



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt

Die Auswirkung einer druckinduzierten und thermischen Pasteurisation auf
ausgewählte Oberflächeneigenschaften von polymeren Packstoffen

Benedikt Stefan Fleckenstein

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung,
Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen
Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. R. F. Vogel

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. H.-C. Langowski

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. J.-P. Majschak

Diese Dissertation wurde am 12.01.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
am 22.05.2017 angenommen.

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik am Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München.

Ganz besonders danken möchte ich meinem Doktorvater Prof. rer. nat. Horst-Christian Langowski, der sowohl mit seinem immensen fachlichen Wissen, als auch mit seiner offenen und umgänglichen Art, diese Arbeit begleitet hat.

Vielen Dank auch an die Kollegen vom Lehrstuhl, von der Studienfakultät und den Mitarbeitern aus der Abteilung Materialentwicklung des Fraunhofer-Instituts für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV: Vielen Dank für Eure Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei fachlichen Fragen, aber auch für die wunderbare Atmosphäre, die so manche negative Begleiterscheinung bei Erstellen dieser Dissertation leicht ertragbar machte.

Meinem weiteren Prüfer Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jens-Peter Majschak, sowie dem Prüfungsvorsitzenden Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Rudi Vogel danke ich für die Übernahme des jeweiligen Amtes.

Außerdem möchte ich allen Studierenden danken, die mich im Rahmen ihrer Diplom- oder Bachelorarbeit, als HiWi oder als Forschungspraktikant unterstützt haben.

Vielen Dank auch allen Brauern, deren vorzüglichen Produkte ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Frau Helen, meiner Familie und meinen Freunden möchte ich ebenfalls an dieser Stelle aus tiefstem Herzen danken.

Weihenstephan im Dezember 2016

Übersicht

Vorwort und Danksagung	II
Inhaltsverzeichnis	III
Symbole und Abkürzungen	VII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XIV
Verzeichnis der Gleichungen	XVI
Literaturverzeichnis	XVII

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung, Zielsetzung und Vorgehensweise	1
2. Grundlagen und Stand des Wissens	3
2.1 Polymere.....	3
2.1.1 Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung	3
2.1.2 Makromolekularer Aufbau	3
2.1.2.1 Anzahl und Ordnung der Grundmonomere	3
2.1.2.2 Anordnung der Moleküle	4
2.1.2.3 Taktizität.....	5
2.1.3 Folienherstellung	5
2.1.3.1 Extrusion	5
2.1.3.2 Folienorientierung	6
2.1.3.3 Schrumpf orientierter Folien	7
2.1.4 Die Oberfläche von Polymeren und Methoden zur Oberflächencharakterisierung.....	8
2.2 Equipment und Prinzipien einer Hochdruckbehandlung.....	12
2.2.1 Technische Realisierung einer Hochdruckanlage im industriellen Maßstab.....	12
2.2.1.1 Elementare Baugruppen und Druckmedium	12
2.2.1.2 Dis-, semi- und kontinuierliche Hochdruckbehandlung.....	13
2.2.1.3 Direkte und indirekte Hochdruckerzeugung.....	14
2.2.1.4 Vertikales und horizontales Anlagendesign	14
2.2.2 Prinzipien und Begleiterscheinungen einer Hochdruckbehandlung.....	15
2.2.2.1 Prinzip von Le Chatelier.....	15
2.2.2.2 Prinzip des Hydrostatischen Drucks.....	15
2.2.2.3 Quasi-adiabate Erwärmung	16

2.3	Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln.....	17
2.3.1	Effekt auf Mikroorganismen	18
2.3.2	Effekt auf Lebensmittelinhaltsstoffe.....	19
2.3.2.1	Auswirkung auf Proteine.....	19
2.3.2.2	Auswirkung auf Kohlenhydrate	20
2.3.2.3	Auswirkung auf Lipide.....	20
2.3.3	Zwischenfazit: Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln	21
2.4	Auswirkung einer Hochdruckbehandlung auf polymere Packstoffe.....	22
2.4.1	Direkte Effekte	23
2.4.1.1	Strukturelle Änderungen im Nano- bis Mikrometer-Maßstab.....	23
2.4.1.2	Auswirkungen auf Schichtaufbau und Schichtstruktur	28
2.4.2	Indirekte Effekte.....	28
2.4.2.1	Indirekte Auswirkungen durch Gaskompression	28
2.4.2.2	Indirekte Auswirkung durch Kompression nicht gasförmiger Stoffe.....	33
2.5	Thermische Pasteurisation von Lebensmitteln.....	33
2.6	Auswirkung einer thermischen Behandlung auf Polymere	34
2.7	Prinzipien und Grundlagen der verwendeten Analysemethoden.....	35
2.7.1	Rasterkraftmikroskopie	35
2.7.1.1	Betriebsarten.....	35
2.7.1.2	Interaktion von Probe und Spitze	37
2.7.1.3	Artefakte.....	40
2.7.2	Kontaktwinkelmessung	40
2.7.3	Tastschnittverfahren	43
2.7.4	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Materialproben.....	43
2.7.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	45
3.	Material und Methoden	47
3.1	Verwendete Packstoffe.....	47
3.2	Probenvorbereitung und Behandlung	48
3.2.1	Probenvorbereitung	48
3.2.1.1	Vorbereitung der Einschichtfolien.....	48
3.2.1.2	Vorbereitung der Verbundfolien	48
3.2.1.3	Herstellung von Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur.....	49
3.2.2	Probenbehandlung	50
3.2.2.1	Hochdruckpasteurisation	50
3.2.2.2	Thermische Pasteurisation.....	51
3.3	Rasterkraftmikroskopie	52

3.3.1	Kongruenz der Messungen	53
3.3.2	Bildbearbeitung	56
3.3.2.1	Häufigkeitsverteilung	56
3.3.2.2	Niveauausgleich	57
3.3.3	Bestimmung der Oberflächeneigenschaften	58
3.3.3.1	Kalibrierung.....	58
3.3.3.2	Topographie.....	60
3.3.3.3	Adhäsion.....	60
3.3.4	Histogrammanalyse bei Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur.....	61
3.3.5	Profilanalyse	63
3.4	Kontaktwinkelmessung	63
3.5	Tastschnittverfahren	64
3.6	Zugprüfung.....	65
3.7	Dynamische Differenzkalorimetrie	66
3.8	Statistische Auswertung	66
3.8.1	Test auf Normalverteilung.....	66
3.8.2	Ausreißertest.....	67
3.8.3	Vertrauensbereich.....	67
3.8.4	t-Test.....	67
3.8.4.1	Zwei-Stichproben-t-Test.....	68
3.8.4.2	Paardifferenzen-t-Test	68
3.8.5	Mann-Whitney U-Test.....	69
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	70
4.1	Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien	70
4.1.1	Oberflächenrauigkeit	70
4.1.1.1	Hochdruckpasteurisation	71
4.1.1.2	Thermische Pasteurisation.....	74
4.1.2	Oberflächenenergie.....	78
4.1.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für die Einschichtfolien	79
4.1.3.1	Oberflächenrauigkeit	79
4.1.3.2	Oberflächenenergie.....	83
4.2	Auswirkung einer Pasteurisation auf Verbundfolien.....	84
4.2.1	Verbundfolie PP-BO/PE.....	85
4.2.1.1	Oberflächenrauigkeit	85
4.2.1.2	Oberflächenenergie.....	86
4.2.1.3	Zugfestigkeit.....	87

4.2.1.4	Dynamische Differenzkalorimetrie	87
4.2.2	Verbundfolie PET-BO/PE	89
4.2.2.1	Oberflächenrauigkeit	89
4.2.2.2	Oberflächenenergie.....	90
4.2.2.3	Zugfestigkeit.....	91
4.2.2.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	92
4.2.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für die Verbundfolien	93
4.3	Auswirkung einer Pasteurisation auf eine regelmäßige Oberflächenstruktur	95
4.3.1	Maximale Tiefe der Prägung	95
4.3.1.1	Hochdruckpasteurisation	95
4.3.1.2	Thermische Pasteurisation.....	96
4.3.2	Topographie der Prägung	97
4.3.2.1	Hochdruckpasteurisation	98
4.3.2.2	Thermische Pasteurisation.....	101
4.3.3	Regelmäßige Oberflächenstruktur: Zusammenfassung und Diskussion	101
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	103
5.1	Zusammenfassung	103
5.2	Ausblick.....	105
6.	Literaturverzeichnis.....	XVII

Symbole und Abkürzungen

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
<i>Lateinisches Alphabet (Großbuchstaben)</i>		
A_h	Hamaker Konstante	J
C_0	Ausgangskonzentration	-
G^\ddagger	Freie Aktivierungsenergie	J
$K_{\text{Gleichgewicht}}$	Gleichgewichtskonstante	-
T_G	Glasübergangstemperatur	K
T_m	Schmelztemperatur	K
V^\ddagger	Aktivierungsvolumen	m ³
V_W	Spezifisches van-der-Waals Volumen	-
A	Fläche	m ⁻²
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol	-
AFM	Rasterkraftmikroskop	-
ATR – FTIR	FTIR-Spektroskopie durch abgeschwächte Totalreflexion	-
Al	Aluminium	-
AlO _x	Aluminiumoxid, nicht stöchiometrisch	-
BO	Biaxial orientiert	-
C	Konzentration	-
CLSM	Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop	-
D	Dezimalreduktionszeit	s
DNS	Desoxyribonukleinsäure	-
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie	-
E	Enthalpie	J
EVA	Ethylenvinylacetat	-
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer	-
F	Kraft	N
FESEM	Feldemissionsrasterelektronenmikroskop	-
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer	-
G	Gibbs-Energie	J
GC	Gaschromatographie	-
HPP	Hochdruckbehandlung (High Pressure Processing)	-
Hz	Hertz	Hz
IR	Infrarot	-
J	Joule	kg m ² s ⁻²
LM	Lebensmittel	-
MDA	Malondialdehyd	-
P	Permeationskoeffizient	cm ³ (STP) 100 μm m ⁻² d ⁻¹ bar ⁻¹
PA	Polyamid	-
PC	Polycarbonat	-
PC	Polycarbonat	-
PE	Polyethylen	-
PE – HD	Polyethylen (hohe Dichte)	-
PE – LD	Polyethylen (niedrige Dichte)	-
PE – LLD	Lineares Polyethylen (niedrige Dichte)	-
PET	Polyethylenterephthalat	-
PHBV	Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure)	-

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
<i>Lateinisches Alphabet (Großbuchstaben)</i>		
<i>PID</i>	Proportional-Integral-Differential(-Regelung)	-
<i>PLA</i>	Polylactid	-
<i>PMMA</i>	Polymethylmethacrylat	-
<i>POZ</i>	Peroxidzahl	mmol kg ⁻¹
<i>PP</i>	Polypropylen	-
<i>PS</i>	Polystyrol	-
<i>PS – E</i>	Polystyrol (expandierbar)	-
<i>PSU</i>	Polysulfon	-
<i>PUR</i>	Polyurethan	-
<i>PVC</i>	Polyvinylchlorid	-
<i>PVDC</i>	Polyvinylidenchlorid	-
<i>PVDC – MA</i>	PVDC-Methylacrylat	-
<i>PVDF</i>	Polyvinylidenfluorid	-
<i>Q</i>	Wärmemenge	J
<i>R</i>	Universelle Gaskonstante	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
<i>RNA</i>	Ribonukleinsäure	-
<i>RSm</i>	Mittlere Rillenbreite der Profilelemente (Tastschnittverfahren)	mm
<i>Ra</i>	Arithmetischer Mittelwert der Profilordinaten (Tastschnittverfahren)	µm
<i>Rt</i>	Gesamthöhe des Profils (Tastschnittverfahren)	µm
<i>Rz</i>	Größte Höhendifferenz des Profils (Tastschnittverfahren)	µm
<i>S</i>	Sensitivität des Laser-Cantilever- Photodetektor-Setups	-
<i>S</i>	Entropie	J K ⁻¹
<i>SAN</i>	Styrol-Acrylnitril-Copolymer	-
<i>SAXS</i>	Kleinwinkel-Röntgendiffraktion	-
<i>SEM</i>	Rasterelektronenmikroskop	-
<i>SiOx</i>	Siliziumoxid. Nicht stöchiometrisch	-
<i>T</i>	Temperatur	K; °C
<i>TBZ</i>	Thiobarbitursäurezahl	mg (MDA) kg ⁻¹
<i>TMDSC</i>	Temperatur-moduliertes DSC	-
<i>U</i>	Spannung	V
<i>UV</i>	Ultraviolettes Licht	-
<i>V</i>	Volumen	m ³
<i>WAXS</i>	Weitwinkel-Röntgendiffraktion	-
<i>XRD</i>	Röntgendiffraktion	-

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
<i>Lateinisches Alphabet (Kleinbuchstaben)</i>		
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
k_c	Kompressionswärme Koeffizient	MPa^{-1}
$k_{\text{kinetisch}}$	Geschwindigkeitskonstante	$\text{mol}^{-n+1} \text{l}^{n-1} \text{s}^{-1}$ mit $n = \text{Reaktionsordnung}$
i	isotaktisch	-
ln	Messstrecke	mm
lr	Einzelmessstrecke	mm
lt	Taststrecke	mm
met	Metallisiert	-
o	orientiert	-
p	Druck	$\text{Pa (Nm}^{-2}\text{), MPa}$
r	Radius	-
t	Zeit	s
vis	visuell	-
<i>Griechisches Alphabet</i>		
θ_{eq}	Gleichgewichtswinkel	°
λ_0	Linienladungsdichte	A s m^{-1}
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	$8,854 * 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
λ_c	Grenzwellenlänge	mm
α	Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}
γ	Oberflächenspannung	Nm^{-1}
ϵ	Dehnung	-
ρ	Dichte	kg m^3
σ	Spannung	N m^{-2}
κ	Isentropenexponent	-

1. Einleitung, Zielsetzung und Vorgehensweise

Thermische Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit von Lebensmittel werden schon lange eingesetzt und werden seit den Entdeckungen von Lois Pasteur auch wissenschaftlich begleitet. Eine weite Verbreitung fand vor allem die sogenannte thermische Pasteurisation. Bei dieser wird durch Erhitzen der Lebensmittel eine Abtötung von Mikroorganismen und eine Enzyminaktivierung nur in dem Maß angestrebt, dass eine gewünschte Haltbarkeit entweder allein durch die Pasteurisierung oder in Kombination mit einem anderen Verfahren (z. B. Absenkung des pH-Werts) bei größtmöglicher Produktschonung erreicht wird.

Die steigenden Anforderungen der Konsumenten im 21. Jahrhundert an Lebensmittel, wie z. B. verlängerte Haltbarkeit, sensorische Qualität, ernährungsphysiologische Wertigkeit, Natürlichkeit, Produktsicherheit und Rückverfolgbarkeit bei gleichzeitigen steigenden ethischen Anforderungen wie Umwelt- und Sozialverträglichkeit, führten in den letzten Jahren zu zahlreichen Innovationen in der lebensmittelverarbeitenden Industrie. Darunter sind zahlreiche Verfahren, die den gleichen Effekt wie eine thermische Pasteurisation gewährleisten ohne das Lebensmittel zu erhitzen. Technologien wie nicht-thermisches Plasma, Hochleistungsumschall, gepulste elektrische Felder und die Hochdruckbehandlung geben neue Impulse, schaffen Möglichkeiten und besetzen erfolgreich Nischen in der Lebensmittelproduktion.

Gerade die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln hat schon heute den Sprung aus der Forschung in eine breite industrielle Anwendung gefunden und wird zu den nicht-thermischen Pasteurisationsarten gezählt. Die Vorteile liegen auf der Hand: es kann eine verlängerte Haltbarkeit erreicht werden ohne die Nachteile einer thermischen Behandlung wie Geschmacksveränderungen, Vitaminverlust oder Farbveränderungen in Kauf nehmen zu müssen. Auch werden keine Zusatzstoffe wie Konservierungsmittel benötigt und die mögliche Behandlung von vorverpackten Lebensmitteln verhindert eine Sekundärkontamination der Lebensmittel und der Verpackung. Vor allem für Produkte deren Existenzgrundlage die Frische beziehungsweise die thermische Unversehrtheit ist, wie Smoothies, Guacamole oder roher Schinken hat sich die Hochdruckbehandlung bewährt.

Allerdings steht aber gerade eine neue Behandlungsmethode wie die Hochdruckbehandlung im Fokus, wenn es um Produktsicherheit und Rückverfolgbarkeit geht. Bezüglich der Produktsicherheit stehen hier vor allem zwei Punkte im Vordergrund: Zum einen die Sicherheit, dass die notwendige Reduktion der Keimbelastung durch die Hochdruckbehandlung erfolgt ist und zum anderen, dass die regulatorischen Bestimmungen, wie zum Beispiel die PIM 10/2011, eingehalten werden. An diesen beiden kritischen Punkten setzt diese Arbeit an.

Wie in Kapitel 2.4 ausführlich dargestellt wird, sind die Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf die wichtigen Eigenschaften und morphologischen Änderungen von polymeren Verpackungen weitgehend untersucht worden. Sie können in zwei Gruppen unterteilt werden. In direkte Auswirkungen, also Effekte, die durch die Hochdruckbehandlung allein hervorgerufen werden und in indirekte Auswirkungen, also Effekte, die durch Wechselwirkungen mit dem komprimierten Inhalt (Lebensmittel, Schutzgas) hervorgerufen werden. Die dabei auftretenden Effekte reichen von Delaminationen in Verbundfolien über Änderungen der Kristallinität bis hin zu Blasen, die in der Folie durch eine explosionsartige Dekompression von Gasen entstehen. Bei einer umfangreichen Sichtung der Literatur zu diesem Thema (vgl. Flec14) zeigt sich aber, dass die Oberfläche der eingesetzten Verpackungsfolien bisher noch nicht im Fokus einer systematischen Betrachtung stand.

Diese Wissenslücke zu füllen war das primäre Ziel dieser Arbeit. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss von hohem hydrostatischem Druck auf die Oberflächeneigenschaften von polymeren thermoplastischen Verpackungsfolien untersucht. Als Vergleichsprozess wurde eine

thermische Pasteurisierung herangezogen. Zur Beurteilung wurde die Oberfläche von Einschichtfolien und Verbundfolien mittels Rasterkraftmikroskopie, Tastschnittmessungen (Topographie) und Kontaktwinkelmessungen (Oberflächenenergie) charakterisiert, sowie ergänzend die thermischen und mechanischen Eigenschaften mit dynamischer Differenzkalorimetrie beziehungsweise einer Zugprüfung bestimmt. Ausgehend von den dabei erzielten Ergebnissen wurde ein Sekundärziel festgelegt: Es sollte eine Methode entwickelt werden, um die induzierten Oberflächenveränderungen zur Prozesskontrolle der thermischen und hochdruckinduzierten Pasteurisierung zu verwenden. Ebenso sollte mit den Ergebnissen bestätigt werden, dass die Oberfläche kein begrenzender Faktor ist, der der Eignung von polymeren Verpackungen für die Hochdruckbehandlung im Wege steht.

Um diese Ziele zu erreichen, wurde zunächst der Einfluss der beiden Pasteurisationsarten auf ausgewählte Oberflächeneigenschaften von verschiedenen Einschichtfolien untersucht. Hierbei lag der Fokus darauf, ein Screening durchzuführen und auf breiter Basis den Einfluss von hohem hydrostatischem Druck und vergleichend den Einfluss einer thermischen Pasteurisation auf polymere Packstoffe zu ermitteln und zu bewerten. Hier wurden als Grundlage für die weiteren Analysen Einschichtfolien verwendet, um zum einen den Einfluss von Hilfsmitteln wie Kaschierklebern, Beschichtungsmaterialien und Haftvermittlern auszuschließen und zum anderen auch Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Folien in einem Verbund zu vermeiden. Als nächster Schritt wurde die Oberfläche einer industriell eingesetzten Verbundfolie untersucht, um Aussagen über Folien in der Anwendung treffen zu können und Wechselwirkungen zwischen den Folienschichten beurteilen zu können. Auf Grundlage der bis dahin erarbeiteten Ergebnisse wurde ein Verfahren entwickelt, das geeignet sein könnte eine Hochdruckbehandlung direkt an der Verpackungsoberfläche messbar zu machen. Dazu wurde in eine Folie aus cPP ein künstliches Profil mit 140 nm tiefen „Pits“ (Vertiefungen) eingepresst. Dieses Profil durchläuft während einer Hochdruckbehandlung beziehungsweise einer thermischen Pasteurisation eine Veränderung, welche zur Prozesskontrolle über die Streuung eines Lasers an dieser Struktur detektiert werden kann. Eine Übersicht über die Vorgehensweise und die Untersuchungssystematik ist in Abbildung 1 dargestellt.



Abbildung 1: Vorgehensweise und Untersuchungssystematik

2. Grundlagen und Stand des Wissens

In diesem Kapitel werden die notwendigen Grundlagen wiedergegeben, die für das Verständnis, die Interpretation und die Diskussion der angewendeten Methoden und der erzielten Ergebnisse von Nöten sind. Zunächst wird kurz auf den Themenkomplex der Polymere eingegangen und anschließend die Prinzipien und die industriellen Umsetzungen einer Hochdruckbehandlung erörtert. Aufbauend auf einer Literaturbetrachtung der Auswirkung einer Hochdruckbehandlung auf Lebensmittel werden die Auswirkungen einer solchen Behandlung auf polymere Packstoffe diskutiert. Bevor abschließend die Grundlagen der verwendeten Analysemethoden erläutert werden, wird kurz auf die thermische Pasteurisation eingegangen.

2.1 Polymere

Polymere sind Makromoleküle, die sich dadurch auszeichnen, dass sie aus vielen kleinen Untereinheiten (Monomeren) aufgebaut sind. Sie können sowohl biologischen Ursprungs (z. B. DNS, Proteine und Zellulose) als auch synthetischen Ursprungs (z. B. PE, PS und PA) sein [Mira03]. Die in der Arbeit verwendeten Polymermaterialien wurden aus petrochemischen Quellen synthetisiert, gehören also zu der letzteren Gruppe. Im Folgenden werden einige Anwendungsgebiete von Polymeren aufgezeigt und auf die wirtschaftliche Bedeutung eingegangen. Des Weiteren wird der makromolekulare Aufbau von Polymeren erläutert sowie die Eigenschaften verbreiteter Kunststoffe aufgezeigt. Anschließend werden die Grundlagen der Folienherstellung und der Streckung von Polymerfolien erläutert und ein kurzer Überblick über die Oberfläche von Polymeren und die gängigsten Messverfahren zur Oberflächencharakterisierung gegeben.

2.1.1 Verwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Der Hauptverwendungszweck für Polymere ist der Einsatz als Plastik (griechisch Plastein = formen). Sie dienen dabei als Rohmaterial und werden durch physikalisches Compoundieren und/oder durch chemisches Härten zu Plastik [Elia00]. Die Anwendungsfelder für Plastik sind weit über alle Branchen verteilt. Die Verpackungsindustrie, in der der Verbrauch für Lebensmittelverpackungen erfasst ist, war 2011 mit knapp 40 % der größte Konsument [Plas12]. Der Einsatz von polymeren Packstoffen für die Hochdruckbehandlung von abgepackten Lebensmitteln ist ein weiteres neues Anwendungsfeld und unterstreicht die Vielseitigkeit von Polymeren.

2.1.2 Makromolekularer Aufbau

2.1.2.1 Anzahl und Ordnung der Grundmonomere

Die Anzahl und Anordnung der Grundmonomere kann für die Einteilung von Polymeren herangezogen werden. Wurde das Polymer ausschließlich aus einem Monomer synthetisiert, spricht man von einem Homopolymer, wurde es aus mehreren Monomeren synthetisiert, spricht man von einem Copolymer [MacG03].

Die Copolymere lassen sich des Weiteren in

- Random-Copolymere (statistische Verteilung der Monomere)
- Alternierende Copolymere
- Block Copolymere (in Blöcken zusammengesetzt)
- Pfropf-Copolymere (einheitliche Kette mit gepfropften Seitenketten)

unterscheiden (siehe Abbildung 2).

