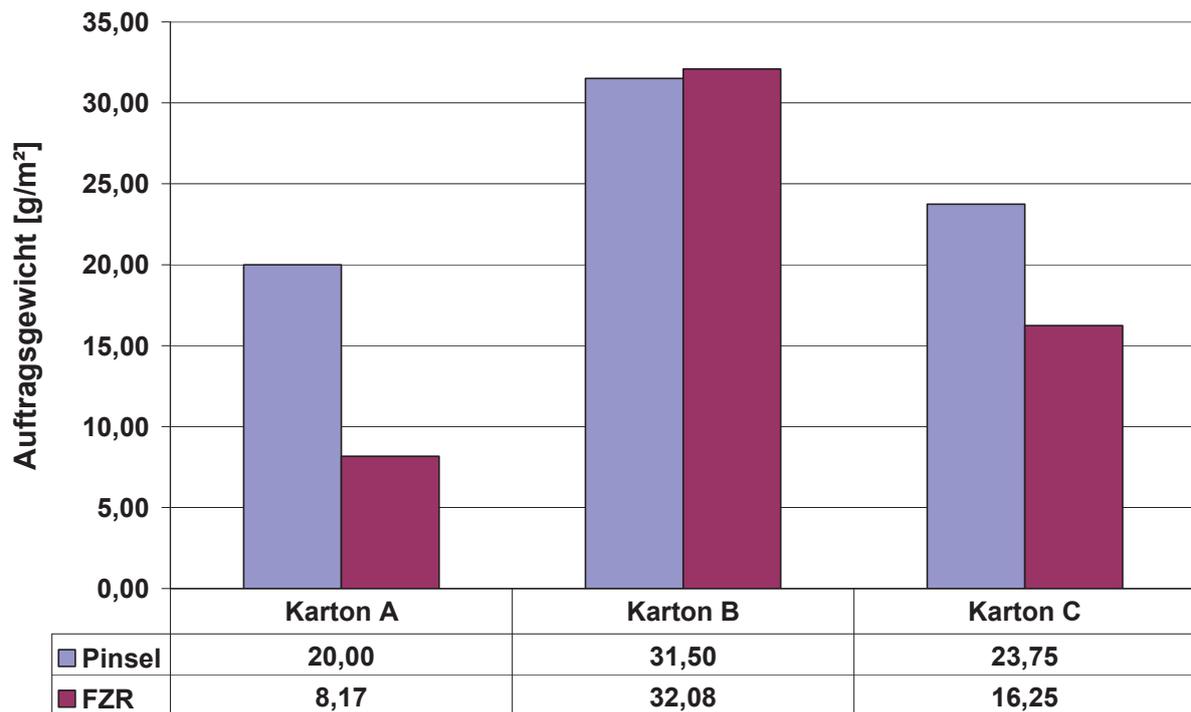


Abbildung 4.20: Vergleich der Auftragsgewichte von PVOH-S auf den verwendeten Kartonmustern.

Bei der Beschichtung mit einer wässrigen 10 m% Lösung von PVOH-S nach den üblichen Auftragsverfahren ist für Karton A und C eine klare Korrelation von Schichtdicke und Auftragsgewicht erkennbar (vgl. Abb. 4.19 und 4.20). Steigt die Schichtdicke, steigt im Gegenzug das Auftragsgewicht. Wie bei einigen Barrierematerialien bereits angemerkt, ist die Schichtdicke bei der Streichapplikation größer, da die Dosierung der Auftragsmenge schwieriger ist, als bei der Aufbringung mit dem Filmziehrahmen (120 Mikrometer Nassfilmdicke).

Mittels Aufzug wird bei Karton C die größte Schichtdicke erzielt. Ein möglicher Grund könnte die schnelle Wasseraufnahme sein, wodurch der Film an der Berührungsfläche mit dem Karton zähflüssiger wird und mehr Material an der Kartonoberfläche haften bleibt.

Die nachfolgenden Beschichtungen werden aufgrund ihrer hohen Viskosität nur mittels Filmziehrahmen mit einer Nassfilmdicke von 120 Mikrometern appliziert und die Schichtdicken und das Auftragsgewicht bezogen auf die Kartonsorte verglichen.

4.1.1.10 Beschichtung mit Mowiol® 56-98 (Polyvinylalkohol)

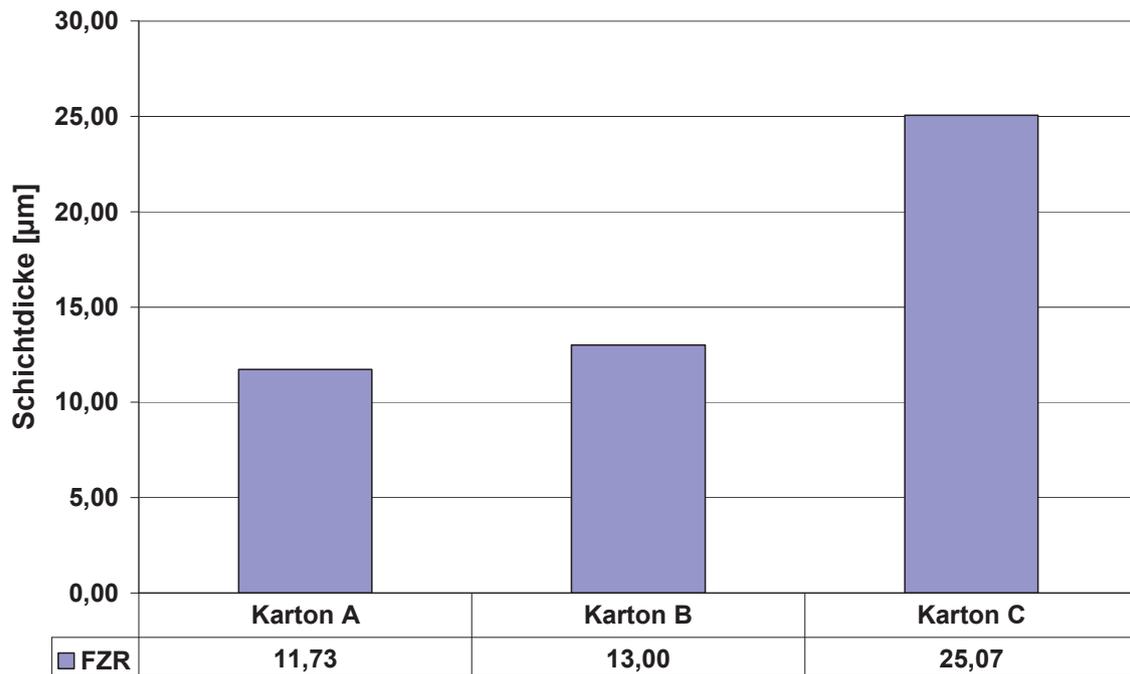


Abbildung 4.21: Vergleich der Schichtdicken von Mowiol® 56-98 auf den verwendeten Kartonmustern.

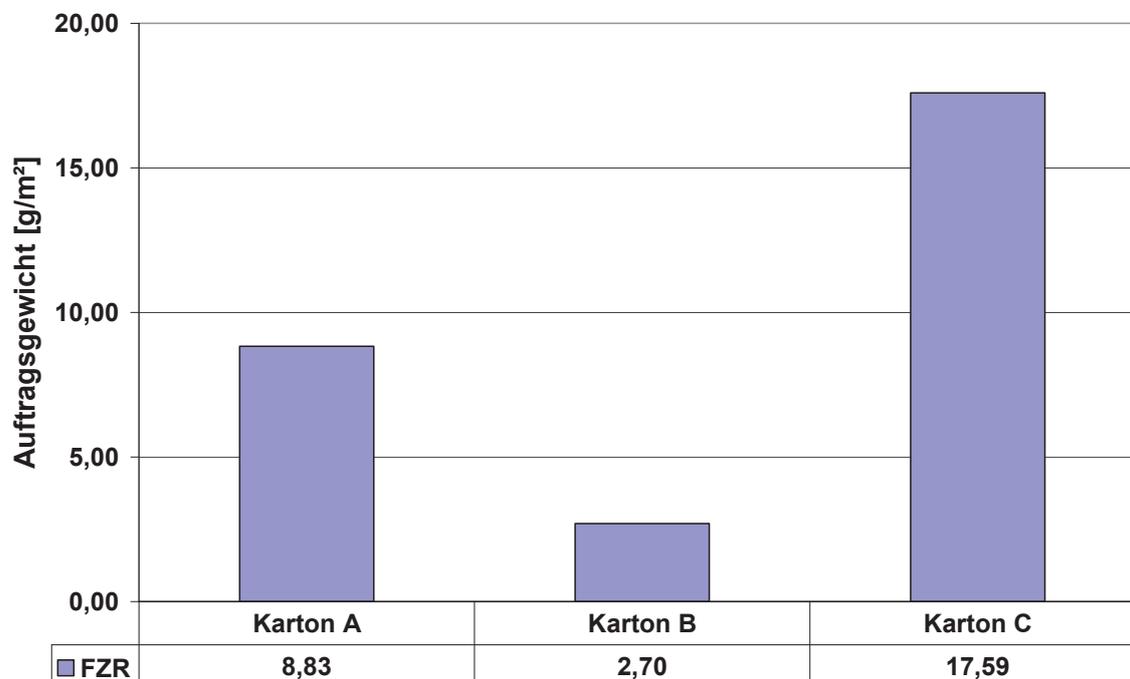


Abbildung 4.22: Vergleich der Auftragsgewichte von Mowiol® 56-98 auf den verwendeten Kartonmustern.

Bei der Beschichtung mit einer wässrigen 10 m% Lösung des nahezu vollständig hydrolysierten Polyvinylalkohols Mowiol® 56-98 sind geringe Schichtdicken erzielbar

(s. Abb. 4.21), was für Kartonmuster C nicht gilt. Hier tritt derselbe Effekt wie bei PVOH-S auf (s. Kap. 4.1.1.9), dass die Lösung an der Kartonoberfläche einer Viskositätserhöhung aufgrund des Wasserverlustes unterliegt und so mehr Substanz am Substrat haften bleibt. Dies macht sich auch im Vergleich der Auftragsgewichte (s. Abb. 4.22) bemerkbar.

4.1.1.11 Beschichtung mit Elvanol[®] 71-30 (Polyvinylalkohol)

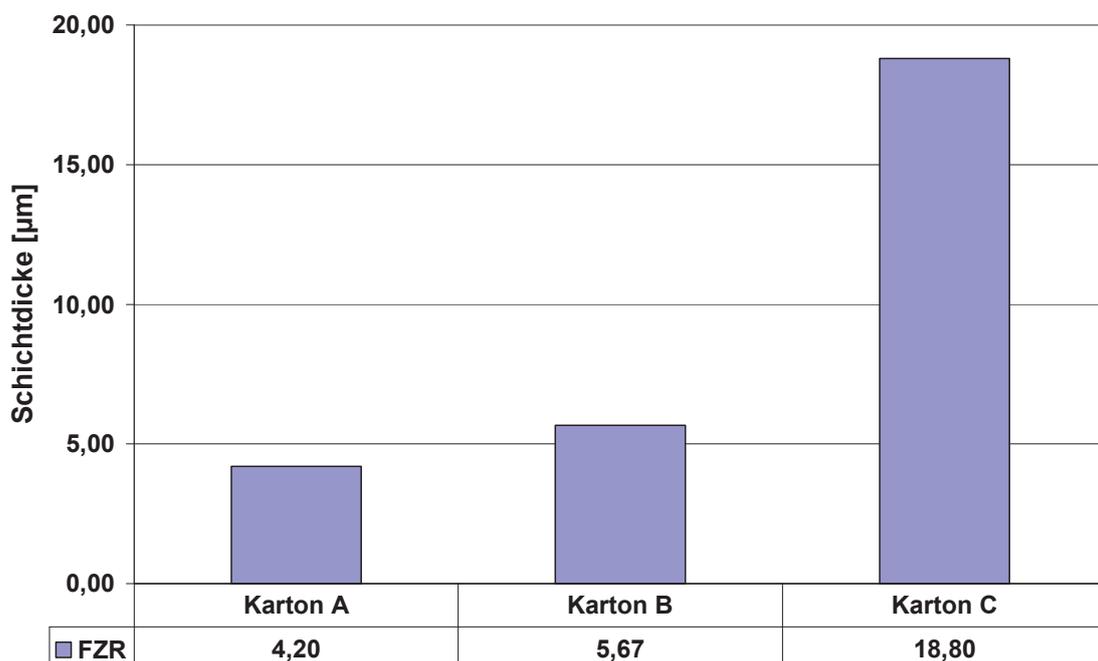


Abbildung 4.23: Vergleich der Schichtdicke von Elvanol[®] 71-30 auf den verwendeten Kartonmustern.

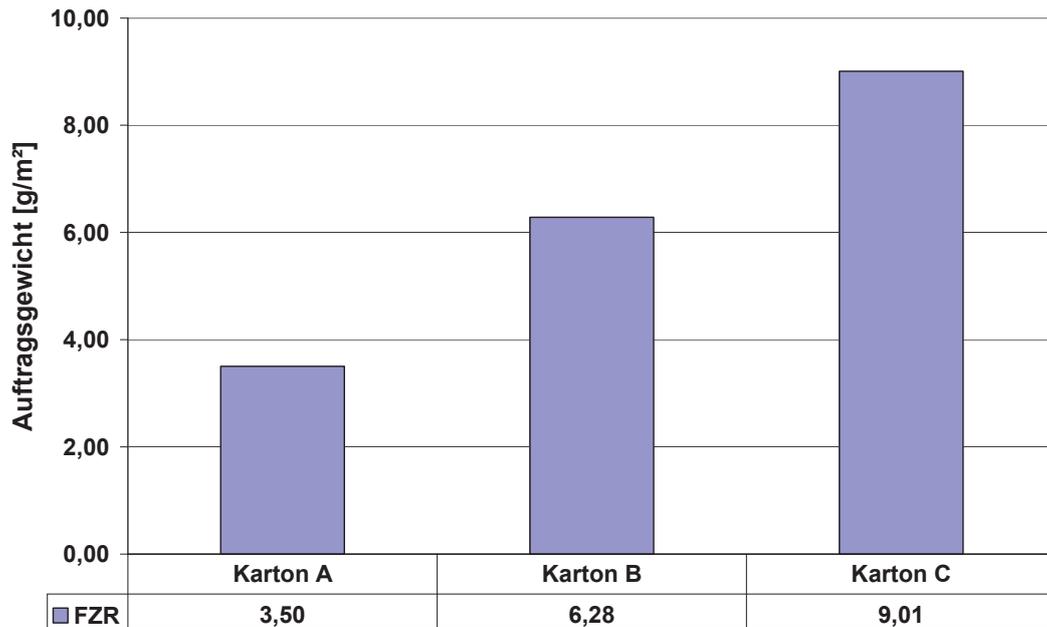


Abbildung 4.24: Vergleich der Auftragsgewichte von Elvanol[®] 71-30 auf den verwendeten Kartonmustern.

Durch die hohe Viskosität der zur Beschichtung verwendeten Lösung kommen die Vorteile der Auftragung mittels des Filmziehrahmens zum Tragen, es werden sehr dünne, homogene Schichtdicken auf den Proben A und B erzielt (siehe Abb. 4.23). Bei Karton C tritt der bei den vorhergehenden Polyvinylalkoholen erkannte Effekt erneut auf, sowohl bei der Dicke der Beschichtung, als auch beim Auftragsgewicht (s. Abb. 4.24).

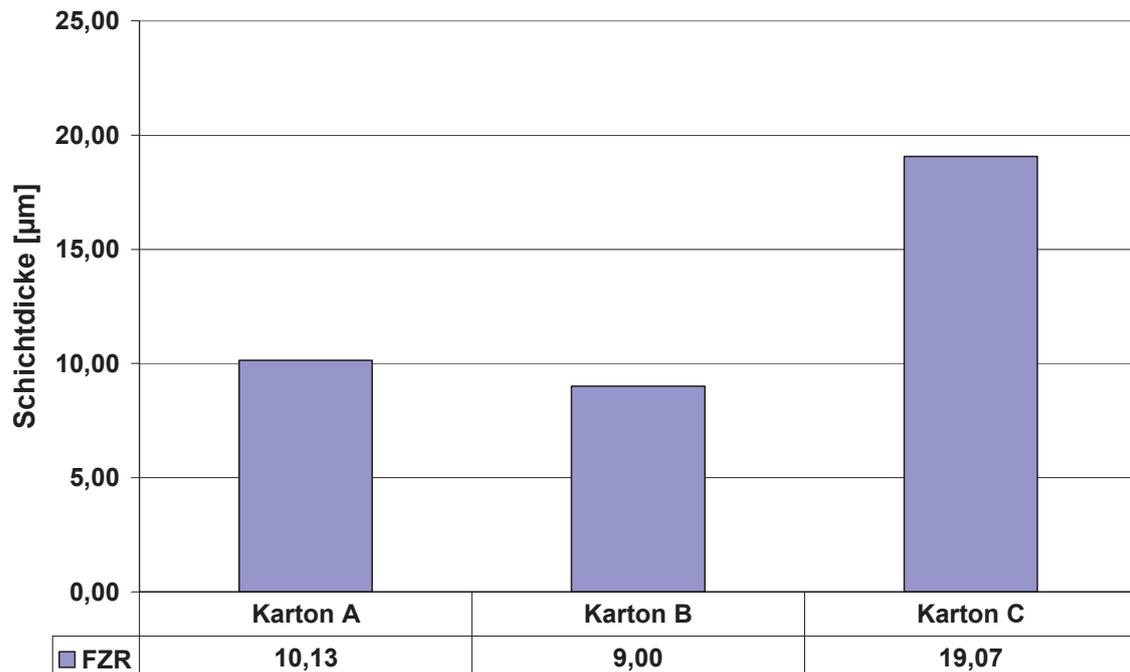
4.1.1.12 Beschichtung mit Elvanol[®] 75-15 (Polyvinylalkohol)

Abbildung 4.25: Vergleich der Schichtdicke von Elvanol[®] 75-15 auf den verwendeten Kartonmustern.

Der bei Karton C schon mehrmals erwähnte Effekt tritt bei der Beschichtung mit Elvanol[®] 75-15 nur bei der Schichtdicke des Barrierefilms auf, beim Auftragsgewicht jedoch nicht, was durch mögliche produktionsbedingte Schwankungen des Flächengewichtes des Kartons erklärt werden kann. Weiters sind, wie schon vorher bemerkt (s. Elvanol[®] 71-30), relativ geringe Schichtdicken und Auftragsgewichte erzielbar.

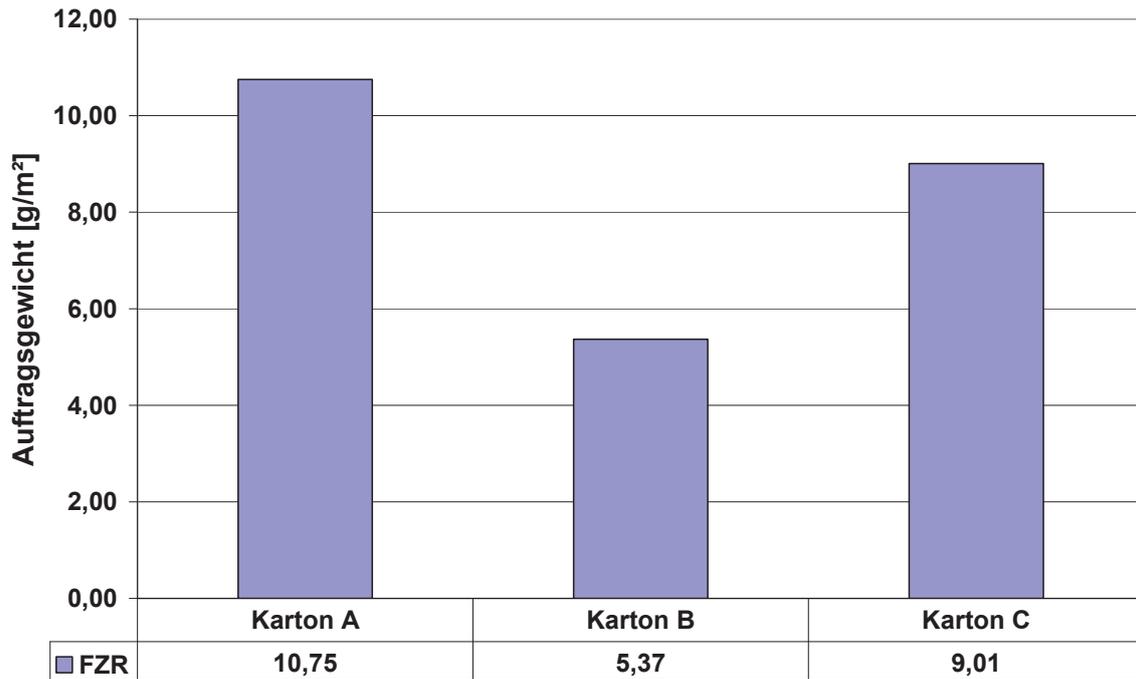


Abbildung 4.26: Vergleich der Auftragsgewichte von Elvanol[®] 75-15 auf den verwendeten Kartonmustern.

4.1.1.13 Beschichtung mit Elvanol[®] 85-82 (Polyvinylalkohol)

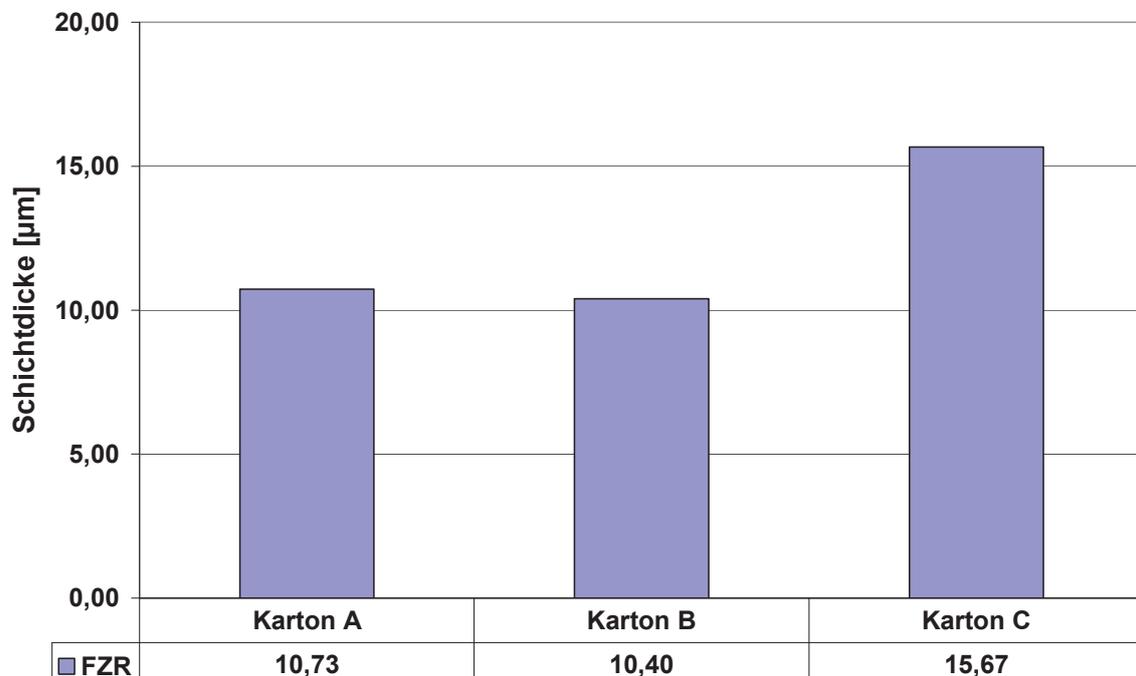


Abbildung 4.27: Vergleich der Schichtdicke von Elvanol[®] 85-82 auf den verwendeten Kartonmustern.

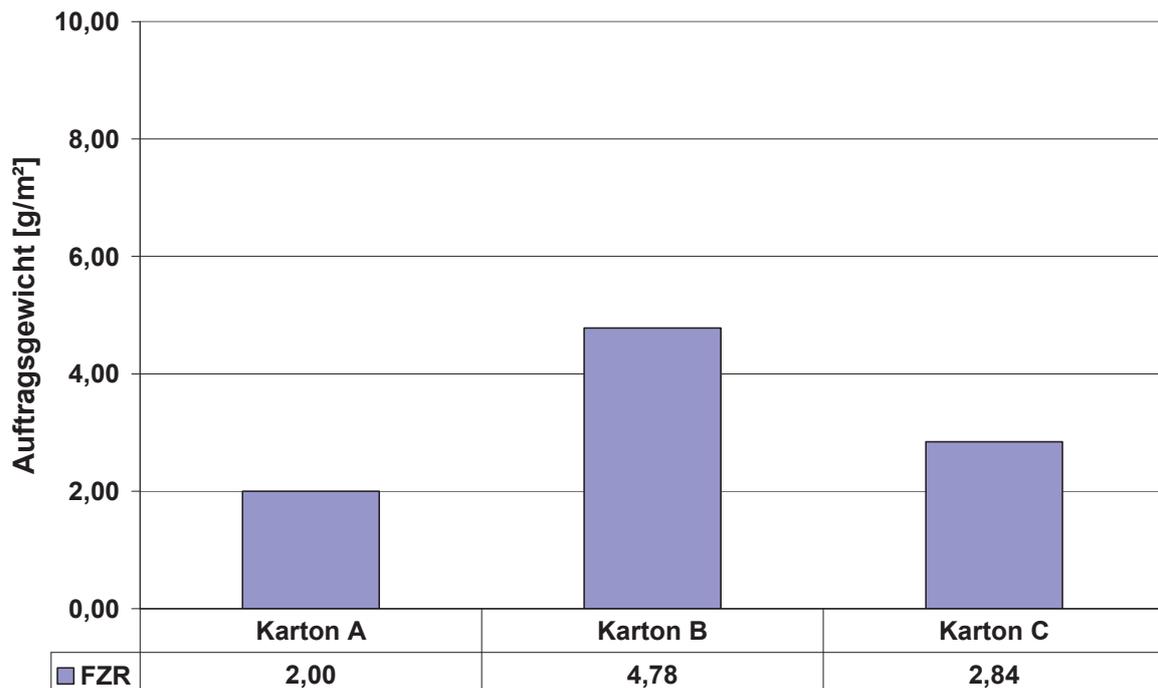


Abbildung 4.28: Vergleich der Auftragsgewichte von Elvanol[®] 85-82 auf den verwendeten Kartonmustern.

