

Kurzfassung des Prüfberichts

Permeationstest von flexiblen Verpackungsfolien in Bezug auf Mineralölkomponenten

Dies ist ein Auszug des originalen Prüfberichts vom Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung vom 22. Oktober 2012. Er kann als Ganzes ohne Einschränkungen im Kontakt mit Dritten verwendet werden. Die Ergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben

1 Anwendungsbereich

Der Zweck dieser Kurzfassung ist, das unterschiedliche Verhalten von vier ausgewählten Folienmaterialien in Bezug auf die Permeation von ausgewählten Mineralöl-Komponenten darzustellen. Die Proben wurden auf ihr Potenzial getestet, um als eine funktionelle Barriere gegenüber Mineralölkomponenten unter den typischen Verpackungs- und Compliance-Test-Bedingungen (40 °C) zu wirken.

Während der vollständige Bericht, so wie er am 22. Oktober 2012 geliefert wurde, den Zweck hatte, einen Überblick über eine größere Anzahl von Proben in Bezug auf ihr Verhalten bei der Permeation von vielen verschiedenen Stoffen zu geben, konzentriert sich diese Kurzfassung auf vier ausgewählte Folien, nämlich BOPP („Probe A“), einer Barrierefolie auf PLA-Basis (Nativia NTSS 25, „Probe C“), zwei Mehrschichtfolien aus konventionellen Polymeren, davon eine mit einer EVOH-Sperrschicht (EXTENDO XFWL 20, „Probe D“), die andere beschichtet mit PVDC und einer Acryl-Schicht („Probe K“), zusammen mit einer PET-Folie als Referenz. Aus Gründen der Übersichtlichkeit der Präsentation erfolgte eine weitere Auswahl unter den permeierten Substanzen. Diese Auswahl bietet jedoch immer noch einen repräsentativen Vergleich der vier ausgewählten Folien in Bezug auf ihre Durchlässigkeit für Mineralöl-Komponenten.

Es muss gesagt werden, dass beim derzeitigen Stand der Technik nur die Permeationsraten der Proben für die ausgewählten Stoffe wiedergegeben werden können. Die Angabe eines einzelnen Werts einer Durchbruchzeit, wie es derzeit von einigen anderen Forschern getan wird, ist fragwürdig. Auch in der Zukunft wird

es nur möglich sein Durchbruchzeiten für einzelne Stoffe - und nicht für Gemische unterschiedlicher Substanzen - anzugeben, aber auch dies erfordert noch genauere Informationen als derzeit verfügbar sind.

2 Testsubstanzen

Die folgenden Substanzen wurden als repräsentative Inhaltsstoffe für Mineralöl ausgewählt. Diese ermöglichen eine gute Quantifizierung der Permeationsraten unter stationären Bedingungen.

Substanzen	CAS-Nr.	Formel	mw (g/mol)	Smp (°C)	Sdp (°C)	Dichte (g/ml)
Dodecan (C12)	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	170,33	-9,6	216	0,7487
Naphthalin	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,17	80	218	1,1400
1-Methylnaphthalin	90-12-0	C ₁₁ H ₁₀	142,20	-31	245	1,0200
Tetradecan (C14)	629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	198,39	6	254	0,7628
1-Ethyl-naphthalin	1127-76-0	C ₁₂ H ₁₂	156,22	-15	260	1,0080
Hexadecan (C16)	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	226,44	18	287	0,7733
TXIB	6846-50-0	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286,41	-70	280	0,9400

TXIB = 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol diisobutyrat

mw: Molekulargewicht, Smp: Schmelzpunkt, Sdp: Siedepunkt

3 Proben

Die folgenden Proben wurden ausgewählt. Sie wurden vom Kunden zur Verfügung gestellt.

Probe	Bezeichnung	Barriermaterial	Dicke (µm)
Probe A	BOPP Standard	BOPP	20
Probe C	Nativia NTSS 25	BOPLA	25
Probe D	Extendo XFWL	EVOH	20
Probe K	beschichtetes BOPP	PVDC/Acrylat	26

Eine kommerziell erhältliche, 12 µm starke Folie aus biaxial orientiertem PET wurde vom Fraunhofer IVV als Referenz hinzugezogen.

4 Methode für den Permeationstest

Die Folien wurden in speziellen Permeationszellen eingespannt und bei der ausgewählten Temperatur gelagert. Im unteren Teil der Zellen war ein gezielt kontaminierter Karton angeordnet. Dieser Karton war mit den Testsubstanzen dotiert, deren Konzentration rund 750 µg Substanz je g Karton betrug. Die getesteten Folien standen in direktem Kontakt mit dem dotierten Karton. Der obere Teil

der Zellen, der durch die Proben vom unteren Teil getrennt war, wurde mit reinem Stickstoff gespült. Dieser transportierte die permeierten Substanzen zur Messeinheit (siehe Originalbericht für weitere Details). Die Kalibrierung wurde mit Injektionen von bekannten Mengen der Stoffe durchgeführt.