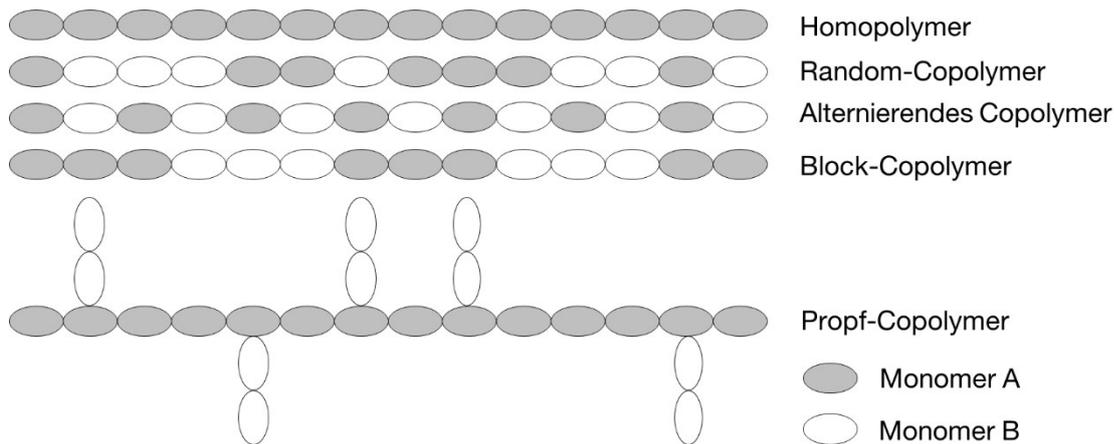


Abbildung 2: Schematische Darstellung verschiedener Anordnungen von Monomeren in Polymeren. Nach [Bonn09; Mira03].

2.1.2.2 Anordnung der Moleküle

Ein weiterer Faktor, der die Eigenschaften eines Polymers beeinflusst, ist die Anordnung der einzelnen Moleküle unabhängig ihres Ursprungs. Viele homopolymere Thermoplaste liegen als lineare Makromoleküle vor, d. h. sie sind nach der einfachsten Struktur ($R - m_n - R$) aufgebaut. Sie bestehen aus n monomeren Einheiten (m) mit jeweils einer Rest-Gruppe (R) an jedem Ende und weisen wenige Verzweigungen oder Vernetzungen auf [Elia00]. Allerdings können über die entsprechenden Prozessparameter bei der Polymerisation auch gezielt verzweigte Makromoleküle synthetisiert werden um damit die physikalisch-chemischen Eigenschaften zu beeinflussen. Ein bekanntes Beispiel dafür ist Polyethylen. Während unverzweigtes PE relativ gut kristallisiert und mit einer hohen Kristallinität eine hohe Härte, Steifigkeit und Dichte aufweist (PE-HD), erschweren bei verzweigtem PE diese Verzweigungen die Kristallisation und es entsteht PE-LD mit verhältnismäßig geringer Härte, Festigkeit und Dichte. Des Weiteren können Polymere auch vernetzen. Bei schwach vernetzten Polymeren spricht man meist von Elastomeren, bei hochvernetzten Polymeren von Duromeren [Bonn09].

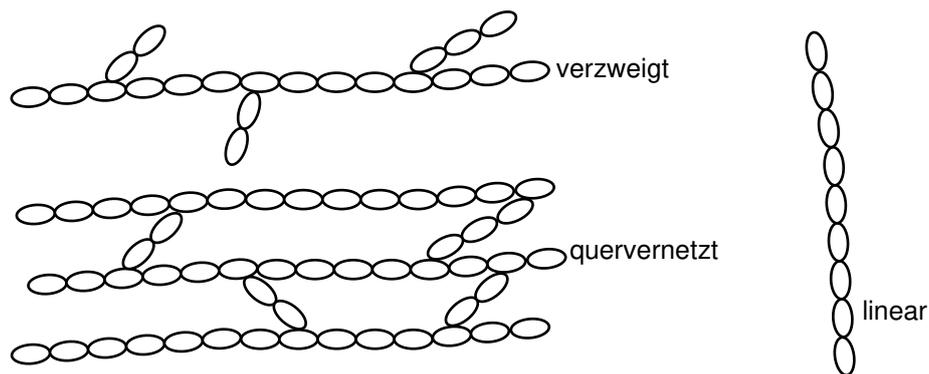


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Polymermolekülen. Nach [Mira03].

2.1.2.3 Taktizität

Polymerketten weisen aber auch Unterschiede in ihrer Stereoregularität auf. Betrachtet man die Diaden-Abfolge, also die räumliche Anordnung von zwei aufeinanderfolgenden Seitengruppen ergeben sich folgende Taktizitäten (vgl. Abbildung 4):

Isotaktisches Polymer Liegt das Polymergerüst in *trans*-Konformation vor und auf der Ebene des Papiers, weisen die *R*-Gruppen von aufeinanderfolgenden, asymmetrisch substituierten C-Atomen in die gleiche Projektionsebene (hier: nach Oben) und man spricht von einer meso-diaden Anordnung. Eine Fortführung dieser Konformation („all *d*“) führt zu einem isotaktischen Polymer (siehe Abbildung 4, a). Analog dazu ist ein Polymer mit einer „all *l*“-Konformation ebenfalls isotaktisch.

Syndiotaktisches Polymer Besteht die Diade hingegen aus einem „*d*“- Kohlenstoffatom auf das ein um 180° gedrehtes „*l*“ Kohlenstoffatom folgt, spricht man von einer racemischen Diade und eine Fortführung mit weiteren racemischen Diaden führt zu einem syndiotaktischen Polymer (siehe Abbildung 4, b).

Ataktisches Polymer Bei einer zufälligen Anordnung von „*d*“ und „*l*“ Zentren ergibt sich ein ataktisches Polymer (siehe Abbildung 4, c) [Sund07].

Die Taktizität von Polymeren hat entscheidenden Einfluss auf dessen Möglichkeit einer Kristallisation auch wenn sie keinen nennenswerten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat. Da ein Kristall immer eine Periodizität in alle drei Raumrichtungen aufweist, können iso- und syndiotaktische Polymer kristallisieren, ataktische nicht [Bonn09].

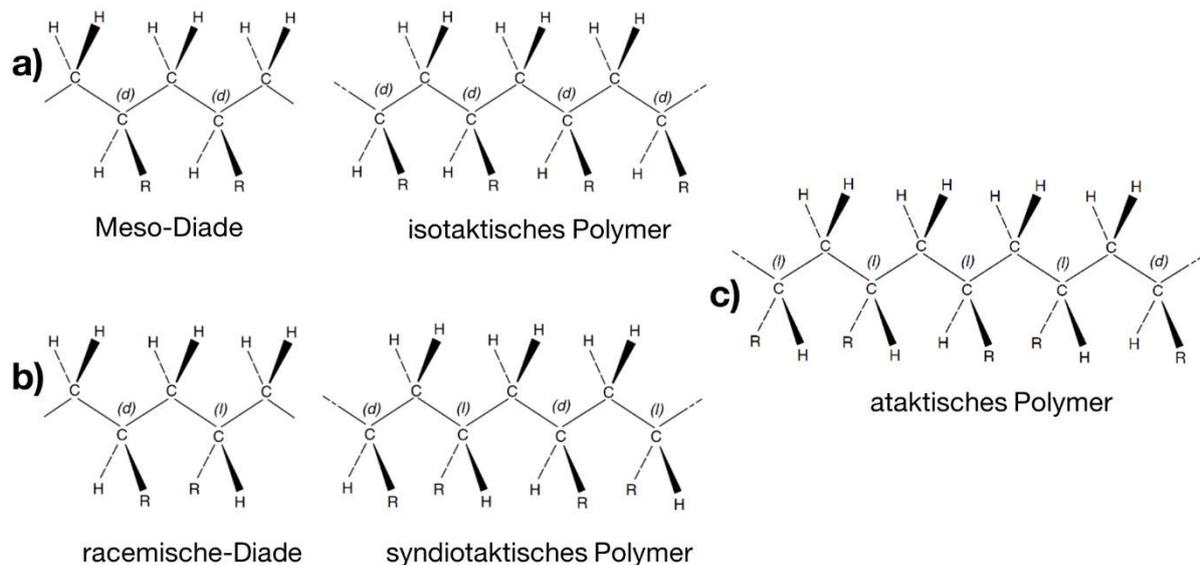


Abbildung 4: Taktizität von Polymeren am Beispiel von $[(CH_2)(CHR)]_n$. (*d*) = Asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom; (*l*) = um 180° rotiertes (*d*); [Sund07].

2.1.3 Folienherstellung

2.1.3.1 Extrusion

Zur Herstellung von Polymerfolien werden meist zwei Verfahren herangezogen, die Flachfolienextrusion und die Blasfolienextrusion. Der erste Produktionsschritt ist hierbei bei beiden Methoden gleich. Zunächst wird das Kunststoffgranulat in einem Extruder plastifiziert. Das geschieht, in dem das Granulat mittels einer Schnecke durch ein Rohr gefördert wird, das je nach verfahrenstechnischen Aufgaben beheizt beziehungsweise gekühlt werden kann. Dabei durchläuft es

mit der Förderzone, der Kompressionszone und der Meteringzone drei Bereiche, wie in Abbildung 5 dargestellt ist. Wie die Bezeichnung der Bereiche schon nahelegt, ist die Aufgabe der Förderzone das Einziehen des Kunststoffgranulats. In der Kompressionszone wird der Kunststoff unter Druckaufbau aufgeschmolzen und in der Meteringzone wird der End-Druck aufgebaut und die Schmelze weiter homogenisiert [Bonn09].

Durch die Variation der Schraubenparameter wie Gangsteigung, Gangbreite, Gangtiefe, Schneckendurchmesser, Anzahl der Windungen und dem Schneckenspiel kann auf die unterschiedlichen Ansprüche verschiedener Polymerarten reagiert werden. Die Extrusionsschnecken können durch das Längen-Durchmesser-Verhältnis (L/D-Verhältnis) und das Kompressionsverhältnis beschrieben werden. Für Einschneckenextruder werden gewöhnlich Schnecken mit einem L/D-Verhältnis von 15:1 bis 30:1 und einem Kompressionsverhältnis von 2:1 bis 4:1 eingesetzt [Robe93; Bonn09].

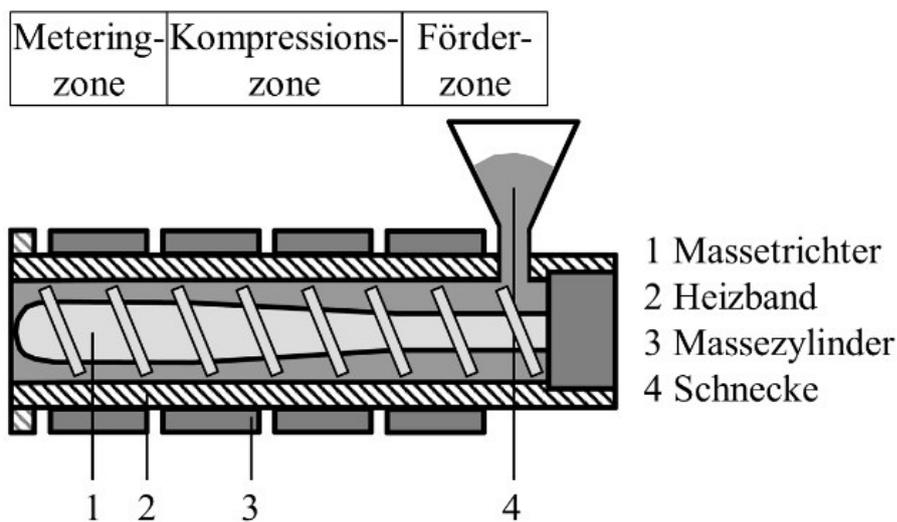


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Extruders [Bonn09].

Bei der Flachfolienextrusion wird die Kunststoffschmelze nach dem Extruder in einer Breitschlitzdüse zu einer flachen Folie ausgeformt und über ein Glättwerk und Kühlzylinder geführt. Auf Grund der anspruchsvollen Prozessführung werden die meisten Folien jedoch durch eine Blasfolienextrusion hergestellt [Robe93; Bair03; Peac06]. Bei der Blasfolienextrusion wird die Schmelze durch eine Ringdüse gedrückt (meist in vertikaler Richtung). Der dabei entstehende Schmelzschlauch wird mit Luft aufgeblasen und heruntergekühlt. Der Durchmesser der Ringdüse im Verhältnis zum Blasendurchmesser wird als Aufblasverhältnis bezeichnet. Über dieses Verhältnis wird auch die Breite und Stärke der Folie festgelegt. Der abgekühlte Folienschlauch wird abschließend flachgelegt und aufgewickelt [Bair03; Robe93; Peac06].

2.1.3.2 Folienorientierung

Um strapazierfähigere Folien und Folien mit besseren Festigkeitseigenschaften herzustellen, können orientierte Folien produziert werden. Unter einer Orientierung von thermoplastischen Folien versteht man den Prozess, die Folie so zu verstrecken, dass sich die Molekülketten in eine bestimmte Richtung ausrichten (Abbildung 6). Sie können entweder uniaxial (in eine Richtung) oder sowohl in Maschinen- als auch in Querrichtung (biaxial) orientiert werden [Körb13; Robe93]. Da die Bedingungen dabei meist nicht isotherm sind, entstehen häufig Kern-Mantel-Strukturen und Strukturen mit einer komplexen Orientierungsverteilung [Eyer08; Eyer08].

Die Orientierung kann sowohl bei der Flachfolienextrusion als auch bei der Blasfolienextrusion durchgeführt werden. Bei der Flachfolienextrusion wird meist die extrudierte und abgekühlte Folie (Foliendicke 500 bis 600 μm) in einen temperierten Reckofen eingebracht. Dabei greifen Kluppen die Folie und strecken bei der simultanen Verstreckung die Folie durch eine Vorwärtsbewegung in Maschinenrichtung und durch eine Seitwärtsbewegung in Querrichtung. Anschließend wird die nun biaxial orientierte Folie abgekühlt und aufgewickelt. Durch den Abkühlvorgang und die Thermofixierung wird die Orientierung fixiert. Die verschiedenen Streckrichtungen können sowohl gleichzeitig (simultan biaxiale Verstreckung) als auch nacheinander (sequentiell biaxiale Verstreckung) gefahren werden [Körb13; Robe93]. Eine schematische Darstellung des Prinzips ist in

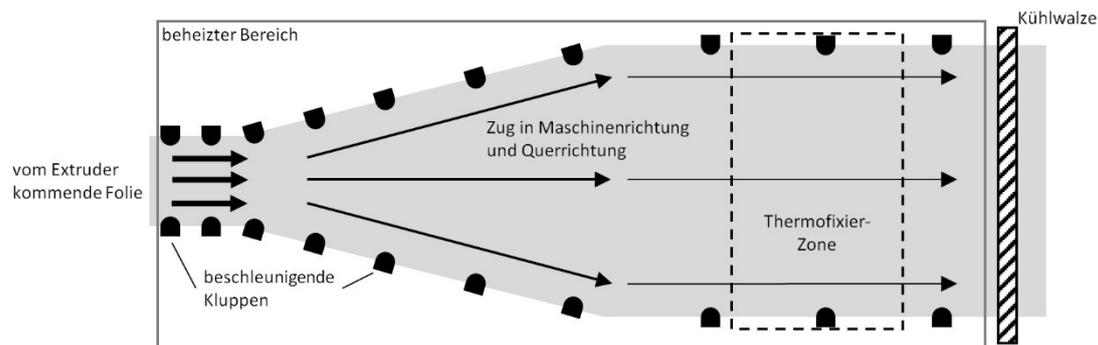


Abbildung 6 dargestellt.

Abbildung 6: Simultaner Orientierungsprozess in Maschinen- und Querrichtung. Nach [Peac06; Robe93]

Bei der Blasfolienextrusion wird der Schmelzschlauch zunächst abgeschreckt um eine Kristallisation zu unterdrücken. Der annähernd amorphe Vorfilm wird nun wieder auf eine gleichmäßige Temperatur aufgeheizt. Durch den Luftdruck wird über die Größe der Blase die Verstreckung in Querrichtung gesteuert, die Verstreckung in Maschinenrichtung erfolgt durch die Geschwindigkeit der Abzugwalzen. [Körb13; Robe93]

Die Prozessführung bestimmt durch die Variation von Parametern wie z. B. Strecktemperatur, Reckverhältnis und Dehngeschwindigkeit den Orientierungszustand, die Kristallinität und die amorphe Anteile der Folie sowie den Perfektionsgrad der sich ausbildenden Kristallite. Diese wiederum beeinflussen die mechanischen Eigenschaften sowie die thermische Stabilität der Folie [Trzn92].

2.1.3.3 Schrumpf orientierter Folien

Ein semikristallines Polymer kann als 2-Phasensystem aus kristallinen und amorphen Bereichen betrachtet werden [Samu72; Bhat76]. In diesem System werden die amorphen Bereiche durch kristalline Querverbindungen und Verstrickungen der amorphen Polymerketten zusammengehalten [Stro07]. Der Mengenanteil sowie die strukturelle Ausprägung dieser Bereiche hängen von den Produktionsbedingungen bei der Folienherstellung zusammen und können mit drei Parametern beschrieben werden: Der Kristallinität, der Orientierung der Kristalle und der Orientierung der amorphen Polymerketten [Samu72]. Das Einbringen dieser Orientierung basiert auf dem Umstand, dass sich die Molekülketten eines isotropen Polymers, wenn sie mechanischen Deformationen wie Zug, Druck, oder Scherung ausgesetzt sind, in bestimmte Richtungen ausrichten (vgl. Abbildung 7) [Whit02; Fu14].

Dieser Orientierungsvorgang wird oberhalb von T_G durchgeführt. Die eingebrachte Orientierung kann durch ein Herabkühlen der Temperatur unter T_G eingefroren werden. Bei Temperaturen deutlich unter T_G , also im Glaszustand, ist die Mobilität der Moleküle nicht ausreichend, um die Orientierung in einer begrenzten Zeit wieder aufzulösen, obwohl sie bestrebt sind einen isotropen Zustand

einzunehmen [de V77; Robe93; Shih94; Wils74].

Diese eingefrorene potentielle Energie wird jedoch freigesetzt sobald die orientierte Folie auf eine Temperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur oder darüber erwärmt wird. Steht dieser Energie keine externe Kraft gegenüber, löst sich die Orientierung und Streckung teilweise auf und es kommt zu einer Schrumpfung der Folie [de V77; Robe93; Shih94; Wils74]. Dabei treten zwei Effekte auf: Die Orientierung der nicht-kristallinen Polymerketten nimmt ab und es kommt zu einem Kristallwachstum [Samu72; Wils74]. Das Ausmaß des Folienschrumpfs ist sehr stark von der Zeit und der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit bezieht sich sowohl auf die thermische Vergangenheit, also den Bedingungen bei Reckvorgang und Tempern als auch auf die Bedingungen bei Folienschrumpf [Trzn86; Trzn85; Gupt93; Ram77].

Zur Bestimmung der Kristallinität stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung. Bekannt sind vor allem die Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenbeugung, die thermische Analyse (dynamische Differenzkalorimetrie), die Infrarotspektroskopie (v. a. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie), die Kernspinresonanz-Spektroskopie sowie volumetrische Verfahren [Runt04; Gruv00]. Jedoch werden durch die unterschiedlichen Verfahren in der Praxis nicht immer vergleichbare Ergebnisse erzielt, wie beispielsweise in Kapitel 2.4.1.1 dieser Arbeit aufgezeigt wird.

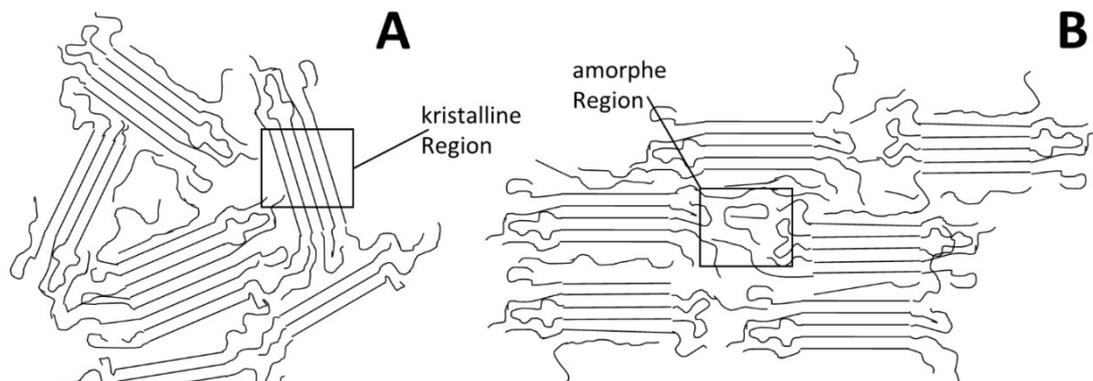


Abbildung 7: Molekülstruktur eines semikristallinen Polymers vor (A) und nach einer Orientierung (B). Nach [Bonn09] und [Brau05].

2.1.4 Die Oberfläche von Polymeren und Methoden zur Oberflächencharakterisierung

Für viele Aspekte der Produktion, Anwendung und Erforschung von Polymeren liefern quantitative Daten der Oberfläche bzw. Grenzfläche entscheidende Informationen. Obwohl der Begriff Grenzfläche eine Region im Raum definiert, in der sich zwei Phasen treffen, wird diese gewöhnlich Oberfläche genannt, wenn eine der Phasen gasförmig ist [Fred92; Fals07]. Allerdings werden unter dem Begriff „Oberfläche“ je nach Betrachtungsweise unterschiedliche Dinge verstanden. In der Umgangssprache werden Randschichten mit einer typischen Dicke von 1 µm bis 1 mm als Oberfläche bezeichnet [Henz94], PRUTTON betrachtet beispielsweise nur die obersten Atomschichten als Oberfläche [Prut94]. In neueren Publikationen wird die Dicke der Oberfläche allgemein mit einer Spannweite von 6 Zehnerpotenzen angegeben, abhängig von den Eigenschaften, die unter Beobachtung stehen [Stam08]. In dieser Arbeit stand die Struktur der Polymeroberfläche im Bereich von einigen bis einigen hundert nm im Fokus.

Polymere, vor allem amorphe und semikristalline, werden meist zu den weichen Materialien („soft matter“) gezählt und unterscheiden sich auf Grund ihrer Beschaffenheit von Festkörpern. Da in einem Polymer Molekülbewegungen auftreten können, müssen sie eher als hochviskose Flüssigkeiten betrachtet werden. Diese Molekülbewegungen reichen von Translationsbewegungen ganzer Makromoleküle, die zu einer Migration ganzer Polymerketten führen oder gegensätzlich zu einer

geschlossenen und abgegrenzten Packung von Polymerketten, bis hin zur Bewegung einzelner Atome entlang der Hauptkette oder den Seitengruppen, was die dreidimensionale Neuorganisation der Ketten ermöglicht [Sabb14]. Diese Tatsache erschwert die Definition und Betrachtung der Polymeroberfläche, da sie im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern kein starres Gebilde darstellt (Bei kristallinen Festkörpern gibt es eine feste Position der Bausteine, wobei zusätzliche Gitterschwingungen und Rotationen möglich sind [Euck39]). Daher erfordert die Analyse der Oberfläche von Polymeren spezielle Methoden und oftmals kann nur eine Kombination von verschiedenen Techniken die benötigten Informationen liefern [Stam08]. Eine Auswahl von Techniken, ihre Auflösungen und Art der damit zu erlangenden Informationen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Methoden der Oberflächencharakterisierung. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind grau hinterlegt. Nach [Stam08].

Technik	Prüfmittel	Auflösung Tiefe/Breite (nm)	Information
Kontaktwinkelmessung	Flüssigkeitstropfen	0,1/1000	Oberflächenenergie
Röntgenphotoelektronen-spektroskopie	Röntgenstrahlen Elektronen	5/3000	Chemische Zusammensetzung in der Oberflächenregion
Rasterkraftmikroskopie	Cantilever-Spitze	0,05/1	Oberflächentopographie, Zusammensetzung, Adhäsion, Steifigkeit
Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie	IR-Licht	2000/2000	Zusammensetzung, Molekülschwingungen
Rasterelektronenmikroskop	Elektronen	2/1	Oberflächentopographie
Optische Mikroskopie	Licht	0,1/300	Oberflächenrauhigkeit, Struktur
Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie	Ionen	0,1/1000	Oberflächenzusammensetzung, Kontaminationen
Raman-Spektroskopie	Licht	0,5/500	Oberflächenzusammensetzung, Molekülschwingungen
Tastschnittverfahren	Diamantspitze	10/400	Oberflächentopographie

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über den Aufbau einer Polymeroberfläche und den korrelierenden Messmethoden wiedergegeben werden.