Die größten Schichtdicken werden bei Karton C erzielt, was jedoch nicht für das Auftragsgewicht gilt (siehe Abb. 4.27 und 4.28). Verantwortlich dafür ist zum einen, dass aus allen bisherigen Auftragsgewichtsbestimmungen ein Mittelwert für das Flächengewicht des unbeschichteten Kartons gebildet wird, und die schon mehrmals erwähnten produktionsbedingten Schwankungen in den Eigenschaften.

Bei den Kartons A und B werden zwar annähernd gleiche Schichtdicken festgestellt, jedoch ist das Auftragsgewicht des Barrierematerials auf Karton B doppelt so groß. Die Gründe dafür werden im obigen Absatz erläutert.

4.1.1.14 Beschichtung mit Elvanol[®] 90-50 (Polyvinylalkohol)

Für die Beschichtung der Kartonproben mit Elvanol[®] 90-50 sind die Erkenntnisse aus dem vorherigen Kapitel gültig und es bedarf deshalb keiner weiteren Erläuterung.

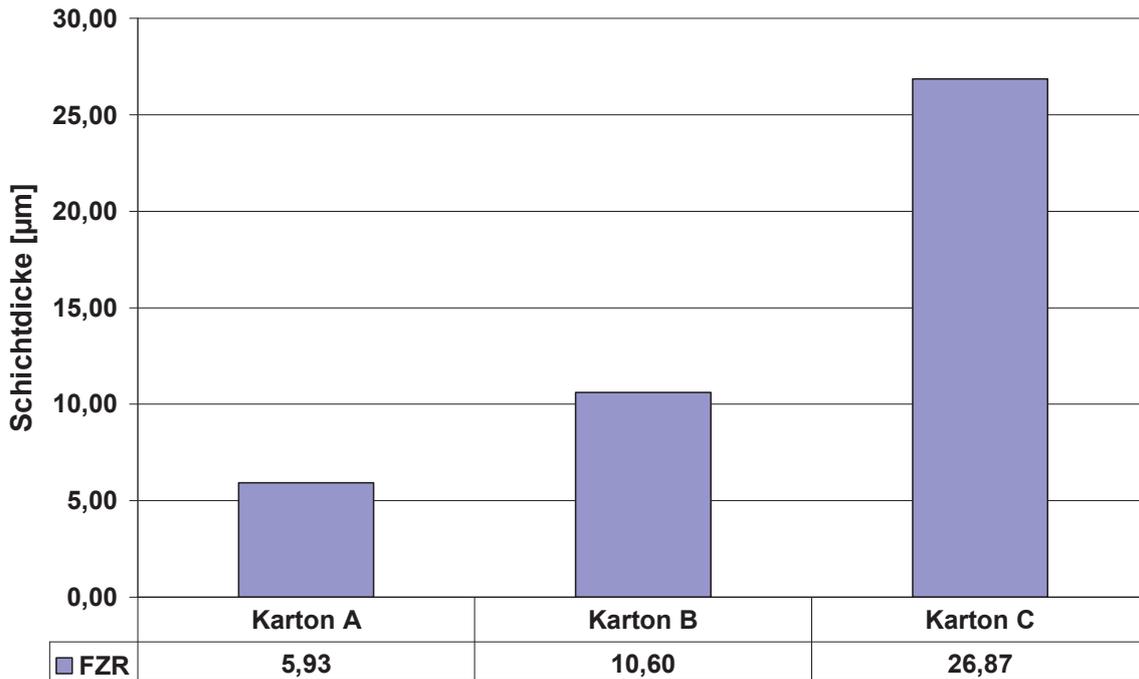


Abbildung 4.29: Vergleich der Schichtdicke von Elvanol[®] 90-50 auf den verwendeten Kartonmustern.

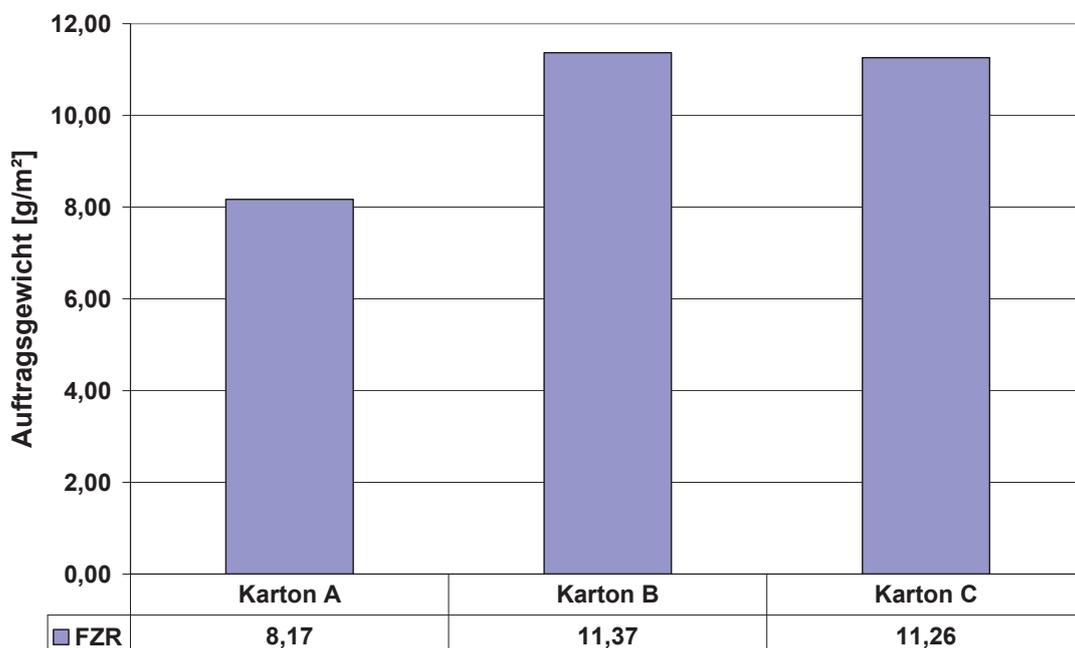


Abbildung 4.30: Vergleich der Auftragsgewichte von Elvanol[®] 90-50 auf den verwendeten Kartonmustern.

4.1.1.15 Beschichtung mit Mowital[®] B70 HH (Polyvinylbutyral)

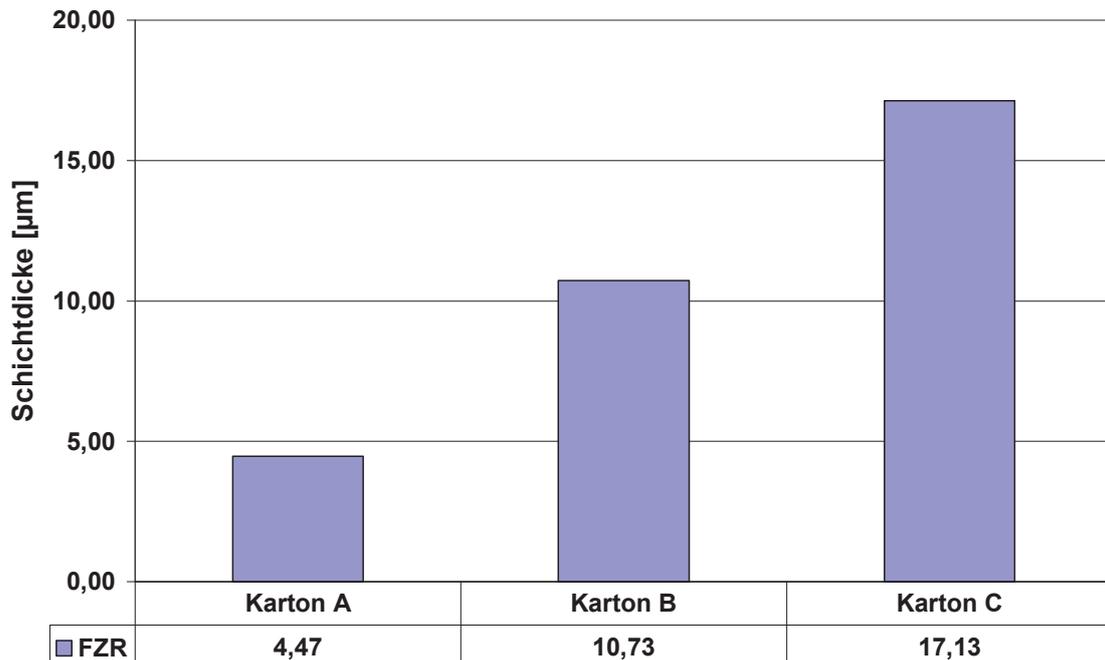


Abbildung 4.31: Vergleich der Schichtdicke von Mowital[®] B70 HH auf den verwendeten Kartonmustern.

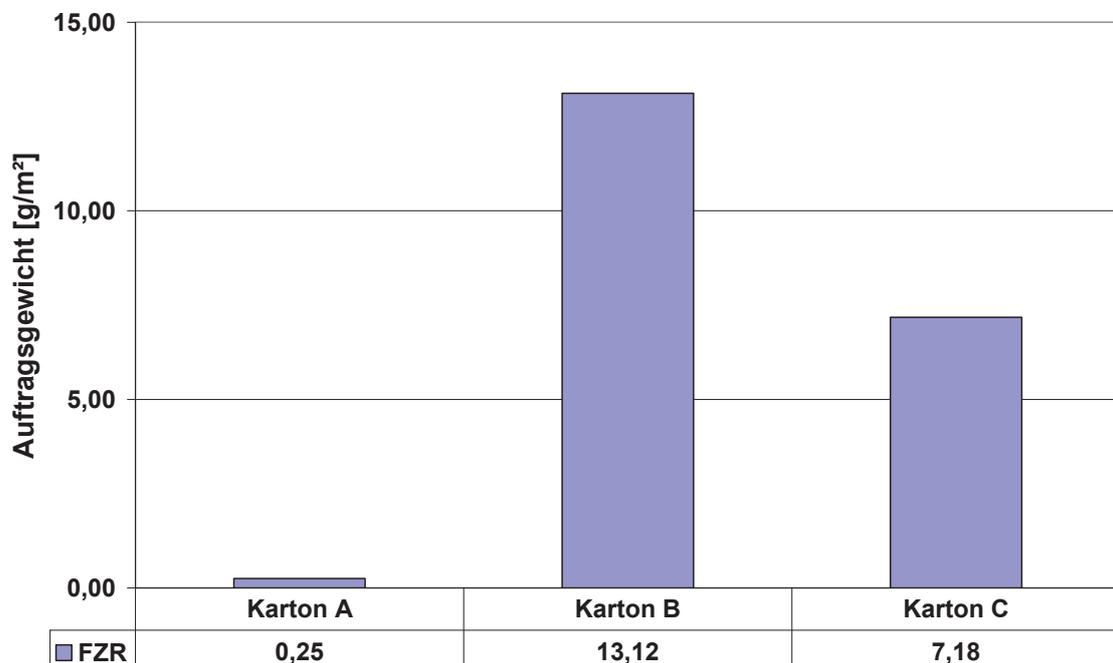


Abbildung 4.32: Vergleich der Auftragsgewichte von Mowital[®] B70 HH auf den verwendeten Kartonmustern.

Beschichtet man die Kartons mit einer 10 m% Lösung Polyvinylbutyral (PVB) in Ethanol, zeigt sich erneut eine höhere Schichtdicke bei Probe C, was jedoch nicht für

das Auftragsgewicht gilt (vgl. Abb. 4.31 und 4.32). Die Gründe dafür wurden bisher mehrmals erläutert. Die geringste Schichtdicke und das kleinste Auftragsgewicht werden auf Karton A erzielt. Der Barrierefilm ist äußerst flexibel und es tritt trotz Knicken der Proben kein Abplatzen bzw. keine Rissbildung auf.

4.1.1.16 Bewertung der Ergebnisse

Bei Applikation der Barrierematerialien mittels Lackierpinsel ist die Dosierung der aufzutragenden Menge an Beschichtung äußerst schwierig, da z. B. die Gelatine-Lösung im Pinsel aufgrund der Abkühlung zu stocken beginnt. Ähnliches wird bei Agar und Poly(ethylen-co-vinylalkohol) beobachtet. Der Auftrag mit dem Filmziehrahmen ermöglicht eine weitaus genauere Dosierung der Auftragsmenge, vor allem bei den relativ dickflüssigen Polymerlösungen.

Während die Messung der Schichtdicke sehr gut reproduzierbar ist, ist das Flächengewicht des unbeschichteten Kartons Schwankungen unterworfen, bzw. durch den unterschiedlichen Ort der Probenentnahme treten Diskrepanzen bei der Ermittlung des Auftragsgewichtes auf. Diese können sich in negativen Auftragsgewichten äußern, zu sehen bei der Beschichtung mit Methocel[®] A4C.

4.1.2 Vergleich der Beschichtungen

Zur Übersicht werden die Schichtdicken und Flächengewichte der beschichteten Kartons bezüglich der angewendeten Auftragstechniken und aller eingesetzten Substanzen verglichen.

In den folgenden Abbildungen 4.33 bis 4.38 sind dargestellt:

- 1) Schichtdicken bzw. Flächengewicht des reinen, also unbeschichteten Kartons ( "Karton").
- 2) Schichtdicken bzw. Flächengewicht des Kartons nach Beschichtung durch Pinselauftrag ( "Pinsel").
- 3) Schichtdicke bzw. Flächengewicht des Kartons nach Beschichtung durch Auftrag mittels Filmziehrahmen ( "FZR").

4.1.2.1 Karton A

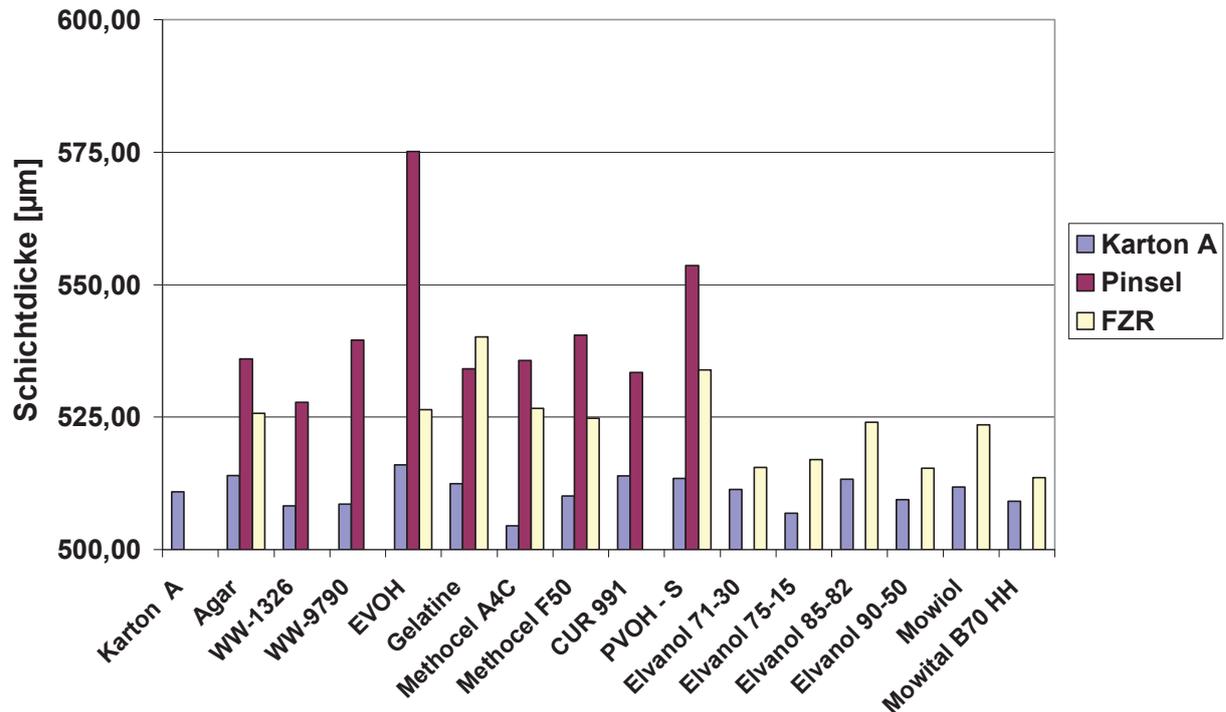


Abbildung 4.33: Vergleich der Dicke von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton A bezüglich eingesetzter Barrierematerialien und Auftragstechniken (FZR = Filmziehrahmen).

In Abbildung 4.33 ist ersichtlich, dass die Dicke der Kartonsorte A in geringem Maße schwankt (Schwankungsbreite ~ 10 Mikrometer). Die aufgetragenen Werte für die Dicke sind Mittelwerte aus fünfzehn Einzelmessungen je Substanz und Auftragsverfahren.

Die größten Schichtdicken werden bei der Streichapplikation von Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH) und Polyvinylalkohol von Sigma-Aldrich (PVOH-S) aufgrund der hohen Viskositäten der Lösungen erreicht. Um geringere und gleichmäßigere Schichtdicken zu erzielen, sollte bei zähflüssigen Polymerlösungen und -dispersionen ein Filmziehrahmen zum Auftragen angewendet werden.

Die Schichtdicken der übrigen Streichapplikationen befinden sich trotz der schon vorher erwähnten Probleme auf ähnlichen Niveaus. Die geringsten Schichtdicken bei der Auftragung durch Aufzug werden mit den Polyvinylalkoholen Elvanol® von DuPont und Mowiol® von Kuraray bzw. mit dem Polyvinylbutyral (PVB) – Typ Mowital® B70 HH erzielt.

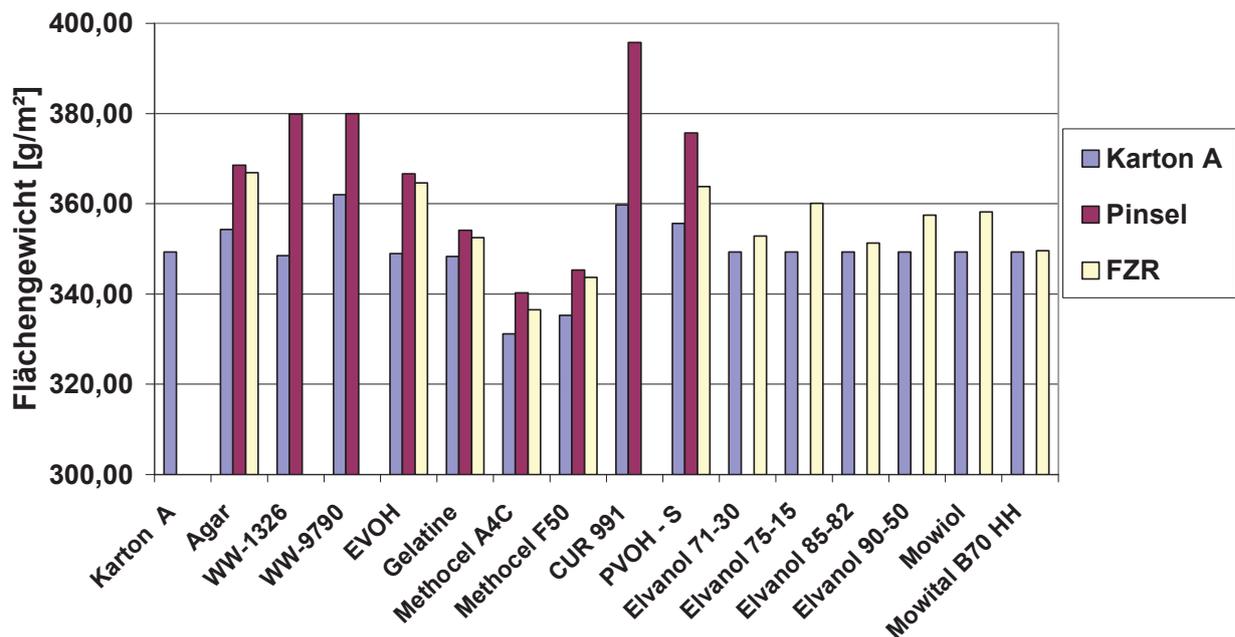


Abbildung 4.34: Vergleich des Flächengewichts von unbeschichtetem und beschichtetem Karton A bezüglich eingesetzter Barrierematerialien und Auftragstechniken (FZR = Filmziehrahmen).

Da das Flächengewicht der Kartonsorte A produktionsbedingt schwankt (s. Abb. 4.34) und es schwierig ist, die verwendeten Probekörper wegen ihrer Größe (4, x 1 cm) separat zu beschichten, wird für die Elvanol®-Typen, Mowiol® und Mowital® ein Mittelwert aus den bisherigen Messungen des Flächengewichts des Kartons gebildet. Dieser setzt sich aus 27 Einzelmessungen zusammen und sollte somit aussagekräftig genug sein. Dieselbe Vorgehensweise wurde auch für Kartonmuster B und C angewandt.

Wegen der ungenauen Dosierung der Auftragsmenge beim Streichauftrag bzw. wegen der hohen Aufnahme der Dispersionen durch den Karton können mit den fertig abgemischten wässrigen Dispersionen (CUR® 991, Crayvallac® WW-1326, WW-9790) die größten Flächengewichte, bei geringen Schichtdicken, erzielt werden.

4.1.2.2 Karton B

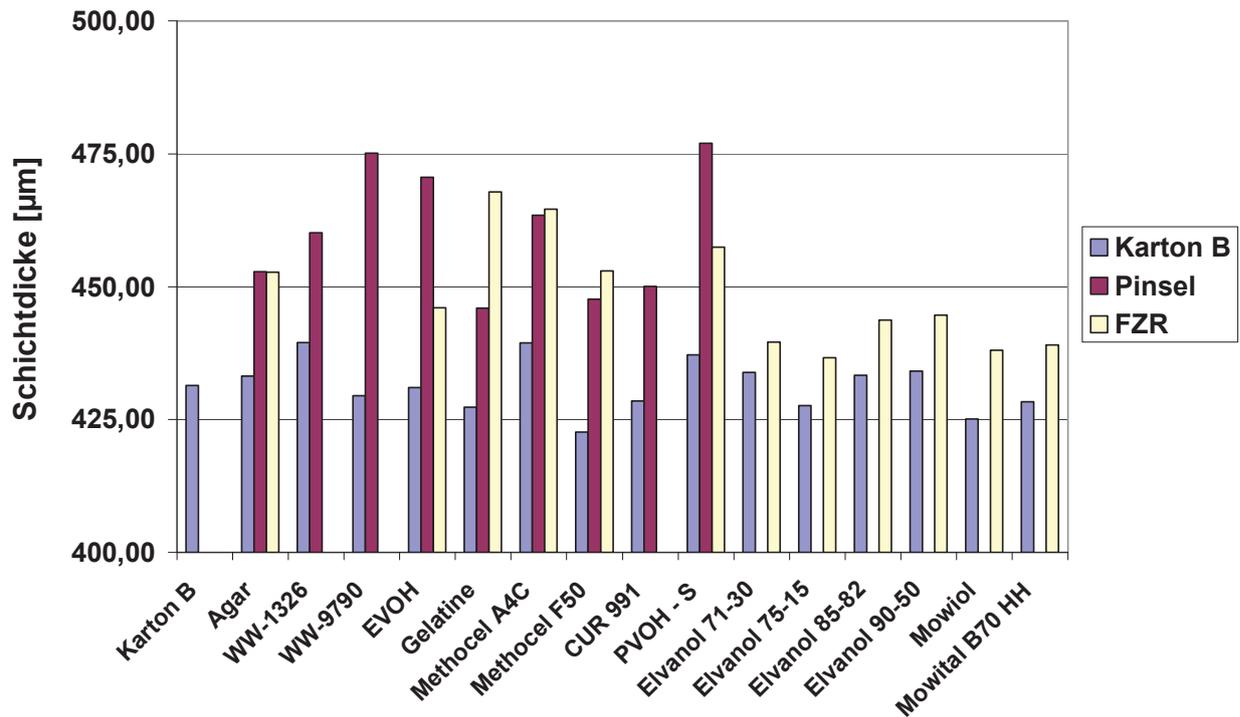


Abbildung 4.35: Vergleich der Dicke von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton B bezüglich eingesetzter Barrierematerialien und Auftragstechniken (FZR = Filmziehrahmen).

Die Dicke von Karton B ist wie jene von Karton A unregelmäßig, was auf produktionsbedingte Schwankungen zurückzuführen ist. Die geringsten Dicken der Barrierschicht werden wie bereits vorher erwähnt mit den Elvanol[®]-Typen, Mowiol[®] und Mowital[®] bei der Auftragung mittels Filmziehrahmen erzielt. Durch die hohe Viskosität dieser Lösungen ist es möglich, in Ihrer Dicke und Beschaffenheit homogene Filme zu applizieren.

Durch das Aufstreichen mit einem Lackierpinsel werden üblicherweise höhere Schichtdicken erzielt. Die Gründe dafür und eventuelle Abweichungen wurden bereits in Kapitel 4.1.1 "Vergleich bezüglich Auftragstechnik und Kartonsorte" näher betrachtet.