Wo es möglich war, wurden die Permeationsraten als ihre Werte unter stationären Bedingungen angegeben, d.h., wenn sie einen konstanten Wert im Laufe der Zeit erreichten. Bei stark permeierenden Folien („Probe A“) beginnt eine Abnahme der Substanzkonzentrationen im kontaminierten Karton bereits während des Messzeitraums, wodurch die gemessene Rate ein Maximum durchläuft. In diesem Fall wird das Maximum der gemessenen Permeationsrate angegeben. Dies bedeutet, dass die Permeationsrate unter stationären Bedingungen noch höher sein könnte.

5 Ergebnisse des Permeationstests

Alle Proben wurden im Doppelansatz gemessen. „Probe A“ (ohne Barriere, „Reihe 1“) wurde bei niedriger Empfindlichkeit für 19 Tage gemessen. Die anderen Proben wurden bei hoher Empfindlichkeit über einen Zeitraum von 47 Tagen gemessen. Die folgende Tabelle zeigt die Permeationsraten der getesteten Folien bei 40 °C für die unterschiedlichen Substanzen. Die beiden letzten Zeilen zeigen die Nachweisgrenze (DL) der Messeinheit.

Permeationsraten in (µg/d*dm²)	Dodecan (C12)	Naphthalin	1-Methylnaphthalin	Tetradecan (C14)	1-Ethylnaphthalin	Hexadecan (C16)	TXIB
Reihe 1							
Probe A	5081	707	1584	1372	992	240	249
	4721	679	1602	1408	1013	237	239
Reihe 2							
12 µm PET (Referenz)	0,010	0,008	<0,006	0,008	<0,006	0,007	0,010
	0,009	0,008	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,009
Probe C	0,009	0,008	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	<0,009
	0,028	0,009	0,007	0,020	<0,006	0,020	<0,009
Probe D	0,028	0,009	0,007	0,020	<0,006	0,020	<0,009
	0,51	0,38	0,77				
Probe K	0,51	0,38	0,77				
	0,50	0,38	0,77				
DL Reihe 1	0,218	0,191	0,225	0,243	0,221	0,256	0,368
DL Reihe 2	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,009

Grüne Felder: Permeationsrate im Gleichgewicht

Gelbe Felder: beobachtetes Maximum der Permeationsrate (kein Gleichgewicht)

6 Diskussion der Ergebnisse

Vergleich der Hochbarriere-Folien EXTENDO XFWL 20 (Probe D) und Nativia NTSS 25 (Probe C) mit PET, 12 µm (Referenz):

Alle drei Materialien zeigen Permeationsraten an oder unter der Nachweisgrenze der Messeinheit. In Bezug auf ihre sehr hohe Barriere gegen Mineralöl-Komponenten können sie als gleichwertig bewertet werden.

Vergleich von BOPP (Probe A) mit den Hochbarriere-Folien EXTENDO XFWL 20 (Probe D) und Nativia NTSS 25 (Probe C) sowie PET, 12 µm (Referenz):

„Probe A“, eine 20 µm dicke BOPP-Folie, zeigt sehr hohe Permeationsraten. Sie erreichen ein Maximum innerhalb weniger Stunden für C12 und Naphthalin und nehmen dann ab, weil die Substanzen im kontaminierten Karton verarmen. Im Vergleich zu den Hochbarriere-Materialien „Probe C“, „Probe D“ und PET als Referenz liegen die Permeationsraten bei Probe A substanzabhängig mindestens um einen Faktor 10000 bis 500000 höher.

Vergleich der Hochbarriere-Folie EXTENDO XFWL 20 (Probe D) und PET 12 µm (Referenz) mit der PVDC / Acryl beschichteten Barrierefolie (Probe K)

Abhängig von der permeierenden Substanz liegen die Permeationsraten von „Probe K“ etwa 25- bis 1000-mal höher als die des Hochbarriere-Materials. Obwohl „Probe K“ gegenüber der BOPP-Folie eine deutliche Verbesserung der Barriere darstellt, ist sie „Probe D“ und PET deutlich unterlegen.

7 Unterschriften

Fraunhofer Institut
Verfahrenstechnik
und Verpackung

Freising, 06.05.2013

Prof. Dr. Horst-Christian Langowski
(Institutsleiter)

Johann Ewender
(Wissenschaftler)