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung der Polymeroberfläche auf atomarer Ebene werden meist spektroskopische Messmethoden eingesetzt. Hier sind vor allem die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie, die Ionenstreu-spektroskopie und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu nennen [Garb98]. Mit der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie kann beispielsweise der Anteil von Diaden und Triaden bei der Taktizität von Polymeren bestimmt werden sowie der Anteil von Blendpartnern an einem Copolymer [Galu97]. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie lässt sich die chemische Zusammensetzung der Polymeroberfläche bis in eine Tiefe von 7 nm bestimmen [Shor93; Stam08; Clar78; Morr90]. So wurde beispielsweise Anreicherungen von PMMA an der Oberfläche eines PMMA/PVC-Blends nachgewiesen [Schm89]. Grundsätzlich kommt es in allen Mehrkomponenten-Polymer-Blends oder Copolymeren zu einer Anreicherung der Komponente an der Oberfläche, die eine geringere Oberflächenenergie aufweist [Lee99]. Des Weiteren lassen sich mit der Methode auch Informationen über die elektrische Leitfähigkeit gewinnen. So konnten zum Beispiel Änderungen der Valenzbänder von kristallinem und amorphem PET in Abhängigkeit von der Kristallinität beobachtet werden [Beam96].

Während Moleküle im Inneren von allen Seiten eine gleiche Krafteinwirkung erfahren, erfahren die an der Oberfläche liegenden Moleküle oder Atome nur auf der in das entsprechende Medium wirkende Seite gleichartige Anziehungskräfte, so dass sich eine Oberflächenspannung ausbildet.

Allerdings ist die Ausrichtung der Polymerketten an der Polymeroberfläche nicht stochastisch verteilt, sondern die Kettensegmente orientieren sich überwiegend parallel zur Oberfläche, wie mit diffuser Neutronenstreuung nachgewiesen werden konnte [Krau00]. Ebenso ist die Dichte von Kettenenden an der Polymeroberfläche erhöht [Genn92], was unter anderem mittels Neutronenreflektometrie nachgewiesen werden konnte [Elma94].

Im Nanometerbereich lässt sich die Oberfläche von Polymeren unter anderem mit der Rasterelektronenmikroskopie, der Raman-Spektroskopie und der Rasterkraftmikroskopie, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde, vermessen.

Die Rasterelektronenmikroskopie wird oft zur qualitativen Charakterisierung von Polymeroberflächen eingesetzt. Ihr größter Vorteil liegt in der enormen Tiefenschärfe, das heißt, weite Bereiche der Probe befinden sich gleichzeitig im Fokus [Reic07]. Auf Grund dieser Detailschärfe ist der Anwendungsbereich der Rasterelektronenmikroskopie in der Polymeranalytik vielfältig. So lässt sich damit zum Beispiel die Morphologie von Blends [Furu06; Gupp02] und Sphärolithen [Liu13] erfassen, die Beschaffenheit von Siegelnähten inspizieren [Ayha04; Ayha04] oder ein Quellen von Polymeren durch Absorption beobachten [Galo10]. Oft wird sie auch zur Detektion von Schäden an der Oberfläche eingesetzt [Galo09; Galo08; Cane03; El-H02] und auf Grund der guten Auflösung kann sie auch zur Untersuchung von mit Nanopartikel versetzten Polymeren [Jeon07; Loos05; Dzie10] oder einer Plasmabeschichtung [Morr90] eingesetzt werden.

Neben der Bestimmung der Kristallinität bei semikristallinen Polymeren [Ster14; Rich10; Stro78], lassen sich mit der Raman-Spektroskopie auch die Oberfläche beziehungsweise die oberflächennahen Schichten von Polymeren untersuchen. So kann beispielsweise die Homogenität von Polymerblends [Furu06; Gupp02; Gart93] bestimmt werden. Auch zur Untersuchung von prozessinduzierten Schäden [Rich11] oder zur Untersuchung des Schichtaufbaus [Ster14; Taba92] kann sie eingesetzt werden.

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM), welche auch in dieser Arbeit zur verwendet wurde, stellt eine vielgenutzte und vielseitige Methode der Oberflächencharakterisierung dar. Sie wird verwendet für die Bestimmung der Homogenität von Polymerblends [Bar97; Schm05; Ragh00] und der Verteilung von Blockcopolymeren [Lec196]. Am Häufigsten wird das AFM verwendet um Informationen über Morphologie und Morphologieänderungen [Mork97; Kone96; Mago97; Stoc96; Aliz99], der Oberflächenstruktur und der Topographie [Beli16; Bari11; Reze09; Jrad08; Tava07; Schm05; Schi05; Cset05; Sopp05; Shan98; Stoc92; Mago91]; sowie mikromechanischer Eigenschaften der Polymeroberfläche zu gewinnen [Schm05; Schi05; Reze09; Jrad08; Cset05; Sopp05]. Des Weiteren wird das AFM verwendet um die Oberflächenadhäsion zu bestimmen [Reze09; Jrad08; Cset05; Sopp05]. Auch für spezielle Anwendungen wie zum Beispiel die Detektion von Nanopartikeln in Polymeren [Jeon07; Loos05], der Untersuchung der Rolle von Additiven bei der Polymeralterung [Duwe01; Duwe01], die Bestimmung der Nano-Deformation von kristallinen Bereichen bei Dehnung [Mcle99] und Messungen im Hinblick auf die photo-oxidative Degradierung von Polymeren [Blac02], wurde das AFM schon verwendet. Die Phasentransformation von Polymeren kann mit dem AFM ebenfalls beobachtet werden [Zhou00; Mago97]. Abbildung 9 zeigt eine Charakterisierung der Oberflächenstruktur einer PHBV-Folie mit einem Rasterkraftmikroskop. Sehr schön sind darauf die einzelnen Sphärolithen zu sehen, sowie die unterschiedliche Detailschärfe bei unterschiedlich großen, abgetasteten Flächen. Eine ausführliche Erläuterung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops wird in Kapitel 2.7.1 gegeben.

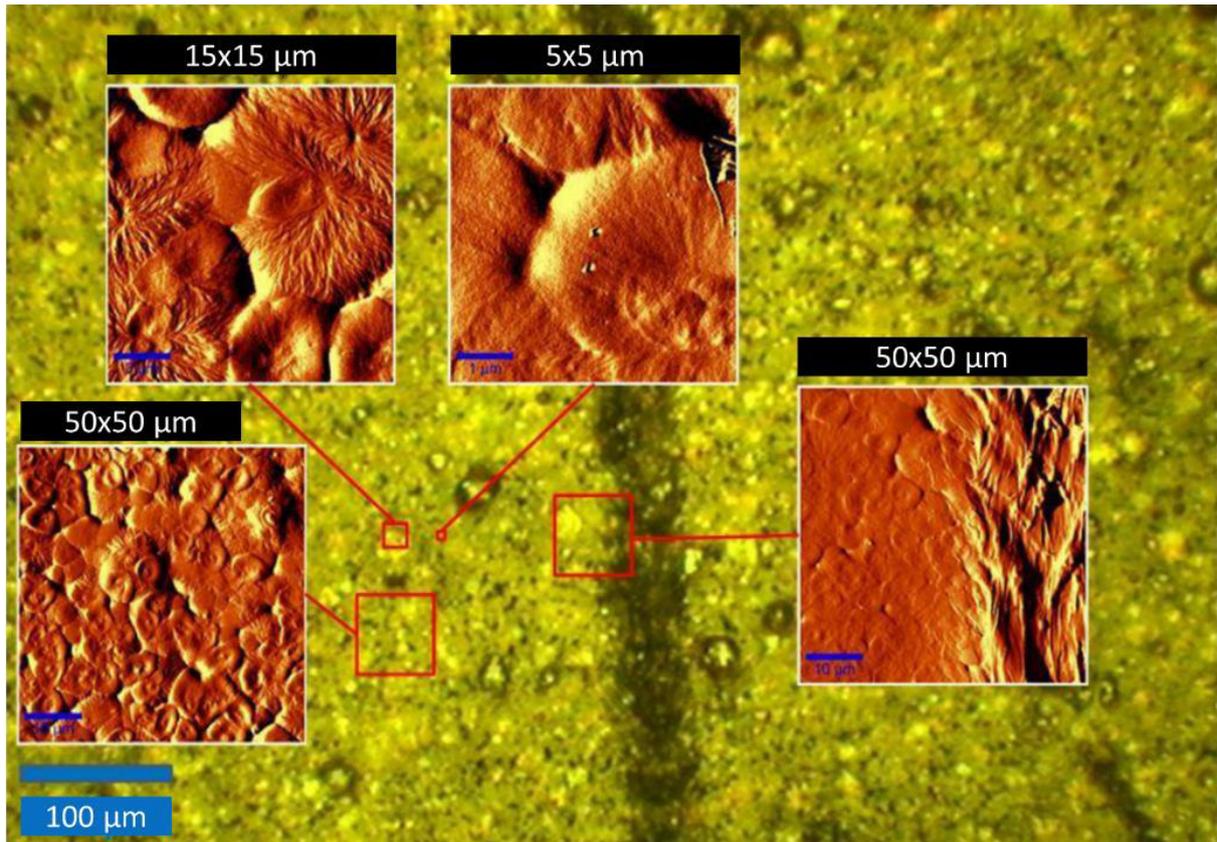


Abbildung 8: Anwendungsbeispiel Charakterisierung der Oberflächenstruktur einer PHBV-Folie mittels Rasterkraftmikroskop: Hintergrund: Aufnahme mit dem optischen Mikroskop, Vordergrund: AFM-Aufnahmen mit unterschiedlicher Größe. Quelle: Eigene Aufnahmen.

Eine weitere vielseitige Möglichkeit, Polymere und deren Oberflächen zu charakterisieren bietet die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) und ihre Unterart, die ATR-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR), die hauptsächlich für die Oberflächenanalyse eingesetzt wird [Kato94]. Mit ersterer wird meist der Bulk des Polymers im Durchstrahlungs-Modus charakterisiert, zum Beispiel zur Bestimmung von Blends [Gupp02; Hart86] oder Mehrschichtfolien [Hart86]. Mit der ATR-FTIR (engl. Attenuated Total Reflection, abgeschwächte Totalreflexion) lässt sich auch die Oberfläche untersuchen. Dabei liegt die Eindringtiefe der IR-Strahlung meist im μm -Bereich, abhängig von Material und IR-Wellenlänge. Anwendungsbeispiele sind hierfür die Beurteilung der Oberfläche nach UV-Bestrahlung [Bari11] oder Plasmabeschichtung [Ponc91], sowie zur Detektion von Additiven [Gulm02].

Die Kontaktwinkelmessung bestimmt mit der Oberflächenenergie eine weitere Eigenschaft der Oberfläche. Sie wird schon seit vielen Jahrzehnten eingesetzt [Beli16; Baba15; Hild04; Kwok99; Augs98; Kwok97; Kata94; Morr90; Egit90; Buss84; Fox52; Fox50]. Die Erläuterung der Prinzipien und Grundlagen der verwendeten Analysemethoden (Rasterkraftmikroskop, Kontaktwinkelmessung, Tastschnittverfahren) sowie die verwendeten Parameter und Geräte für diese Methoden werden in den Kapiteln 2.7.1 bis 2.7.3 (Grundlagen) beziehungsweise im Material und Methodenteil dieser Arbeit (Kapitel 0-3.5; Parameter und Geräte) besprochen.

2.2 Equipment und Prinzipien einer Hochdruckbehandlung

Um den Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf Polymere beurteilen zu können sind auch grundlegende Kenntnisse über die Hochdrucktechnologie von Nöten. Daher wird im Folgenden auf die technische Realisierung einer Hochdruckanlage eingegangen. In der Lebensmittelindustrie werden dabei meist Anlagen eingesetzt, die einen Druck von 600 MPa erzeugen. Es werden zunächst die Baugruppen und Druckmedien sowie die unterschiedlichen Verfahrensansätze des Produktionsablaufs erörtert. Zum Abschluss des Kapitels wird zudem auf die Prinzipien und Begleiterscheinungen einer Hochdruckbehandlung eingegangen.

2.2.1 Technische Realisierung einer Hochdruckanlage im industriellen Maßstab

Die kritische Belastung für einen Druckbehälter und anderer Bauteile in der industriellen Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln ist weniger die Beständigkeit gegen einen Maximaldruck sondern die ständigen Druckschwankungen bei Druckaufbau und Druckabbau. Diese führen zu Ermüdungserscheinungen, wie z. B. Mikrorissen. Um dies zu verhindern beziehungsweise möglichst lange hinaus zu zögern und möglichst viele Behandlungszyklen gewährleisten zu können, müssen Materialien verwendet werden, die sowohl hochfest sind, aber auch eine hohe Risszähigkeit aufweisen. Die wichtigsten Baugruppen eines industriellen HPP-Systems sowie die möglichen Betriebsmodi werden im folgendem erläutert.

2.2.1.1 Elementare Baugruppen und Druckmedium

Druckbehälter Je nach Leistungsanforderung haben sich drei Konstruktionsmethoden für zylindrische Druckbehälter etabliert. Die kostengünstigsten Druckbehälter, die für Drücke bis ca. 400 MPa und Innendurchmesser von bis zu 15 cm geeignet sind, werden monolithisch hergestellt. Eine höhere Druckbeständigkeit weisen Mehrschichtbehälter auf. Bei der Herstellung werden dabei zwei oder mehrere Zylinder mit unterschiedlichen Innendurchmessern konzentrisch aufgeschumpft. Der Vorteil dieser Behälter besteht darin, dass auftretende Mikrorisse sich nur innerhalb einer Schicht ausbreiten können. Somit wird das Leck-vor-Bruch Prinzip gewährleistet, das ein Explodieren des unter Druck stehenden Behälters verhindert.

Zurzeit (2010) werden für die Anlagen mit den höchsten Drücken (bis 1000 MPa) und Innendurchmessern allerdings drahtgewickelte Behälter verwendet. Diese bestehen aus einem innenliegenden Zylinder der mit einem unter mechanischer Spannung stehenden Draht umwickelt ist. Dabei liegt der Vorteil darin, dass die Festigkeit des Drahtes unabhängig von dem Zylinderdurchmesser des umwickelten Behälters ist. Auch hier ist das Leck-vor-Bruch Prinzip gewährleistet. Allerdings muss der Kernzylinder wegen des Auftretens von Mikrorissen periodisch ausgetauscht werden, da im industriellen Betrieb einer Hochdruckanlage zur Lebensmittelbehandlung mit ca. 50000 Druckzyklen pro Jahr zu rechnen ist. Ist die Hochdruckanlage in eine Anlage integriert, ist der Druckbehälter liegend montiert und kann von beiden Seiten beladen/entladen werden um einen höheren Durchsatz zu gewährleisten. Aber auch vertikale Anordnungen sind möglich [Berm11; Ting10; Torr05].

Druckverstärker Um zügig den gewünschten Prozessdruck zu erhalten, werden ein oder mehrere externe Druckübersetzer benötigt. Dabei wird über eine elektrisch angetriebene Pumpe der Druck einer Hydraulikflüssigkeit erhöht, welcher über den Druckübersetzer verstärkt an das Übertragungsmedium (meist Wasser, aber auch Öle und Additive wie Frostschutzmittel) weitergegeben wird (vgl. Abbildung 9). Alle Fluide werden dabei jedoch spezifisch komprimiert, das häufig verwendete Wasser weist beispielsweise bei 1000 MPa eine Kompressibilität von ca. 22,5 % auf [Ting10; Ting02].

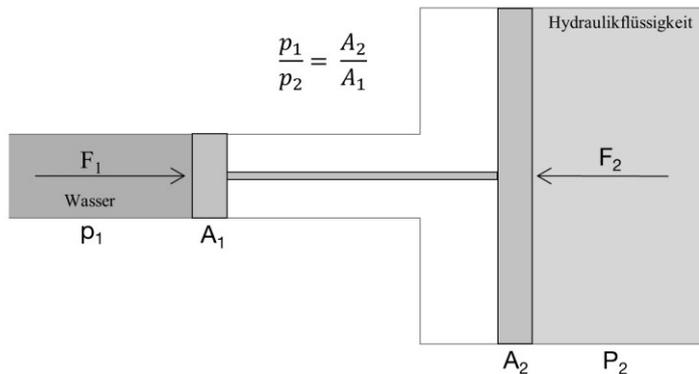


Abbildung 9: Prinzip eines Druckübersetzers, nach [Crac01]

Verschlussvorrichtung Die Verschlüsse der Hochdruckautoklaven müssen sowohl hohen Drücken standhalten, als auch schnell zu öffnen und zu schließen sein, um eine möglichst hohe Auslastung zu gewährleisten. Während bei kleinen Innendurchmessern und niedrigen Drücken die Druckbehälterwand zur Fixierung des Verschlusses dienen kann, ist bei größeren Durchmessern und höheren Drücken jedoch eine Sekundärstruktur nötig um die entstehenden Kräfte zu bewältigen [Ting10].

Druckmedium Bei der Druckmedienauswahl spielen zwei Faktoren eine große Rolle. Zum einen das Material der mit dem Druckmedium in Kontakt tretenden Bauteile, zum anderen die Kompressionswärme des Druckmediums. Des Weiteren beeinflussen auch die Dichteigenschaften und die Viskositätsänderung unter Hochdruck die Druckmedienauswahl [Gupt12]. Der erstgenannte Faktor kam hauptsächlich bei den ersten Hochdruckanlagen zum Tragen und machte damals die Nutzung von Korrosion hervorrufenden Fluiden wie Wasser unmöglich da keine rostfreien Stähle verbaut wurden [Ting10]. Für diese Anlagen wurden z. B. Rizinusöl und Silikonöl eingesetzt [Ting02]. Die entstehende Kompressionswärme ist ein Entscheidungskriterium, da sie auch an das behandelte Lebensmittel abgegeben wird und sich dadurch ein unerwünschter Temperaturgradient im Lebensmittel ausbilden kann. Dies kann den Behandlungserfolg sowohl in Hinblick auf die Keimreduktion als auch bezüglich der Qualität beeinflussen. Während sich die Temperatur von Wasser bei Raumtemperatur z. B. um etwa 3 °C pro 100 MPa erhöht und damit ähnlich dem der zu behandelnden Lebensmittel ist, erhöht sie sich bei Ölen nichtlinear mit bis zu 9 °C pro 100 MPa bei niedrigeren Drücken. Mittlerweile wird als Druckmedium hauptsächlich Wasser eingesetzt [Rasa03; Nguy10; Yald08].

2.2.1.2 Dis-, semi- und kontinuierliche Hochdruckbehandlung

Diskontinuierliche Hochdruckbehandlung Die diskontinuierliche Hochdruckbehandlung ist ein klassischer Batch-Prozess, bei dem der Hochdruck-Autoklav mit meist bereits verpackten Lebensmitteln beschickt wird und daraufhin die Behandlung erfolgt. Anschließend müssen die Packungen wieder entnommen werden, bevor eine zweite Charge hochdruckbehandelt werden kann.

Semi-kontinuierliche Hochdruckbehandlung Schaltet man zwei oder mehrere Einheiten der diskontinuierlichen Hochdruckbehandlung in einem System zusammen, so können die Hochdruckbehälter wechselseitig beschickt werden. Zumindest bei den vor- und nachgelagerten Aggregaten kann dadurch ein kontinuierlicher Produktfluss realisiert werden.

Kontinuierliche Hochdruckbehandlung Die kontinuierliche Hochdruckbehandlung ist ausschließlich für flüssige Lebensmittel geeignet. Über einen oder mehrere Druckverstärker wird das Medium auf den gewünschten Druck gebracht und fließt dann durch ein Druckentlastungsventil. Der Arbeitsdruck bei diesen Systemen liegt allerdings niedriger (300-400 MPa) als bei den oben aufgeführten Verfahren. Ebenso sind die Behandlungszeiten meist kürzer [Cave11].

2.2.1.3 Direkte und indirekte Hochdruckerzeugung

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit bietet die Art des Druckmediums. Ist das behandelte Lebensmittel gleichzeitig auch das Druckmedium, so wird von einer Direkten Hochdruckerzeugung gesprochen (Abbildung 10: A). Hierbei wird der Druck über einen Kolben induziert. Fungiert als Druckmedium jedoch eine zusätzliche Flüssigkeit z. B. Wasser, so spricht man von einer Indirekten Hochdruckerzeugung (Abbildung 10: B) [Nort08]. Abweichend von Abbildung 10 wird in der Industrie statt eines Druckverstärkers meist ein Pumpensystem aus Nieder- und Hochdruckpumpen mit Rückschlagventil realisiert. Ebenfalls ist es dadurch möglich, eventuelle Druckverluste mittels Nachregulierung auszugleichen [Rich10], wogegen bei der Direkten Druckerzeugung der Maximaldruck durch die Wegstrecke des Kolbens zur Druckerzeugung limitiert ist.

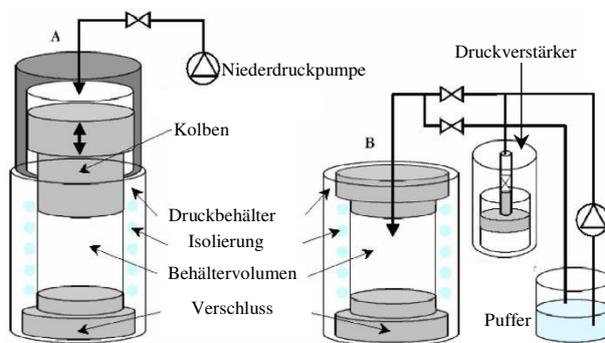


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Direkten und Indirekten Hochdruckbehandlung. Nach [Urru05].

2.2.1.4 Vertikales und horizontales Anlagendesign

In den Anfängen der Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln wurde das vertikale Anlagendesign aus anderen Industriezweigen wie der chemischen Industrie übernommen. Die notwendigen kurzen Behandlungszeiten konnte mit dem vertikalen Design allerdings nicht realisiert werden, da man bei diesem z. B. nur eine Beladungs- und Entladungsöffnung zur Verfügung hat. Daher wurde 1998 die erste horizontale Hochdruckanlage installiert und mittlerweile (2011/2012) stellen horizontale Maschinen einen Anteil von 97,5 % bei den Neuinstallationen [Bald12].

Vorteile eines horizontalen Aufbaus sind nach [Bald12] z. B.:

- Schnellere Behandlungszyklen durch zwei Öffnungen
- Dadurch auch bessere Rückverfolgbarkeit (räumliche Trennung) (Seite A: Beladung, unbehandelt; Seite B: Entnahme, behandelt)
- Zeit, Energie und Kostenersparnis dank besseren Handlings (z. B. keine Kräne notwendig)
- Geringere Installationskosten durch geringere Höhe

2.2.2 Prinzipien und Begleiterscheinungen einer Hochdruckbehandlung

Die bei dem Prozess durch Hochdruck induzierten Veränderungen basieren dabei hauptsächlich auf zwei allgemeinen Prinzipien, dem Prinzip von Le Chatelier und dem Prinzip des hydrostatischen Drucks. Eine Begleiterscheinung, die wichtig für die Bewertung von Einflüssen auf Verpackungsmaterialien ist, ist die quasi-adiabate Erwärmung. Im Folgenden werden diese kurz erläutert.

2.2.2.1 Prinzip von Le Chatelier

In einem im Gleichgewicht stehenden System begünstigt nach dem Prinzip von Le Chatelier eine Kompression durch (Hoch)druck physiko-chemische Prozesse, die eine Volumenreduzierung implizieren und umgekehrt [Taus95].