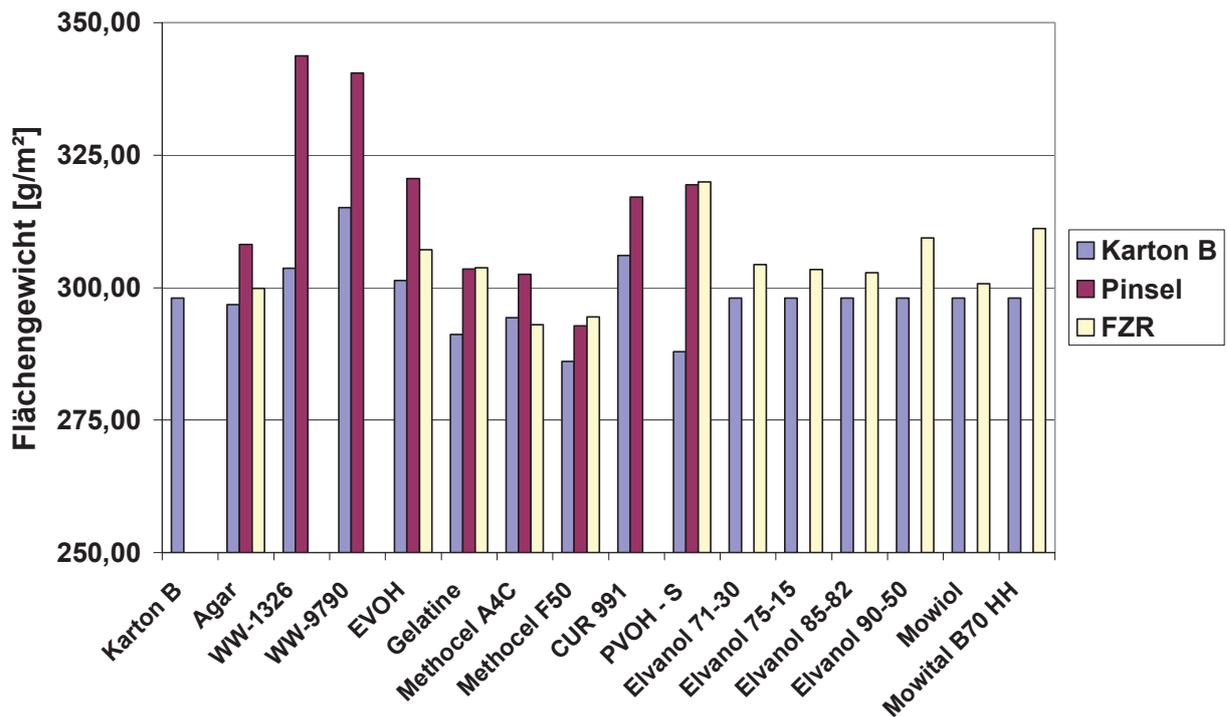


Abbildung 4.36: Vergleich des Flächengewichtes von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton B bezüglich eingesetzter Barrierematerialien und Auftragstechniken (FZR = Filmziehrahmen).

Aufgrund der Schwankungen der Schichtdicken variieren auch die Flächengewichte der Kartons (s. Abb. 4.36). Wegen der teilweisen Imprägnierung des Substrats bei Auftrag der wässrigen Polyolefin-Dispersionen ist das Flächengewicht trotz geringer Schichtdicke höher. Bei Beschichtung mit Gelatine, Methocel[®] F50 und PVOH-S sind die Flächengewichte des Pinselauftrags gleich bzw. geringer, als jene der Auftragung mittels Filmziehrahmen.

4.1.2.3 Karton C

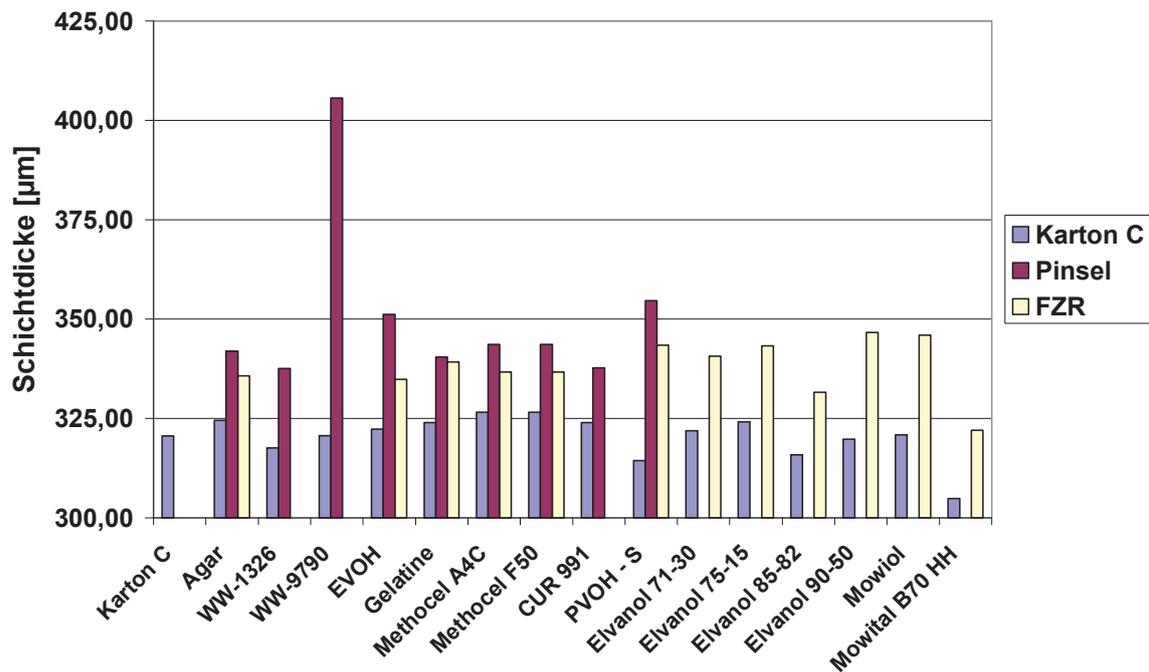


Abbildung 4.37: Vergleich der Dicke von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton C bezüglich eingesetzter Barrierematerialien und Auftragstechniken (FZR = Filmziehrahmen).

Bei Karton C schwanken wie bei den anderen beiden Kartonmustern die Flächengewichte und die Schichtdicke. Die Schichtdicken sind beim Auftrag mittels Filmziehrahmen geringer als beim Streichen (s. Abb. 4.37), was durch die starke Wasserabsorption des Kartons erklärt werden kann. Wegen dieser sind auch die Dicken der Elvanol[®]-Typen höher als bei den anderen beiden Kartonsorten.

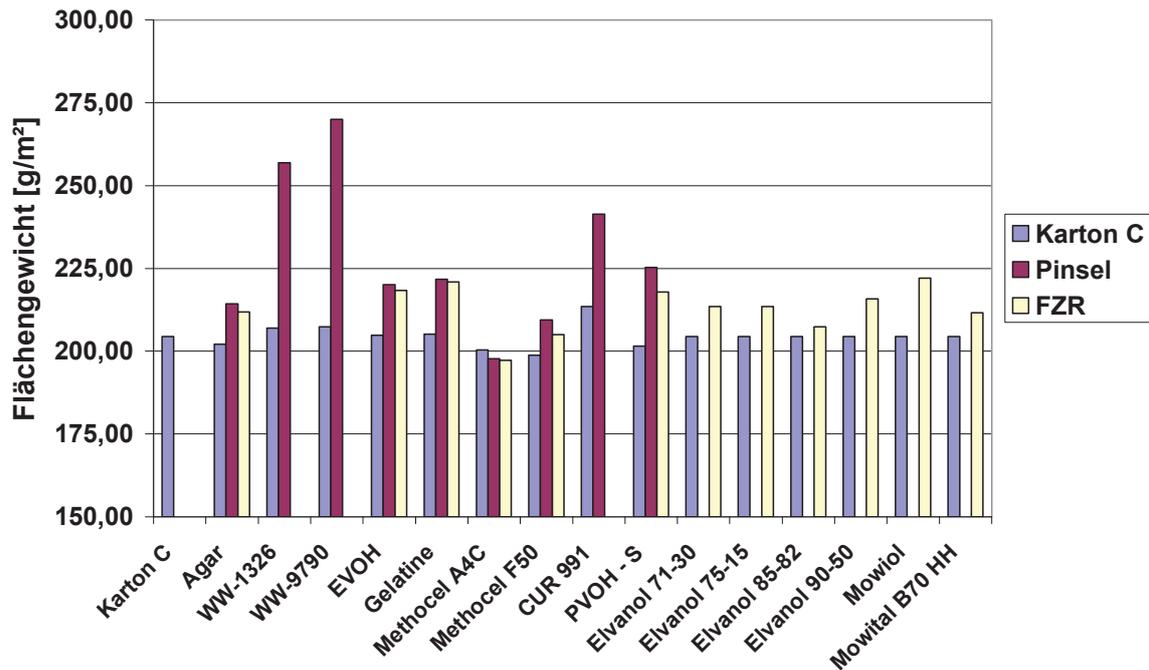


Abbildung 4.38: Vergleich des Flächengewichts von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton C bezüglich eingesetzter Barrierematerialien und Auftragstechniken (FZR = Filmziehrahmen).

4.2 Variation der Schichtdicke

Kartonmuster A und B werden via eines Filmziehrahmens mit PVOH-S (10 m%, wässrig) mit unterschiedlicher Nassfilmdicke beschichtet. Da die Nassfilmdicke des zur Verfügung stehenden Filmziehrahmens mit 120 Mikrometern begrenzt ist, werden bei höheren Schichtdicken mehrere Aufzüge vorgenommen, wobei nach jeder Auftragung 24 Stunden Trocknungszeit eingehalten werden.

4.2.1 Schichtdickenvariation auf Karton A

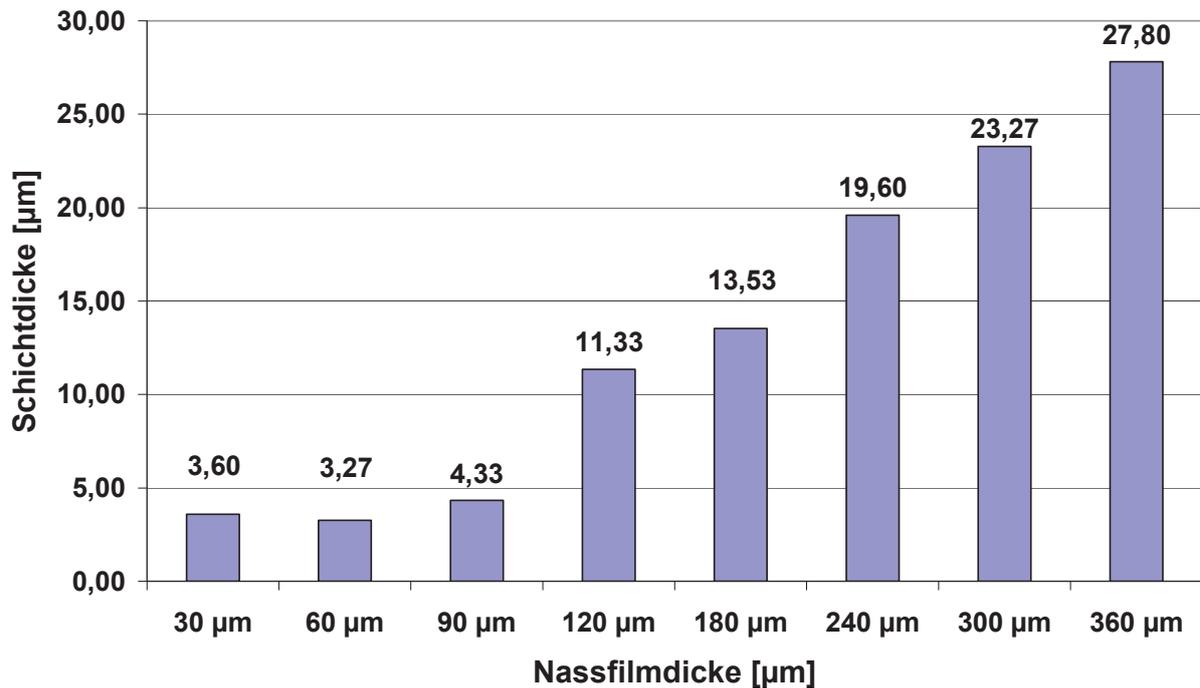


Abbildung 4.39: Gegenüberstellung der Schichtdicke nach Trocknung (2 Tage bei RT) und der aufgetragenen Nassfilmdicke der PVOH-S-Schicht.

Betrachtet man die Schichtdicke (nach Abzug der jeweiligen gemessenen Kartondicke) zeigt sich, dass bei einem Auftrag von unter 120 Mikrometern Nassfilm, diese nur um die Empfindlichkeit des verwendeten Dickenmessgerätes ($\pm 1 \mu\text{m}$) schwankt. Es werden demnach die Rauheiten auf der Kartonoberfläche aufgefüllt, jedoch der Karton nicht vollständig benetzt.

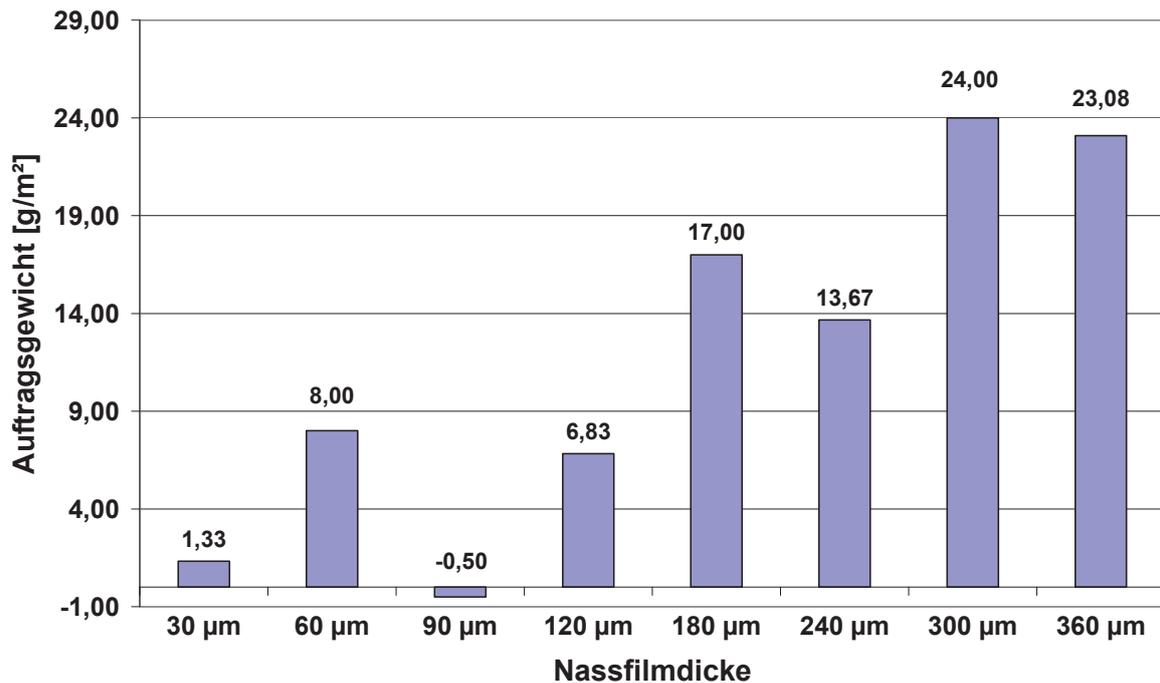


Abbildung 4.40: Auftragsgewicht über die Nassfilmdicke der PVOH-S-Schicht nach Trocknung (2 Tage bei RT).

Bei der Betrachtung der Auftragsgewichte wirken sich die Schwankungen des Flächengewichtes des Kartons stark aus. Dies erklärt den negativen Wert bei der Nassfilmdicke von 90 Mikrometern und auch die sonstigen starken Unterschiede vor allem bei den höheren Schichtdicken. Es ist nur eine bedingte Korrelation zwischen Schichtdicke und Auftragsgewicht erkennbar.

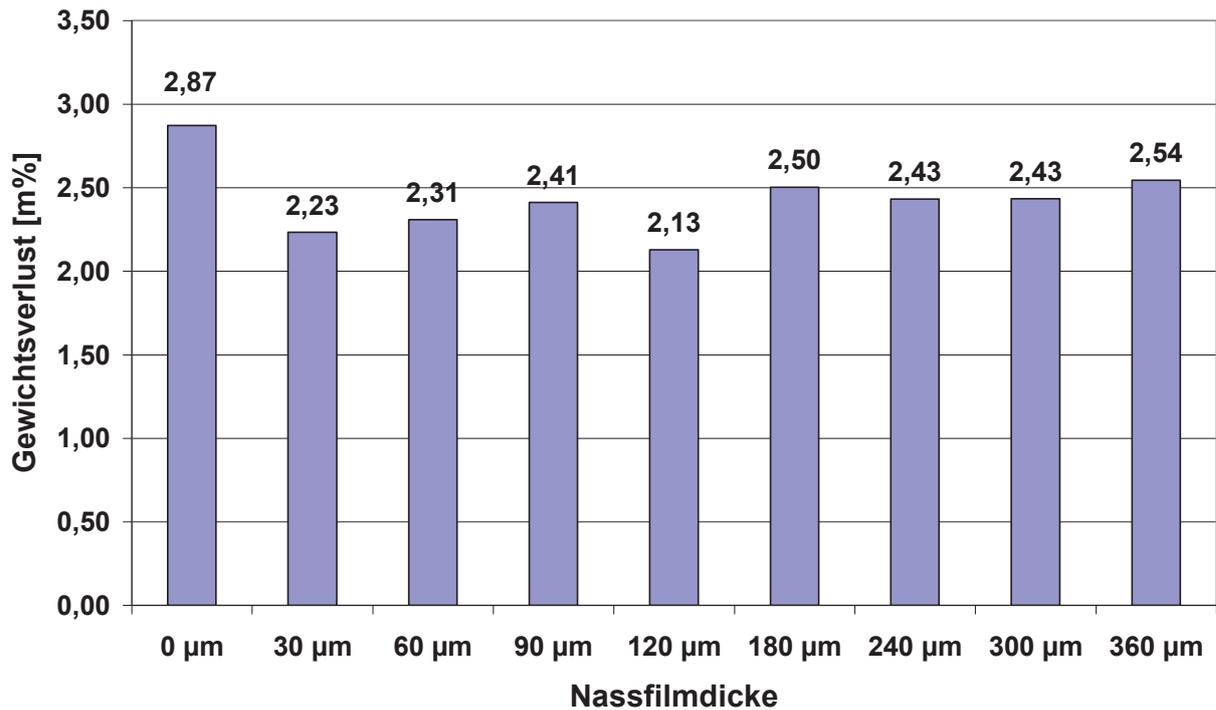


Abbildung 4.41: Darstellung des Gewichtsverlustes durch Trocknung im Exsikkator.

Der Gewichtsverlust durch Trocknung im Exsikkator bleibt nach der Beschichtung mit PVOH-S relativ konstant und schwankt nur in geringem Maße (0,5 m%). Jedoch ist er beim beschichteten Karton geringer als beim unbeschichteten Karton.

4.2.2 Schichtdickenvariation auf Karton B

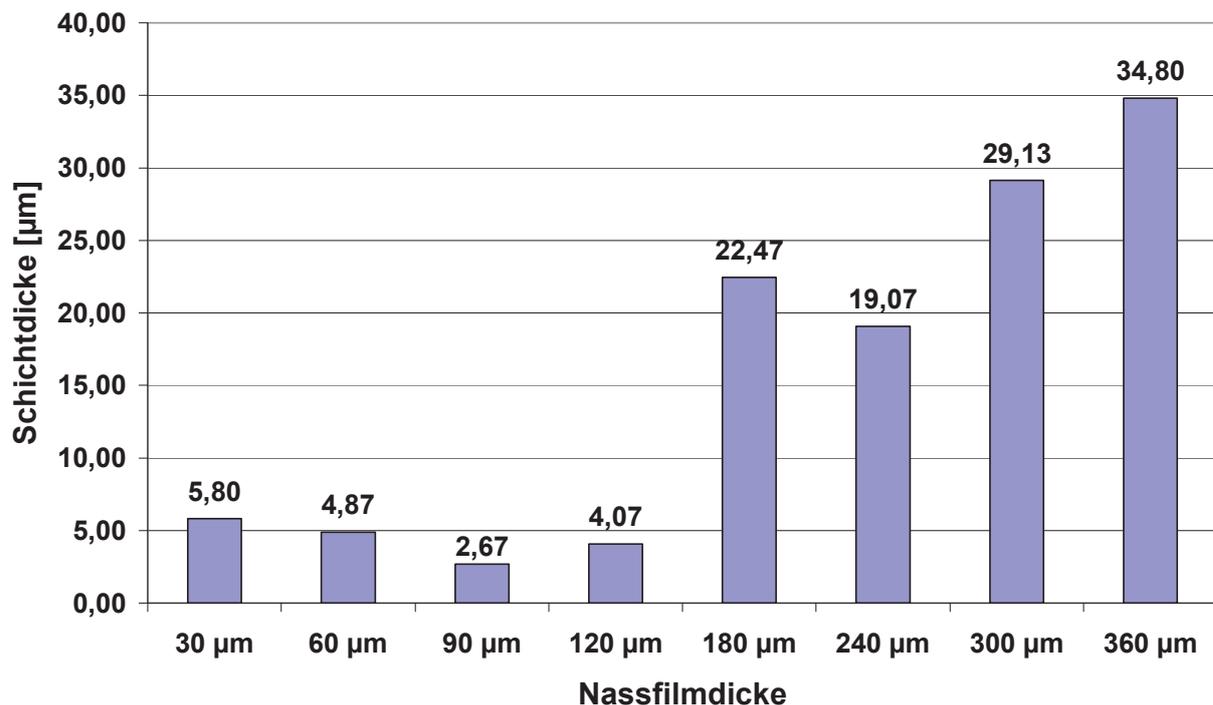


Abbildung 4.42: Gegenüberstellung der Schichtdicke nach Trocknung (2 Tage bei RT) und der aufgetragenen Nassfilmdicke der PVOH-S-Schicht.

Bis zu einer Nassfilmdicke von 120 Mikrometern findet eine Abdeckung der Oberflächenrauigkeiten der Kartonsorte B statt. Nach dem zweiten Auftrag des Barrierematerials ist eine signifikante Erhöhung der Dicke erkennbar (s. Abb. 4.42). Den Abfall der tatsächlichen Schichtdicke bei einer Nassfilmdicke von 240 Mikrometern kommt möglicherweise durch ein Anlösen und einen Abtrag beim Aufziehen der wässrigen PVOH-S-Lösung zustande. Es ist ein klarer Trend zu höheren Gesamtfilmdicken erkennbar, je größer der Nassfilmauftrag ist.

Das Auftragsgewicht steigt zwar ab einer Nassfilmdicke von 120 Mikrometer sichtbar an, weicht jedoch beim Auftrag von 360 Mikrometern Barrierematerial ab (s. Abb. 4.43). Da ein Durchschnittswert für das Flächengewicht von Karton B zur Berechnung des Auftragsgewichts hinzugezogen wird, wirken sich seine Schwankungen dadurch stärker aus.

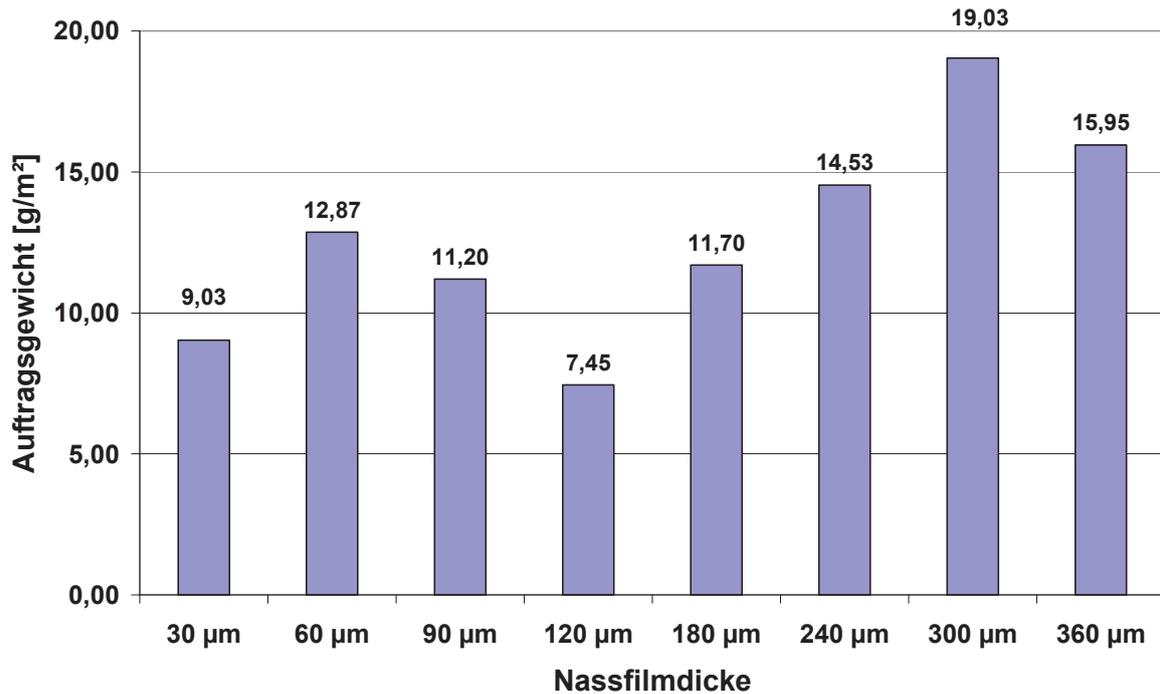


Abbildung 4.43: Auftragsgewicht über die Nassfilmdicke der PVOH-S-Schicht nach Trocknung (2 Tage bei RT).