Thermodynamisch betrachtet können für den Fall eines einfachen Gleichgewichtsprozesses ($A \rightarrow B$) Änderungen der freien Energie des Systems ΔG , der Enthalpie ΔE , des Volumens ΔV und der Entropie ΔS mit folgender Gleichung als Funktion von Temperatur T und Druck p , bzw. als Funktion der Gaskonstanten R , der Temperatur T und der Gleichgewichtskonstanten K dargestellt werden [Mozh96]:

$$\Delta G = \Delta E + p \Delta V - T \Delta S = -R T \ln K$$

Gleichung 1: Thermodynamische Betrachtung eines einfachen Gleichgewichtsprozesses

Bei konstanter Temperatur und unter der Annahme, dass die Volumenänderung ΔV nur von der Größe der Druckänderung abhängig ist, ergibt sich für den Unterschied des Ausgangsvolumens V_A und des Endvolumens V_B [Pfis01; Baln93; Chef92]:

$$\Delta V = V_B - V_A = \left[\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right]_{T=\text{konstant}} = -RT \left[\frac{\partial \ln K_{\text{Gleichgewicht}}}{\partial p} \right]_{T=\text{konstant}}$$

Gleichung 2: Volumenänderung bei T=const.

Als Zahlenbeispiel: Für Prozesse mit ΔV gleich -16 ml mol^{-1} führt demnach eine Druckerhöhung von 100 MPa in etwa zu einer Verdopplung von $K_{\text{Gleichgewicht}}$ [Mozh96].

Die Mechanismen, die das Prinzip von Le Chatelier beschreibt, werden beispielsweise in der Polykondensation eingesetzt um das Gleichgewicht in Richtung des gewünschten Stoffes zu verschieben [Peac06; Wasy97; Fawc37]. Bei der Hochdruckbehandlung von polymeren Packstoffen begünstigt das Prinzip von Le Chatelier den Übergang einer amorphen Phase in eine geordnete, kristalline Phase [Fren77]. Der Einfluss von hohem hydrostatischen Druck auf die Kristallinität von Polymerfolien ist in Tabelle 4 (Kapitel 2.4.1.1) zusammengefasst.

2.2.2.2 Prinzip des Hydrostatischen Drucks

Hydrostatischer Druck stellt sich innerhalb einer ruhenden Flüssigkeit ein. Dies bedeutet, dass der im Druckübertragungsmedium erzeugte Druck während einer Hochdruckbehandlung auch homogen und unmittelbar durch das komplette Lebensmittel wirkt, wenn die Verpackung flexibel genug ist. Dies bedeutet, dass der Druckaufbau und somit die benötigte Zeit einer Hochdruckbehandlung von dem Volumen des zu behandelnden Mediums unabhängig ist, wenn von den apparativen Einschränkungen (vgl. Kapitel 2.2) abgesehen wird, da der Druck im Inneren des Lebensmittels gleich dem Druck an der Kontaktfläche von Verpackung und Druckübertragungsmedium ist [Chef92]. Dies ist bei einer herkömmlichen thermischen Pasteurisation nicht gegeben. Hier steigt die Prozesszeit mit steigendem Volumen des Lebensmittels, da die Temperatur im Inneren erst auf Grund der durch das Temperaturgefälle stattfindende Wärmeleitung ansteigt [Chef95]. Somit ist das Prinzip des

Hydrostatischen Drucks die Grundlage für kurze, vom Lebensmittel unabhängige Prozesszeiten (bei Nichtberücksichtigung etwaiger Wechselwirkungen des Lebensmittels mit Mikroorganismen).

2.2.2.3 Quasi-adiabate Erwärmung

Während einer Hochdruckbehandlung entsteht auf Grund der Kompressionsarbeit gegen die intermolekularen Kräfte Wärme, die zu einem Temperaturanstieg des komprimierten Mediums führt. Findet die Kompression durch einen Prozess statt, bei dem keine Wärme ausgetauscht wird, spricht man von einer adiabaten Erwärmung [Knoe10]. Unter der Annahme, dass die Kompression gleichmäßig ist, es keine thermischen Verluste gibt (d. h. adiabate Bedingungen) und das komprimierte Material sich zu Beginn im thermischen Gleichgewicht befand, kann der zu erwartende Temperaturanstieg wie folgt berechnet werden [Knoe10]:

$$\frac{dT}{dp} = k_c T, \quad \text{mit: } k_c = f(p, T) = \frac{\alpha_p(p, T)}{\rho(p, T)c_p(p, T)}$$

Gleichung 3: Adiabate Erwärmung [Knoe10].

Hierbei ist T die absolute Temperatur, p der Druck, k_c der Koeffizient der Kompressionserwärmung in Pa^{-1} , α_p der Koeffizient der thermischen Expansion in K^{-1} , ρ die Dichte in kg m^{-3} und c_p die spezifische Wärmekapazität in $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Der Temperaturanstieg durch Kompression variiert dabei sehr stark. So führt bei einer Ausgangstemperatur von 25 °C eine Druckerhöhung um 100 MPa zu einem Temperaturanstieg von etwa 2,7 °C bei Wasser, etwa 5,1 °C bei Propylenglykol, 6,9-8,7 °C bei Olivenöl, 5,4-10,6 °C bei Ethanol, je nach Ausgangsdruck [Rasa03]. Bei den Polymeren liegt der Temperaturanstieg bei einer Ausgangstemperatur von 15 °C und einer Druckerhöhung von 100 MPa bei etwa 4 °C (HDPE, PP, PTFE) [Knoe10]. Ein weiteres Beispiel für die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Erwärmung des Druckmediums ist Wasser. In Abhängigkeit von der Starttemperatur und des Drucks unterscheidet sich die quasi adiabate Erwärmung. So steigt diese für Wasser z. B. von 1,6 °C/100 MPa bei 0 °C Starttemperatur auf 5,3 °C/100 MPa bei einer Anfangstemperatur von 90 °C [Bala04].

Im Gegensatz dazu ist die adiabate Erwärmung von Gasen deutlich höher. Nach den Poissonschen Gesetzen (siehe Gleichung 4; κ = Isentropenexponent) [Barr83] führt beispielsweise schon eine adiabate Erhöhung des Drucks bei einer Starttemperatur von 25 °C von 1 bar auf 10 bar bei Sauerstoff zu einen Temperaturanstieg um etwa 250 °C.

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} \quad \text{beziehungsweise} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Gleichung 4: Poissonsche Gesetze [Barr83]

Diese stoffspezifische Erwärmung hat für den Hochdruckprozess die unterschiedliche Erwärmung von Druckmedium, Lebensmittel und Verpackung zur Folge, sodass es zu einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung im Druckbehälter kommen kann [Deny00]. Um diesbezüglich bessere Vorhersagen treffen zu können wurden sowohl diverse (potentielle) Druckmedien [Knoe10; Buzr08; Barb05; Bala03], zahlreiche Lebensmittel [Land11; Buzr08; Pata07; Zhu07; Rasa03; Ting02] und Polymere [Knoe10] hinsichtlich ihrer Kompressionswärme untersucht, sowie Modellierungen durchgeführt [Knoe10; Guig10; Knoe07; Ardi04; Deny00].

Allerdings ist ein Hochdruckautoklav kein abgeschlossenes System, so dass neben dem Druckmedium auch die Art der Druckerzeugung, die Bauweise der Baugruppen sowie die Rate des Druckanstiegs einen Einfluss auf den Temperaturanstieg haben, weswegen hier von einer quasi-adiabaten

Erwärmung die Rede ist. Da auch während der Druckhaltephase Wärmeverluste (z. B. Abstrahlung über die Wand des Druckbehälters) auftreten, liegt die Endtemperatur einer Hochdruckbehandlung immer unter der Ausgangstemperatur, sofern dem System keine thermische Energie zugeführt wurde. Die Wärmeverluste können durch eine Isolierung des Behälters reduziert werden, wodurch eine gezieltere Inaktivierung von Mikroorganismen erreicht wird [Shao10]. Eine schematische Darstellung des Temperaturverlaufs bei einem Hochdruckprozess zeigt Abbildung 11.

Die gezielte Nutzung der quasi-adiabaten Erwärmung kann zu einer Reduzierung der benötigten Prozesszeit und somit zu niedrigeren Kosten (Energieverbrauch, Zeit) und einer höheren Produktqualität führen. Ebenfalls kann es zu höheren Inaktivierungsraten von Mikroorganismen führen [Wils08]. Allerdings ist darauf zu achten, dass es zu keiner sensorischen Beeinträchtigung (Kochgeschmack, verstärkte Denaturierung) des Lebensmittels kommt.

2.3 Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Obwohl HITE schon Ende des 19. Jahrhunderts den konservierenden Einfluss von Hochdruck auf Milch entdeckte [Hite99], begann die kommerzielle Nutzung des Verfahrens erst in den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts und wird seit der Jahrtausendwende verstärkt zur Pasteurisation von Lebensmitteln eingesetzt. Neben dem Effekt der Inaktivierung von Mikroorganismen und Enzymen bietet eine Hochdruckbehandlung weitere Vorteile wie eine gezielte Änderung der Produktfunktionalität, die geringe Auswirkung auf die Qualität des Lebensmittels und die Modifizierung von Biopolymeren [Yald08; Bala15].

Nach Stand der Technik werden in der Lebensmittelindustrie Hochdruckanlagen mit meist maximal 600 MPa eingesetzt um eine ausreichende Keimreduktion bei möglichst geringen apparativen Aufwand zu ermöglichen [Bald12; MULT12; Depl92]. Auch die Versuche in dieser Arbeit wurden bis maximal 600 MPa durchgeführt um eine Kongruenz mit den Anlagen und Verfahren in der Industrie zu haben.

Die Prozessschritte einer industriellen Hochdruckbehandlung von Lebensmittel sind nach [Chaw11]:

- Lebensmittel in Primärpackmittel abfüllen/verpacken
- Ladekörbe mit Packungen befüllen
- Beladene Ladekörbe in Autoklaven einführen
- Autoklaven mit Wasser füllen
- Autoklaven unter Druck setzen
- Druck halten
- Druck auf Atmosphärendruck reduzieren
- Packung dem Druck-Container entnehmen
- Etikettieren und verpacken

Für den Konservierungsprozess sind dabei die Schritte 5 bis 7 ausschlaggebend. Während der Autoklav unter Druck gesetzt wird, steigt durch die adiabate Erwärmung des komprimierten Lebensmittels auch die Temperatur an. Ist der gewünschte Prozessdruck erreicht, wird dieser für einige Minuten gehalten. In dieser Zeit sinkt die Temperatur leicht, da Wärme an Hochdruckanlage und Umgebung abgegeben wird. Ist die festgelegte Druckhaltezeit erreicht, wird der Druck wieder entlastet. Das Lebensmittel kühlt sich dabei auf eine Temperatur ab, die auf Grund der Wärmeverluste während der Druckhaltezeit niedriger als die Ausgangstemperatur ist [Nguy10]. Eine schematische Darstellung des Druck- und Temperaturverlaufs eines wasserbasierten Lebensmittels während einer Hochdruckbehandlung zeigt Abbildung 11.

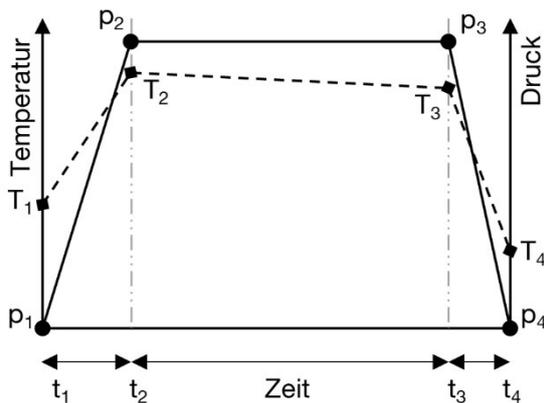


Abbildung 11: Typischer Druck- und Temperaturverlauf eines wasserbasierten Lebensmittels während einer Hochdruckbehandlung. Druckaufbau, t_1 - t_2 ; Druckhaltezeit, t_2 - t_3 ; Dekompression, t_3 - t_4 . Nach [Nguy10].

Die Auswirkungen und Wirkmechanismen einer Hochdruckbehandlung auf verschiedene Arten von Verderbniserregern und Lebensmittelinhaltsstoffe ist bereits sehr ausführlich erforscht und aufbereitet, wie zahlreiche Reviews belegen [Bala15; Bald12; Chaw11; Dema11; Oey08; Toep06; Sánc09; San 02; Chef95; Chef92]. Trotzdem wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die Effekte einer Hochdruckbehandlung auf Verderbniserreger und Lebensmittelinhaltsstoffe gegeben um einen Eindruck der Wirkweise von HPP zu vermitteln. Der Schwerpunkt liegt dabei jedoch auf der druckinduzierten Änderung von Struktur und strukturellen Eigenschaften der Lebensmittel. Denn aus diesen Änderungen lassen sich Denkanstöße, Erklärungsansätze und Konzepte für den Einfluss von hohem hydrostatischen Druck auf thermoplastische Verpackungsfolien herausarbeiten. So sind zum Beispiel Stärke und Proteine Biopolymere und hoher hydrostatischer Druck beeinflusst sowohl die Kristallisation von Fetten [Fers11] als auch von Thermoplasten [Sans14].

2.3.1 Effekt auf Mikroorganismen

Der häufigste Einsatzgrund einer Hochdruckanlage in der Nahrungsmittelindustrie ist die Verlängerung der Haltbarkeit von Lebensmitteln. Um dabei die gewünschte Haltbarkeit zu erreichen ist je nach Anwendungsfall eine Reduktion von vegetativen und sporulierten Bakterien, Hefen und Schimmelpilzen, aber auch von Viren um mehrere Zehnerpotenzen nötig. Dabei wirken sich vor allem die Prozessparameter Druck, Temperatur und Zeit, aber auch die Zusammensetzung des Lebensmittels, die Bakteriengruppe und der Bakterienstamm auf den Behandlungserfolg aus [Jung11]. Eine Übersicht über typische Anwendungen mit dem zugehörigen Druck- und Temperaturbereich und die Auswirkung von Hochdruck auf Mikroorganismen ist in Abbildung 12 dargestellt. Auf eine detailliertere Beschreibung der Auswirkung hohen hydrostatischen Drucks auf Bakterien, Hefen, Schimmelpilze und Viren wird hier mit Verweis auf die oben genannten Reviews und Tabelle 2 verzichtet.

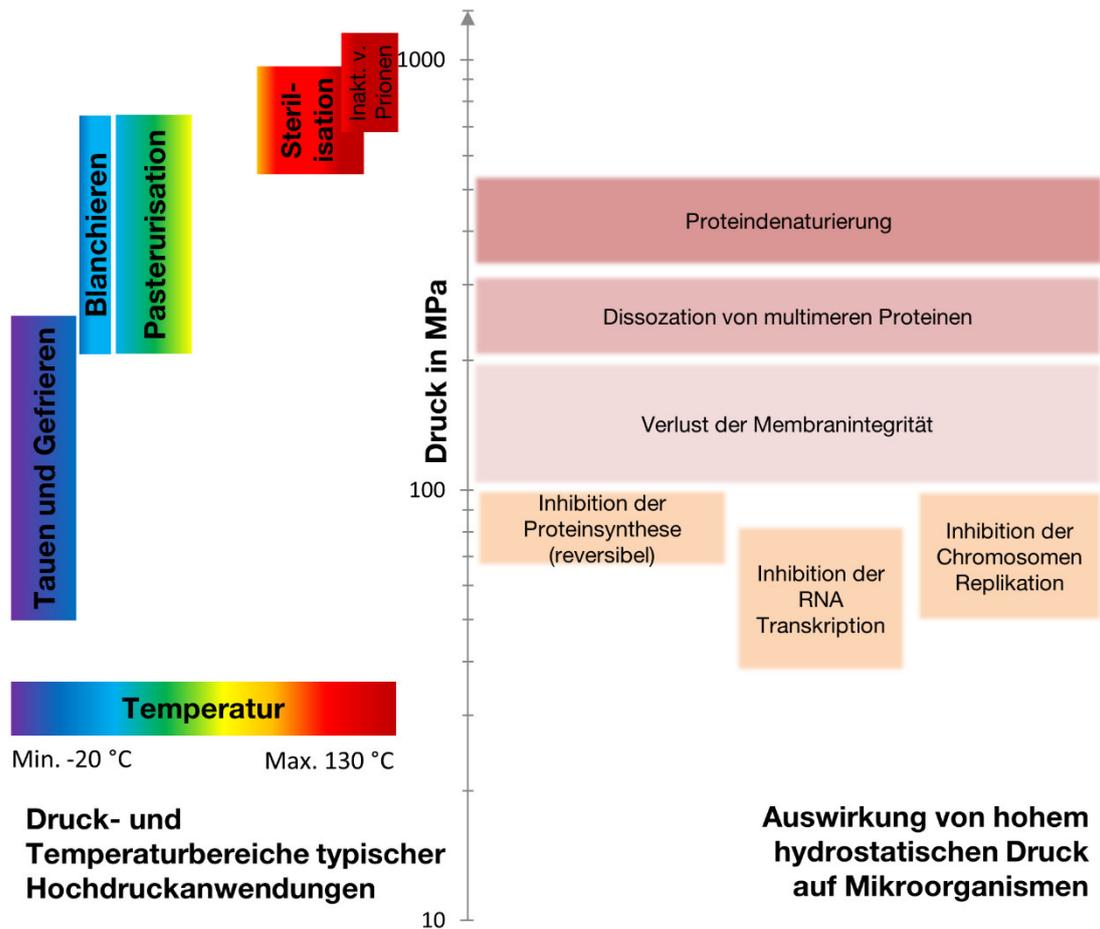


Abbildung 12: Druck- und Temperaturbereiche typischer Hochdruckanwendungen (links) und Auswirkungen von Hochdruck auf Mikroorganismen (rechts). Logarithmische Darstellung nach [Nguy10; Foll12].

Tabelle 2: Literatur zum Effekt von hohem hydrostatischen Druck auf Mikroorganismen

Mikroorganismus		Literatur (Auswahl)
Bakterien	vegetativ	[Blac10; Yald08; Patt05; Mor-05; Won 01]
	sporuliert	[Lópe03; Kalc03; Shea00; Robe96; Lech93; Lars18]
Hefezellen/Schimmelpilze	vegetativ	[Kawa06; Perr99; Osum96; Abe95]
	Ascosporen	[Reyn03]
Viren	-	[Arca12; Kova10; Murc07; Smel98]

2.3.2 Effekt auf Lebensmittelinhaltstoffe

Neben den gewünschten Effekten auf Verderbniserreger oder pathogenen Keimen wirkt sich eine Hochdruckbehandlung auch auf die Struktur von Lebensmittel aus. Im Folgenden wird auf die Nahrungsbestandteile Proteine, Kohlenhydrate und Lipide eingegangen.

2.3.2.1 Auswirkung auf Proteine

Die druckinduzierte Denaturierung von Proteinen ist ein sehr komplexes Phänomen und abhängig von der Proteinstruktur, dem Druckbereich, der Temperatur, dem pH-Wert und der Zusammensetzung von gelösten Bestandteilen wie z. B. Salze oder Zucker [Barb98]. Zahlreiche Anhaltspunkte deuten darauf hin, dass im Vergleich zu thermisch oder chemisch denaturierten Proteinen eine hochdruckinduzierte Denaturierung zu dichteren Proteinstrukturen führt [Wint07]. Dabei wird die Proteinstruktur in den einzelnen Hierarchieebenen unterschiedlich beeinflusst:

Änderung der Primärstruktur (Sequenz) Sowohl der derzeitige Stand der Forschung als auch die letzte Sicherheitsbewertung des Hochdruck-Verfahrens durch die DFG-Senatskommission zur Beurteilung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit von Lebensmitteln (SKLM) gehen davon aus, dass die Primärstruktur der Proteine durch eine Hochdruckbehandlung nicht beeinflusst wird [Chau10; DFG 05].

Änderung der Sekundärstruktur (α -Helix, β -Faltblatt, δ -Schleifen, Random-Coils) Durch Raman- bzw. FTIR-Untersuchungen konnte am Beispiel von Lysozym [Here85] beziehungsweise Chymotrypsinogen [Wong88] gezeigt werden, dass Drücke über ca. 500 MPa die Sekundärstruktur irreversibel denaturieren können. Dabei beeinflusst vor allem die Geschwindigkeit der Druckerhöhung das Ausmaß der Denaturierung [Carr90; Baln93].

Änderung der Tertiärstruktur (räumliche Anordnung) Ab Drücken über 200 MPa treten erhebliche Änderungen der Tertiärstruktur auf [Mass92]. Dabei zeigen die reversiblen Entfaltungen von kleinen Proteinen wie Ribonuklease A bei Drücken zwischen 400 und 800 MPa, dass nicht nur hydrophobe Effekte für die Volumen- und Kompressibilitätsänderungen verantwortlich sind [Li76; Bran70].

Änderung der Quartärstruktur (Komplex) Die genannten hydrophoben Effekte haben allerdings einen großen Einfluss auf die Volumenreduktion und auf die Quartärstruktur von Proteinen: Da die quartäre Proteinstruktur hauptsächlich durch hydrophobe Wechselwirkungen aufrechterhalten wird ist sie sehr anfällig gegenüber Hochdruck, da das Prinzip von Le Chatelier die Dissoziation von oligomeren Proteinen begünstigt [Webe87]. Bei einem solchen druckinduzierten Dissoziationsvorgang können negative Volumenänderungen mit bis zu -500 ml mol^{-1} auftreten [Scha80]. Allerdings gibt es Quartärstrukturen, die unempfindlich gegenüber Druck sind oder ein deutlich komplexeres Verhalten zeigen (z. B. von einer Aggregation gefolgt Dissoziation) [Baln93].

2.3.2.2 Auswirkung auf Kohlenhydrate

Eine Hochdruckbehandlung kann die funktionellen Eigenschaften von Kohlenhydraten beeinflussen (z. B. die gelbildenden Eigenschaften, die Retrogradation von Stärke und das Wasserbindungsvermögen) [Pfis01]. Die Veränderungen beschränken sich allerdings auf funktionelle Eigenschaften. Strukturelle Veränderungen finden hingegen nicht statt [DFG 05].

Ein gründlich untersuchtes Phänomen ist die druckinduzierte Verkleisterung von Stärke ([Oh08; Oh08; Gebh07; Baue05; Fern05; Douz96; Hibi93] u. v. a.). Diese findet in zwei Stufen statt und ist damit ähnlich der thermischen Verkleisterung: Zunächst werden die amorphen Teile der Stärkekörner hydratisiert, was zu einer Quellung führt, welche wiederum zu einem Verlust der Kornstruktur führen kann. Im zweiten Schritt werden die kristallinen Bereiche zugänglicher für das Wasser [Rube99].

2.3.2.3 Auswirkung auf Lipide

Die Wechselwirkung zwischen einer Hochdruckbehandlung und Lipiden ist vor allem in Hinblick auf das Kristallisationsverhalten interessant, da hier Parallelen zum Einfluss hohen hydrostatischen Drucks auf die Kristallinität von semikristallinen Polymeren gezogen werden können (vgl. Kapitel 2.4.1.1).

Das druckinduzierte Kristallisationsverhalten von genießbaren Fetten und Ölen ist von zahlreichen Einflussfaktoren abhängig. Neben den Haupteinflussfaktoren Temperatur und Druck (wobei ab einem bestimmten Druck der Effekt umgekehrt wird) spielen auch die Zusammensetzung (Schmelzverhalten), der Grad der Dispersion (mittlere Tropfengröße) und die thermische Vorgeschichte der Fette sowie die Druckhaltezeit eine entscheidende Rolle [Buch96].

Den bei weitem größten Anteil an Fetten stellen die Triacylglycerole dar. Sie sind in der Regel

polymorph und können daher unterschiedliche Kristallformen ausbilden [Fers11]. Eine Hochdruckbehandlung von Triacylglycerolen bewirkt einen nichtlinearen Anstieg des Schmelzpunktes mit ansteigendem Druck [Fers10], eine Reduktion der Induktionszeit des Kristallwachstums [Fers10; Fers11], sowie eine Beschleunigung des Kristallwachstums [Fers11; Lars94]. Auch für nanodispergierte Triacylglycerole konnte gezeigt werden, dass eine Hochdruckbehandlung eine Phasentransformation induziert und damit als Tool für die Induzierung, Beschleunigung und Kontrolle von Kristallisationsprozessen in solchen Systemen dienen kann [Blüm05]. Für Diacylglycerine konnte ebenfalls eine Reduktion der Induktionszeit beobachtet werden [Kosc12].

Auch zahlreiche Studien auf dem Gebiet der Molkereitechnologie für Milchfette belegen, dass eine Hochdruckbehandlung von Milchprodukten zu einer Kristallisierung der Fettphase führen kann [Fred00; Buch96; Buch96; Duma96; Buch92].