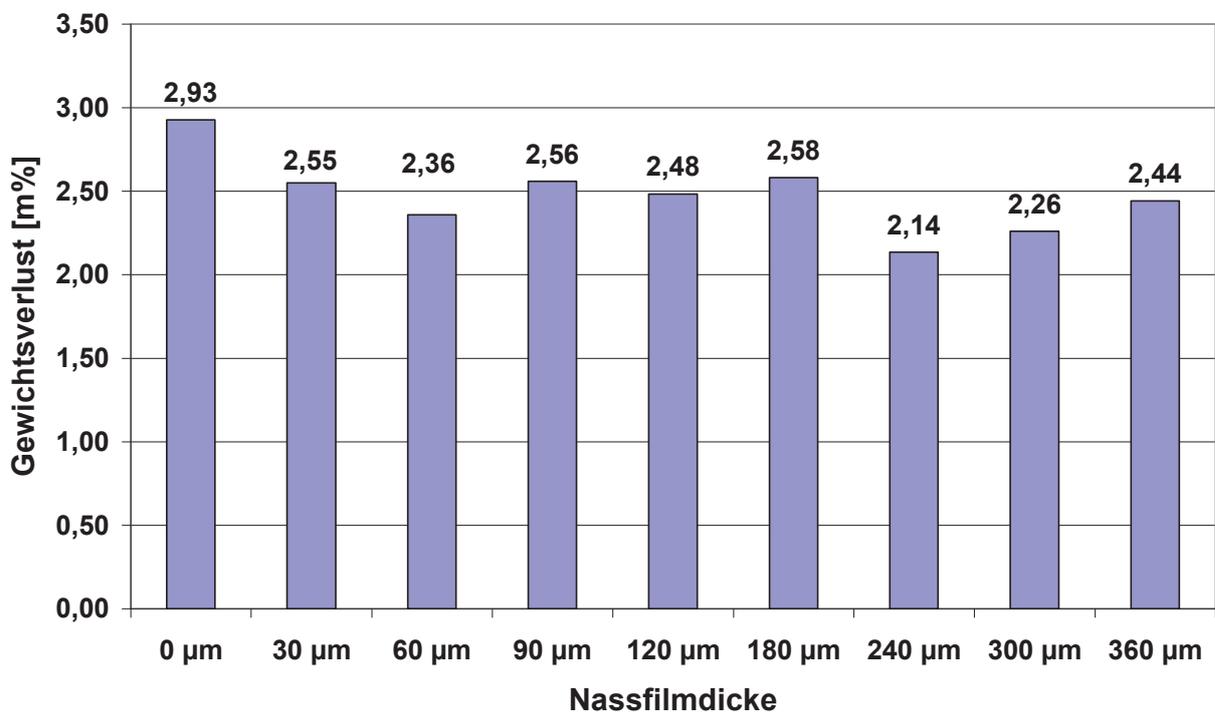


Abbildung 4.44: Darstellung des Gewichtsverlustes durch Trocknung im Exsikkator.

Der Gewichtsverlust durch Trocknung im Exsikkator ist beim beschichteten Karton, aufgrund der Hygroskopie des Barrierematerials geringer als beim unbeschichteten Karton. Über Wasserstoffbrückenbindungen wird das Wasser im PVOH

zurückgehalten und verbleibt so im Karton und der Barrierschicht. Würde die Trocknung bei erhöhter Temperatur stattfinden, wäre der Gewichtsverlust auch bei den beschichteten Proben ähnlich hoch wie bei den Unbeschichteten. Eine Korrelation zwischen Nassfilmdicke und Gewichtsverlust ist nicht erkennbar (s. Abb. 4.44).

4.3 Gewichtsverlust durch Trocknung

Die Trocknung wird für die Dauer von 48 Stunden bei Raumtemperatur in einem Exsikkator (Schott) durchgeführt. Für die Bestimmung der Durchschnittswerte des Gewichtsverlustes der unbeschichteten Kartonsorten werden je Sorte 27 Einzelmesswerte herangezogen.

4.3.1 Vergleich der Beschichtungen

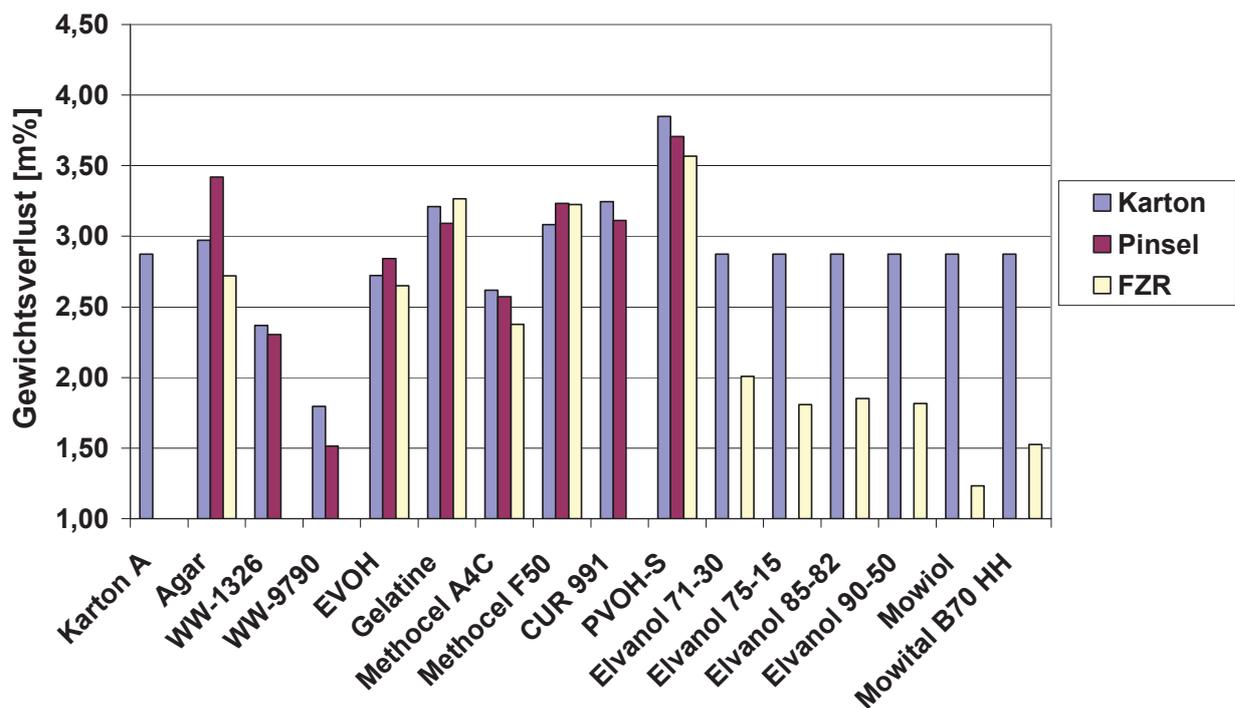


Abbildung 4.45: Gewichtsverlust von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton A nach Trocknung im Exsikkator (Methode der Applizierung lt. Legende).

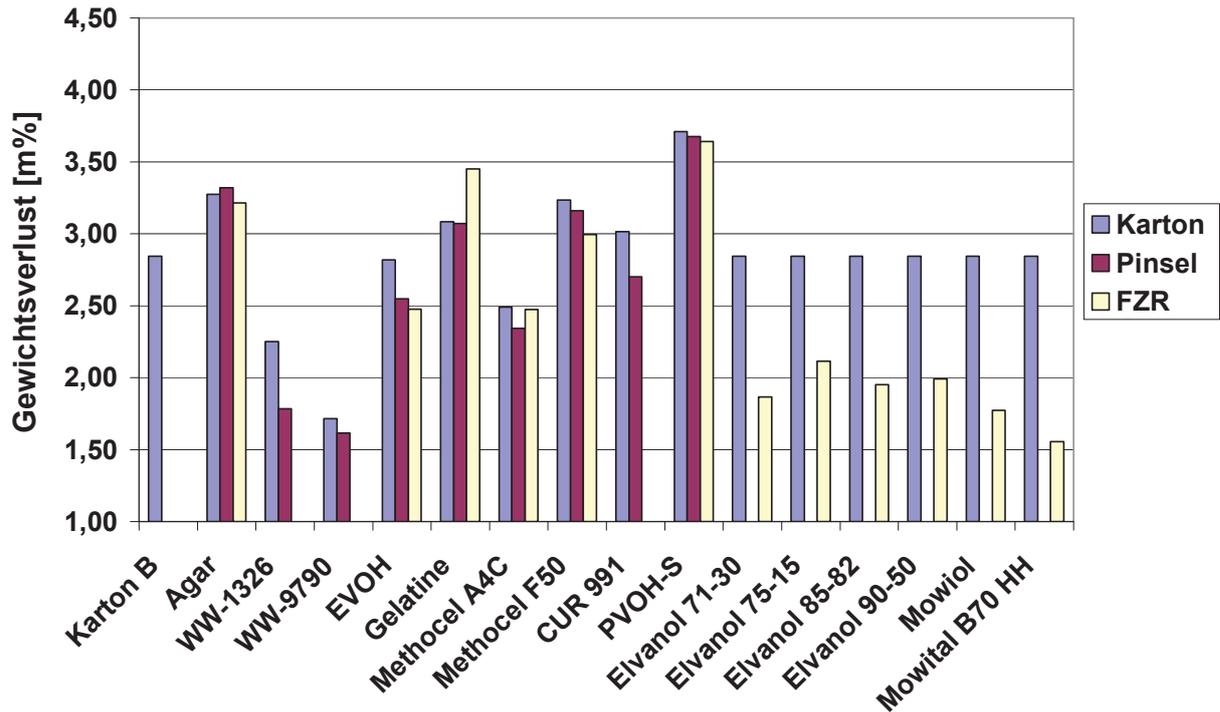


Abbildung 4.46: Gewichtsverlust von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton B nach Trocknung im Exsikkator (Methode der Applizierung lt. Legende).

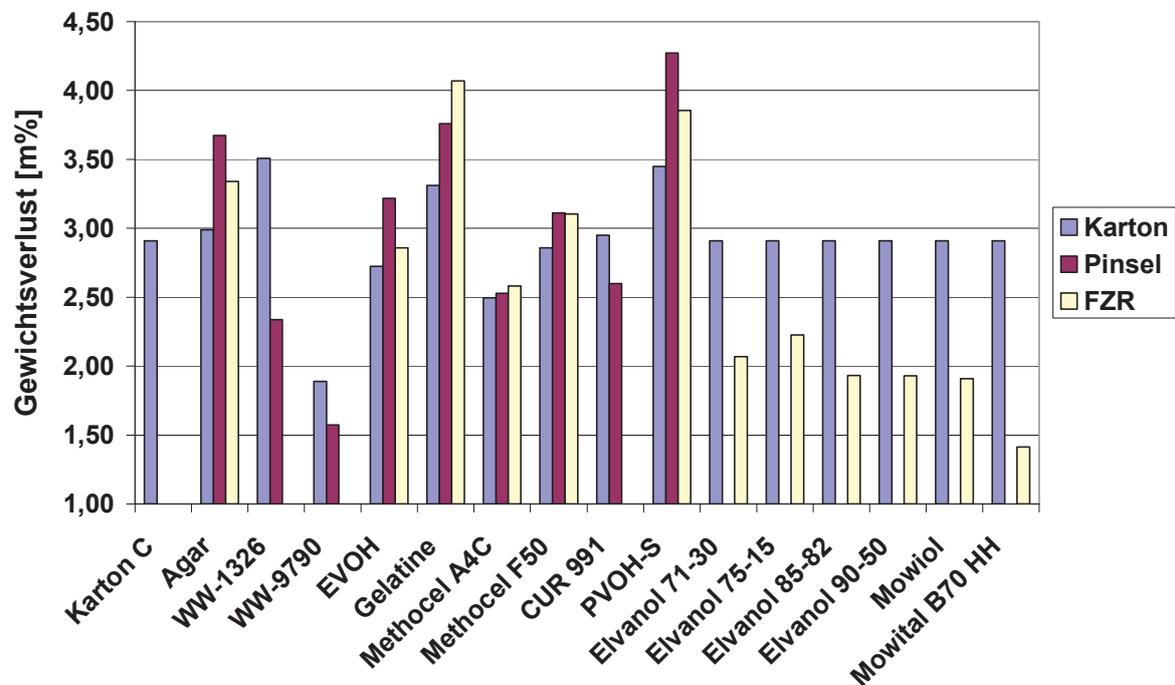


Abbildung 4.47: Gewichtsverlust von unbeschichtetem bzw. beschichtetem Karton C nach Trocknung im Exsikkator (Methode der Applizierung lt. Legende).

Beschichtet man mit dem Polysaccharid Agar, ist beim Auftrag mittels Lackierpinsel eine Erhöhung des Gewichtsverlustes messbar, was bei Karton A und C am besten sichtbar ist.

Wegen der geringeren Filmdicke beim Beschichten mit dem Filmziehrahmen wird weniger Wasser aus der Agar-Lösung durch die Kartons A und B aufgenommen bzw. wird die im Karton vorhandene Feuchtigkeit über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Barrierschicht zum Teil zurückgehalten. Karton C erweist sich hier als Ausnahme (s. Abb. 4.47), da dieser beim Aufbringen der Schicht diese regelrecht aufsaugt und die Feuchtigkeit im Karton verbleibt, anstatt dass diese während der Trocknungsdauer von 48 Stunden das überschüssige Wasser langsam abgibt.

Derselbe Effekt tritt auch beim Beschichten dieses Kartons mit Gelatine, EVOH und den modifizierten Cellulosen (Methocel[®] A4C und F50), sowohl beim Streichauftrag als auch beim Aufziehen mittels Filmziehrahmen auf (s. Abb. 4.47).

Betrachtet man den Gewichtsverlust von Karton A mit einer EVOH-Schicht, kann man feststellen, dass beim Applizieren mittels Lackierpinsel, dieser größer ist, als jener des unbeschichteten Kartons. Nach Aufzug der Schicht mit dem Filmziehrahmen jedoch ist der Gewichtsverlust geringer als der der reinen Kartonprobe (s. Abb. 4.45). Weiters könnte dies auch durch produktionsbedingte Schwankungen in der Rohstoffqualität oder durch den unterschiedlichen Ort der Probenentnahme verursacht werden.

Bei Betrachtung des Gewichtsverlustes nach Auftrag der Polymerdispersionen WW-1326, WW-9790 und CUR[®] 991 ist dieser bei allen Kartonsorten geringer als auf den unbeschichteten Kartons. Ursache könnten die für die Herstellung der Dispersionen eingesetzten Emulgatoren sein, die hygroskopisch sind (vgl. Abb. 4.45-4.47).

Die modifizierte Cellulose Methocel[®] A4C bindet die in Karton A vorhandene Feuchtigkeit, deshalb ist der Gewichtsverlust nach Auftrag, unabhängig vom Verfahren, niedriger (s. Abb. 4.45). Dies ist auch bei Karton B der Fall, jedoch in geringerem Ausmaß (Abb. 4.46). Karton C nimmt mehr Wasser aus dem Gel auf und kann durch die Trocknung im Exsikkator mehr von diesem abgeben, deshalb steigt der Gewichtsverlust an, was auch bei Auftrag von Methocel[®] F50 auf diesen Karton und auch bei Karton A auftritt (vgl. Abb. 4.45 und 4.47).

Durch die Beschichtung mit handelsüblicher Gelatine sinkt beim Streichauftrag die Gewichtsabnahme der Proben A und B, wobei dies bei Probe B nur in geringerem Maße auftritt (vgl. Abb. 4.45 und 4.46). Auffällig ist die deutliche Erhöhung des Gewichtsverlustes nach dem Aufzug einer Gelatineschicht bei Karton B, der üblicherweise weniger Wasser abgibt bei dieser Art von Auftrag.

Durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polyvinylalkohol (PVOH-S, Mowiol[®] und Elvanol[®] - Sorten) und dem im Karton gebundenen Wasser sind die Gewichtsverluste der beschichteten Proben niedriger als beim reinen Karton (s. Abb. 4.45-4.47). Eine Ausnahme bildet die Beschichtung mit PVOH-S auf Karton C, sowohl beim Auftrag durch Streichen als auch beim Applizieren mit einem Filmziehrahrmen.

Das größere Wasseraufnahmevermögen dieses Kartons ist dafür verantwortlich, dass dieser das Wasser der PVOH-S-Lösung sehr schnell absorbiert und somit fast zur Gänze durchtränkt ist. Im Extremfall dringt das Barrierematerial sogar durch die gestrichene Vorderseite des Substrats wieder aus, während dies bei den anderen beiden Kartonsorten nie der Fall ist. Des weiteren kann dies auch durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren und die unterschiedlichen Rohstoffe verursacht werden, da Karton C aus den nicht hochwertigen Recyclingfasern hergestellt wird, wie Karton A und B. Dadurch kann die vorliegende Abweichung erklärt werden.

Der geringe Gewichtsverlust der Proben mit Mowital[®] B70 HH entsteht zum einen durch den Einsatz des Lösungsmittels Ethanol, zum Anderen durch die nicht substituierten Hydroxygruppen des Polyvinylbutyrals, die mit dem im Karton vorhandenen Wasser, Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Es ist auch möglich, dass Ethanol beim Trocknen nach dem Beschichten auf einen Teil des Wassers als eine Art Schleppmittel wirkt und so dem Karton Wasser entzieht.

4.4 Beurteilung der Migration aus dem Karton

Folgende Arten der Migration wurden von der Mayr-Melnhof Karton GmbH (Frohnleiten/Österreich) gemessen, und vom Verfasser der Arbeit ausgewertet.

- Gesamtmigration
- Migration von aliphatischen Kohlenwasserstoffen
- Migration von Diisobutylphthalat (DIBP) und Dibutylphthalat (DBP)
- Migration von Toluol und Benzaldehyd

Tabelle 4.1: Verwendete Abkürzungen in den nachfolgenden Unterkapiteln

Gesamt 1	Gesamtmigration
Gesamt 2	Gesamtmigration (bessere Auflösung)
KW 1	Migration von Kohlenwasserstoffen
KW 2	Migration von Kohlenwasserstoffen (bessere Auflösung)
DIBP / DBP	Migration von DIBP und DBP aus dem Karton
Toluol	Migration von Toluol
Benzaldehyd	Migration von Benzaldehyd

Da manche Beschichtungen ihrerseits leicht flüchtige Substanzen in das Sorptionsmittel abgeben, verzerren sie die Messergebnisse der anderen Beschichtungen (Gesamt 1, KW 1). Um dies zu kompensieren, werden die Daten für diese Beschichtungen aus den Auswertungen entfernt, und die dadurch genaueren Messdaten analysiert und dargestellt (Gesamt 2, KW 2). Die Werte für die Migration aus dem unbeschichteten Karton sind in Tabelle 4.2 angeführt und werden als Referenz bei der Auswertung verwendet. Die Migrationsdaten, die für beschichteten Karton erhalten wurden, werden zur besseren Vergleichbarkeit auf die Referenzwerte (erhalten mit unbeschichtetem Karton) normiert und in den folgenden Kapiteln gegenübergestellt.

Tabelle 4.2: Migration aus dem unbeschichteten Karton (Sorte A) in das Sorptionsmittel Tenax[®]

Substanz	Stoffmenge / Fläche [mg dm ⁻²]
Gesamt 1	0,700
Gesamt 2	0,690
KW 1	0,054
KW 2	0,055
DIBP	0,148
DBP	0,017
Toluol	0,005
Benzaldehyd	0,012

In einigen Fällen ergeben sich relative Migrationswerte, die über 100 Prozent liegen, was zwei Ursachen hat. Zum einen liegen chargenbedingte Schwankungen der migrationsfähigen Inhaltsstoffe des Kartons vor, weiters ist auch bei der quantitativen analytischen Bestimmung eine Fehlergrenze zu beachten. Hierdurch können einzelne relative Migrationswerte scheinbar über 100 Prozent liegen. Ein weiterer Effekt ergibt sich dadurch, dass in einzelnen Beschichtungssystemen Inhaltsstoffe vorliegen können, zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, die bei der analytischen Bestimmung in das Sorbens (Tenax[®]) übergehen und dadurch eine erhöhte Gesamtmigration sowie eine erhöhte Migration von Einzelkomponenten (z. B. Kohlenwasserstoffen) aus dem Karton-Material selbst verursachen. Dies wird in den folgenden Kapiteln gesondert besprochen.

4.4.1 AGAR

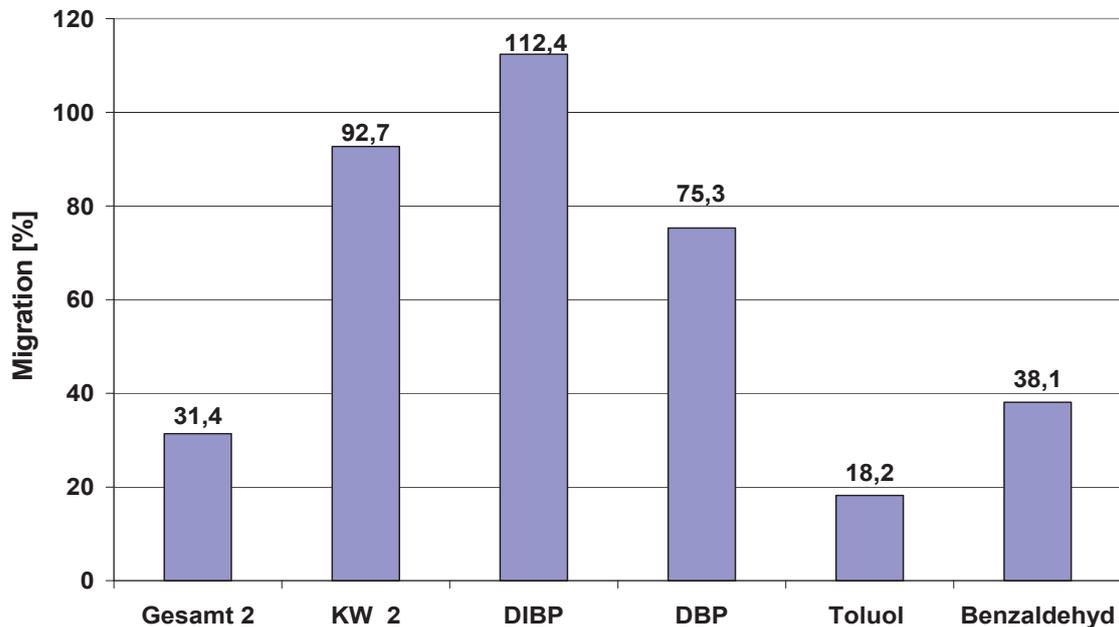


Abbildung 4.48: Migration durch Agar als Beschichtung (120 μm Nassfilmauftrag);
100 % = unbeschichteter Karton.

Agar unterbindet die Gesamtmigration aus dem Karton hervorragend (s. Abb. 4.48 "Gesamt 2"), ist jedoch eine schlechte Barriere gegenüber Kohlenwasserstoffen (KW 2) und Phthalaten (DIBP, DBP). Aufgrund seiner Struktur wäre eine bessere Sperrwirkung gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten gewesen. Möglicherweise liegt dies an der geringen Konzentration von Agar in der aufgetragenen wässrigen Lösung (8,3 m%). Die Migration von Toluol wird in größerem Maße unterbunden als die von Benzaldehyd.

4.4.2 Crayvallac® WW-1326

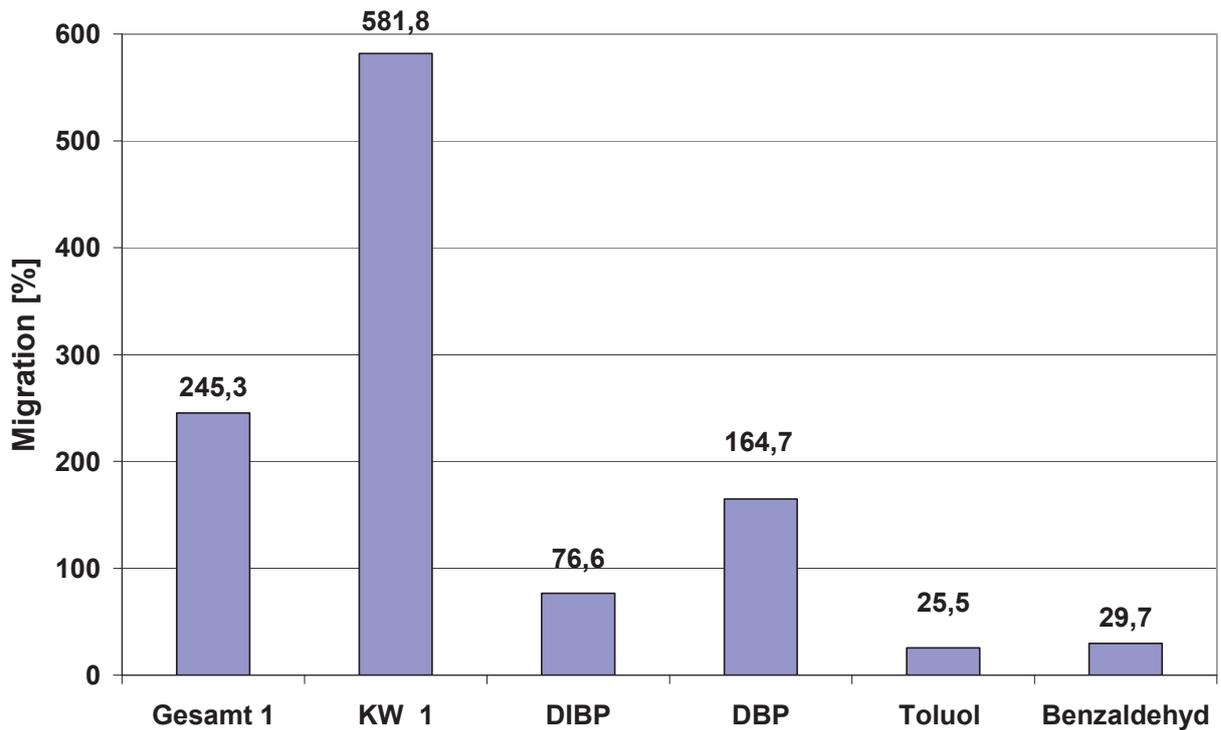


Abbildung 4.49: Migration durch Crayvallac® WW-1326 als Beschichtung (Pinselauftrag); 100 % = unbeschichteter Karton.