2.3.3 Zwischenfazit: Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln

Bei Betrachtung der Stand der Forschung im Bereich Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln lassen sich einige Anhaltspunkte für die Effekte auf polymere Packstoffe ableiten. So sollten grundlegende Untersuchungen zunächst ohne Lebensmittelsimulanz durchgeführt werden, da sich auch Faktoren wie z. B. pH-Wert und gelöste Bestandteile als Einflussfaktoren bei der Proteindenaturierung erwiesen haben. Im Umkehrschluss sollte eine anwendungsorientierte Forschung am Ende immer mit dem Ziellebensmittel durchgeführt werden um die Wechselwirkungen Lebensmittel-Verpackung zu erfassen. Dies bestätigen beispielsweise unterschiedliche Anstiege der Kristallinität in Abhängigkeit vom Füllgut [Galo09].

Des Weiteren lässt sich aus den Erkenntnissen der Hochdruckbehandlung von Proteinen ableiten, dass nicht nur Druckhöhe und Zeit, sondern auch Parameter wie Geschwindigkeit der Druckerhöhung und Druckabbau, sowie die Starttemperatur der Hochdruckbehandlung einen Einfluss auf mögliche Effekte haben. Diese Parameter wurden leider in der Vergangenheit noch nicht von allen Autoren angegeben (vgl. Kapitel 2.4), werden zum Teil jedoch schon von Hochdruckanlagen neuester Generation als Prozessparameter berücksichtigt, die auch einen Einfluss auf das Verpackungsmaterial haben [Rich10].

Da die verwendeten Polymere zumeist teilkristalliner Natur sind, sind auch die Ergebnisse im Bereich der Kristallforschung von Interesse. Untersuchungen an Triacylglycerol, Milchfetten und Stärke zeigen, dass eine Hochdruckbehandlung den Schmelzpunkt von Kristallen und den Kristallisationsgrad beeinflussen kann (s.o.). Auch bei den polymeren Packstoffen können solche Effekte beobachtet werden (vgl. Tabelle 4).

2.4 Auswirkung einer Hochdruckbehandlung auf polymere Packstoffe

Zahlreiche Faktoren wie Temperatur, Schichtaufbau, Schutzgasvolumen, Polymerart u. v. a. wirken sich darauf aus, ob eine Verpackungsfolie für den Hochdruckprozess geeignet ist oder nicht. Als Indikatoren dienen dabei oftmals die visuelle Integrität, sowie funktionale Parameter wie die Sauerstoffdurchlässigkeit, die Wasserdampfdurchlässigkeit, die Siegelnahtfestigkeit und die Zugfestigkeit [Juli10]. Eine ausführliche Auflistung von Literaturergebnissen anhand der genannten Parametern und die Beurteilung einer prinzipiellen Eignung wurde kürzlich von [Ayva16] publiziert. Um ein grundlegendes Verständnis dafür zu bekommen, welche (z. T. oberflächenrelevanten) Wechselwirkungen zwischen Packungsinhalt, Verpackungsmaterial und Druckmedium auftreten können wird im Folgenden eine Übersicht über die Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf Packstoffe gegeben. Eine ausführliche Darstellung dieses Themas wurde bereits veröffentlicht [Flec14].

Grundsätzlich lassen sich zwei unterschiedliche Auswirkungen unterscheiden. Einerseits diejenigen, die als unmittelbare Konsequenz einer Hochdruckbehandlung auftreten („Direkte Auswirkungen“) und andererseits diejenigen, die durch komprimierte Inhalte (z. B. Schutzgase, Produkt) der Packung hervorgerufen werden („Indirekte Auswirkungen“). Abbildung 13 zeigt eine Übersicht der druckinduzierten Effekte und der daraus resultierenden detektierbaren Schäden bzw. Änderungen in oder an den Packstoffen.

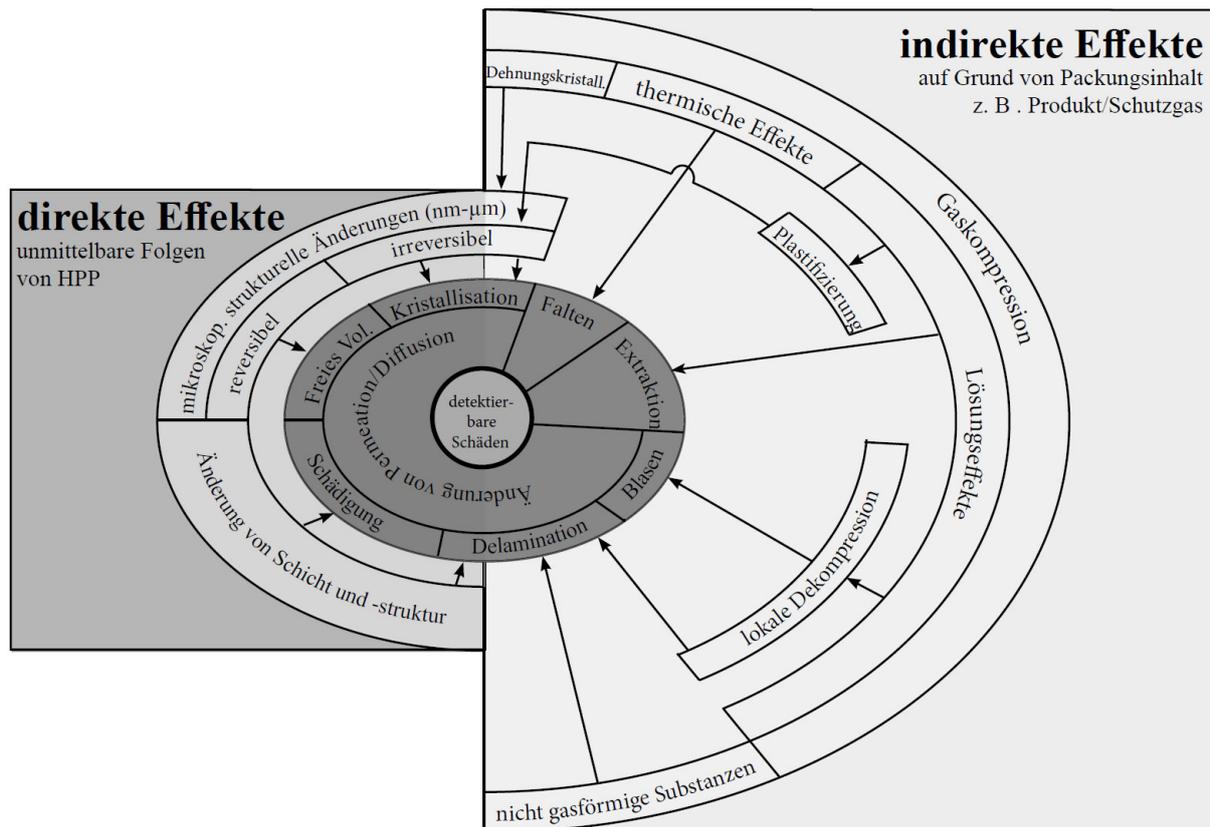


Abbildung 13: Schematische Darstellung der potentiellen Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf Verpackungsmaterialien. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).

Prinzipiell kann festgehalten werden, dass der Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf die wichtigsten Eigenschaften von polymeren Verpackungsfolien, also das visuelle Erscheinungsbild und die Barriereigenschaften der Folien zumindest phänomenologisch gut erforscht ist. Allerdings bleiben zahlreiche Fragen bezüglich chemisch-physikalischer Prozesse in polymeren Materialien

unbeantwortet. Hier sind z. B. die Fragen zu nennen, wie eine Hochdruckbehandlung im Zusammenspiel mit superkritischen Gasen die Morphologie der Polymere verändert oder ob Hochdruck die Sorption und Permeation von Gasen in gleichen Umfang beeinflusst wie es für Aromastoffe berichtet wird. Ein Überblick über die bisherigen Erkenntnisse und die offenen Fragen wird in den folgenden Kapiteln gegeben.

2.4.1 Direkte Effekte

Unter direkten Effekten werden die unmittelbaren Effekte einer Hochdruckbehandlung auf Polymere definiert. Diese können in strukturelle Änderungen im Nano- bis Mikrometermaßstab und in Auswirkungen auf den Schichtaufbau und die Schichtstruktur unterschieden werden [Flec14].

2.4.1.1 Strukturelle Änderungen im Nano- bis Mikrometer-Maßstab

Die durch Hochdruck induzierten strukturellen Änderungen können sowohl ausschließlich während der Behandlung (reversible Änderungen) als auch dauerhaft (irreversible Änderungen) auftreten. Sie können entweder indirekt, z. B. durch Untersuchung der Permeations- bzw. Diffusionseigenschaften von Substanzen in Polymeren oder durch direkte Analyse der Polymerstruktur detektiert werden.

Reversible strukturelle Änderungen Aus dem Bereich der Proteinforschung ist bekannt, dass hoher hydrostatischer Druck zur reversiblen Änderungen der Proteinstruktur führen kann. Dies wurde für Proteine in situ mit Ultraschall [Khar97], Fluoreszenzspektroskopie [Cion96], UV-Vis-Spektroskopie [Jung95], FT-IR [Goos96] und weiteren Messmethoden (vgl. [Here98]) nachgewiesen.

Ebenso zeigen auch thermoplastische Verpackungsfolien eine reversible Änderung ihrer Struktur, was indirekt über die Permeation von Gasen und Substanzen durch die Verpackungsfolie während einer Hochdruckbehandlung nachgewiesen werden konnte. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen bezüglich der Permeationsrate unter Hochdruck und die verwendeten Methoden. Hierbei wird zur Detektion der permeierter Substanzen die UV/VIS-Spektroskopie [Rich11; Rich10; Schm05; Götz02; Kübe96; Ludw94], die Fluoreszenzlöschung [Ster15] und die Bag-in-Bag Methode [Götz02; Kübe96; Ludw94] eingesetzt, bei der die Permeation bzw. Absorption von Aromakomponenten nach der Hochdruckbehandlung bestimmt wird. In einer Studie von MAURICIO-IGLESIAS ET AL. wird eine gaschromatographische Bestimmung von aus dem Polymer extrahierten Sorbenten angewendet [Maur11].

Bis zu der Studie von STERR ET AL. [Ster15] wurden Ergebnisse über die Gasdiffusion in Polymeren nur in Druckbereichen < 100 MPa mit einem Fokus auf CO_2 veröffentlicht. Sie beschreiben die Permeabilität eines Polymers als Abhängigkeit einer Gas-Polymer-Interaktion bezüglich Weichmachung, Diffusivität, Sorption und weiteren Faktoren [Houd92; Camp92; Jord89; Sada88; Sand88; Gorb76]. Für ein besseres Verständnis von Diffusionsprozessen unter Hochdruck, ist es wichtig die Permeation sowohl von Gasen als auch von Dämpfen unter Hochdruck in situ zu messen. Mit der kürzlich veröffentlichten Studie ist hier der erste Schritt getan [Ster15].

Zur Erklärung für den Einfluss von Hochdruck auf Sorption, Diffusion und Permeation kann das „Freie-Volumen-Modell“ herangezogen werden. Gemäß dieses Modells setzt sich das spezifische Volumen ($=\rho^{-1}$; mit ρ : Polymerdichte) einer Polymermatrix aus mehreren Komponenten zusammen, wie in Abbildung 14 dargestellt ist: Basis ist das molekulare Volumen, das über das van-der-Waals-Volumen V_W bestimmt werden kann. Des Weiteren gibt es das besetzte Volumen: Da Molekülketten auf Grund von Wechselwirkungen der Moleküle nicht zu einer optimal dichten Packung gebracht werden können, besetzen sie ein größeres Volumen. Dieses besetzte Volumen kann mit etwa dem 1,3-fachen des molekularen Volumens angenommen werden. Dieser Faktor entspricht der Packungsdichte einer Kristallstruktur bei 0 K und stellt damit das minimale Volumen (kubisch flächenzentriert) dar, das das Polymer einnehmen kann [Budd05; Ziel92].

Tabelle 3: Reversible strukturelle Änderungen: Abnahme der Diffusions- oder Permeationskoeffizienten von Aromakomponenten. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).

Polymer	Behandlung	Dicke	Permeat	Methode	Auswirkung	Literatur
PA6	0.1-200 MPa 23 °C;	20 µm	Benzoesäure Carvacrol Himbeerketon	UV/Vis in situ	Reduktion von P* um bis zu Faktor 7 (Benzoesäure)	[Rich10]
PE-LD	40 °C u. 60 °C	50 µm	β-Ionon		Reduktion von P um Faktor ~ 125	
PE-HD		45 µm			Reduktion von P um Faktor 4 (23 °C und 20 (40 °C))	[Rich11]
PA6	0.1- 400 MPa 23 und 60 °C	55 µm	Himbeerketon	in situ	Reduktion von P um Faktor ~ 4 (40 °C)	[Schm05]
PE-LD/ PE-HD/PE-LD	0.1 u. 50 MPa 23°C	12/12/12 µm	p-Cymol	UV/Vis in situ bag in bag	Reduzierter P $P_{50MPa} \sim 2.7 \cdot 10^{-13} \text{ mg} \cdot \text{m} / (\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa})$ $P_{0.1MPa} = n/a$	[Götz02]
PET/AI/PE-LD		8/7/75 µm	p-Cymol Acetophenon	UV/Vis; bag in bag	Geringere Abnahme im inneren Beutel (p-Cymol)	Keine Diffusion von Acetophenon durch/in die Folie bei 450 MPa [Kübe96]
PE-LD/PE-HD/PE-LD	0.1 - 450 MPa 25 °C 60 min	12/12/12 µm			~ 2/3 geringere Sorption (p-Cymol)	
PE-HD		14 µm			~ 40 % geringere Sorption (p-Cymol)	
PE-LD	500 MPa 25°C	100 µm	p-Cymol	UV/Vis; bag in bag	~50 % geringere p-Cymol-Abnahme im inneren Beutel	[Ludw94]
PE-LD/PE-HD/PE-LD	24h	12/12/12 µm			~35 % geringere p-Cymol-Abnahme im inneren Beutel	
PET/AI/PE-LD	500 MPa 25°C 60h	8/7/75 µm			Geringe Abnahme durch Sorptionsverluste, keine Permeation	
PE-LD	800 MPa 20 - 40 °C 5 min	50 µm	2-Hexanon 2-Heptanol Ethylhexanoat D-Limonen n-Pentan Dicjlormethan Ethylbutanoat Essigsäure	Gefüllt mit LM-Simulanz Extraktion aus Folie und Lösung Analytik: GC	Geringer Anstieg (~15 %) der insgesamt absorbierten Menge von Aromakomponenten (aus Wasser und 3% Essigsäure); keine Änderungen (aus 15 % Ethanol)	[Maur11]
PLA		40 µm			Reduktion der Gesamtmenge an absorbierten Aromakomponenten (~ 65 %)	
PE-LD	800 MPa 90–115 °C 5 min	50 µm			Starker Anstieg der Gesamtmenge an absorbierten Aromakomponenten (bis zu 350 % aus Wasser)	
PLA		40 µm			Anstieg der der Gesamtmenge an absorbierten Aromakomponenten (bis zu 120 % aus 15%Ethanol)	
PE	200 MPa	50 µm	Sauerstoff	Fluoreszenz-löschung	Reduktion von P um bis zu Faktor 70	[Ster15]

* P = Permeationskoeffizient

Das freie Volumen nimmt nun die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen und dem besetzten Volumen ein und kann in zwei Unterarten unterschieden werden: Dem interstitiellen freien Volumen V_i und dem freien Hohlraumvolumen V_h [Budd05; Vren77]. Das interstitielle freie Volumen ist nach TURNBULL UND COHEN gleichmäßig über die Moleküle verteilt [Turn61] und kann nur von sehr kleinen Molekülen wie H_2 zur Diffusion verwendet werden, da die benötigte Energie zur Umlagerung der Freiräume äußerst hoch ist [Thra99; Thra99; Vren77]. Im Gegensatz dazu ist das freie Hohlraumvolumen zwar lokalisiert, kann aber leicht umgelagert werden, so dass das freie Hohlraumvolumen für den Transport von Molekülen zur Verfügung steht [Budd05; Vren77]. Untersuchungen von Polymeren mit der Positronen-Annihilations-Spektroskopie konnten nachweisen, dass sich das freie Volumen aus einem statischen und einem dynamischen Komponente zusammensetzt [Hris96]. Sie lassen ebenso vermuten, dass die Position der freien Volumina nicht zufällig ist, sondern vielmehr einer inhomogenen Verteilung innerhalb einer Polymermatrix unterliegt [Shan07].

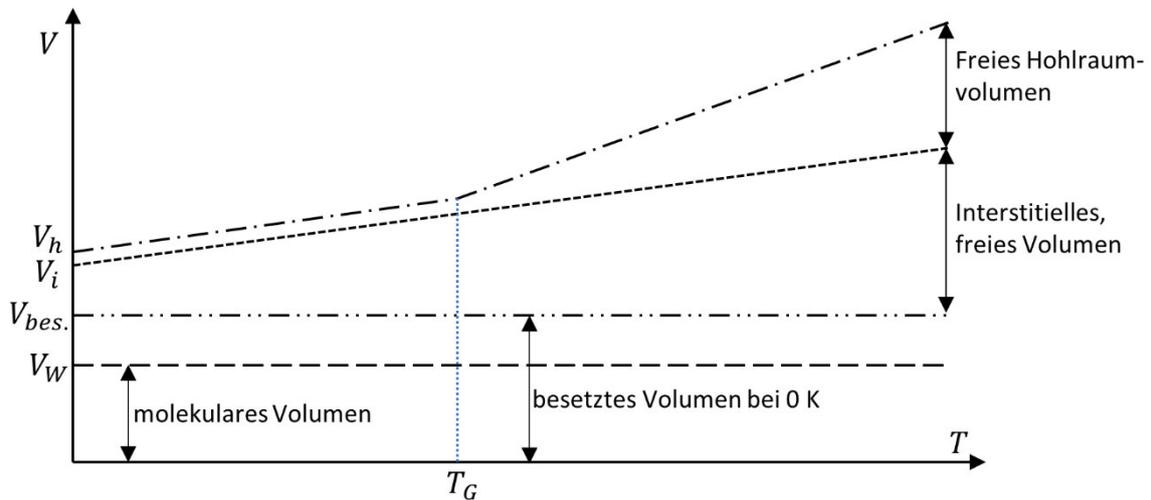


Abbildung 14: Interpretation der Beiträge zum spezifischen Volumens eines Polymers und deren Temperaturabhängigkeit nach [Budd05].

Auf Grund der von thermischen Fluktuationen angetriebenen Beweglichkeit der Polymerketten, ist das freie Volumen temperaturabhängig, wie in Abbildung 14 dargestellt ist [Budd05]. Es lässt sich nach [Kova94] mit folgender Gleichung beschreiben, wobei $(V_h)_{T_G}$ der Anteil der des freien Volumens bei der Glasübergangstemperatur T_G und $\Delta\alpha$ die Differenz der thermischen Expansionsfaktoren direkt oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur ist:

$$V_h = (V_h)_{T_G} + \Delta\alpha * (T - T_G)$$

Die Diffusion eines Moleküls durch eine Polymermatrix verlangt nach dem Freien-Volumen-Modell eine Bewegung des Moleküls und der Polymersegmente. Da die Mobilität der Polymersegmente geringer ist als die der kleinen Moleküle, ist der limitierende Faktor meist die Bewegung der Polymerketten, die zur Bildung eines ausreichend großen, freien Volumens notwendig ist [Budd05]. Die Bewegung der Polymerketten und des Moleküls basieren auf den thermischen Fluktuationen und sind daher temperaturabhängig [Viet91]. Nach der Freie-Volumen-Theorie diffundiert also ein Molekül, indem es in freie Volumina springt, welche auf Grund der thermischen Fluktuationen ständig neu angeordnet werden [Vren03]. Die für die Bewegung nötige Aktivierungsenergie ist dabei von der Beweglichkeit der Polymerketten und der Polarität des Polymers abhängig und steigt mit ansteigender Steifigkeit der Polymerketten und ansteigender Polarität. Weiterhin ist die benötigte Aktivierungsenergie auch von der Lage von der Glasübergangstemperatur abhängig. Unter T_G liegt die benötigte Aktivierungsenergie zwischen $25 - 50 \text{ kJmol}^{-1}$ oberhalb von T_G liegt sie im Bereich von bis zu 170 kJmol^{-1} [Roge85]. Eine schematische Darstellung eines Diffusionsschrittes ist in Abbildung 15 dargestellt.

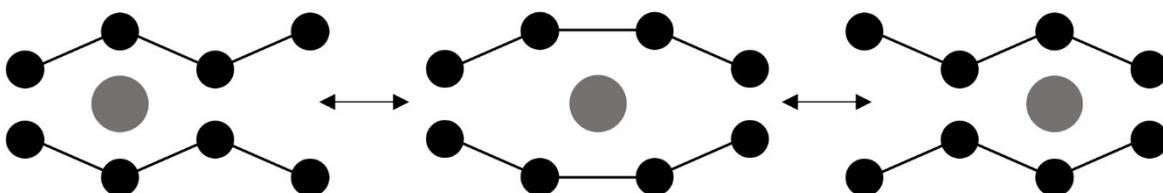


Abbildung 15: Diffusion eines Moleküls nach [Scha03]

Hoher hydrostatischer Druck beeinflusst die Diffusion von Molekülen in einer Polymermatrix wie in Tabelle 3 gezeigt wurde. Diese Beeinflussung lässt sich mit dem Freie-Volumen-Modell erklären. Laut SCHEICHL ET AL. führt ein Anstieg des hydrostatischen Druck dabei zu zwei konkurrierenden Phänomenen [Sche05]:

- Das freie Volumen im Inneren der Polymermatrix wird reduziert, da die Polymerkompression zu einer höheren Dichte des Polymers führt
- Das freie Volumen im Inneren der Polymermatrix kann erhöht werden, wenn der Anstieg der Gaskonzentration im Polymer zu einer Weichmachung der Polymerketten führt

Die in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse bestätigen hierbei den ersten Punkt, da ein geringeres freies Volumen auch eine geringere Diffusion nach sich zieht. Doch auch weitere spezifischere Untersuchungen bezüglich des freien Volumens unter Hochdruck haben stattgefunden und bestätigen dessen Reduktion unter Hochdruck.

DLUBEK ET AL. konnten an Perfluoro-Methyl-Vinyl-Ether (PMVE) nachweisen, dass sowohl das besetzte Volumen V_{bes} als auch das freie Volumen V_h unter Hochdruck reduziert wird. Die Kompressibilität des besetzten Volumen im betrachteten Druckbereich belief sich dabei auf $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ und bleibt bei steigenden Druck konstant. Das freie Volumen hingegen nimmt exponentiell mit dem Druck ab [Dlub05]. DANCH ET AL wiesen für Polymethylenpenten ebenfalls eine Reduktion des freien Volumens unter Hochdruck nach. Unter Verwendung der Positronen-Annihilations-Spektroskopie konnten sie bei dem oben genannten Polymer bei 500 MPa eine Reduktion des mittleren freien Volumens auf 30 % des Ausgangswertes von $0,12 \text{ nm}^3$ feststellen [Danc07].

Der Vollständigkeit halber soll hier noch erwähnt werden, dass die Auswirkung einer Hochdruckbehandlung auf die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit von Verpackungsmaterialien **nach** der Ausführung schon ausführlich untersucht wurde. Dabei werden bei flexiblen Materialien in den meisten Fällen die Permeationsraten nicht oder nur in geringem Umfang verändert. Beispielsweise untersuchten LE-BAIL ET AL. EVA/PE und PET/BOA/PE Verbundfolien bezüglich der Wasserdampfpermeabilität. Für die erstgenannte Folie ergab sich eine geringe Abnahme der Permeabilität nach der Hochdruckbehandlung von -1 %, bei der zweiten Folie ergab sich eine Erhöhung der Permeabilität um 9 % [Le-B06]. Eine größere Versuchsreihe mit 14 Folien wurde von DOBIAS ET AL. durchgeführt. Hier zeigte sich bei zwei unterschiedlichen Verbundfolien aus PE-LD/PE-LLD keinerlei Veränderung der Wasserdampfdurchlässigkeit [Dobi04]. HALIM ET AL. untersuchten auch die Sauerstoffdurchlässigkeit von Polymerfolien nach einer Hochdruckbehandlung. Bei diesen Untersuchungen zeigten die Folien mit zumindest einer Schicht PA6 im Mittel einen Anstieg der Sauerstoffpermeation zwischen 15 und 50 %, wobei der Anstieg auf die auftretenden Delaminationen zurückzuführen ist [Hali09]. Eine gute Zusammenfassung zu diesem Thema gibt das Review von JULIANO ET AL. [Juli10]. Kürzlich veröffentlichte Publikationen zu diesem Thema, die [Juli10] noch nicht erfasst, sind: [Sans14; Yoo14; Sans12; Dhaw11; Bull10; Galo10; Larg10; Galo09]. Diese bestätigen größtenteils die zuvor publizierten Ergebnisse.