Die wässrige Polyolefin-Dispersion Crayvallac® WW-1326 ist ein äußerst schlechtes Barrierematerial, nur gegenüber Toluol und Benzaldehyd wird eine akzeptable Sperrwirkung erzielt (s. Abb. 4.49). Offensichtlich treten aus der Beschichtung selbst kurzkettige KW in das Sorptionsmittel aus, weshalb die Migration von Kohlenwasserstoffen annähernd versechsfacht wird. Da es sich hier um eine Wachsdispersion handelt, die nach Trocknung warmgelagert (10 min, 120 °C) wird, könnte es auch möglich sein, dass sich Komponenten der Beschichtung thermisch-oxidativ zersetzen und so eine erhöhte Kohlenwasserstoffmigration beim Messen vortäuschen. Eine weitere Ursache dafür könnte der Austritt von Emulgatoren aus der Beschichtung sein. Die Migration von DBP aus dem Karton ist höher als die von DIBP, was durch die verzweigten Isobutyl-Seitengruppen in DIBP erklärt werden kann.

4.4.3 Crayvallac® WW-9790

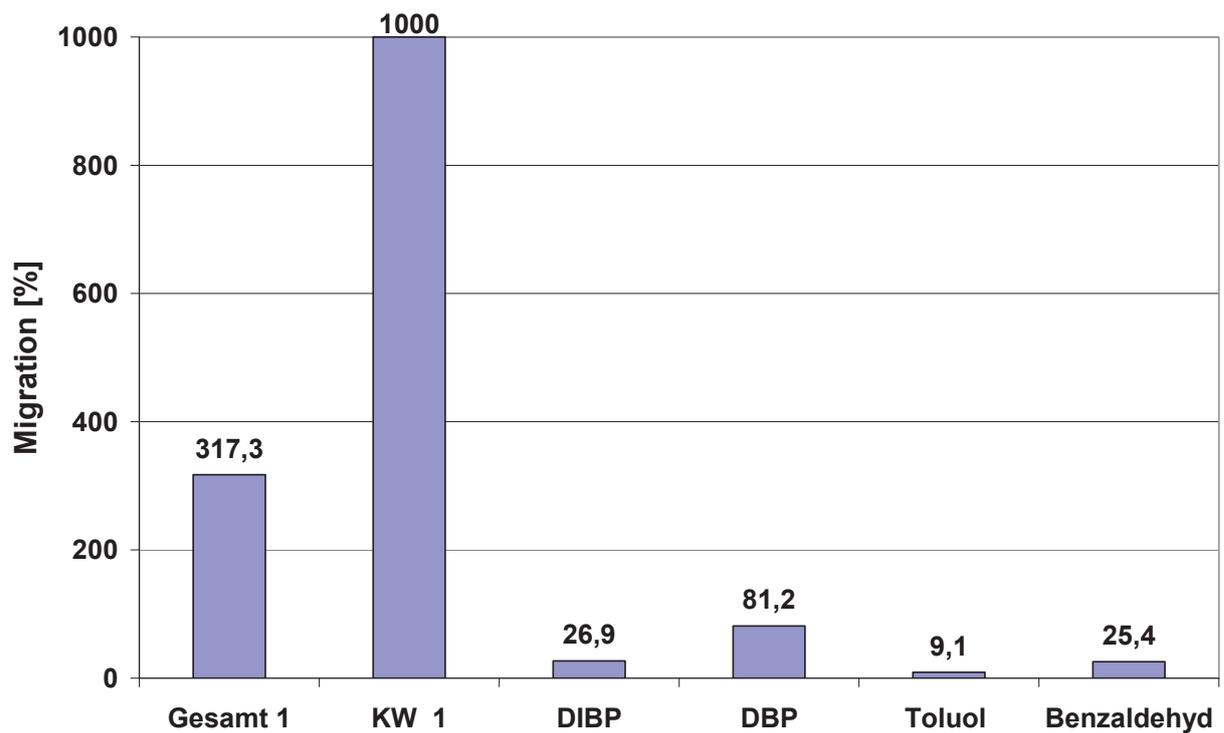


Abbildung 4.50: Migration durch Crayvallac® WW-9790 als Beschichtung (Pinselauftrag); 100 % = unbeschichteter Karton.

Bezüglich der Gesamt- und der Kohlenwasserstoffmigration ist die PTFE-modifizierte Wachsdispersion Crayvallac® WW-9790 deutlich schlechter als die vorhergehende (WW-1326). Die hohe Migration von Kohlenwasserstoffen in das Sorptionsmittel Tenax® wird von den in Kapitel 4.3.3 genannten Gründen verursacht. Die Ursachen für die Unterschiede der Migration von DIBP und DBP wurden ebenso im vorherigen Kapitel beleuchtet. WW-9790 scheint laut den vorhandenen Messdaten eine gute Barriere gegen aromatische, leicht flüchtige Substanzen zu sein. Die Migration von Toluol wird auf neun Prozent – im Vergleich zum Karton – erniedrigt und jene von Benzaldehyd auf 25 Prozent.

Die mangelnde Haftung der Barrierschicht auf dem Substrat und ein damit einhergehendes Abplatzen und Ablösen führen zu den schlechten Barriereigenschaften. Dies ist eine Folge der PTFE-Modifizierung.

4.4.4 Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (EVOH)

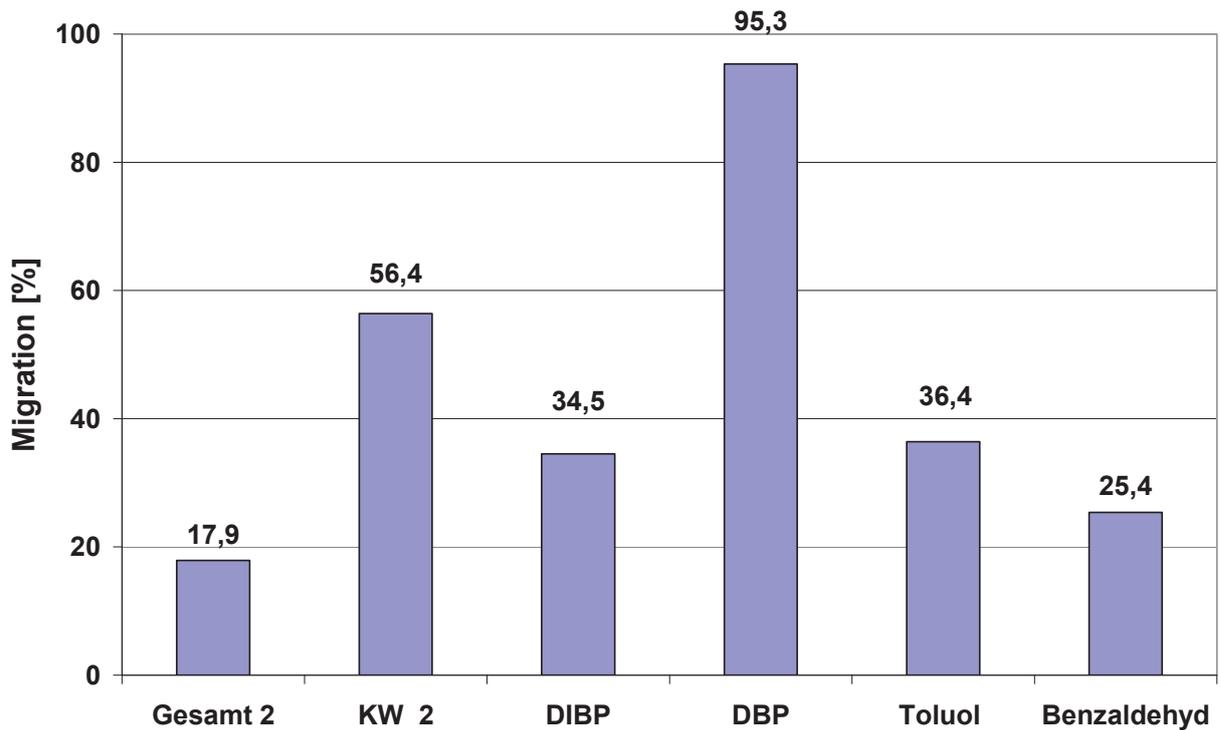


Abbildung 4.51: Migration durch EVOH als Beschichtung (120 μm Nassfilmaufzug); 100 % = unbeschichteter Karton.

Das teilpolare Copolymer EVOH inhibiert aufgrund seiner Struktur die Gesamtmigration erheblich. Durch die unpolaren Ethylen-Einheiten ist es jedoch eine schlechte Barriere gegen aliphatische Kohlenwasserstoffe (s. Abb. 4.51) und unterbindet ebenso schlecht die Migration von DBP. Gegenüber DIPB, Toluol und Benzaldehyd ist EVOH hingegen eine gute Sperrschicht. Das Lösungsmittelgemisch Isopropanol/Wasser führt zu keinem Anstieg der Gesamtmigration.

4.4.5 Gelatine

Die Polypeptidhelix von Gelatine führt aufgrund der hohen Packungsdichte (Wasserstoffbrückenbindungen!) des getrockneten Films zu einer starken Herabsetzung der Gesamtmigration. Die Sperrwirkung gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist ebenso akzeptabel. Ebenso ist das Polypeptid hervorragend als Weichmacherbarriere und als Sperrschicht gegenüber aromatischen, leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen geeignet (s. Abb. 4.52). Ein weiterer Vorteil ist die biologische Abbaubarkeit und die Möglichkeit der Wiederverwertung der beschichteten Kartons im Zuge des Altpapierrecyclings.

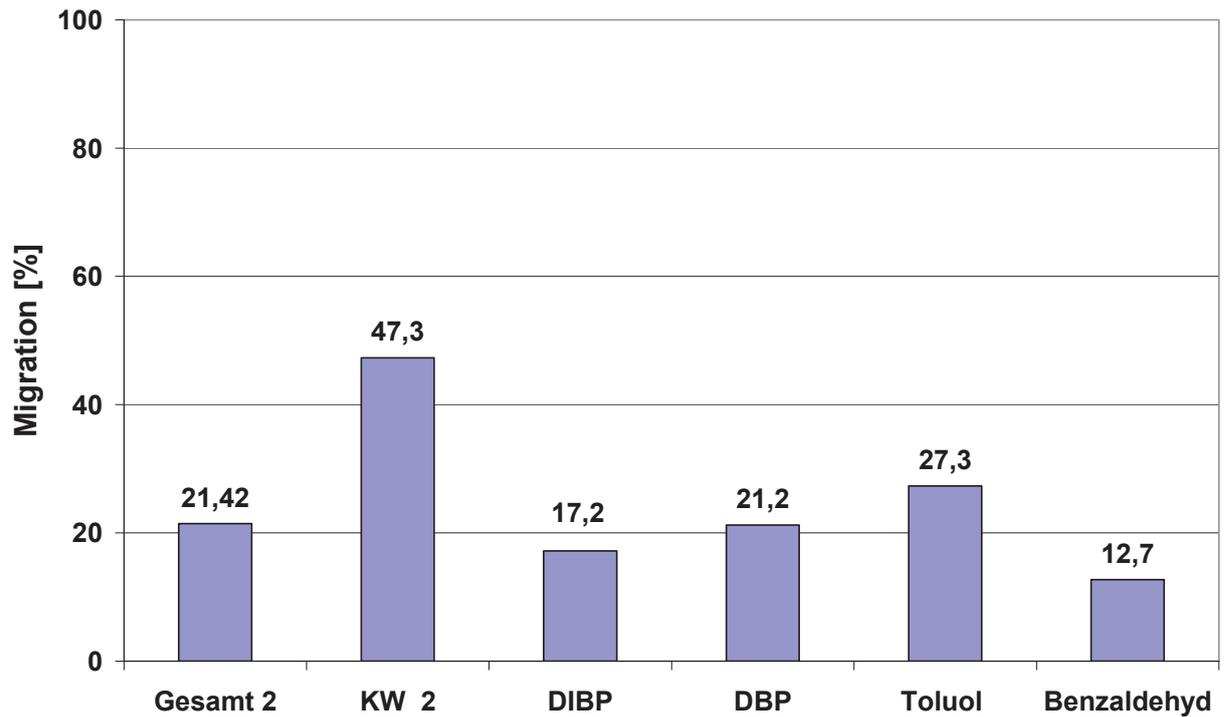


Abbildung 4.52: Migration durch Gelatine als Beschichtung (120 µm Nassfilmaufzug); 100 % = unbeschichteter Karton.

4.4.6 Methocel[®] A4C (Methylcellulose)

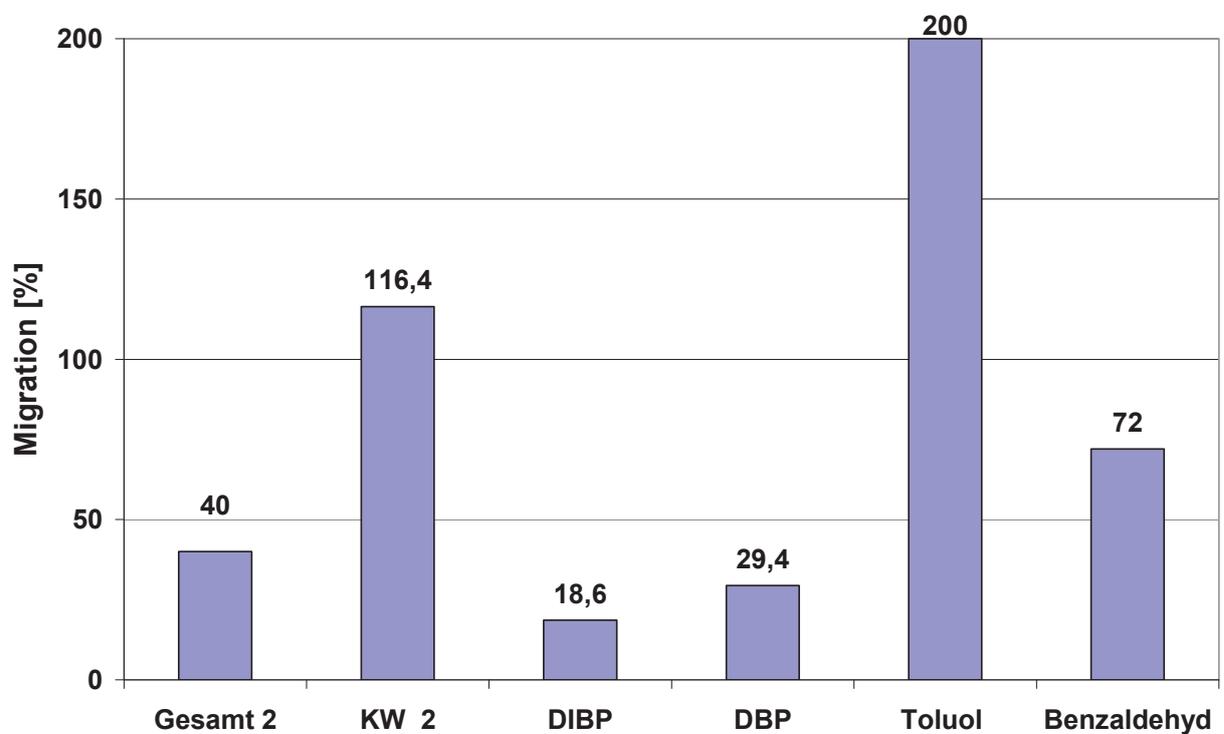


Abbildung 4.53: Migration durch Methocel[®] A4C als Beschichtung (120 µm Nassfilmaufzug); 100 % = unbeschichteter Karton.

Die modifizierte Cellulose ist als Sperre gegenüber leicht flüchtigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht geeignet (vgl. Abb. 4.53: KW 2, Toluol, Benzaldehyd). Da die Hydroxygruppen von Cellulose bei Methocel® A4C durch Methylgruppen substituiert sind, können Kohlenwasserstoffe leichter durch die Beschichtung dringen. Die Gesamt- und die Phthalatmigration werden erheblich herabgesetzt. Methylcellulose ist physiologisch absolut unbedenklich und kommt als Lebensmittelzusatzstoff E 461 zur Anwendung. Es ist auch biologisch abbaubar und würde die Rückführung der beschichteten Kartons in den Recyclingkreislauf ermöglichen.

4.4.7 Methocel® F50 (Hydroxypropyl-Methylcellulose)

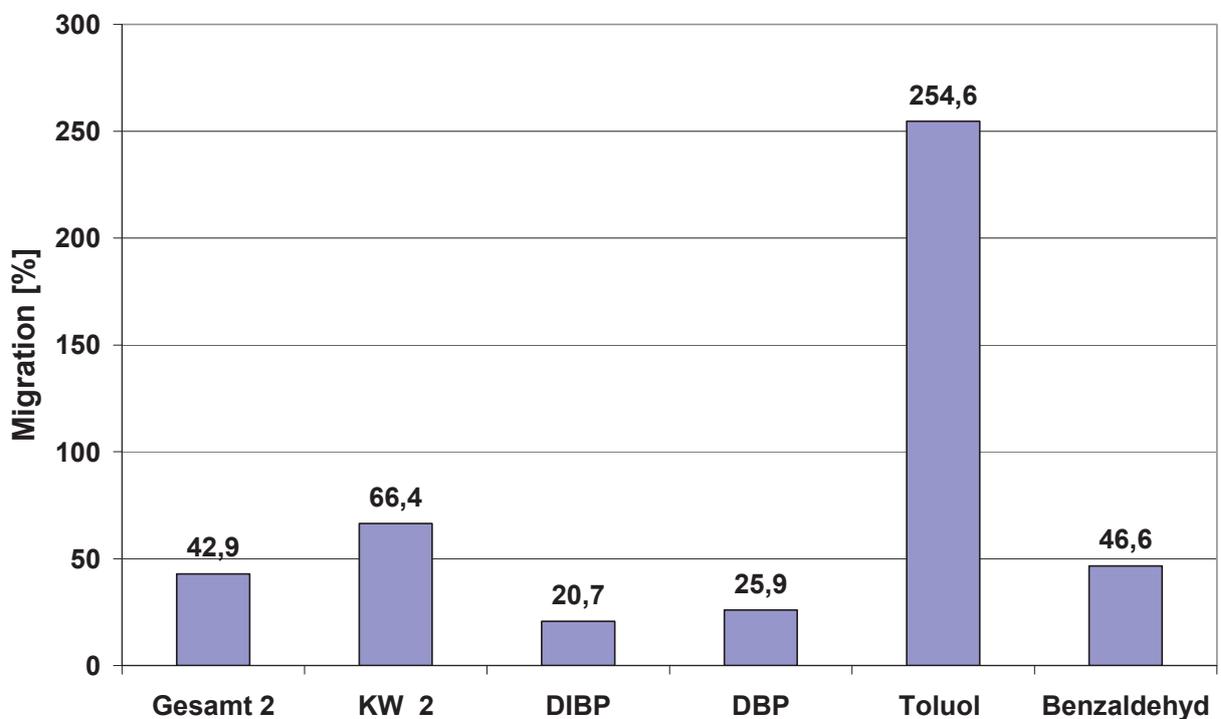


Abbildung 4.54: Migration durch Methocel® F50 als Beschichtung (120 µm Nassfilmaufzug); 100 % = unbeschichteter Karton.

Hydroxypropyl-Methylcellulose ist insgesamt gesehen eine bessere Barriere als Methocel® A4C, was durch die unterschiedlich substituierten Hydroxygruppen erklärt werden kann (vgl. Abb. 4.53 und 4.54). Auch sinkt wegen der Struktur die Kohlenwasserstoffmigration stark ab, einzig die Sperrwirkung gegenüber Toluol ist nicht akzeptabel. Wie Methylcellulose ist Methocel® F50 ein physiologisch unbedenklicher, biologisch abbaubarer Lebensmittelzusatzstoff, der als E 464 zum

Einsatz kommt. Die erhöhte Migration von Toluol wird im vorhergehenden Kapitel bereits erläutert.

4.4.8 Alberdingk CUR[®] 991 (Polyurethan-Dispersion)

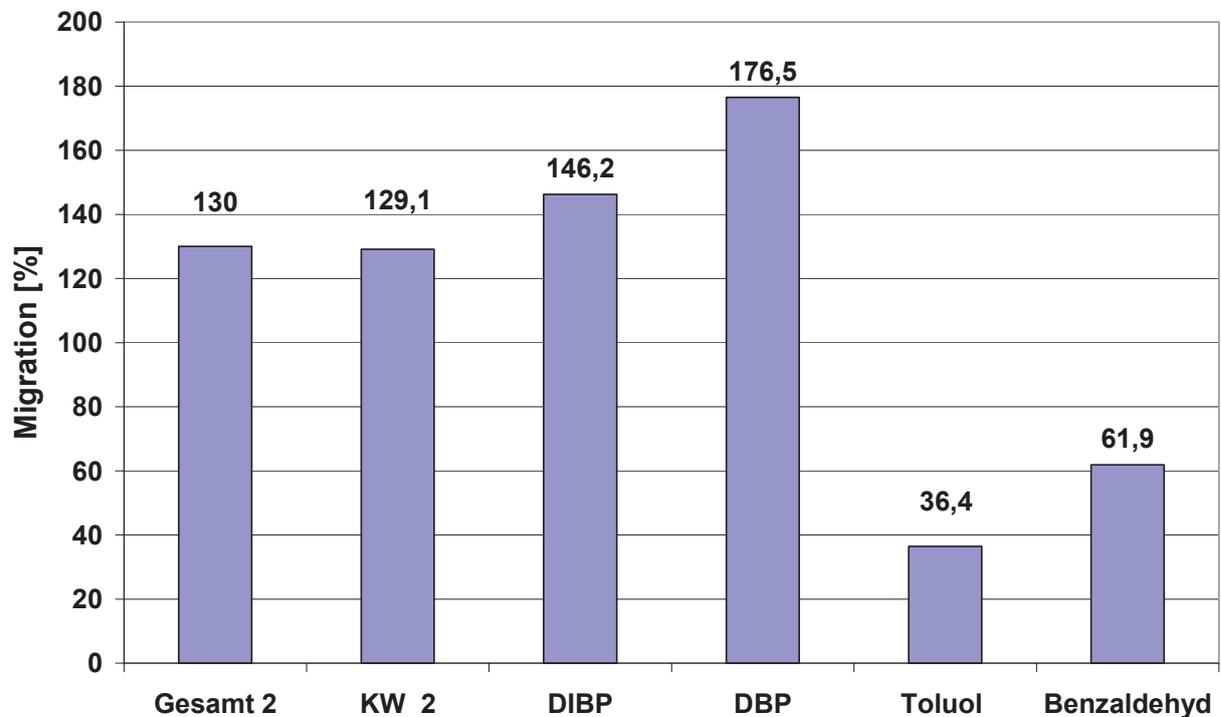


Abbildung 4.55: Migration durch Alberdingk CUR[®] 991 als Beschichtung (Streichauftrag); 100 % = unbeschichteter Karton.

Nach der Auftragung und der Trocknungsdauer von 48 Stunden werden die beschichteten Proben für 15 Minuten im Trockenschrank bei 70 °C zur Verbesserung der Filmqualität ausgelagert. Jedoch tritt das Gegenteil ein, die Beschichtung versprödet und bildet Risse. Dadurch sind die Barriereigenschaften für die geforderte Anwendung ungenügend, lediglich die Migration von Toluol wird signifikant herabgesetzt und jene von Benzaldehyd gebremst. Die Messung der anderen Komponenten zeigt jedoch schlechte Barriereigenschaften (s. Abb. 4.55). Die Erhöhung der Migration auf über hundert Prozent, deutet auf einen zusätzlichen Austritt von flüchtigen Substanzen aus der Beschichtung hin, vor allem bei Betrachtung der Migration von Phthalaten. Dies lässt den Schluss zu, dass Phthalate in der Beschichtung vorhanden sind, die aus dieser in das Sorptionsmittel Tenax[®] migrieren.

4.4.9 PVOH-S (Polyvinylalkohol)

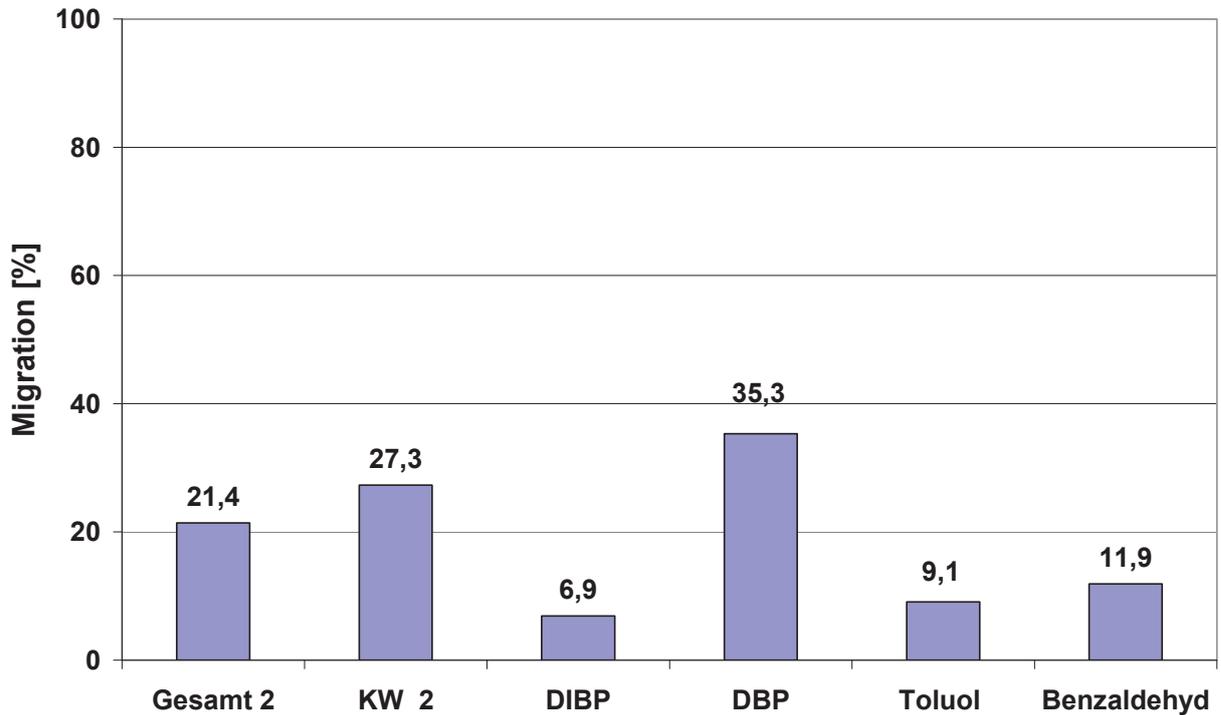


Abbildung 4.56: Migration durch PVOH-S als Beschichtung (120 µm Nassfilmauftrag); 100 % = unbeschichteter Karton.

Es ist allgemein bekannt, dass PVOH aufgrund des dichten Wasserstoffbrückennetzwerkes hervorragende Barriereigenschaften besitzt. Bei der Migrationsmessung ist dieses klar ersichtlich. Besonders stark ist die Sperrwirkung auf die Migration gegenüber DIBP und leicht flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (s. Abb. 4.56). Auch wird die Gesamtmigration stark inhibiert. Wegen seiner Polarität wirkt das Polymer lipophob und stößt deshalb auch Kohlenwasserstoffe ab, deshalb verringert sich die Kohlenwasserstoff-Migration ebenfalls stark.

Polyvinylalkohol ist weiters recycelbar, physiologisch unbedenklich und ausgezeichnet wasserlöslich, was auf der anderen Seite ein Problem darstellen kann. Durch die starke Hygroskopie nimmt PVOH Luftwasserdampf auf, wodurch das Wasserstoffbrücken-Netzwerk aufgebrochen wird und die Barrierewirkung abnehmen kann.

4.4.10 Mowiol 56-98 (Polyvinylalkohol)

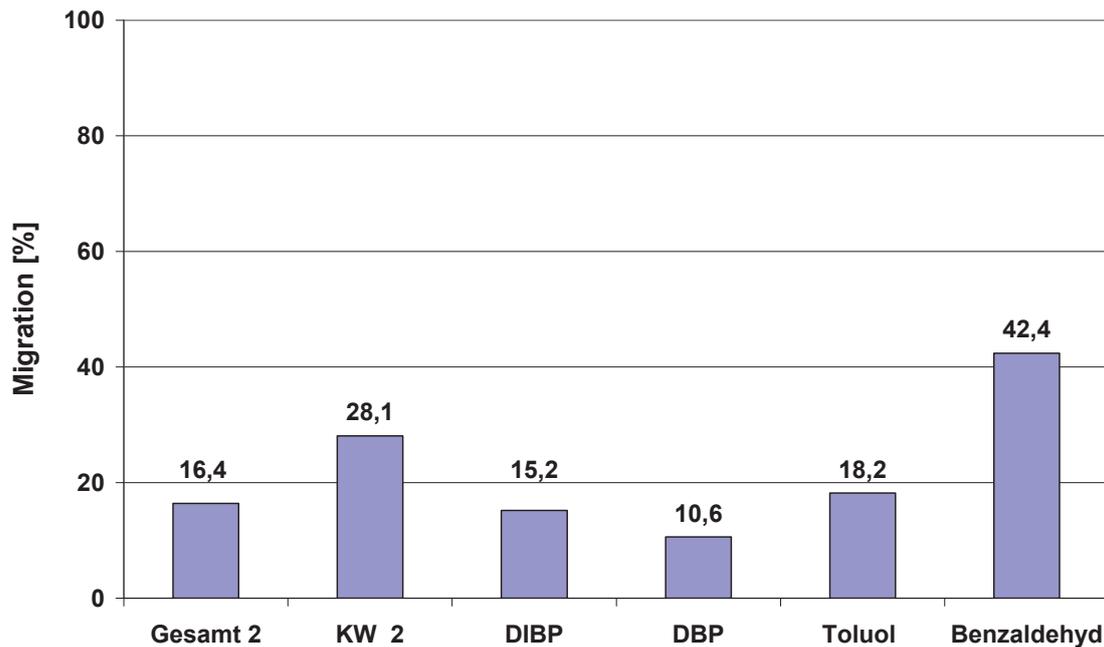


Abbildung 4.57: Migration durch Mowiol[®] 56-98 als Beschichtung (120 µm Nassfilmauftrag); 100 % = unbeschichteter Karton.

Mit Mowiol[®] 56-98 steht ein nahezu vollhydrolysiertes Polyvinylalkohol zur Verfügung, der sich wegen seiner hohen Packungsdichte als hervorragendes Barrierematerial erweist. Die Gesamtmigration sowie die Migration von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Phthalaten und Toluol werden auf unter zwanzig Prozent des ursprünglichen Wertes gesenkt. Benzaldehyd wird zwar ebenso blockiert, jedoch in einem geringeren Maße (s. Abb. 4.57).

4.4.11 Mowital[®] B70 HH (Polyvinylbutyral, PVB)

Polyvinylbutyral wird aus PVOH hergestellt und besitzt neben den Acetalseitengruppen auch Hydroxy- und Acetatgruppen, abhängig vom Ausgangsprodukt. Wegen dieser vielfältigen Struktur sind die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sehr stark und es eignet sich trotz der Lösung in Ethanol ausgezeichnet als Barrierematerial (s. Abb. 4.58). Ein Schwachpunkt ist die relativ hohe Durchlässigkeit der Beschichtung gegenüber Toluol; ein weiterer, dass das Polymer in Alkohol gelöst werden muss. Nichtsdestotrotz ist PVB eine ausgezeichnete Migrationsbarriere, vor allem gegenüber Phthalaten.

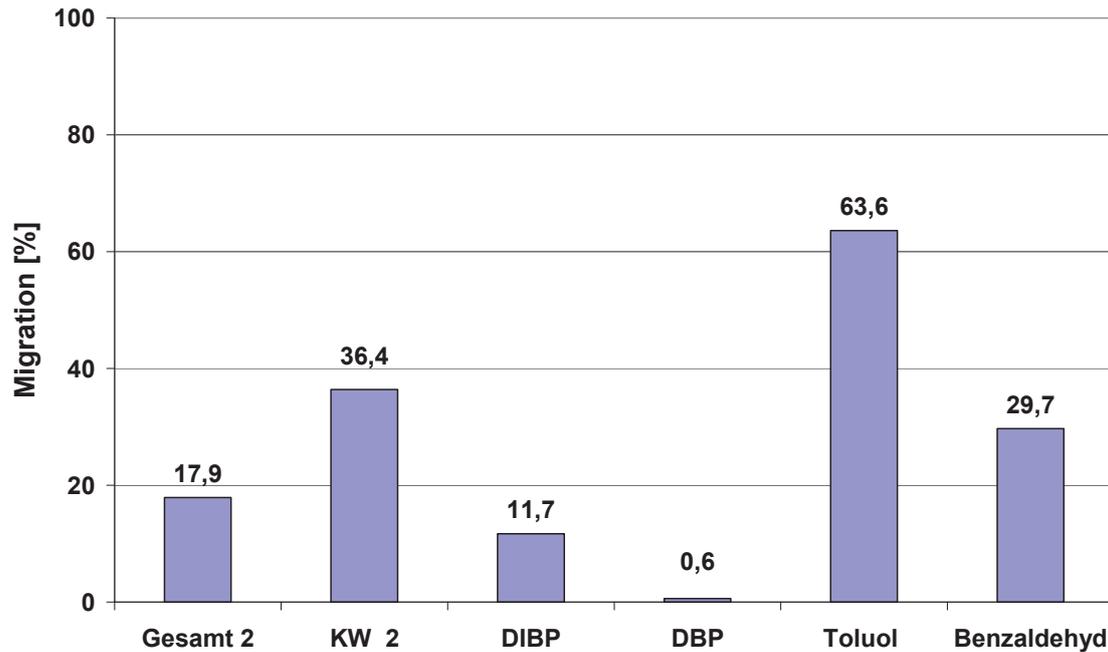


Abbildung 4.58: Migration durch Mowital[®] B70 HH als Beschichtung (120 µm Nassfilmauftrag); 100 % = unbeschichteter Karton.

4.4.12 Schichtdickenvariation von PVOH-S

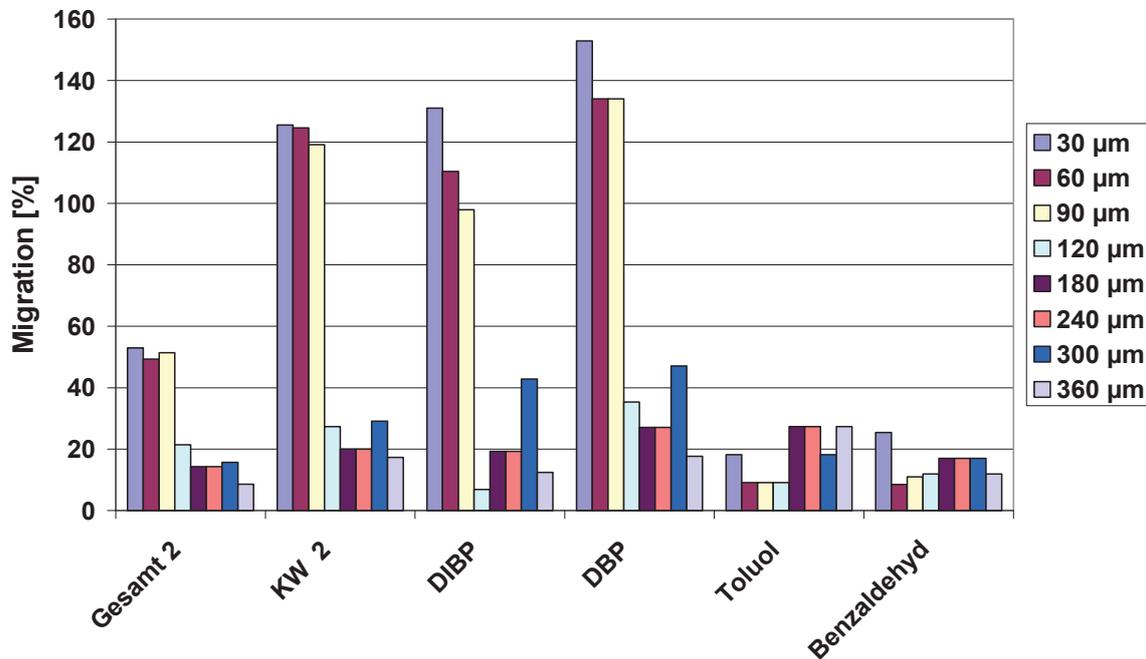


Abbildung 4.59: Darstellung der Änderung der Migration abhängig von der Nassfilmdicke bei Auftrag von PVOH-S mittels Filmziehrahmen; 100 % = unbeschichteter Karton.

Bis zu einer Nassfilmdicke von 90 Mikrometern werden nur die Unregelmäßigkeiten der Kartonoberfläche aufgefüllt und ausgeglichen. Die Gesamtmigration wird zwar halbiert und die Migration von Toluol und Benzaldehyd sinkt ebenso, jedoch ist keine Sperrwirkung gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Phthalaten erkennbar.

Allgemein treten die besten Barriereigenschaften bei einem Nassfilmauftrag von 120 Mikrometern auf. Beim Applizieren von 300 µm zeigt sich eine Verschlechterung der Sperrwirkung, was sich auf ein mögliches Abschaben der Schicht beim Aufzug und eine wiederholte Wasseraufnahme erklären lässt. Favorisiert wird ein Aufzug von 120 Mikrometern, da die Schicht nur einmal aufgetragen werden muss und da mögliche Fehlereinflüsse durch eine zweite oder dritte Applikation ausgeschlossen werden können. Des Weiteren ist die Sperrwirkung der 120 µm-Nassfilmschicht ausreichend.

4.4.13 DuPont Elvanol[®] (Polyvinylalkohol)

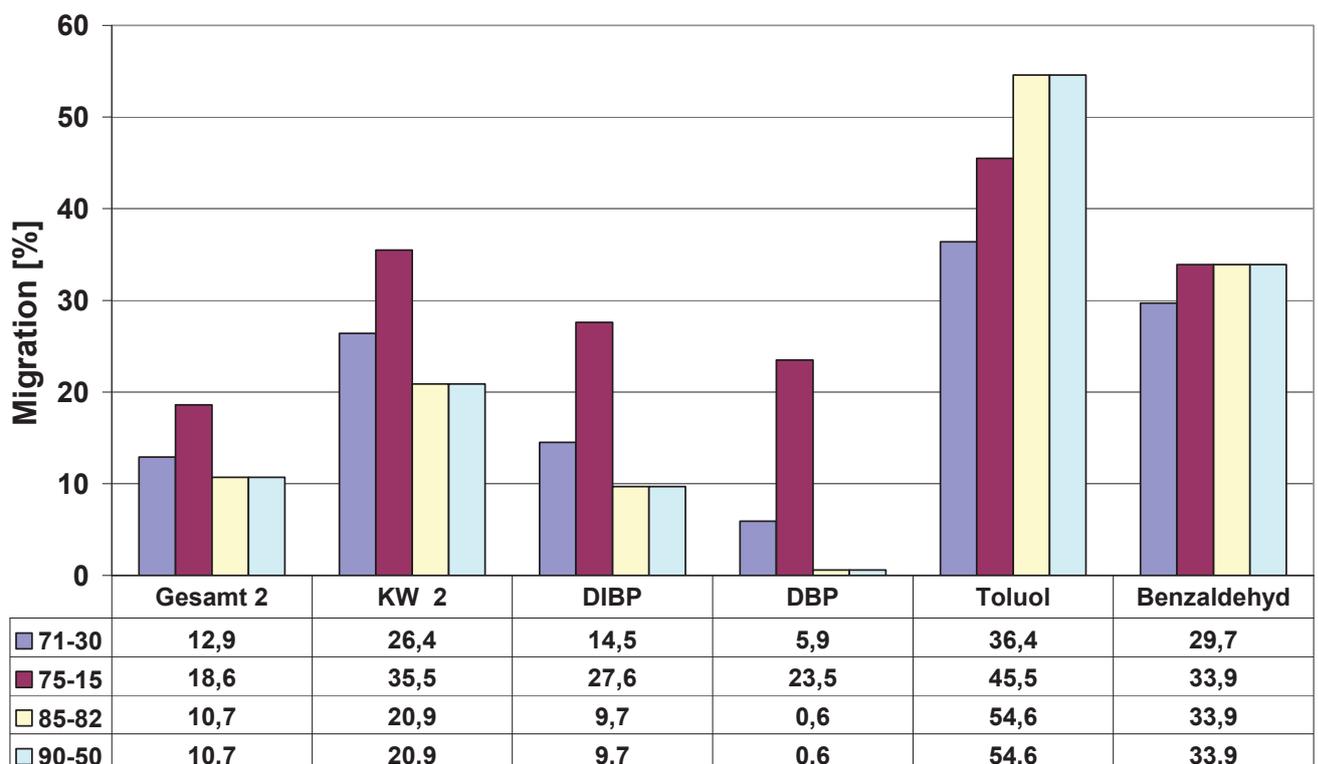


Abbildung 4.60: Migration durch Elvanol[®] als Beschichtung (120 µm Nassfilmauftrag); 100 % = unbeschichteter Karton.

Alle eingesetzten Elvanol[®]-Typen sind hervorragend als Barriermaterial für Kartonverpackungen geeignet. Ein weiterer Vorteil gegenüber Mowiol[®] und PVOH-S

ist, dass es möglich ist, höhere Konzentrationen dieser Polymertypen in Wasser zu lösen (15 m% statt 10 m%). Dadurch ist die Sperrschicht nach Applikation und Trocknung dichter gepackt und man erzielt auf diesem Weg bessere Barriereigenschaften.

Die relativ schlechteste Barrierewirkung zeigte Elvanol[®] 75-15. Möglicherweise hat dieses Polymer eine relativ geringe Molmasse oder einen geringen Hydrolysegrad. Mangels Informationen vonseiten des Herstellers über die Zusammensetzung der Typen oder Spezifikationen kann dies nicht ausgeschlossen werden. Alle eingesetzten Elvanol[®]-Typen sind hervorragende Barrierematerialien gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Phthalaten. Die Migration von Toluol wird nicht in diesem Maße inhibiert, wobei Elvanol 85-82 hier die schlechtesten Eigenschaften hat (s. Abb. 4.60).

4.4.14 Gesamtmigration

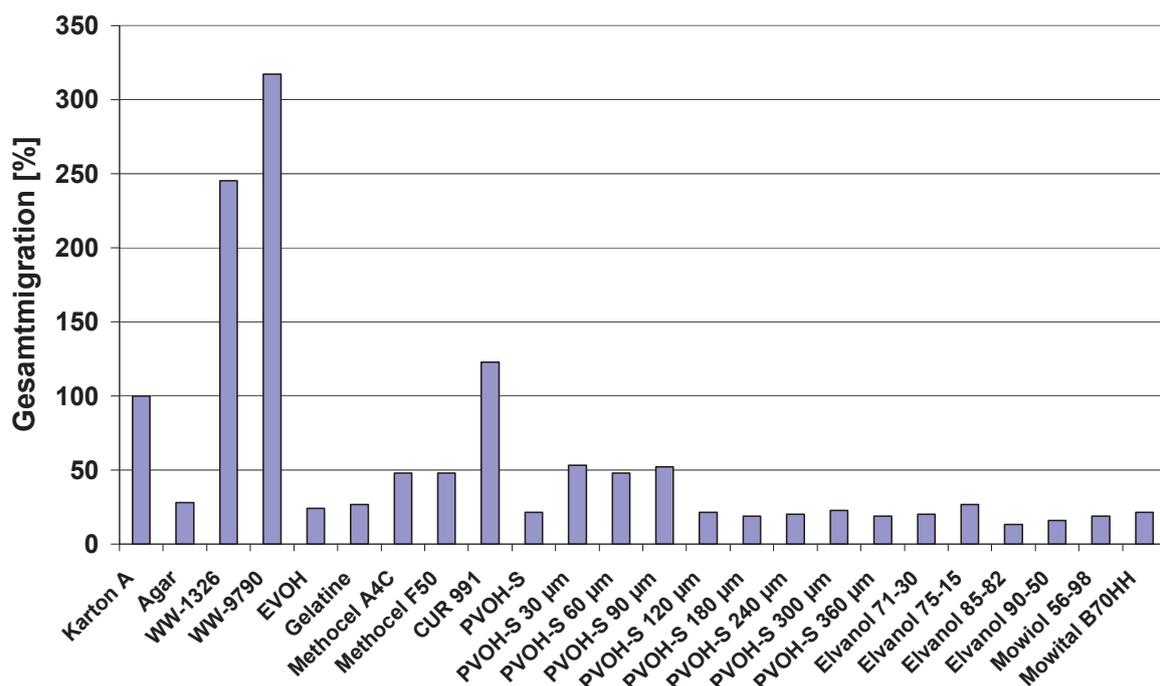


Abbildung 4.61: Gesamtmigration („Gesamt 1“) in das Sorptionsmittel Tenax[®], Vergleich der beschichteten Kartons mit dem unbeschichteten Karton.

In Abbildung 4.61 ist erkennbar, dass die hohe Durchlässigkeit der Polyolefin-Dispersionen (WW-1326, WW-9790) einen Vergleich aller Substanzen in einer Grafik

schwierig macht, deshalb sind diese aus der nachfolgenden Abbildung 4.62 entfernt worden, um diese aussagekräftiger zu machen.

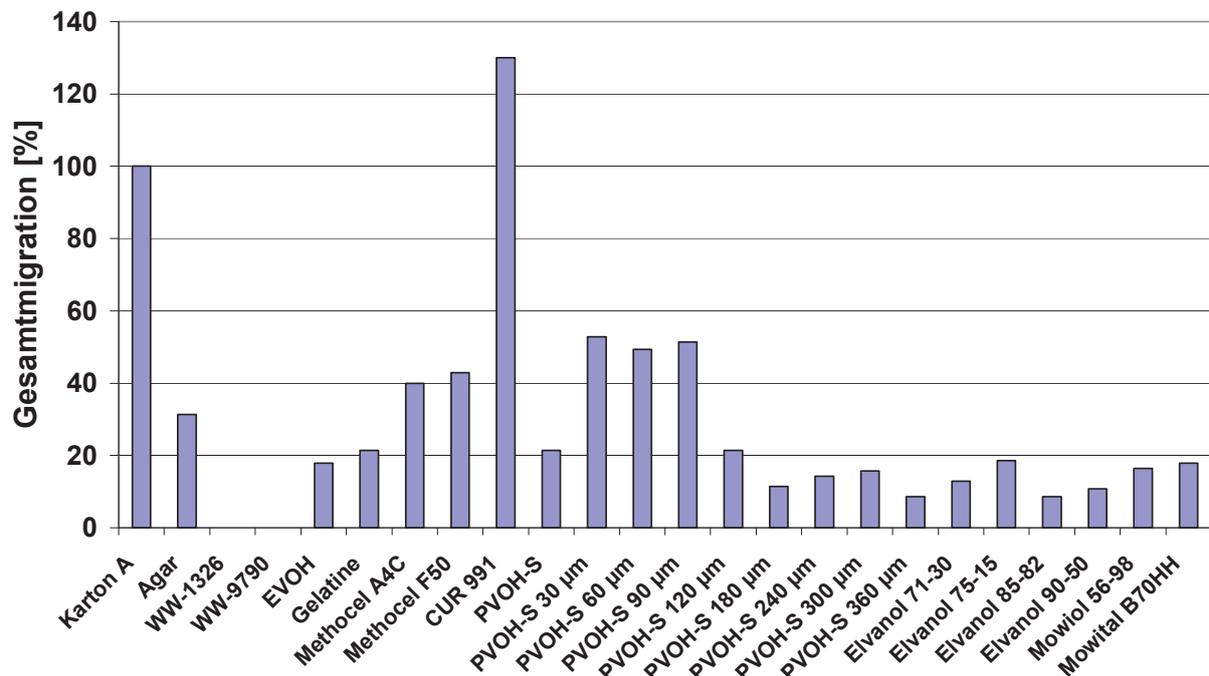


Abbildung 4.62: Gesamtmigration ("Gesamt 2") in das Sorptionsmittel Tenax[®], Vergleich der beschichteten Kartons mit dem unbeschichteten Karton.

Im Hinblick auf die Gesamtmigration aus dem Karton versagen die fertig abgemischten Polyolefin-Dispersionen bzw. die PU-Dispersion völlig. Die modifizierten Cellulosen sind bedingt geeignet, während Agar und Gelatine bereits eine akzeptable Sperrwirkung erzeugen. Die besten Barriereigenschaften werden mit Polyvinylalkohol erzielt, bzw. mit dem Copolymer EVOH und PVB. Bei Letzteren muss angemerkt werden, dass diese zum Teil bzw. vollständig in Alkoholen gelöst werden müssen.

Zu bemerken ist nochmals, dass PVOH-S erst ab einer aufgetragenen Nassfilmdicke von 120 Mikrometer nennenswerte Barriereigenschaften aufweist. Darunter wird der Karton wegen seiner Oberflächenrauigkeit nicht vollständig benetzt.

4.4.15 Migration von aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Da auch in diesem Vergleich die auftragsfertig gelieferten Polyolefin-Dispersionen (WW-1326, WW-9790) keine brauchbaren Barriereigenschaften haben, sondern selbst Kohlenwasserstoffe freisetzen, werden in Abbildung 4.63 nur die übrigen Beschichtungen gegenübergestellt.

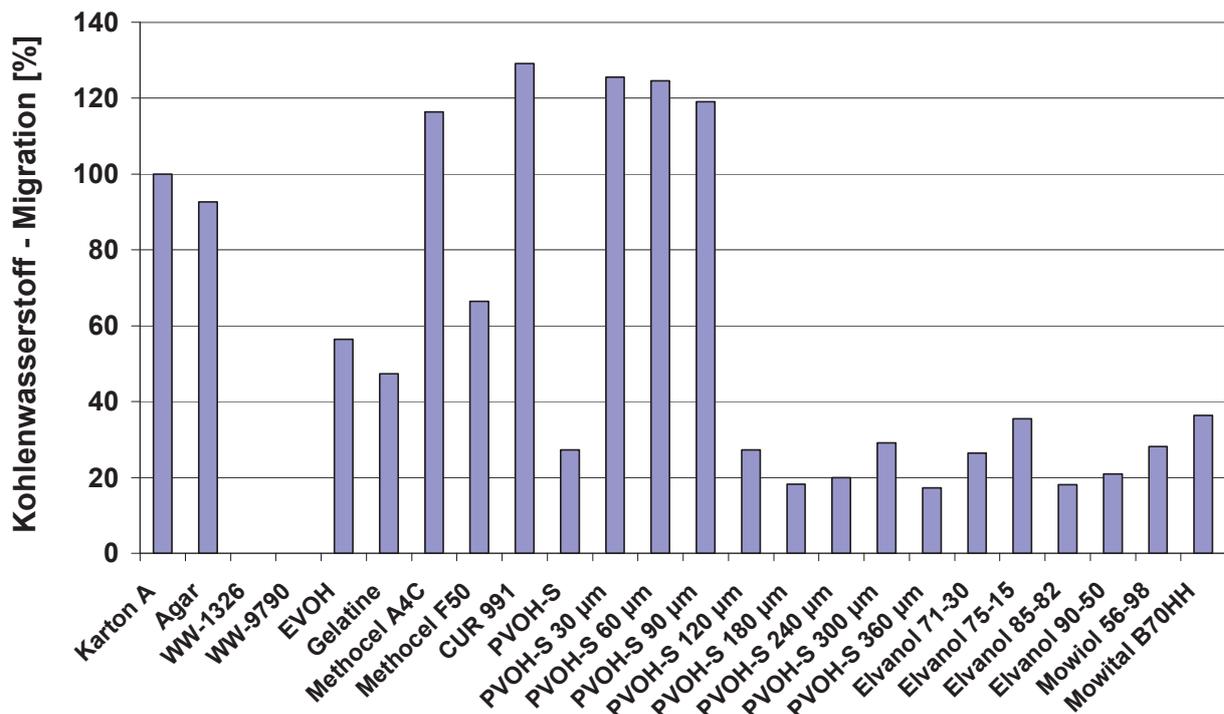


Abbildung 4.63: Migration von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in das Sorptionsmittel Tenax[®], Vergleich der beschichteten Kartons mit dem unbeschichteten Karton.