Irreversible strukturelle Änderungen Die Frage ob eine Hochdruckbehandlung den Kristallinitätsgrad von Polymeren direkt beeinflusst, kann nach derzeitigen Stand des Wissen nicht eindeutig beantwortet werden. In der Literatur sind zum Teil widersprüchliche Ergebnisse zu finden. So ergeben Messungen mit unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Kristallinität unterschiedliche Ergebnisse, beispielsweise bei einem Vergleich von FT-IR, DSC, Raman, XRD und SAXS [Gruv00; Runt04]. Auf dieses Problem weisen auch LÓPEZ-RUBIO ET AL. hin und bewerten in ihrem Artikel die exakten Bestimmung der Kristallinität von Polymeren als komplexes Thema [Lópe03]. Ein Beispiel hierfür sind die Ergebnisse von YOO ET AL. Bei ihren Untersuchungen von unterschiedlichen Hochdruckbedingungen ((200–800 MPa; 5/10 min; 25/75 °C) auf die Kristallinität

von PE-LD mit DSC und XRD ergab sich je nach Untersuchungsmethode ein anderes Bild. Die Messungen mit dem DSC ergaben, dass hoher hydrostatischer Druck keinen Einfluss auf die Kristallinität der Proben hat. Dahingegen wurde mit XRD ein Anstieg der Kristallinität von etwa 42 % auf etwa 58 % detektiert. Zusätzlich ergaben die XRD-Messungen, dass die Kristallinität sich erhöhte, wenn der Druck erhöht wurde [Yoo09]. Ebenfalls widersprüchliche Ergebnisse fanden AHMED ET AL. für den Einfluss von hohem Druck auf PLA bei der Kristallinitätsbestimmung mit DSC und FTIR [Ahme05].

Allen Anschein nach hat auch der Ethylengehalt von EVOH einen Einfluss auf die Änderung der Kristallinität durch eine Hochdruckbehandlung [Dhaw11; Lópe05; Scha02; Ayva12]. Hier konnten beispielsweise DHAWAN ET AL zeigen, dass die hochdruckinduzierte Änderung der Kristallinität bei zwei getesteten Folien vom Ethylengehalt abhängt. Bei der Folie mit EVOH, das einen Ethylengehalt von 32 % aufwies, wurde mit einer XRD-Messung ein leichter Rückgang der Kristallinität detektiert, wohingegen die gleiche Methode bei der Folie mit 27 % Ethylengehalt einen leichten Anstieg der Kristallinität detektierte [Dhaw11]. Tabelle 4 zeigt eine Zusammenstellung von Veröffentlichungen zu dem Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf die Kristallinität von Polymeren, eine ausführlichere Zusammenfassung gibt [Flec14].

Tabelle 4: Irreversible strukturelle Änderungen: Änderung der Kristallinität. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).

Polymer	Behandlung	Methode	Änderungen der Kristallinität	Quelle
PE-LD	200-800 MPa 5/10 min 25/75 °C	XRD	Anstieg mit steigendem Druck von ~42 % (Kontrolle) zu ~58 % (800 MPa-5 min-75 °C) Behandlungszeit ohne Auswirkung	[Yoo09]
		DSC	Keine signifikanten Änderungen	
PLA	650 MPa 15 min 22 - 26 °C	DSC	Abnahme von ~20 % zu ~12 % (L- isomer)	[Ahme09]
		FT-IR	Keine Änderungen erkennbar	
PET/EVOH32/PP	680 MPa 3/5 min 105/100 °C	DSC	Keine Änderung von T _m und ΔH (DSC) Abnahme der Gesamtkristallinität (XRD)	[Dhaw11]
PET/PP/PA6/EVOH27/PA6/PP		XRD		
PP/EVOH26/PP	400/800 MPa 5/10 min 40/75 °C	FT-IR	Anstieg der Kristallinität	[Lópe05]
		DSC		
PP/EVOH48/PP	400/800 MPa 5/10 min 40/75 °C	WAXS, SAXS	Keine Änderungen	[Lópe05]
		FT-IR		
PA6/EVOH/PE	690 MPa 10 min 95 °C	DSC	Keine signifikanten Änderungen	[Scha02]
		DSC		
PA6/EVOH/EVA	600 MPa 10 min 110 °C	DSC	EVOH: signifikante Abnahme von ΔH PA6, EVA: leichter, aber statistisch nicht abgesicherte Abnahme (p>0.05) von ΔH PE: signifikante Abnahme von ΔH PET: keine Änderung von ΔH	[Ayva12]
PA6/EVA				
PETmet/PE				
PETAIOx	500 MPa 15 min 50 °C	DSC	Anstieg von 28,5 % auf 36,3 % (Ölsimulanz) und 35,5 % (wässrige Simulanz)	[Galo09]
PLASiOx-PLA		DSC	Abnahme von 2,4 % auf 1,9 % + Umlagerung (wässrige Simulanz) Abnahme von 2,4 % auf 1,7 % (Ölsimulanz)	
PLA/PLA/PLA (PLA-multilayer)	700 MPa 15 min 40 °C	DSC	Kristallinität unbehandelt: 25,3-25,8 % (jeweils Ø Verbundfolie) Kristallinität (Leitungswasser): 24,2-25,4 % Kristallinität (Karotten): 26,4-26,9 % Kristallinität (Karottensaft): 25,2-25,7 %	[Sans12]
	700 MPa 15 min 90 °C	DSC	Kristallinität unbehandelt: 25,3-25,8 % (jeweils Ø Verbundfolie) Kristallinität (Leitungswasser): 29,2-29,6 % Kristallinität (Karotten): 29,3-29,7 %	
PA 6	50-600 MPa 23 °C	DSC	Keine Änderung	[Schm05]
PET/PE-LD	600 MPa 30 °C	Raman	Anstieg (nicht näher spezifiziert) Im Rahmen einer Analyse von Schäden („white spot“)	[Rich10]
PP/PET	695 MPa 10 min 70 - 86 °C Entlastung 2s	SAXS	Anstieg Dehnungsinduziert (vgl. Indirekte Auswirkung: Dehnungsinduzierte Kristallisation)	[Fair09]
PE-LLD	200-700 MPa 5 min 28,5 °C/90 °C	Raman WAXS TMDSC	Anstieg der Kristallinität	[Sans14]
iPP		WAXS TMDSC		

Unterstrichen = getestete Schicht; ΔH = Schmelzwärme; Zahlen hinter EVOH geben den Ethylen-gehalt in mol % an

2.4.1.2 Auswirkungen auf Schichtaufbau und Schichtstruktur

Bei Verpackungsfolien mit einer anorganischen Schicht konnten direkte Auswirkungen auf Schichtaufbau und Schichtstruktur nachgewiesen werden. Zum einen kann die unzureichende Flexibilität des anorganischen Materials in Verbindung mit einer Hochdruckbehandlung zu Brüchen in der anorganischen Schicht führen. Zum anderen kann es zu Delaminationen zwischen einer anorganischen Folie und einer angrenzenden polymeren Schicht kommen.

Schäden in einer anorganischen Schicht Naturgemäß treten Risse in Beschichtungen auf, wenn die anliegende Zugspannung größer ist als die Kohäsionskraft der aufgetragenen Schicht. Bei einer Hochdruckbehandlung treten bei den meisten Verbundfolien interne Beanspruchungen auf, da die Materialien unterschiedliche thermomechanische Eigenschaften aufweisen [Lete03]. Zum Beispiel treten in einem Coating von 30 nm SiO_x auf 12 µm PET erste Risse bereits bei einer Nominal-Dehnung von 2,5 % im uniaxialen Modus auf [Lete97]. Bisher beschäftigte sich mit dieser Schadenskategorie nur die Arbeitsgruppe GALOTTO ET AL. ausführlich [Galo10; Galo09; Galo08] Einen Überblick über Publikationen über diese Schadenskategorie gibt Tabelle 5.

Tabelle 5: Schäden in anorganischen Schichten. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).

Polymer	Behandlung	Dicke	Beschreibung	Methode	Bemerkung	Quelle
PP/SiO _x	400 MPa 20 und 60 °C 30 min	20 µm	signifikante Beschädigungen	n/a	siehe auch [Galo08]	[Galo10]
PET/AlO _x	500 MPa 50 °C 15 min	11.6±0.5 µm	Kleine Löcher, Risse	SEM	Abhängig von Lebensmittelsimulanz	[Galo09]
PLASiO _x /PLA		35.8/21.5 µm	Kleine Löcher			
PETmet/PE	400 MPa 20 und 60 °C 30 min	75/19 µm	Bruch, Delamination, Falten	vis., SEM	keine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften	[Galo08; Galo10]
PP/SiO _x		21±1 µm				[Galo08]

Delamination von Verbundfolien mit anorganischer Schicht Als Grund für eine Delamination bei Verbundfolien mit einer anorganischen Schicht und ohne Kopfraum in der Verpackung sehen GALOTTO ET AL. und SCHAUWECKER ET AL. die unterschiedliche Reaktion von Metall, Polymer und Haftvermittler auf Kompression und Temperatur [Galo08; Scha02]. Eine solche Delamination konnte in einer Polyester/PA6/Aluminium/PP (142 µm) Verbundfolie zwischen Al/PP [Scha02], in PETmet/PE (75 µm / 19 µm) Folien [Galo08] und in einem PETmet/EVA/PE-LLD Verbund [Cane03] nachgewiesen werden.

2.4.2 Indirekte Effekte

Indirekte Effekte entstehen durch die Kompression von Substanzen und sind für zahlreiche hochdruckinduzierte Schäden an Verpackungen verantwortlich. Neben der Kompression des verpackten Lebensmittels ist hierbei die Kompression des Schutzgases von großer Bedeutung.

2.4.2.1 Indirekte Auswirkungen durch Gaskompression

Drei Eigenschaften einer Gaskompression wirken sich auf die Verpackungsfolien aus: Die Volumenreduktion führt zu einem Verbiegen oder Dehnen der Folie, da es zu einer deutlichen Volumenreduktion kommt, welche durch die Folie ausgeglichen werden muss. Diese Dehnung kann eine Kristallisation zur Folge haben. Die bei der Volumenreduktion freiwerdende Kompressionswärme kann ebenfalls zu einer Kristallisation führen oder im Extremfall zu einem Aufschmelzen einzelner Schichten. Der Übergang des Gases in den superkritischen Zustand kann zu lösungsinduzierten Effekten führen.

Dehnungsinduzierte Kristallisation Durch die mit der Kompression von Gasen einhergehende Reduzierung des Volumens kann es zu einem Verbiegen oder Dehnen der Verpackungsfolien kommen, da diese die Volumenänderung ausgleichen müssen. Diese Dehnung kann eine dehnungsinduzierte Kristallisation nach sich ziehen. Visuell macht sich eine solche irreversible Kristallisation z. B. in weißen Linien nach einer Hochdruckbehandlung bemerkbar [Fair09]. Das Prinzip der dehnungsinduzierten Kristallisation wird z. B. bei [Gorl01; Fern00] erläutert.

Lokale, thermisch induzierte Effekte Während einer Hochdruckbehandlung findet eine quasi adiabatische Erwärmung statt. Da sich aber das Produkt, das Schutzgas, die Folie und das Druckmedium in ihrer druckinduzierten Temperaturerhöhung und in ihrer Wärmeleitung unterscheiden kann die Temperaturverteilung im Inneren des Druckbehälters inhomogen sein [Ting02; Hart03; Deny00]. Während die Wärmeentwicklung bei der Kompression von Druckmedium, polymeren Verpackungen und Lebensmitteln schon gut untersucht ist (vgl. Equipment und Prinzipien einer Hochdruckbehandlung) gibt es keine systematischen Untersuchungen des Effekts von komprimierten Schutzgas auf die Verpackung. Da aber die Kompressionswärme bei Gasen grundsätzlich viel höher ist als bei Flüssigkeiten [Ting02] (siehe auch Kapitel 2.2.2.3), ist davon auszugehen, dass die Kompression von Schutzgas gerade in den Ecken und Kanten der Verpackung zu lokal begrenzten Temperaturerhöhungen führt, die zu Schäden an der Verpackung führen kann. Diesbezüglich ordneten RICHTER ET AL. den Anstieg der Kristallinität in sog. white spots solchen lokalen thermischen Effekten zu [Rich10].

Lösungsinduzierte Effekte Diese Auswirkungen basieren hauptsächlich auf der Tatsache, dass sich eine Schutzgaskomponente während der Hochdruckbehandlung in einem superkritischen Zustand befindet (vgl. die Übersicht kritische Temperatur und kritischer Druck von Schutzgasen, Tabelle 6). Es treten dabei zwei unterschiedliche Effekte auf: Auf der einen Seite lösen sich andere Substanzen besser in dem superkritischen Gas, auf der anderen Seite können sich aber auch größere Mengen des superkritischen Gases in der Polymermatrix lösen.

Tabelle 6: Kritische Temperatur und kritischer Druck typischer Schutzgase [Emsl98; Lax67]. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).

Gas	Kritische Temperatur [K]	Kritischer Druck [MPa]	Dichte (STP) [mol/dm ³]	Superkritische Dichte (Beispiele)
CO ₂	304.19	7.38	0.0450	33.9 mol / dm ³ (330 K; 800 MPa) [Span96] 24.2 mol / dm ³ (310 K; 75 MPa) [Span96]
N ₂	126.25	3.39	0.0445	10.9 mol / dm ³ (300 K; 31.3 MPa) [Dill83]
O ₂	154.55	5.05	0.0447	19.6 mol / dm ³ (310 K; 65.3 MPa) [Rode82]

Extraktion Die verbesserte Löslichkeit von bestimmten Substanzen in superkritischen Fluiden wird für zahlreiche industrielle Anwendungen genutzt (vgl. Brun10) und kann negative Effekte auf dem Gebiet der Hochdruckbehandlung hervorrufen: Erstens kann durch die Extraktion von wertgebenden Bestandteilen aus dem Lebensmittel dessen Qualität beeinträchtigt werden. Beeinflussende Faktoren sind dabei die Art des als Lösemittel fungierenden Schutzgases, der Druckbereich, die Behandlungszeit und das Mengenverhältnis zwischen Lösungsmittel und Produkt [Jung11]. Zwar sind zu dieser These bislang keine Studien veröffentlicht worden. Allerdings gibt es in der Forschung Ansätze, HPP gezielt zur Extraktion von wertgebenden Inhaltsstoffen einzusetzen [Jun12].

Zweitens kann superkritisches CO₂ Additive aus Polymeren lösen (vgl. Vene93; Cott91). Dieser Effekt könnte daher zu einer höheren Migration aus der Verpackung führen. Bisher wurde die globale und spezifische Migration von Packstoffkomponenten in Lebensmittelsimulanzen während einer Hochdruckbehandlung hauptsächlich ohne ein nennenswertes Kopfraumvolumen untersucht [Yoo13; Maur10; Mert93; Lamb00; Ochi92; Dobi04; Cane05]. Eine aktuelle Veröffentlichung konnte für eine

PE-LD/PA/EVOH/PA/PE-LD Verbundfolie mit einem Kopfraum aus CO_2 und N_2 bei einer Kontaktfläche von 3 dm^3 keine zusätzliche Migration aus der Folie in 95 %iges Ethanol nach einer Hochdruckbehandlung mit 600 MPa für 5 min bei einer Starttemperatur von $23 \text{ }^\circ\text{C}$ feststellen [Ster14].

Schäden durch explosive Dekompression Da sich in der regelmäßigen Oberflächenstruktur auf Grund der geringen Größe der Pits (vgl. Kapitel 3.2.1.3) Gasblasen festsetzen können, ist es für diese Arbeit auch interessant, auf die Schäden durch explosive Dekompression einzugehen. Schäden an hochdruckbehandelten polymeren Verpackungen, die auf eine gestiegene Menge von gelöstem superkritischen Schutzgas in den Polymeren zurückzuführen sind, entstehen gewöhnlich durch eine sehr schnelle Dekompression des gelösten Fluides. Abbildung 16 zeigt beispielhaft den deutlichen Anstieg des Sorptionsgleichgewichts von CO_2 in PSU mit steigendem Druck, wobei der kritische Druck von CO_2 dabei anscheinend eine Schwelle zur höheren Sorption darstellt. Allerdings konnten TANG ET AL. in ihren Studien über die Sorptionsisothermen von CO_2 in der Übergangsregion von dem gasförmigen in den superkritischen Zustand und PMMA zeigen, dass es zwar für jede Temperaturstufe einen Wendepunkt der Sorptionsisotherme gibt, dieser allerdings auch unterhalb des kritischen Drucks von CO_2 liegen kann. Dabei bedeutet Wendepunkt, dass sich im Druckbereich unterhalb des Wendepunkts die Sättigungskonzentration nur gering mit steigendem Druck erhöht, während bei Drücken oberhalb des Wendepunkts der Anstieg der Sättigungskonzentration steil verläuft [Tang07].

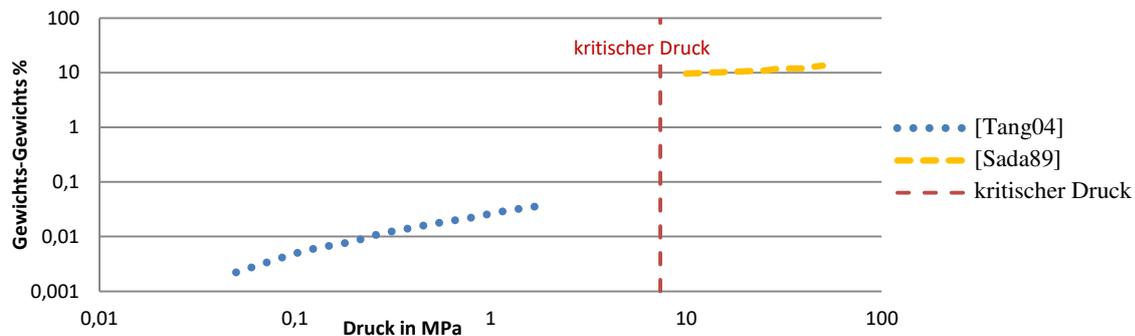


Abbildung 16: Sorptionsgleichgewicht von CO_2 in PSU bei 313 K. Die Daten wurden Tang et al. . und Sada et al. . entnommen. Die Gewichts-Gewichtsprozente von Sada wurden berechnet mit $\rho_{\text{PSU}}=1,24 \text{ g/cm}^3$ (eigene Arbeit).

Einschränkend ist zu bemerken, dass diese Versuche nur in moderaten Hochdruckbereichen durchgeführt wurden und es dazu zurzeit keine experimentellen Daten im Bereich sehr hoher Drücke gibt (vgl. Pate99). Eine grobe Kalkulation zu dieser Thematik wurde von FAIRCLOUGH ET AL. durchgeführt. Darin wurde die Löslichkeit von N_2 in PP bei Drücken bis zu 700 MPa berechnet. Nach dieser Berechnung steigt die Löslichkeit von Stickstoff in PP um den Faktor 36,3 bei einem Druckanstieg von 0,1 nach 700 MPa [Fair09].

Der theoretische Ansatz zur Erklärung der Schäden durch explosive Dekompression stammt aus der Petroleumindustrie und firmiert dort unter der Bezeichnung „explosive decompression failure“ [Bris94; Bris98; Boye05]. Es wird davon ausgegangen, dass das gelöste superkritische Gas bei dem Druckabbau nach einer Hochdruckbehandlung expandiert um eine Übersättigung zu vermeiden und das thermodynamische Gleichgewicht zu halten. Findet die Dekompression zu schnell statt, entstehen sichtbare Folgen, wie z. B. Cracks (vgl. Abbildung 17), Blasen, Poren, Vertiefungen oder Mikrostrukturen wie z. B. Schäume [Boye05; Dewi93].

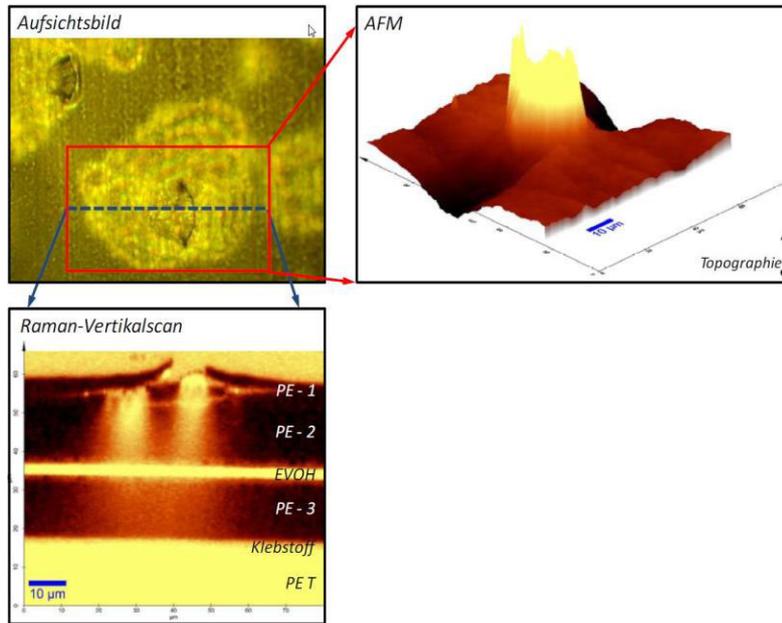


Abbildung 17: Analyse eines Schadens durch lokale, explosive Dekompression mittels optischen Mikroskop, Raman-Mikroskopie und Rasterkraft-Mikroskopie [Rich11].

Des Weiteren können auch Delaminationen auftreten. Hierbei führt die Expansion des Gases dazu, dass die einzelnen Schichten auseinandergesprengt werden und somit delaminieren [Bull10]. RICHTER führt auch die Schäden an einer SiO_x-Beschichtung auf die explosive Dekompression zurück. Die Raman-Aufnahmen in Abbildung 18 zeigen, dass die homogenen Grenzflächen zwischen PE-LD, Klebstoff und SiO_x, sowie PET aufgebrochen wurden. Der Autor vermutet, dass die Dekompression gelöster Gase dafür verantwortlich ist [Rich11]. Die aufgezeigten Schäden können sowohl die optische als auch die technische Integrität von Verpackungsfolien beeinträchtigen, vor allem bei Folien mit anorganischer Schicht (vgl. Abbildung 18).

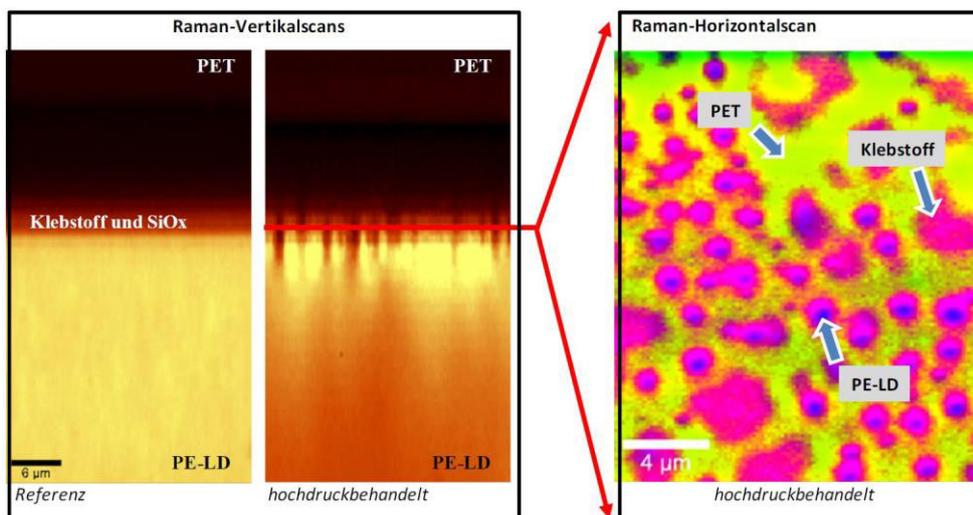


Abbildung 18: Beschädigte SiO_x-Schicht. Farbzweibildung im rechten Bild: grün=PET, blau=PE-LD, magenta=Klebstoff/SiO_x [Rich11].