Die Beschichtungen von Agar, Methocel[®] A4C, CUR[®] 991 und PVOH-S bis inklusive 90 Mikrometer Nassfilmauftrag haben keine nennenswerte Sperrwirkung gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wobei die Gründe dafür schon in den jeweiligen Teilkapiteln erläutert wurden.

Methocel[®] F50, Gelatine und EVOH liegen im Mittelfeld und würden noch akzeptable Barrierschichten liefern, jedoch ist klar ersichtlich, dass PVB und PVOH zum Teil eine mehr als doppelt so hohe Sperrwirkung haben.

4.4.16 Migration von Phthalaten

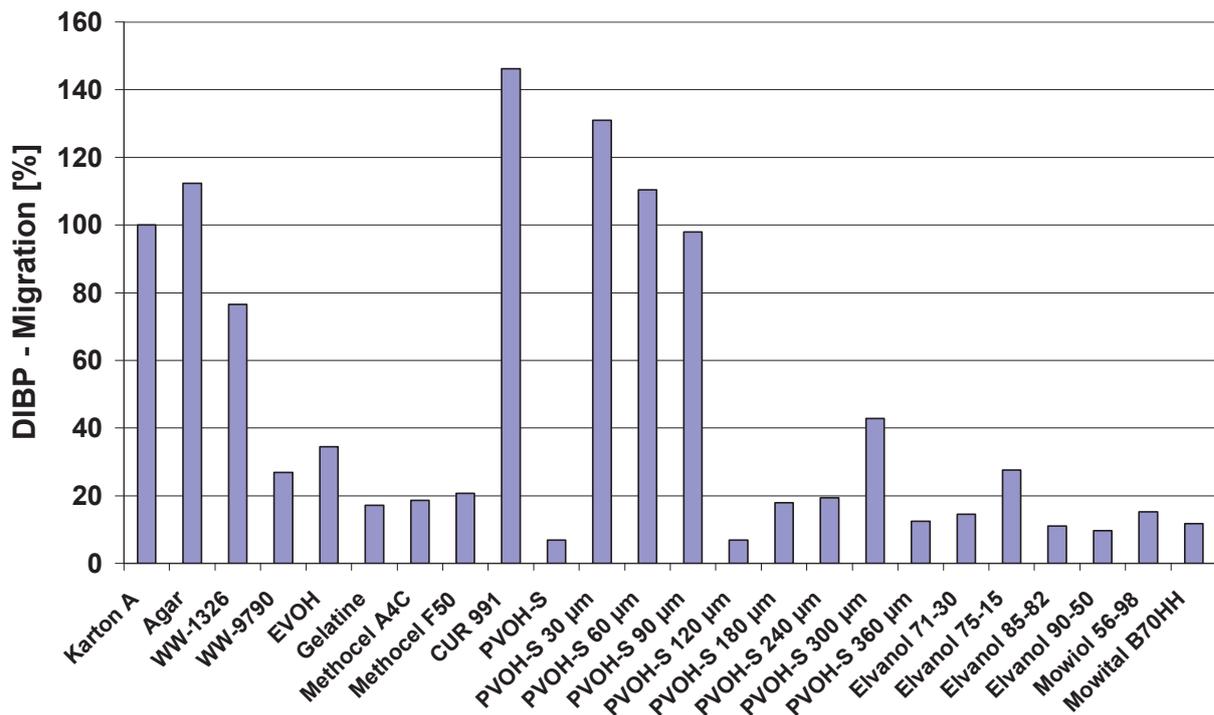


Abbildung 4.64: Migration von DIBP in das Sorptionsmittel Tenax[®]; Vergleich der beschichteten Kartons mit dem unbeschichteten Karton.

Gänzlich ungeeignet als Barriere gegen DIBP sind Agar, CUR[®] 991 und PVOH-S bis zu einem Nassfilmauftrag von 90 Mikrometern. Crayvallac[®] WW-1326 zeigt hingegen bereits eine gewisse Sperrwirkung gegenüber der Migration des Weichmachers in das Sorptionsmedium. Die modifizierten Cellulosen, EVOH, Crayvallac[®] WW-9790 und Gelatine behindern diese Wechselwirkung ähnlich gut wie die untersuchten Polyvinylalkohole und PVB (s. Abb. 4.64).

PVOH-S hat bei einem einmaligen Nassfilmauftrag von 120 Mikrometern die beste Sperrwirkung, da die Schicht über ihre Dicke vollständig trocknen kann, und so das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen am dichtesten ausgebildet ist. Andererseits wird beobachtet, dass eine dickere PVOH-Schicht bessere Barriereigenschaften bezüglich der Gesamtmigration besitzt (vgl. Abb. 4.62 und 4.64). Die erhöhten Migrationswerte für DIBP und DBP bei einem Nassfilmauftrag von 300 Mikrometern können durch eventuelle Verarbeitungsfehler beim dreimaligen Auftrag verursacht worden sein (vgl. Abb. 4.64 und 4.65).

Hervorragende Barrierewirkung gegenüber Phthalatmigration wird auch mit den Elvanol® PVOH-Typen erzielt, wobei Elvanol® 75-15 am schlechtesten abschneidet. Bemerkenswert ist die nahezu vollständige Blockierung der DBP-Migration durch Elvanol 90-50 und Mowital B70 HH (PVB).

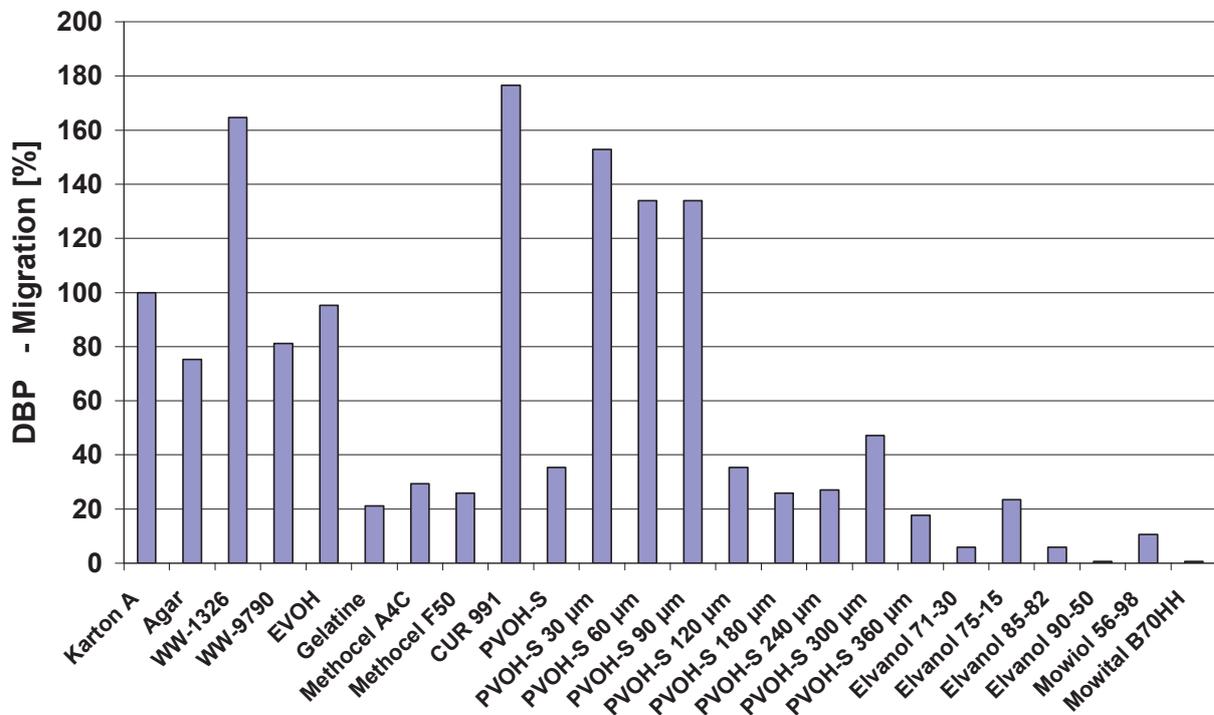


Abbildung 4.65: Migration von DBP in das Sorptionsmittel Tenax®; Vergleich der beschichteten Kartons mit dem unbeschichteten Karton.

DBP kann aufgrund seiner Struktur leichter durch Barrierschichten mit aliphatischen Kettensegmenten migrieren, was in Abbildung 4.65 bei den Beschichtungen aus Crayvallac® WW-1326 (PE-Wachs) und EVOH zu sehen ist. Bei der PTFE-modifizierten Dispersion WW-9790 und bei Agar ist die Migration von DBP zwar in gewissem Maße inhibiert, jedoch in einem für ein Barrierematerial nicht akzeptablen Bereich.

Die PU-Dispersion ist aufgrund der Rissbildung nach dem Trocknen ebenso nicht als Migrationsbarriere geeignet.

Variiert man die Nassfilmdicke beim Auftrag von PVOH-S, ist wie bei der DIBP-Migration zu erkennen, dass ab einer Nassfilmdicke von 90 Mikrometern eine signifikante Erhöhung der Sperrwirkung eintritt. Diese ist bei Gelatine und den

modifizierten Cellulosen ähnlich gut. Auf die Barrierewirkung von Elvanol[®] und Mowital[®] gegenüber Phthalaten ist bereits eingegangen worden.

4.4.17 Migration von aromatischen Kohlenwasserstoffen

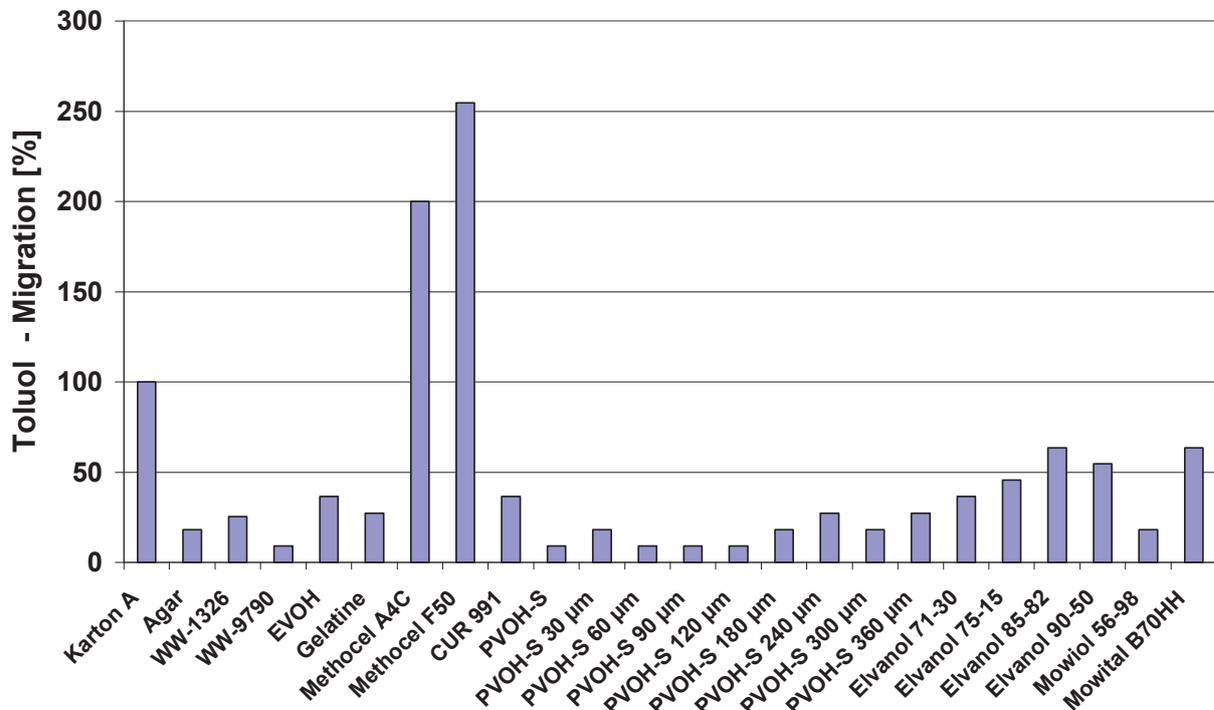


Abbildung 4.66: Migration von Toluol in das Sorptionsmittel Tenax[®]; Vergleich der beschichteten Kartons mit dem unbeschichteten Karton.

Toluol dringt leicht durch Beschichtungen aus modifizierter Cellulose (Methocel[®] A4C und F50), da die Packungsdichte nicht sehr groß ist. Besonders auffällig ist dies bei Hydroxypropyl-methylcellulose (F50), bei welcher die Hydroxygruppen vielfältig substituiert sind und somit die Moleküle relativ große Abstände voneinander haben.

Zu beobachten ist des weiteren, dass die verwendeten Polyolefin-Dispersionen und CUR[®] 991 sehr gute Migrationsbarrieren für sind. WW-9790 hat eine mehrfach bessere Sperrwirkung als die Elvanol[®]-Typen und PVB. Agar, Gelatine und EVOH liegen in einem ähnlichen Bereich und wären deshalb ebenso als Sperrschichten gegenüber Toluol geeignet.

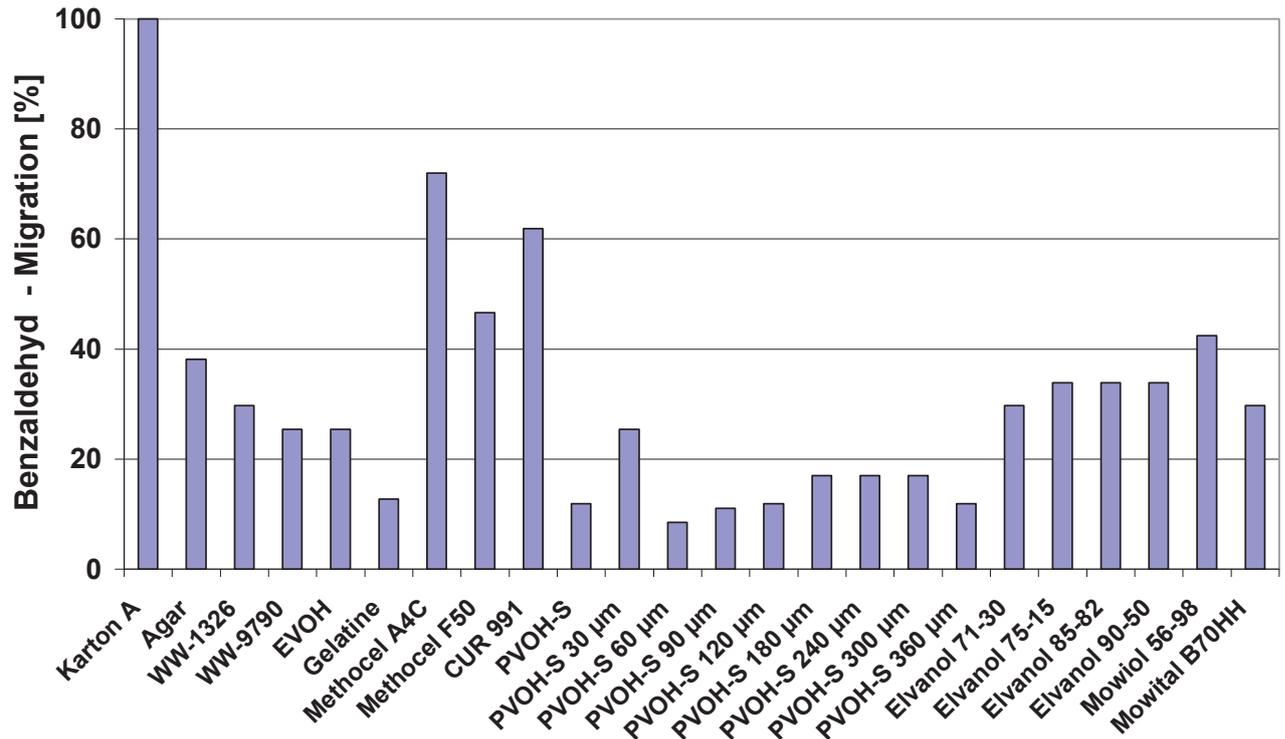


Abbildung 4.67: Migration von Benzaldehyd in das Sorptionsmittel Tenax®; Vergleich der beschichteten Kartons mit dem unbeschichteten Karton.

Alle eingesetzten Polymere bzw. Dispersionen haben eine gewisse Barrierewirkung gegenüber Benzaldehyd, wobei dieses durch die modifizierten Cellulosen leichter migriert. Die Polyurethan-Dispersion hat trotz Rissen auf der Oberfläche eine gewisse Sperrwirkung gegenüber dem Aldehyd.

Auch hier schneiden die Polyvinylalkohole generell gut ab. Am besten war PVOH-S bei einem Auftrag von 60 und 90 Mikrometern Nassfilm.

4.5 Diskussion der Ergebnisse

Für die Auswahl von Barrierematerialien sind mehrere Anforderungen zu berücksichtigen (Details siehe Kap. 2.5.1). Anhand dieser werden alle eingesetzten Beschichtungen bewertet, und die Bestgeeigneten werden ausgewählt.

- Einfache Auftragung
- Gute Haftung auf Karton
- Gute Weiterverarbeitbarkeit (Kleben, Falzen, Rillen)
- Physiologisch unbedenklich, geruchs- und geschmacksneutral
- Es sind "Zero VOC" (Volatile Organic Compounds) gefordert
- Möglichkeit der Weiterverarbeitbarkeit im Zuge des Altpapierrecyclings
- Gute Barriereigenschaften gegenüber aliphatischen und aromatischen KW sowie Phthalaten

4.5.1 Agar und Gelatine

Das Galaktosepolymer Agar ist sehr gut wasserlöslich und bildet auch in geringen Konzentrationen hochviskose Gele. Diese sind relativ temperaturstabil, da ein Agar-Gel seine Gelierfähigkeit bei Temperaturen über 80 °C nicht verliert, während dies bei Gelatine eintritt, die denaturiert und ihre gelbildenden Eigenschaften einbüßt. Die Auftragung der zähflüssigen Lösung gelingt am besten mit einem Filmziehrahmen, womit eine genau definierte Menge auf das Substrat aufgebracht werden kann.

Agar ist außerdem physiologisch absolut unbedenklich, da es nicht vom menschlichen Verdauungstrakt aufgeschlossen werden kann. Es kann auch nicht von Bakterien und Pilzen angegriffen werden, was es für eine Beschichtung des Packmittels Karton sehr geeignet machen würde. Das Kriterium "Zero VOC" ist aufgrund der wässrigen Lösung des Polymers erfüllt. Ein Agar-Film haftet ausgezeichnet auf Karton, ist elastisch und wäre im Zuge des Altpapierrecyclings weiterverarbeitbar.

Betrachtet man die Barriereigenschaften, wird festgestellt, dass Agar eine geringe Sperrwirkung gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen hat, hingegen ist diese gegenüber aromatischen KW hervorragend. Es inhibiert die Weichmachermigration aus dem Karton in das Packgut sehr schlecht, was es als Barrierebeschichtung

ausschließt. Ein weiterer Ausschlussgrund ist sein hoher Preis, wenn die zukünftige Anwendung und die damit verbundenen großen Einsatzmengen in der Packgutherstellung betrachtet werden.

Das Polypeptid Gelatine ist gut wasserlöslich, jedoch dabei temperaturempfindlich. Eine Lösung des Polymers sollte nicht auf über 80 °C erhitzt werden, da dieses sonst zu denaturieren beginnt und die Gelierfähigkeit abnimmt. Die Auftragung von Gelatine auf das Substrat Karton erfolgt mittels Pinsel und Filmziehrahrmen, wobei die Lösung in den Pinselhaaren zu stocken beginnt und die Auftragung mittels Aufzug vorzuziehen ist. Die Beschaffenheit des Films erfüllt bezüglich Elastizität und Faltbarkeit die Anforderungen

Physiologisch ist Gelatine unbedenklich und es können aufgrund der wässrigen Lösung keine leicht flüchtigen Substanzen aus der Schicht austreten. Auch die Rückführung der beschichteten Kartons in den Papierrecyclingkreislauf stellt kein Problem dar.

Bei Betrachtung der Migration von niedermolekularen Substanzen aus dem Karton in das Sorptionsmittel Tenax[®] ist Gelatine eines der besten Barrierematerialien. Auch gegenüber aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phthalaten ist eine akzeptable Sperrwirkung vorhanden. Gelatine wird trotzdem als Barrierematerial ausgeschlossen, da Gelatine ein ausgezeichneter Nährboden für Bakterien und Pilze ist.

4.5.2 Crayvallac[®] WW-1326, WW-9790

Diese Polyolefin-Dispersionen werden verarbeitungsfertig angeliefert und müssen vor der Applikation gründlich gerührt werden. Die Auftragung erfolgt aufgrund der niedrigen Viskosität mittels eines handelsüblichen Lackierpinsels, gefolgt von einer Warmlagerung (120 °C / 10 min) um die Filmqualität zu verbessern. Die PTFE-modifizierte Dispersion WW-9790 weist eine schlechte Haftung auf dem Substrat auf und platzt bei geringster Verformung des Kartons ab, was bereits vor den Migrationsmessungen einen Ausschlussgrund darstellte.

Die physiologische Unbedenklichkeit beider Wachsdispersionen kann aufgrund eines hohen Emulgatoranteils nicht garantiert werden. Da die Emulgatoren in der

Beschichtung verbleiben, sind die Kriterien "Zero VOC" und Weiterverarbeitbarkeit im Zuge des Altpapierrecyclings nicht gesichert.

Als Barrierematerial auf Lebensmittelverpackungen bestehen beide Beschichtungen nur den Test als Barriere gegen aromatische, leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe. WW-9790 hat eine gewisse Eignung als Migrationsbarriere gegen DIBP. Es wird festgestellt, dass aliphatische Kohlenwasserstoffe aus der Schicht austreten und so die Migration in das Sorptionsmittel gegenüber reinem Karton um den Faktor 10 erhöhen. Beide Dispersionen haben im Vergleich zu den anderen eingesetzten Substanzen eine sehr schlechte Sperrwirkung und scheiden für weiterführende Untersuchungen aus.

4.5.3 Alberdingk CUR[®] 991

Diese Polyurethan-Dispersion ist lösemittelfrei und wasserbasierend, mit einem Emulgator auf Rizinusölbasis. Die Auftragung erfolgt wegen der geringen Viskosität mit einem Lackierpinsel, gefolgt von einer Warmlagerung. Dadurch sollte sich die Filmqualität verbessern, stattdessen kam es zu einer Rissbildung der Beschichtung. Diese tritt auch bei Trocknung bei Raumtemperatur auf und konnte nicht verhindert werden. Dadurch scheidet CUR[®] 991 bereits hier als Barrierschicht aus, es wurden aber die Migrationsmessungen der Vollständigkeit halber trotzdem durchgeführt.

Die physiologische Unbedenklichkeit kann aufgrund des in der Dispersion enthaltenen Emulgators nicht garantiert werden. Auch die Möglichkeit der Rückführung in den Recyclingkreislauf ist nicht gegeben, da die Beschichtung nach Warmlagerung wasserunlöslich wird.

Die Barrierewirkung ist aufgrund der Rissbildung ungenügend, lediglich die Migration von Toluol wird unterbunden. Die erhöhte Kohlenwasserstoff- und Phthalatmigration deutet auf ein Austreten von Substanzen dieser Klassen aus der Beschichtung selbst hin. Deshalb kommt diese Dispersion bei weiteren Untersuchungen nicht mehr zum Einsatz.

4.5.4 Methocel® A4C und F50

Diese beiden modifizierten Cellulosen sind gute Gelbildner, und die Herstellung von Lösungen gelingt einfach. Das entstehende Gel wird entweder mit einem Lackierpinsel, bevorzugt jedoch mit einem Filmziehrahmen aufgetragen. Der Film ist elastisch und hat eine gute Haftung auf dem Karton.

Beide Stoffe sind als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen und daher als physiologisch unbedenklich einzustufen. Es können keine leicht flüchtigen, organischen Substanzen aus den aufgetragenen Filmen austreten, da die Lösungen nur aus Wasser und modifizierter Cellulose bestehen. Die beschichteten Kartons sind aufgrund der Wasserlöslichkeit des Films problemlos recycelbar.

Obwohl beide gut geeignete Weichmachersperren wären, scheiden Methocel® A4C und F50 bei Betrachtung der Migration von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen als Barrierschichten aus.

4.5.5 Poly(ethylen-co-vinylalkohol)

Poly(ethylen-co-vinylalkohol) ist nur in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch (1:1) bei Temperaturen über 60 °C löslich, wodurch dieses Copolymer eventuell aus der Auswahl eines möglichen Barrierematerials gestrichen werden muss. Nach Herstellung der Lösung wird diese noch heiß auf den Karton aufgebracht. Beim Auftrag mittels Lackierpinsel kühlt die Lösung stark ab und verklebt den Pinsel, wodurch die Beschichtung von unregelmäßiger Dicke ist. Praktischer ist die Applikation mittels Filmziehrahmen, wobei die dickflüssige Lösung regelmäßig auf der Kartonrückseite verteilt wird. Die Polymerschicht ist elastisch und lässt sich rillen und falten, ohne vom Substrat abzuplatzen.

Das Copolymer an sich ist physiologisch unbedenklich, jedoch könnte der Isopropanol-Gehalt der Lösung bei Messung der Migration von Kohlenwasserstoffen die Messwerte verzerren. Das Kriterium "Zero VOC" kann nicht erfüllt werden und auch beim Altpapierrecycling könnte es aufgrund der Unlöslichkeit des Polymers in Wasser zu Problemen führen.

Betrachtet man die Barrierewirkung der EVOH-Schicht, ist feststellbar, dass es eine gute Barriersubstanz ist. Durch die Ethylen-Gruppen im Makromolekül ist es jedoch nur eine mittelmäßige Barriere gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen und

eine Schlechte gegen Dibutylphthalat. Die DIBP-Migration wird jedoch sehr gut inhibiert, ebenso der Durchgang von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch die Schicht.

Es ist ratsam, trotz des Lösungsmittels Isopropanol und der schlechten Barrierewirkung gegenüber DBP diese Beschichtung noch nicht zu verwerfen, da sie mit unterschiedlichen Ethylen-Gehalt, Molmassen und Hydrolysegraden des PVOH erhältlich ist. Es wurde nur eine erhältliche Sorte von EVOH als Sperrschicht untersucht, und möglicherweise können bei Verwendung anderer Typen noch bessere Barriereigenschaften erzielt werden.

4.5.6 Mowital[®] B70 HH (Polyvinylbutyral, PVB)

Bei Anwendung von PVB tritt dasselbe Problem wie bei EVOH auf, dass es nur in Alkohol löslich ist. Es löst sich hervorragend in Ethanol bei 50 °C und bildet eine zähflüssige Lösung. Diese wird mit dem Filmziehrahmen appliziert, wobei der Karton mehr imprägniert wird, als beschichtet, was sich in geringen Schichtdicken äußert. Da das Polymer sehr elastisch ist, kann man die beschichteten Kartons knicken und falzen, ohne dass die Schicht Risse bildet oder abplatzt.

PVB ist physiologisch unbedenklich, jedoch könnte der Ethanol-Gehalt der Lösung zu einer Verzerrung der Migrationsdaten bezüglich niedermolekularer Substanzen führen. Ein weiteres Problem ist die Unlöslichkeit in Wasser, was wie bei EVOH Probleme bei der Verwertung im Zuge des Recyclingprozesses verursachen könnte.

Die Barrierewirkung von PVB gegenüber der Migration von niedermolekularen Substanzen ist hervorragend, es ist fast zur Gänze undurchlässig für DBP. Toluol kann PVB teilweise durchdringen, jedoch ist die Wirkung als Sperre ausreichend. Trotz des erforderlichen Lösungsmittels Ethanol sollte Polyvinylbutyral noch für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen und im Untersuchungsprogramm verbleiben.

4.5.7 Polyvinylalkohole

Alle eingesetzten Polyvinylalkohole zeichnen sich durch eine gute Wasserlöslichkeit aus, wodurch die Herstellung der Lösungen zum Beschichten sehr einfach ist. Die

Applikation auf das Substrat (d. h. den Karton) mit dem Filmziehrahrmen ist wegen der genaueren Dosierung der Auftragsmenge einem Streichauftrag vorzuziehen. Sämtliche PVOH-Typen haben eine ausgezeichnete Haftung auf dem Karton und eine ausreichende Elastizität. Die beschichteten Proben sind dadurch falz- und rillbar, ohne dass ein Abplatzen oder eine Rissbildung der Filme eintritt.

Polyvinylalkohol ist physiologisch absolut unbedenklich, geruchs- und geschmacklos, und somit bestens als Beschichtung mit Lebensmittelkontakt geeignet. Eine Folge der Wasserlöslichkeit ist, dass keine leicht flüchtigen organischen Substanzen aus der Schicht dringen können. Eine Rückführung von beschichteten Kartons in den Recyclingprozess sollte aufgrund der Wasserlöslichkeit von PVOH kein Problem darstellen.

4.5.7.1 PVOH-S

Trägt man PVOH-S mit Nassfilmdicken unter 120 Mikrometern auf, ist zwar eine gewisse Barrierewirkung erkennbar, jedoch in nicht ausreichendem Ausmaß. Vor allem die Sperrwirkung gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Phthalaten ist bei diesen Schichtdicken nicht ausreichend. Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Benzaldehyd werden bereits bei diesen sehr geringen Auftragsmengen gut zurückgehalten.

Nassfilmdicken über 120 Mikrometern können mit dem zur Verfügung stehenden Gerät nur durch mehrmaliges Auftragen erreicht werden. Obwohl Zeitabstände von 24 Stunden zwischen dem Aufbringen der einzelnen Schichten eingehalten wurden, ist erkennbar, dass in diesem Fall die Anzahl der Fehlerquellen sehr groß ist. Zum einen könnte die Beschichtung nicht vollständig getrocknet sein, wodurch beim Aufziehen der Darüberliegenden ein Teil abgeschabt werden könnte, zum anderen kann eine relativ dicke Schicht nicht vollständig trocknen. Dadurch sinken die Barriereigenschaften, wie es zum Beispiel bei einem Gesamtnassfilmauftrag von 300 Mikrometern der Fall ist.

Vorzuziehen ist eine Beschichtung mit 120 Mikrometern Nassfilmdicke. Diese hat bereits eine ausreichende Sperrwirkung gegenüber Bestandteilen von Druckfarben und Ähnlichem aus dem Karton. Auch gegenüber aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phthalaten ist ein solcher Film bereits eine gute Barriere.

4.5.7.2 Kuraray Mowiol® 56-98

Mowiol® ist ein fast vollständig hydrolysiertes Polyvinylalkohol und wird wie PVOH-S in Form einer wässrigen Lösung mit 10 Massenprozent Polymer aufgetragen, wobei hier nur ein Nassfilmauftrag von 120 Mikrometern erfolgt. Diese unterbinden die Gesamtmigration aus dem Karton bereits um fast 85 Prozent. Es ist eine gute Barriere gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Weichmachern, und auch gegen Toluol. Benzaldehyd kann in einem gewissen Ausmaß durch die Beschichtung migrieren.

4.5.7.3 DuPont Elvanol®

Mehrere Elvanol® - Typen wurden untersucht. Die Polymere werden aus 15-prozentiger wässriger Lösung mittels Filmziehrahmen appliziert (120 µm Nassfilmdicke). Elvanol® 90-50 zeigte von allen untersuchten Typen die besten Barriereigenschaften, es sperrt die Weichmacher-Migration aus dem Karton nahezu vollständig. Auch die anderen untersuchten Elvanol-Typen haben ausgezeichnete Sperrwirkung und sollten weiterführend untersucht werden.

4.6 Resümee

Alle sechs eingesetzten Polyvinylalkohole sind ausgezeichnete Barrierematerialien, was durch die Literatur vorausgesagt wurde, und in dieser Arbeit für Kartonbeschichtungen nachgewiesen wurde ("proof of principle"). Auch Polyvinylbutyral und Poly(ethylen-co-vinylalkohol) sind in der Sperrwirkung ausreichend und werden weiterführend noch im Untersuchungsprogramm verbleiben, obwohl Alkohole als Lösungsmittel benötigt werden.

Für PVOH spricht auch die einfache Lösungsherstellung, was sich großtechnisch mittels Rührkesseln leicht realisieren lässt. Da keine organischen Lösungsmittel benötigt werden, brauchen auch keine zusätzlichen Investitionen in Abwasserreinigungs- und Abzugsanlagen getätigt werden. Der Auftrag von PVOH in der Kartonproduktion könnte über die vorhandenen Anlagen erfolgen, die Schicht könnte mit gängigen Beschichtungsvorrichtungen appliziert werden.

Der Vorteil der Wasserlöslichkeit ist zugleich ein Nachteil, da das Polymer aufgrund seiner Hygroskopie Luftfeuchtigkeit aufnimmt. Wasser wirkt als Weichmacher für PVOH, wodurch das dichte Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen aufgelockert wird und die Barriereigenschaften verschlechtert werden. Das weitere Vorgehen wird sich in Richtung PVOH-Vernetzung bewegen, um die Quellung durch Wasseraufnahme zu unterbinden und die ausgezeichnete Sperrwirkung des Polymers zumindest für die Lebensdauer des Packmittels zu erhalten.

5 AUSBLICK

5.1 Vernetzung von Polyvinylalkohol

Wie am Ende von Kapitel 4 schon angemerkt, sollte das Barrierematerial Polyvinylalkohol verstärkt betrachtet werden, und seine Wasserlöslichkeit und die damit verbundene Quellung unterbunden werden. Um dies zu erreichen, muss PVOH vernetzt werden.

Die Vernetzung kann über unterschiedliche Mechanismen erfolgen, hier ein kurzer Überblick über mögliche Verfahren der PVOH-Vernetzung:

- Photochemische Vernetzung
 - durch Dotierung mit Fe(III)Chlorid
 - Aufpfropfen von UV-vernetzbaaren Gruppen und Anwendung von Photoinitiatoren
- Thermische säurekatalysierte Vernetzung
 - mit Dialdehyden
 - mit funktionellen Silikaten

5.1.1 Photochemische Vernetzung von PVOH

PVOH kann durch Dotierung mit Eisen(III)chlorid und durch Bestrahlung mit UV-Licht vernetzt werden und wird dadurch unlöslich in Wasser. Dies wird bereits genutzt, um Hologramme in PVOH aufzuzeichnen [29].

Eine weitere Möglichkeit, UV-sensitives PVOH zu generieren, ist das Aufpfropfen von Acrylat-Funktionalitäten auf die Hauptkette des Polymeres. Ein so modifiziertes Material könnte durch Zugabe eines unbedenklichen Photoinitiators und anschließende UV-Bestrahlung vernetzt werden (s. Abb. 5.1 und 5.2) [30][31].

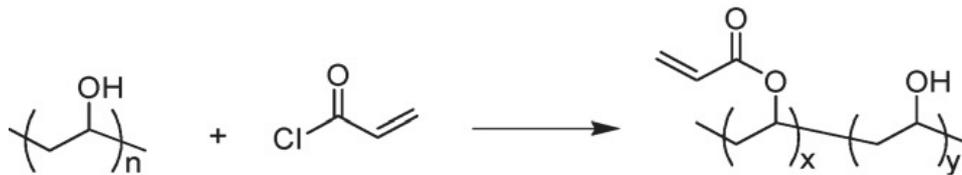


Abbildung 5.1: Herstellung eines UV-vernetzbares PVOH durch Aufpfropfen von funktionellen Acrylatgruppen mit Acrylsäurechlorid [30].

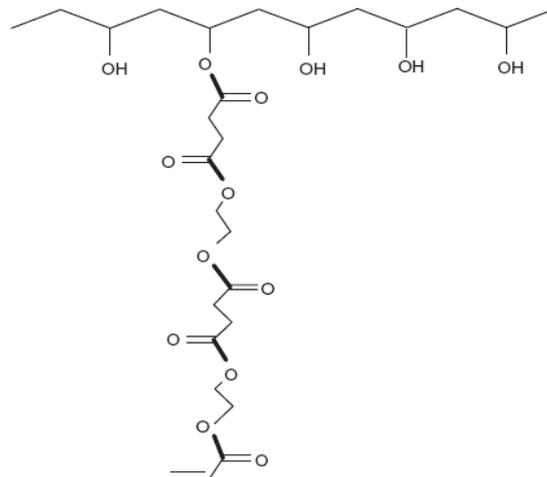


Abbildung 5.2: Herstellung eines UV-vernetzbares PVOH durch Aufpfropfen von mehrfach funktionellen Acrylatgruppen [31].

5.1.2 Thermische Vernetzung von PVOH

Diese Thematik, die den großen Bereich der Sol-Gel-Chemie berührt, sollte verstärkt verfolgt werden, da es möglich ist, eine Vielzahl von Dialdehyden und Silikaten einzusetzen. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass die Möglichkeit gegeben ist, PVOH säurekatalysiert zu vernetzen.

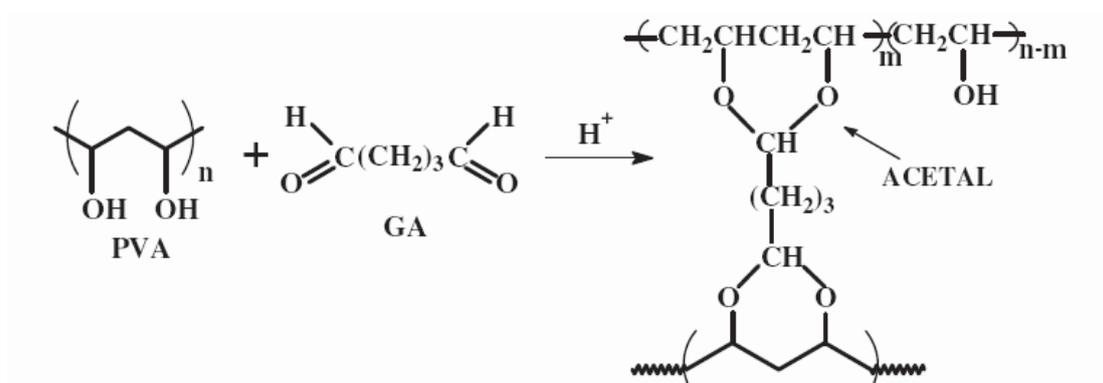


Abbildung 5.3: Vernetzung von PVOH mit Glutaraldehyd (GA) [32].

Die Vernetzung von PVOH mit Glutaraldehyd (GA) führt zur Ausbildung von Acetalstrukturen auf den Molekülen und zur Brückenbildung zwischen den Makromolekülen und könnte das Polymer wasserunlöslich machen. Ein mögliches Problem könnte erstens eine Versprödung des Films und zweitens die Toxizität von Glutaraldehyd sein. Deshalb sollten für die Aldehyd-Vernetzung weniger bedenkliche Dialdehyde wie Glyoxal (Ethandialdehyd) verwendet werden.

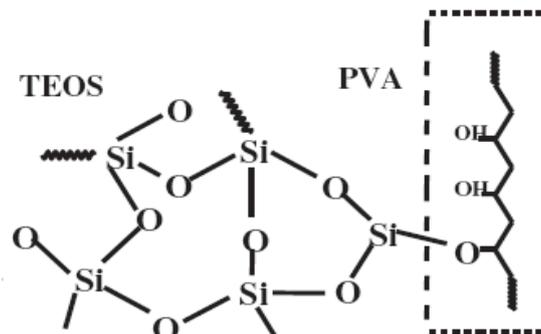


Abbildung 5.4: Vernetzung von PVOH mit TEOS [32].

Die Verwendung von Tetraethylorthosilikat (TEOS) führt zur Ausbildung eines dreidimensional verzweigten Netzwerks und zur Abspaltung von Ethanol, welches beim Trocknen des Films ausdampft. Ein Nebeneffekt könnte die Formulierung von Silikat-Nanopartikeln sein, die über Wasserstoffbrückenbindungen an das Polymer gebunden sind.

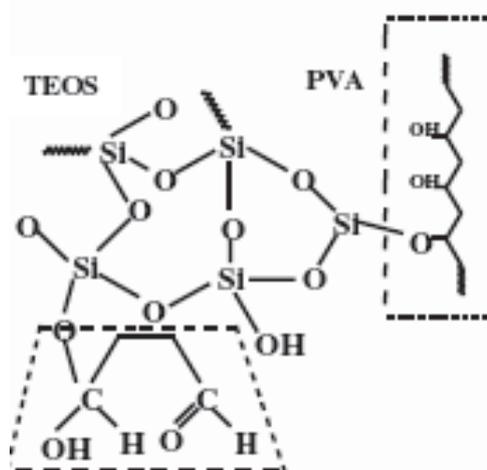


Abbildung 5.5: Kombination von TEOS und GA, Ausbildung einer organisch-anorganischen Hybridstruktur [32].

TEOS und der Dialdehyd reagieren nicht nur mit dem PVOH, sondern auch untereinander, wodurch die Ausbildung einer organisch-anorganischen Hybridstruktur erfolgt.

5.2 Ausrüstung der Barrierschicht mit nanoskalierten Füllstoffen

Um die Barrierewirkung zu verstärken, kann eine vorhandene Barrierschicht mit Nanofüllstoffen mit hohem Längen-Durchmesser-Verhältnis (Aspect Ratio) ausgerüstet werden. Ist dieses Verhältnis sehr hoch, handelt es sich um plättchenförmige Nanopartikel, die die Permeation und Migration durch die Barrierschicht noch weiter reduzieren können. [33].

Eine vollständige Exfoliation (siehe Abb. 5.6) der Partikel ist schwer erzielbar, weshalb die Barrierewirkung nur ungefähr um den Faktor 5 zunehmen wird. Wären die Partikel im Film zur Gänze exfoliiert, wären die Diffusionswege von leicht flüchtigen Substanzen durch diesen äußerst groß, und die Sperrwirkung würde dadurch um ein Vielfaches verbessert werden.

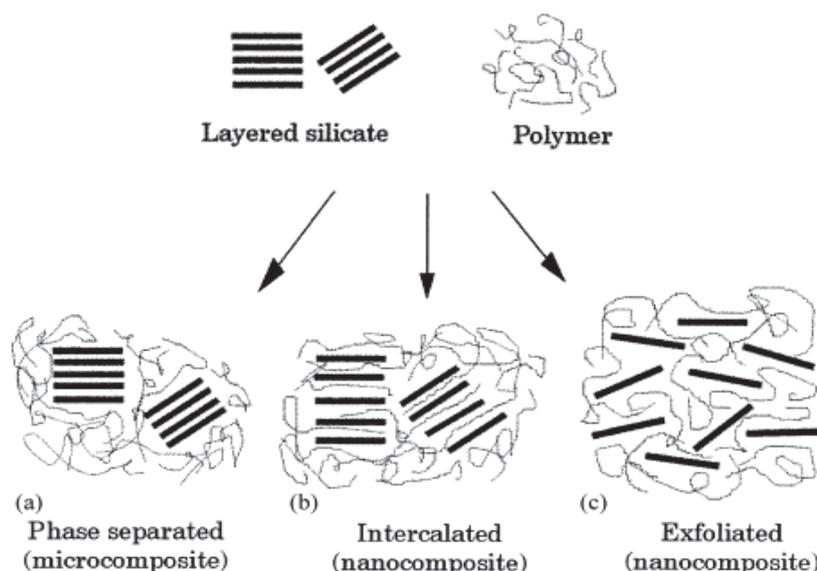


Abbildung 5.6: Darstellung der unterschiedlichen Verteilungsgrade von Nanopartikeln mit hohem Längen-Durchmesser-Verhältnis in einem Polymer [33].

6. LITERATUR

- [1] Austropapier – Vereinigung der österreichischen Papierindustrie und des Fachverbandes der Papierindustrie (2009): Papierlexikon; www.austropapier.at; Wien; Österreich.
- [2] Mayr – Melnhof Karton GmbH (2009): FAQ; www.mm-karton.com/de/service/faq; Frohnleiten; Österreich.
- [3] Austropapier – Vereinigung der österreichischen Papierindustrie und des Fachverbandes der Papierindustrie (2007): “Jahresbericht 2007“; S.50; Wien; Österreich.
- [4] Austropapier – Vereinigung der österreichischen Papierindustrie und des Fachverbandes der Papierindustrie (2009): “Unser Papier – Geschichte“; <http://www.austropapier.at/index.php?id=142>; Wien; Österreich.
- [5] Le, P. C. (2000): “Verminderung des Additiveinsatzes und Kosteneinsparung durch das Vermeiden unerwünschte Wechselwirkungen von Additiven mit Störstoffen“; PTS-Seminar Additive; Papiertechnische Stiftung; München; Deutschland.
- [6] Andritz AG (2009); Pulp and Paper; Processes Mechanical Pulping Systems; RTS TMP; <http://www.andritz.com/> ; Graz; Österreich.
- [7] Jelinek, Magyar, Liebhart (1998): “Moleküle – Organische Chemie“; S. 142f. 1. Auflage; ÖBV Pädagogischer Verlag GmbH; Wien; Österreich.
- [8] Janisch K. P. (2006/08):“Papierrecycling“; Vorlesungsskriptum; Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes; Montanuniversität Leoben; Leoben; Österreich.
- [9] Petersen, D. (2000): “Additive zur Verbesserung des Gebrauchswertes von Papier, Karton und Pappe – Einsatz und Wirkungsweise“; S. 3-1 bis 3-32;PTS-Seminar; Papiertechnische Stiftung; München; Deutschland.

- [10] Acmesurplus Inc. (<http://www.acmesurplus.com/pulpers.htm>); White Sands Cove; Fort Worth; Florida; USA.
- [11] Mayr – Melnhof Karton GmbH (2009): “Produktionsprozesse”; <http://www.mm-karton.com/de/produkte/produktionsprozesse>; Frohnleiten; Österreich.
- [12] PaPerfect (<http://www.paperfect.com/Deutsch/Stoffauflauf/stoffauflauf.html>); Dr.-Ing. Klaus - B. Gräber; Sumperk; Tschechische Republik.
- [13] Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) (2007): “Produktbezogene Referenzwerte zur Bestimmung von Emissionsintensitäten und zugehörigen Kostenreduktionspotenzialen in kmU – Teil B5: Analyse der Papierindustrie“; AiF ZUTECH Projekt Nr. 158 Z; Abschlussbericht; AiF Köln; Deutschland.
- [14] Wikipedia (2008): “Papier“; <http://de.wikipedia.org/de/Papier>.
- [15] Dönetzhuber, A.; Johansson, B.; Lövgren, M.; Sarin, E. (1999): “Analytical characterisation of the gas phases in paper and board products”; Nordic Pulp and Paper Research Journal; 14. Jahrgang; H. 1; S. 48-60.
- [16] Haak G. (2006): “Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Lebensmittelverpackungen auf Kartonbasis mit deren Füllgütern – Bestimmung und Abschätzung von Verteilungskoeffizienten zwischen Kartons und Lebensmittel(simulantien)“; Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik; Wissenszentrum für Ernährung, Landnutzung und Umwelt; Technische Universität München; Deutschland.
- [17] Wiktionary (2008): “Diffusion“ <http://de.wiktionary.org/wiki>.
- [18] Wikipedia (2009): “Diffusion, Sorption, Permeation, Fick’sche Gesetze“ <http://de.wikipedia.org>.
- [19] Atkins P. W. (1996): “Physikalische Chemie“; Zweite Auflage; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim; Deutschland.

- [20] Fehse K.-U. (2004): "Zur Sorption von Zink-Ionen an natürliche und technische Sorbentien unter Berücksichtigung des Feststoff: Lösung – Verhältnisses"; Dissertation; Institut für Agrartechnik und Landeskultur; Landwirtschaftliche Fakultät; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Halle an der Saale; Deutschland.
- [21] Franz, R. (1993): "Permeation of volatile organic compounds across polymer films- Part I: Development of a sensitive test method suitable for high-barrier packaging films"; Packaging Technology and Science; 6. Jahrgang; S. 91-102.
- [22] Franz, R. (2000): „Aromadurchlässigkeit und funktionelle Barriereigenschaften bei Lebensmittelverpackungen“; aus: (Hrsg.): Barrierematerialien und flexible Verpackungen - Neuentwicklungen und Trends; Freisinger Tage 2000; Freising; Deutschland.
- [23] Olafsson, G. (1995/A): "Effect on Carboxylic Acids on the Adhesion between Polyethylene Film and Aluminium Foil in Laminated Packaging Materials"; Dissertation; Lund University; Schweden.
- [24] Olafsson, G.; Hildingsson, I.; Bergenstahl, B. (1995/B): "Transport of Oleic and Acetic Acids from Emulsions into Low Density Polyethylene; Effects on Adhesion with Aluminium Foil in Laminated Packaging"; Journal of Food Science; 60. Jg; H. 2, S. 420-425.
- [25] Lawson G., Bartram S., Davies J. Woodland E. (2001): " Survey of Synthetic Adhesives used in Food Packaging"; Department of Chemistry; De Montfort University; Leicester; Grossbritannien.
- [26] Asensio E., Nerín C. : " Migration Studies from recycled fiber-based materials into Tenax and milk powder"; Dept. Química Analítica; Centro Politécnico Superior de Ingenieros; Universidad de Zaragoza; Zaragoza; Spanien.
- [27] Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. LAVES (2004): "Kernlösemittel DIPN in Verpackungen: 8 von 128 Proben beanstandet"

http://www.laves.niedersachsen.de/master/C6787904_N1222_L20_D0_I826.html;

Presseaussendung Nr. 063; Oldenburg; Deutschland.

- [28] BFR – Bundesinstitut für Risikobewertung: Arbeitsgruppe “Papier, Karton und Pappe“ (2007): Kurzprotokoll einer außerordentlichen Sitzung; http://www.bfr.bund.de/cm/216/di_isobutylphthalat_in_papieren_und_kartons_fuer_den_kontakt_mit_lebensmitteln.pdf; Berlin; Deutschland.
- [29] V. Kuncser, A. Avramescu, G. Filoti, E Rotaru, H. Podgorsek, C. M. Biebricher , H. Franke (1996): “Optical and Mössbauer study of the real time holographic organometallic material Fe:PVA”; Journal of Alloys and Compounds 256 (1997) 269-275.
- [30] Z. Tang, J. Wei, L. Yung, B. Ji, H. Ma, C. Qui, K. Yoon, F. Wan, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu (2008): “UV-cured poly(vinyl alcohol) ultrafiltration nanofibrous membrane based on electrospun nanofiber scaffolds”; Journal of Membrane Science; 328; 1-5.
- [31] D. Mawad, P.J. Martens, R. A. Odell, L. A. Poole – Warren (2007): “The effect of redox polymerisation on degradation and cell responses to poly(vinylalcohol)hydrogels”; Biomaterials; 28; 947–955.
- [32] Herman S. Mansur, Alexandra A.P. Mansur (2005): “Small Angle X-Ray Scattering, FTIR and SEM Characterization of Nanostructured PVA/TEOS Hybrids by Chemical Crosslinking”; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 873E © 2005 Materials Research Society.
- [33] Dubois P., Alexandre M. (2000): “Polymer – layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials.”; Materials Science and Engineering; 28; 1 – 63.