Eine Übersicht über die unterschiedliche Ausprägung der Schäden in Verbindung mit den Verpackungseigenschaften und den Parametern der Hochdruckbehandlung ist in Tabelle 7 dargestellt. Auch die Industrie versucht mittlerweile das Problem der explosiven Dekompression zu verhindern, z. B. mit neuartigen Prozessführungen, wie das Patent US 2011/0067355 A1 zeigt [Rich10].

Tabelle 7: Lösung von Schutzgasen in Polymeren: Auftretende Schadensbilder. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).

Polymer	Behandlung	Dicke [µm]	Schutzgas	Schadensbild	Methode	Bemerkung	Quelle
PA/PE	500 MPa 5 min	30/60	CO ₂	Blasen, Delamination	SEM		[Götz02]
			O ₂	Keine Delamination			
PP/PET	695 MPa 70-86 °C 10 min	n/a	Luft	Kleine Vertiefungen, Blasen	SEM CLSM	Druckabbau in 2 s	[Fair09]
PET/oPA6/PP**/**	600 MPa 115 °C 5-10 min	12/25/80	Weniger als 10% des Packungs- volumens (Luft)	Großflächige Delamination	visuell	Unabhängig von Zeit und Temperatur	[Bull10]
PET-AlOx/oPA6/PP		12/15/80		Delamination			
PET/oPA6/PP		12/15/80					
PET/PVDC-MA/PP		12/50/70					
PET/PA6/Al/R-PP		12/15/71					
PET/PET-SiOx/PP		23/12/75					
PET-SiOx/oPA/PP		12/15/75					
PET-AlOx/oPA6/PP		12/15/70					
PET-AlOx/oPA6/wPP***		12/15/100					
PET/Al/PP		12/7/70					
PET/Al/PP		12/12/70					
PSU	20-40 MPa 40-60 °C 24 h	0,8-1,2 mm	CO ₂	Schäden an der Oberfläche	FESEM		[Tang04]
PE-LD	200 MPa 25 °C 15-45 min	200	Weniger als 10% des Packungs- volumens (Luft)	Reduzierte Transparenz	visuell	Unabhängig von Behandlungs- dauer Keine Schäden bei einem Vakuum von 25 mbar	[Frad98]
PA6/PE (BB4L)				Delamination Kleine Blasen			
PA/PE		100					
PA/SY		180					
PET/PVDC/PE		65					
PET/BOA/PE		62					

* o = orientiert; ** PA6 = Nylon. *** w=weiß

Sorptionsinduzierte Weichmachung und Kristallisation Neben der Problematik der Dekompression von gelösten, superkritischen Gasen, haben diese in ihrem gelösten Zustand noch weitere Effekte, über die schon grundlegend berichtet wurde. An erster Stelle ist hier die Wirkung von CO₂ als Weichmacher zu nennen, die vor allem in seinem superkritischen Zustand zum Tragen kommt [Coop00]. Eine vielfach angewandte Methode um eine Weichmachung zu quantifizieren ist die Abnahme der Glasübergangstemperatur T_g der untersuchten Polymere. Diese konnte für CO₂ in zahlreichen Studien nachgewiesen werden [Hand97; Houd94; Houd92; Wiss91; Frie89; Sand88; Chio85; Wang82; Wond79]. Für ein ausführliches Review siehe z. B. [Isma02].

Die Auswirkung einer Weichmachung ist allerdings nicht immer ausschließlich eine Reduktion der Glasübergangstemperatur T_g, vielmehr kann auf Grund der höheren Mobilität der Polymerkettensegmente [Bris98; Schu91] eine Rekristallisation induziert werden, die zu einem Anstieg der Kristallinität und morphologischen Veränderungen führt [Ma04]. Der sorptionsinduzierte Anstieg der Kristallinität wurde hauptsächlich für CO₂ untersucht. Allerdings gibt es dazu nur Informationen im Bereich moderater Drücke, siehe Tabelle 8 [Bris98; Lamb91; Mizo87; Beck87; Chio85].

Auch wenn diese Studien nur bei moderaten Drücken (bis 50 MPa) im Vergleich zu den Drücken einer Hochdruckbehandlung (~ 800 MPa) und längeren Behandlungszeiten (einige Stunden bis Tage im Vergleich zu wenigen Minuten bei einer Hochdruckbehandlung) durchgeführt wurden, zeigen sie, dass eine Hochdruckbehandlung im Zusammenspiel mit einer Schutzgasatmosphäre die Morphologie von polymeren Materialien beeinflussen kann.

Tabelle 8: Sorptionsinduzierter Anstieg der Kristallinität. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).

Polymer	Kristallinität [%]		Δ Kristallinität [%-Punkte]	CO ₂ Druck / MPa	Temperatur [°C]	Bemerkung	Quelle
	unbehandelt	behandelt					
PET	4,4	29,2	24,8	5,1	85		[Mizo87]
PET	8,0	29,0	21,0	4,1-6,1	35	max. Wert unabhängig von Druck schnellere Kristallisation bei höheren Drücken	[Lamb91]
PC	19,3	43,1	23,8	2,0	35		[Chio85]
		48,7	29,4	3,5			
PC	amorph	17,5	17,5	50,7	75	Bisphenol A Polycarbonat	[Beck87]
		22,0	22,0		88		
PVDF	63,0	62,0	-1,0	30,0	42 und 80	Stangen von extrudiertem Zylinder Messquader	[Bris98]
	53,0	53,0	0,0				

2.4.2.2 Indirekte Auswirkung durch Kompression nicht gasförmiger Stoffe

Um einen Einfluss von nicht gasförmigen Stoffen auf die Untersuchungsergebnisse auszuschließen, oder diesen zumindest zu erkennen, ist die Betrachtung dieser Kategorie von Nutzen. Die Kompression nicht gasförmiger Stoffe während einer Hochdruckbehandlung wirkt sich dabei jedoch in einen deutlich geringeren Umfang auf die Verpackung aus. In der Literatur gibt es dazu bisher nur wenig Veröffentlichungen: GALOTTO ET AL. konnte Delaminationen in einem mit Öl als Lebensmittelsimulanz gefüllten PE/EVOH44/PE Verbundfolie-Beutel nachweisen. In einem parallelen Experiment mit gleichen Parametern (Verbundfolie-Beutel, 400 MPa für 30 °min bei 20±2 °C bzw. 60±2 °C) mit der Ausnahme, dass Wasser als Simulanz verwendet wurde, konnte keine Delamination festgestellt werden. Es wird vermutet, dass es zu einer zusätzlichen Migration von niedermolekularen Komponenten des Haftvermittlers in das Öl kommt, was zu der beobachteten Delamination führt [Galo10].

Bei einem Vergleich von 6 Verbundfolien, die bis auf den verwendeten Haftvermittler als identisch anzusehen sind, traten bei einer Probe Delaminationen auf. LAMBERT ET AL. vermuten den Grund der Delaminationen in der Drucksensibilität des verwendeten Haftvermittlers. Allerdings war der Haftvermittler in der beschädigten Probe mit 20 µm außerordentlich dick und die Probe wurde bei einem Unterdruck gesiegelt, der 20 % des Atmosphärendrucks betrug [Lamb00]. Das bedeutet, dass auch das verbleibende Schutzgas in der Packung die Probe beeinflusst haben könnte.

2.5 Thermische Pasteurisation von Lebensmitteln

Eine gängige und weit verbreitete Methode die Haltbarkeit von Lebensmittel zu verlängern ist die thermische Pasteurisation von Lebensmitteln. Ebenso wie bei der hochdruckinduzierten Pasteurisation wird bei der thermischen Pasteurisation die Anzahl vegetativer Mikroorganismen in einem Lebensmittel reduziert. Auf Grund ihrer weiten Verbreitung wurde in dieser Arbeit die thermische Pasteurisation als Vergleichsprozess verwendet. Die Zielstellung dieser Arbeit, die Verpackungsoberfläche als Indikator für den Nachweis einer ausreichenden Behandlung zur Keimreduzierung zu verwenden ist jedoch auch für die thermische Pasteurisation von Lebensmitteln sehr interessant. Zwar gibt es als Sicherheitseinrichtung zur Vermeidung einer mikrobiellen Gefährdung, also einer zu geringen Wärmebehandlung beim Pasteurisieren, Farbindikatoren, die bei Erreichen einer bestimmten Solltemperatur oder Zeit-Temperatur-Kombination umschlagen, allerdings ist für diese Indikatoren immer ein Prozessschritt des Aufbringens (z. B. Kleben oder Drucken) notwendig [Buch13]. Dieser Prozessschritt entfällt bei direkter Detektion auf der Packungsoberfläche.

Da die thermische Pasteurisation schon lange ihren Weg in die Lehrbücher gefunden hat und heute ganz selbstverständlich eingesetzt wird, soll hier nur ein sehr kurzer Überblick gegeben werden:

In vielen Anwendungsfällen (meist pH > 4,5) ist das Ziel einer Pasteurisation pathogene Keime abzutöten (z. B. Pasteurisation von Milchprodukten), bei Produkten mit einem pH-Wert von < 4,5 ist

das Ziel die Verlängerung der Haltbarkeit durch die Reduktion von Verderbniserregern und Denaturierung temperaturempfindlicher Enzyme.

Die Behandlungsintensität richtet sich nach der dezimalen Reduktionszeit D des hitzeresistentesten Enzyms oder Mikroorganismus. Die dezimale Reduktionszeit ist die Zeit, die benötigt wird um bei einer bestimmten Temperatur 90 % der Population abzutöten. Prinzipiell gilt, dass bei höherer Temperatur der D-Wert eines bestimmten Mikroorganismus sinkt und umgekehrt (z. B. gleicher Effekt bei der Pasteurisation von Milch bei 88 °C und 1 s und 100 °C und 0,01 s) [Fell88; Kare03; Tole99].

Die thermische Pasteurisation ist in ihrer Anwendung sehr flexibel, da die benötigten Wärmemengen sowohl vor (bei aseptischer Abfüllung) und während des Verpackens (Heißabfüllung) als auch nach dem Verpacken (beispielsweise mittels Heißwasserberieselung) dem Produkt zugeführt werden kann. Sind die Behandlungsparameter Temperatur und Dauer gut auf das spezifische Produkt abgestimmt, können sensorische Eigenschaften und ernährungsphysiologische Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben. Tabelle 9 zeigt einen kurzen Überblick über Temperaturen und Heißhaltezeiten zur Pasteurisation von unterschiedlichen Lebensmitteln. Jedoch können diese Werte lediglich als Referenz betrachtet werden, da die Dauer der Behandlung von produktspezifischen Faktoren (z. B. Dicke des Lebensmittels, Wärmeleitfähigkeit des Lebensmittels und der Verpackung, Struktur des Lebensmittels, ...) abhängig ist [Sun06]. Trotzdem wurde aus diesen Werten die Behandlungsintensität des Vergleichsprozesses der thermischen Pasteurisation (20-90 °C; 1-20 min; vgl. 3.2.2.2) abgeleitet.

Tabelle 9: Temperaturen und Heißhaltezeiten für die thermische Pasteurisierung von Lebensmitteln

Lebensmittel	Temperatur	Zeit	Literatur
Milch	63-100 °C	30 min - 0,01 s	[U.S.11]
Sojasoße	70-80 °C	20-30 min	[ICMS05]
Tofu in Folienverpackung	90 °C	30 min*	[Felk09]
Fleischprodukte	90 °C	10 min	[Sun06; Gaze06]
Fisch	90 °C	10 min	[U.S.11]
Gemüse, gesäuert	85 °C	5 min	[Gaze06]
Brühwurst	70 °C	12 min	[Reic88]

*inkl. Aufheizzeit in einem 90 °C Wasserbad

2.6 Auswirkung einer thermischen Behandlung auf Polymere

Da die Abhängigkeiten der Eigenschaften der Polymere von der Temperatur in zahlreichen Lehrbüchern zu finden sind (vgl. [Mark07; Ober01; Bonn09; Endr11; Domi98; Ossw12; Nent06] uvm.) und die thermische Behandlung in dieser Arbeit nur als Vergleichsprozess herangezogen wird, wird im Folgenden auf eine Darstellung verzichtet. Es ist jedoch anzumerken, dass über den Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Oberfläche von Polymerfolien, ebenso wie bei dem Einfluss einer Hochdruckbehandlung, nach Kenntnisstand des Autors keine veröffentlichten Ergebnisse vorliegen, wenn man die eigene Veröffentlichung des Autors zu dieser Thematik nicht berücksichtigt [Flec16]. Die Ergebnisse dieser Veröffentlichung sind Teil dieser Arbeit und werden im Kapitel 4 erläutert.

Der für die Diskussion wichtige Umstand, dass eine thermische Behandlung einen Schrumpf einer orientierten Folie induzieren kann, wurde schon in Kapitel 2.1.3.3 ausführlich erläutert.

2.7 Prinzipien und Grundlagen der verwendeten Analysemethoden

In den folgenden Abschnitten werden die grundlegenden Prinzipien und Anwendungsarten der Messmethoden, sowie die Einflussfaktoren auf die Messmethoden vorgestellt. Im Material und Methodenteil wird zur besseren Lesbarkeit nur auf die speziellen Adaptionen der Methoden eingegangen. Zunächst wird das Rasterkraftmikroskop mit dessen Betriebsarten vorgestellt und auf die Interaktionen zwischen Probe und Spitze sowie die am häufigsten auftretenden Artefakte eingegangen. Im Weiteren werden die Grundlagen der Kontaktwinkelmessung, des Tastschnittverfahrens sowie das Vorgehen zur Bestimmung der Zugfestigkeit erläutert.

2.7.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop, das zu den Rastersondenmikroskopen zählt wurde in den 1980ern von BINNING ET AL. erfunden [Binn86] und entwickelte sich zu einem der bedeutendsten Rastersondenmikroskopen [Butt05]. Alle Rastersondenmikroskope haben die Gemeinsamkeit, dass sie die Probenoberfläche mittels kleiner Sonde flächig abtasten, um die Topografie und diverse Materialeigenschaften zu bestimmen. Grundsätzlich wird während des Abtastvorgangs die vertikale Position der Sonde über ein piezoelektrisches Stellelement an die Topografie angepasst, wobei die Regelgröße von der jeweiligen Betriebsart abhängig ist. Ein Abbild der Topographie wird generiert, indem die vertikale Position der Sonde in Bezug zu deren Position gesetzt wird [Khul08]. Abbildung 19 zeigt die Konfiguration und Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops im sogenannten Tapping-Modus (siehe unten).

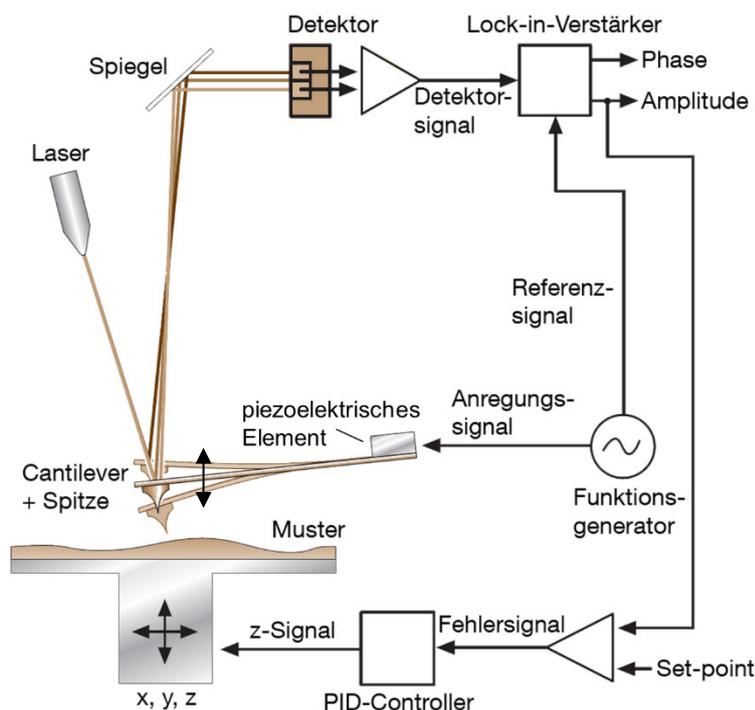


Abbildung 19: Darstellung eines typischen AFMs im Tapping Mode. Nach [Schi07]

2.7.1.1 Betriebsarten

Die unterschiedlichsten Anforderungen, die an das Rasterkraftmikroskop gestellt werden führten zur Entwicklung verschiedener Anwendungsarten mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen. Das Rasterkraftmikroskop kann in Luft, modifizierter Atmosphäre, Vakuum oder in Flüssigkeiten betrieben werden. Des Weiteren wurden verschiedene Betriebsarten entwickelt, die jeweils ihre Vor- und Nachteile besitzen und im Folgenden erläutert werden [Fost06].

Kontakt-Modus Wie der Name schon andeutet ist in diesem Operationsmodus die Spitze im ständigen Kontakt mit der Oberfläche des Probenmaterials, d. h. die Andruckkraft bleibt konstant, um während des Scanvorgangs eine konstante Durchbiegung des Cantilevers aufrecht zu erhalten. Durch die Aufzeichnung der Änderung in z-Richtung, die benötigt wird um diese Durchbiegung konstant zu halten erhält man die Topographie [Jagt06]. Allerdings werden durch die seitwärts gerichtete Abtastbewegung Scherkräfte induziert, die die Oberfläche von weichen Materialien (z. B. Polymere) deformieren können [Rosa97]. Unter anderem zur Vermeidung dieser Schäden wurden weitere Modi entwickelt:

Nicht-Kontakt-Modus Vollständig vermeiden kann diese Schäden einzig der Nicht-Kontakt-Modus, bei dem sich die Spitze in einem Abstand von 1-10 nm zur Oberfläche über die Probe geführt wird. Dabei wird der Cantilever in eine oszillierende Schwingung versetzt. Die langreichweitigen Wechselwirkungen, insbesondere die van-der-Waals-Wechselwirkung, überlagern das harmonische Potential der freien Cantileverschwingung und verändern die Schwingungsamplitude. Diese Änderung kann detektiert werden und in die Topographie umgerechnet werden [Ober05]. Allerdings können in diesem Modus keine mechanischen Probeneigenschaften bestimmt werden und mit steigendem Abstand zwischen Spitze und Probe wird die Auflösung reduziert [Rosa97].

Intermittierender-Kontakt-Modus (Tapping-Modus) Am geeignetsten für weiche Materialien wie Polymere ist ein intermittierender Modus. Auch in diesem Modus wird der Cantilever zum Oszillieren gebracht und kommt dabei einmal pro Schwingungszyklus in Kontakt mit der Probenoberfläche. Durch die Wechselwirkung von Spitze und Probenmaterial kommt es zu einer Änderung der Schwingungsamplitude und dem Phasenwinkel, woraus man wiederum die Topographie ableiten kann [Jagt06; Rosa97; Sawy08].

Pulsed Force Modus Der in dieser Arbeit verwendete Pulsed Force Mode ist eine Weiterentwicklung des Tapping-Modus und wurde von ROSA-ZEISER ET AL. entwickelt [Rosa97]. Im Pulsed Force Mode wird der Cantilever in z-Richtung sinusförmig mit einer Modulationsfrequenz zwischen 100 Hz-2.000 Hz bewegt, die somit deutlich unter der Resonanzfrequenz der verwendeten Cantilever von etwa 13 kHz liegt (siehe Tabelle 14). Die Amplitude liegt dabei zwischen 10-500 nm. Für jede Sinusschwingung wird während des Messvorgangs eine Kraft-Abstands-Kurve ermittelt (vgl. Abbildung 39). Abbildung 20 beschreibt die Beziehung zwischen Sinusschwingung und Kraft-Zeit-Kurve. Eine Kraft-Zeit-Kurve kann aus der Kraft-Abstands-Kurve erstellt werden, wenn auf der Abszissenachse anstatt der Zeit die Abstandsinformationen aufgetragen werden.

Am Start- und Endpunkt der Schwingung (Punkt 5) befindet sich die Spitze noch in deutlichen Abstand zur Probe. Wird die Spitze auf Grund der sinusförmigen Schwingung weiter an die Probe angenähert kommt es zum „Snap in“ (Punkt 1), d. h. die Spitze wird durch negative (anziehende) Kräfte zwischen Spitze und Probe in Kontakt mit der Probe gezogen. Die Sinusschwingung drückt nun die Spitze weiter in die Probe bis eine maximale positive (abstoßende) Kraft erreicht wird (Punkt 3). Nun zieht das piezoelektrische Stellelement die Spitze wieder aus der Probe und die Kraft wechselt auf Grund von adhäsiven Kräften wieder ins Negative bis die Spitze den Kontakt mit der Probe wieder verliert (Punkt 4). Der Cantilever führt nun eine freie gedämpfte Schwingung aus und der Zyklus beginnt erneut [Krot99].

Im Pulsed Force Mode wird die maximale repulsive Kraft (Punkt 3) als Regelgröße verwendet. Dabei wurde der Wert der maximalen repulsiven Kraft vor der Messung durch die Wahl des Setpoints bestimmt, welcher als Zielgröße fungiert. Die Abweichung der ermittelten Maximalkraft in Bezug auf den Setpoint wird im PI-Controller ermittelt und mit dem Scantisch ausgeglichen. Über die dafür benötigte Änderung in z-Richtung wird die Oberflächentopographie bestimmt [WITe12]. Um den Datensatz möglichst gering zu halten, wird nicht jede einzelne Kurve komplett abgespeichert, sondern nur die wichtigen Eigenschaften. So wird die Basislinie als Bezugsgröße bestimmt, die Maximalkraft

als Regelgröße und Grundlage der Topografie, die maximale Adhäsionskraft für die lokale Adhäsion der Probe und die Differenz eines vom Bediener festgelegten Punkts der repulsiven Kraft und der Maximalkraft um die lokale Steifigkeit der Probe zu berechnen [Krot99]. Auf Grund der Weiterentwicklungen der Informationstechnologie, die das Handling von sehr großen Daten erleichtert haben, wird bei neueren Modellen der komplette Datensatz der Messung abgespeichert. Bei Durchführung der Messungen war dies bei dem verwendeten Modell (alpha500, WITec GmbH, Ulm; Softwareversion 1.58) noch nicht der Fall.

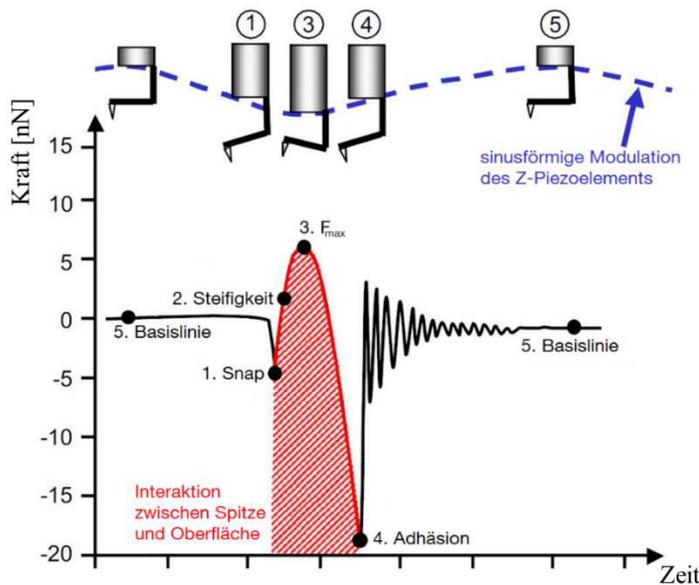


Abbildung 20: Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie im Pulsed-Force-Modus. Nach [Sopp05].

2.7.1.2 Interaktion von Probe und Spitze

Alle Rasterkraftmikroskope arbeiten, indem sie die auftretenden Kräfte zwischen Probe und Spitze detektieren, messen oder kontrollieren. Die dabei zu detektierende Kräfte zwischen Spitze und Probe liegen im Regelfall im Bereich von 10^{-9} N bis 10^{-13} N [Soer98]. Daher soll im Folgenden auf die Wechselwirkungskräfte zwischen zwei Festkörpern eingegangen werden.

Lennard-Jones-Potential Zunächst können die repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen oder Molekülen mit dem Lennard-Jones-Potential vereinfacht zusammengefasst werden. Dieses ist aus dem Potential der abstoßenden Kräfte mit kurzer Reichweite (erster Term) und anziehenden van-der-Waals-Kräften (negativer Term) zusammengesetzt.

$$U(z) = -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right]$$

Gleichung 5: Lennard-Jones-Potential

Hierbei entspricht z dem Abstand zwischen den Körpern, ϵ dem Potentialminimum $U(z_0)$ und σ dem Abstand bei $U(z) = 0$. Der typischen Verlauf des Lennard-Jones-Potentials in Abhängigkeit von z ist in Abbildung 21 dargestellt. Allerdings ist für die Interaktion von (idealer) Spitze und Oberfläche eher das Modell Kugel vor ebener Fläche heranzuziehen, was zu einer Abstandsfunktion proportional $1/r^4$ bis $1/r^2$ führt. Das bedeutet, dass das anziehende Potential bei größeren Abständen deutlich flacher ausgeprägt ist, wohingegen der steile Anstieg der abstoßenden Kräfte für kleine Abstände unverändert bleibt [Sawy08; Ober05; Stif00].

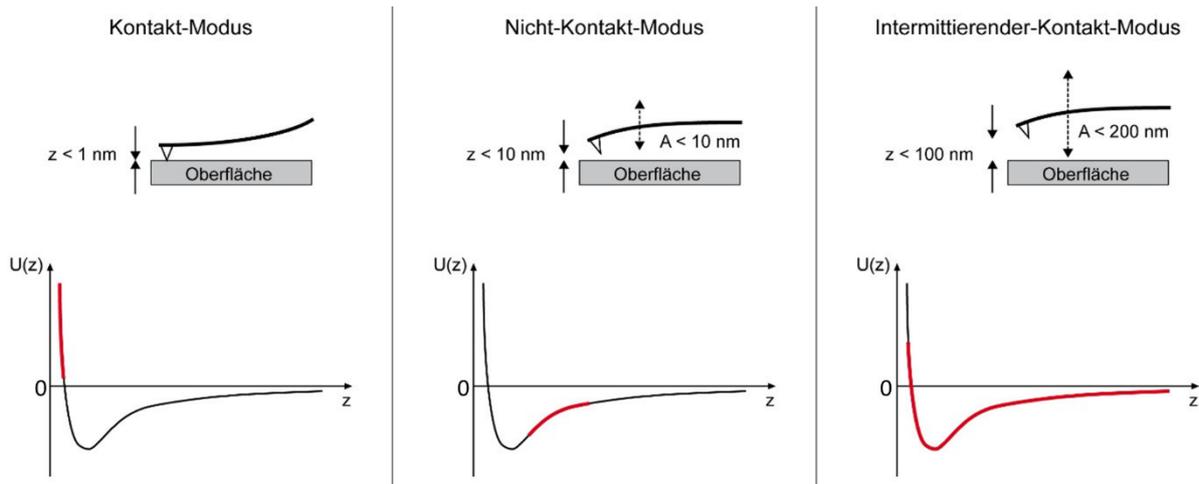


Abbildung 21: Oben: Schematische Darstellung von Spitze, Cantilever und Oberfläche mit Informationen über Abstand (z) und Amplitude (A) für die Betriebsarten Kontakt-, Nichtkontakt- und Intermittierender Kontakt-Modus. Unten: Lennard-Jones-Potential in Abhängigkeit vom Abstand (z). Rot markiert ist der Bereich der mit dem jeweiligen Modus erfasst werden kann. Nach [Soer98]

Betrachtet man die auftretenden Kräfte näher, zeigt sich, dass zahlreiche weitere Kräfte zwischen Probenoberfläche und Messsonde auftreten: So können neben den schon angesprochenen Van-der-Waals-Kräften auch Kapillar-, Coulomb- sowie kapazitative und magnetische Kräfte auftreten. Des Weiteren sind das Pauli-Prinzip und im Einzelfall weitere materialabhängige beziehungsweise methodenabhängige Einflüsse wie z. B. Spiegelladung, hydrophobische Kräfte, elektrochemische Doppelschicht, sterische Kräfte, u. v. a. zu berücksichtigen [Fost06; Capp99]. Im Folgenden werden die wichtigsten Kräfte und Prinzipien kurz erläutert:

Van-der-Waals-Kräfte Betrachtet man Entfernungen von einigen zehntel nm bis wenigen 10 nm so sind die van-der-Waals-Kräfte von Bedeutung. Sie existieren zwischen allen Arten von Atomen und Molekülen und können nach heutigem Verständnis in drei Subkategorien eingeteilt werden [Fost06; Meye95]:

1. Wechselwirkungen zwischen zwei polarisierbaren Molekülen (London-Kräfte)
2. Wechselwirkungen zwischen einem Dipol und einem polarisierbaren Molekül (Debye-Wechselwirkung)
3. Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit permanenten Dipolen (Keesom-Wechselwirkung)

Für alle dieser drei Kräfte gilt, dass sie auf molekularer Ebene proportional zu $1/r^6$ sind, wobei r dabei den Abstand zwischen den Atomen oder Molekülen darstellt. Dabei tragen die London-Kräfte (auch Londonsche Dispersionswechselwirkungen genannt) am meisten zu den van-der-Waals-Kräften bei, da sie zwischen allen Molekülen und Atomen auftreten [Butt05]. Allerdings nehmen die London-Kräfte ab einer Entfernung von $\sim 30 \text{ nm}$ mit steigendem Abstand schneller ab als $-1/r^6$ und erreichen bei $\sim 100 \text{ nm}$ eine Proportionalität von $1/r^7$. Dieser Effekt wird als Retardationseffekt bezeichnet [Isra11].

Bei der Betrachtung der van-der-Waals-Kräfte ist die Geometrie der betrachteten Körper von Bedeutung. Wird die Sonden-Proben-Anordnung mit einem Kugel-Ebene-Modell angenähert ergibt sich, bei Vernachlässigung von Retardierungseffekten, eine Proportionalität zwischen Kraft und dem Abstand d zwischen Kugeloberfläche und der Ebene von $1/d^2$ [Joha97]. Die Kraft kann mit der folgenden Gleichung angenähert werden (mit der Hamaker-Konstante A_H , dem Radius der Kugel R und dem oben erwähnten Abstand zwischen Kugel und Ebene d):

$$F = \frac{A_H R}{6 d^2}$$

Gleichung 6: Van-der-Waals Kraft [Butt05]

Alle wichtigen physikalisch-chemischen Informationen sind in der Hamaker-Konstante $A_H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ zusammengefasst. In dieser Konstanten stehen ρ_1 und ρ_2 für die Anzahl von Atomen pro Volumeneinheit und C als Parameter für die Partikel-Partikel-Wechselwirkung [Butt05; Capp99]. Für das Rasterkraftmikroskop liegen die van-der-Waals-Kräfte in einem Bereich von 1-20 nN [Jarv97].

Kapillarkräfte Ebenfalls einen Einfluss auf die Interaktion von Spitze und Probenoberfläche hat der Wasserfilm, der sich je nach relativer Luftfeuchte und hydrophilen Eigenschaften der Probe in unterschiedlicher Ausprägung (meist wenige nm) auf der Probenoberfläche bildet [Sche99; Bing95; Hu95]. Es ist davon auszugehen, dass dieser Wasserfilm bei Messungen unter Umgebungsbedingungen immer auftritt [Jagt06], also auch bei den Messungen in dieser Arbeit existent war. Ist der Spitzenradius zusätzlich kleiner als ein bestimmter kritischer Radius, so wird ein Wassermeniskus zwischen Probe und Spitze ausgebildet. Dieser kritische Radius entspricht etwa dem Kelvin-Radius $r_K = r_1 r_2 / (r_1 + r_2)$, siehe Abbildung 22 [Meye95].

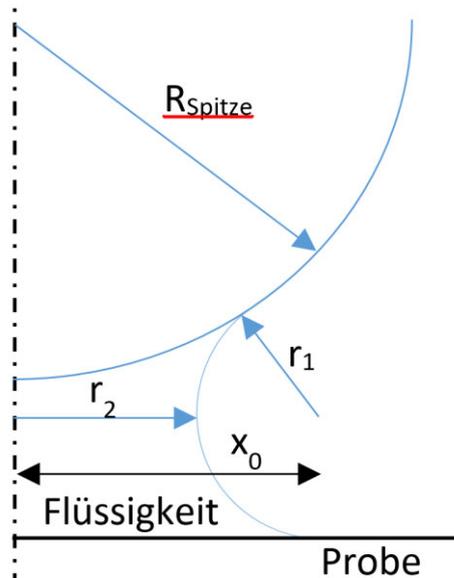


Abbildung 22: Ausbildung eines konkaven Meniskus zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche und benötigte Radien für Berechnung des Kelvin-Radius sowie der resultierenden Kraft. Strichpunktlinie stellt Rotationsachse dar. Nach [Carp07; Stif00].

Nach STIFTER ET AL. [Stif00] lässt sich die, aus dieser Wechselwirkung entstehende Kraft zwischen Spitze und Oberfläche wie folgt berechnen:

$$F = \gamma \pi (x_0 r_1)^2 \left(\frac{1}{-r_1} + \frac{1}{x_0 - r_1} \right)$$

Gleichung 7: Kapillarkraft zwischen Spitze und Probe

Hierbei stellt γ die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas dar, die weiteren Größen können Abbildung 22 entnommen werden. Für einen Spitzenradius von 100 nm erhält ergibt sich dabei eine Maximalkraft von $9,3 \times 10^{-8} N$ was somit einen erheblichen Anteil an den attraktiven Kräften ausmacht. Diese Kräfte lassen sich sehr gut anhand des sogenannten Snap-in des Cantilevers an die Probe bei der Messung der Kraft-Abstand-Kurve beobachten (vgl. Abbildung 39) [Jang04; Meye95].

Das Auftreten von Kapillarkräften kann vermieden werden, wenn die Untersuchungen entweder vollständig in Flüssigkeiten (vgl. Zhan12) oder bei gegebener Ausstattung in Hochvakuum (vgl. Steg07; Grig92) durchgeführt werden.

Repulsive Kräfte Des Weiteren treten auch abstoßende Kräfte auf, die im Gegensatz zu den attraktiven Kapillar- und van-der-Waals-Kräften, die eine lange Reichweite besitzen, nur eine kurze Reichweite im Bereich von $\sim 0,1$ nm aufweisen. Diese repulsiven Kräfte ergeben sich aus den Coulomb-Kräften und dem Pauli-Prinzip [Meye95].

Die Coulomb-Kraft ist eine elektrostatische Kraft, die zwischen den Ionen in der Spitze und der Probe auftritt [Fost06]. Zur Abschätzung der Coulomb-Kräfte wurde von HAO ET AL. ein Modell gewählt, dass aus einer konischen Spitze der Länge L mit kugelförmigen Ende mit Radius R und einer Ebene in Abstand D besteht. Unter der Voraussetzung, dass $L \gg D \gg R$, und mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , und der konstanten Linienladungsdichte λ gilt dann für die Coulomb-Kraft [Hao91; Capp99]:

$$F \cong \frac{\lambda_0^2}{4\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{L}{4D}\right)$$

Gleichung 8: Coulomb-Kraft zwischen Spitze und Probe [Capp99]

Das Pauli-Prinzip ist ein Grundprinzip der Quantenmechanik, das besagt, dass zwei Elektronen mit derselben Quantenzahl nicht denselben Raum belegen können. Die abstoßenden Kräfte kommen dadurch zu Stande, dass die Elektronen von Cantilever-Spitze und Substrat bei Annäherung der Atomhüllen auf Grund des Pauli-Prinzips auf energetisch höhere Orbitale ausweichen müssen [Meye95].

2.7.1.3 Artefakte

Wie alle Messmethoden ist auch die AFM Messung anfällig für Artefakte. Um eine Fehlinterpretation der Daten zu vermeiden, ist es wichtig die Fehlerursachen und ihre Auswirkungen auf die Ergebnisse zu kennen. Die am häufigsten auftretenden Artefakte bei der Rasterkraftmikroskopie sind in Tabelle 10 aufgeführt. Viele der Artefakte können durch gewissenhaftes Arbeiten vermieden werden (z. B. stumpfe Spitze, kontaminierte Spitze), andere sind systembedingt und treten praktisch bei jeder Messung auf (z. B. Bogen/Neigung durch Piezo-Element).

Tabelle 10: Mögliche Artefakte bei der Rasterkraftmikroskopie gruppiert nach ihrer Ursache [Eato10; Rapo07].

Sonde	Piezoscanner	Bildbearbeitung	Vibrationen	Sonstige
stumpfe Spitze	x, y Kalibrierung/Linearität	Nivellierung	Akustisch	Oberflächen-
kontaminierte Spitze	z Kalibrierung/Linearität	Filter	Mechanisch	Kontaminationen
abgebrochene Spitze	Bogen/Neigung durch Piezo-Element		elektronisch	PID Einstellungen
Winkel zwischen Spitze und Probe	Drift durch Temperaturveränderung			Laser Interferenzmuster

2.7.2 Kontaktwinkelmessung

Aus physikalischer Sichtweise ist ein System immer bestrebt einen Zustand mit möglichst geringer Energie anzunehmen. Da die in einer Flüssigkeit wirkenden Kohäsionskräfte stärker sind als die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Gas, sind die Moleküle an der Oberfläche energetisch benachteiligt. Den energetisch günstigsten Zustand besitzt eine Flüssigkeit, wenn das Verhältnis von Oberfläche und Volumen optimal ist, also kleinstmögliche Oberfläche bei größtmöglichem Volumen. Dieser Zustand ist bei einer perfekten Kugel erreicht. Die Spannung, die durch den Versuch einer Kugelbildung erzeugt wird, wird als Oberflächenspannung bezeichnet. Die Oberflächenenergie ist definiert als die Menge an Energie, die nötig ist, um die Oberfläche zu vergrößern oder zu verkleinern.

Die Messung der Oberflächenenergien von Festkörpern kann indirekt durch eine Kontaktwinkelmessung erfolgen [Habe09; Sepe08].

Die Kontaktwinkelmessung geht auf die Beobachtungen von Thomas Young zurück, dass sich für jede Kombination eines Festkörpers und einer gasumgebenden Flüssigkeit ein entsprechender Winkel ausbildet [Youn05]. Thomas Young postulierte auch, dass dieser Winkel durch das Zusammenspiel von drei Grenzflächenspannungen bestimmt wird: Festkörper-Gas (σ_{sg}), Festkörper-Flüssigkeit (σ_{sl}) sowie Flüssigkeit-Gas (σ_{lg}) [Kwok99]. Ein solcher Kontaktwinkel und die daraus resultierende „Youngsche Gleichung“ ist in Abbildung 23 dargestellt, θ_{eq} repräsentiert den Gleichgewichtswinkel.

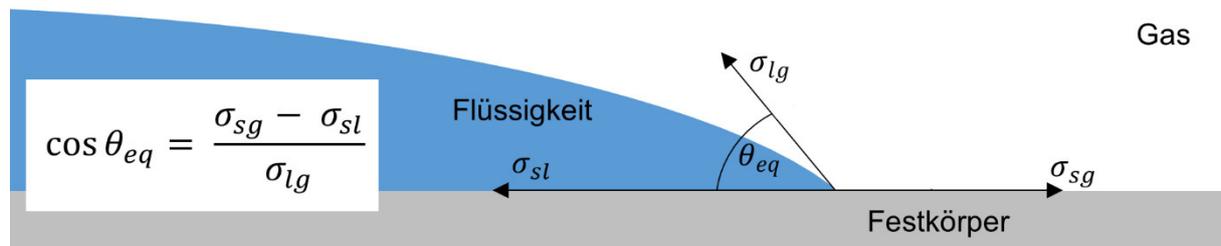


Abbildung 23: Youngsche Gleichung und Kontaktwinkel nach Young. Nach [Kwok99].

Die Gleichung setzt sich also aus zwei messbaren Größen, dem Kontaktwinkel θ_{eq} und der Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Gas σ_{lg} zusammen sowie zwei weiteren unbekanntem Größen (σ_{sl} und σ_{sg}) zusammen. Um sie zu lösen ist eine weitere Gleichung nötig. Hierfür wurden zahlreiche Lösungsansätze erarbeitet (siehe Fox50; Giri57; Fowk64; Owen69; Kael70; Wu82; Van 88). In dieser Arbeit wurde die Methode nach OWENS, WENDT, RABEL UND KAELBLE (OWRK) angewandt [Owen69; Kael70]. Dieses Modell berücksichtigt die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie und berechnet sie in einem Schritt. Eine weitere Methode ist beispielsweise die Methode nach WU [Wu73; Wu71].

Aufbauend auf den Ansatz von FOWKES [Fowk64], dass sich die Oberflächenenergie aus verschiedenen molekularen Wechselwirkungen zusammensetzt, postulierten OWENS, WENDT UND KAELBLE, dass sich die Grenzflächenspannung σ_{sl} aus den beiden Oberflächenenergie σ_{sg} und σ_{lg} und den gleichartigen Wechselwirkungen zwischen den Phasen berechnen lässt [Owen69]. Diese polaren (σ^P) und dispersen (σ^D) Wechselwirkungen lassen sich, nach dem Postulat von OWENS, WENDT UND KAELBLE [OWEN69], über das geometrische Mittel berechnen, so dass folgende Gleichung aufgestellt werden kann [Stam08]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \sigma_l^P} \right)$$

Gleichung 9: Oberflächenenergie in Abhängigkeit der molekularen Wechselwirkungen

Zusammen mit der Youngschen Gleichung erhält man

$$\sigma_{lg} * (\cos \theta_{eq} + 1) = 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \sigma_l^P} \right)$$

Gleichung 10: Youngsche Gleichung mit Gleichung 9

Eine Umformung hin zu einer Geradengleichung in der Form von $y = m * x + t$ ergibt (siehe dazu auch Abbildung 24):

$$\frac{\sigma_{lg} * (\cos \theta_{eq} + 1)}{2 \sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} * \frac{\sqrt{\sigma_l^P}}{\sqrt{\sigma_l^D}} + \sqrt{\sigma_s^D}$$

Gleichung 11: Zur Geradengleichung umgeformte Gleichung 10

Ist nun die Oberflächenenergie von einer bestimmten Flüssigkeit an Luft σ_{lg} , sowie deren polarer σ_l^P und disperser σ_l^D Anteil bekannt, lässt sich mit Hilfe von Testflüssigkeiten mit unterschiedlichen Werten σ_l^P und σ_l^D die Oberflächenenergie eines Festkörpers bestimmen, indem man die bei Benetzung mit den verschiedenen Flüssigkeiten auftretenden Randwinkel bestimmt.

Eine Auftragung von $\frac{\sqrt{\sigma_l^P}}{\sqrt{\sigma_l^D}}$ gegen $\frac{\sigma_{lg} * (\cos \theta_{eq} + 1)}{2 \sqrt{\sigma_l^D}}$ liefert über eine Regressionsgerade σ_s^D und σ_s^P für den Festkörper und damit dessen Oberflächenenergie [Rabe71]. Eine Darstellung einer solchen linearen Regression zur Ermittlung des dispersen und polaren Anteils der Oberflächenenergie des Festkörpers ist beispielhaft in Abbildung 24 dargestellt.

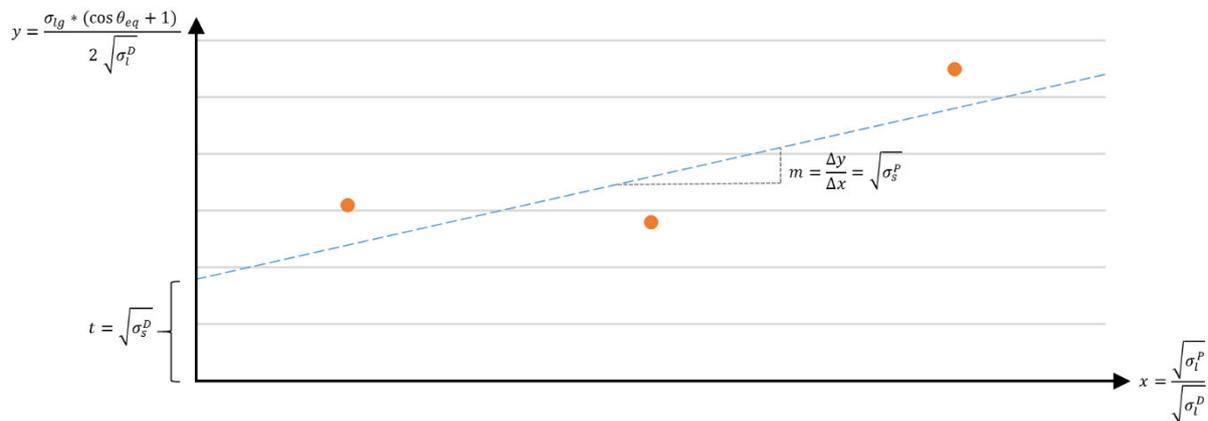


Abbildung 24: Ermittlung der Oberflächenenergie mittels linearer Regression. Beschriftung mit den Termen aus Gleichung 11 nach [Rabe71].

Die Kontaktwinkelmessung kann durch zahlreiche Faktoren beeinflusst werden. Zum einen wirkt sich die Rauigkeit, also die Oberflächentopographie, auf Messung aus. Bei steigender Rauigkeit steigt der Kontaktwinkel für hydrophobe Materialien, sinkt aber für hydrophile Materialien [Chau09; Buss84; Drel96; Meir04]. Auch die Heterogenität der Oberfläche beeinflusst die Kontaktwinkelmessung, wie unter anderem DRELICH ET AL. mit Hilfe von selbstorganisierenden Monoschichten nachweisen konnten [Drel96]. Ebenfalls kann sich die Messumgebung auf eine Kontaktwinkelmessung auswirken. Eine Atmosphäre, die gesättigt ist mit dem Dampf der Testflüssigkeit, wirkt sich nicht auf die Messung aus, wohingegen es bei einer nicht gesättigte Atmosphäre zur Verdampfung der Messflüssigkeit kommt, welche die Messung beeinträchtigt [Bour95]. Daher sollten die Kontaktwinkelmessungen immer nach der gleichen Messprozedur (zum Beispiel konstante Zeit nach dem Setzen des Tropfens bis zum Foto zur Auswertung) und bei konstantem Raumklima durchgeführt werden (Verdampfungsrate). Oberflächenverunreinigungen führen ebenfalls zu einer Messabweichung [Nein98].

2.7.3 Tastschnittverfahren

Die Ermittlung von genormten Rauheitskenngrößen nach DIN EN ISO 3274 [DIN EN ISO 3274], DIN EN ISO 4287 [DIN EN ISO 4287] und DIN EN ISO 4288 [DIN EN ISO 4288] wird vorrangig zur Bestimmung wichtiger Einflussgrößen für die Funktion von Werkstoffoberflächen in der Materialprüfung eingesetzt [Akad12]. In dieser Arbeit wurde die Methode herangezogen, um neben dem Rasterkraftmikroskop, das eine sehr hohe Auflösung bei geringer Fläche ermöglicht, auch eine Methode zu verwenden, die auch Aussagen über eine größere Distanz, wenngleich auch bei niedrigerer Auflösung ermöglicht. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass sie nicht zerstörungsfrei arbeitet, womit eine Untersuchung derselben Stelle vor und nach einer Behandlung im Gegensatz zu den Messungen mit dem AFM nicht möglich ist.

Um eine bessere Lesbarkeit zu erreichen und um Redundanzen zu vermeiden sind die Grundlagen der Tastschnittmessung in den Material- und Methodenteil unter Punkt 3.5 eingearbeitet.

2.7.4 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Materialproben

Die Flexibilität und Elastizität zählen zu den charakteristischen Folieneigenschaften. Die Zugprüfung ist neben der Druckprüfung eines der gängigsten Verfahren zur Materialprüfung und zur Ermittlung von Flexibilität und Elastizität. Bei der Zugprüfung wird eine Probe mit bekannter Anfangsquerschnittsfläche A_0 (mm²) und Anfangslänge L_0 (mm), also mit bekannter Dicke, Länge und Breite in Einspannklemmen einer Zugprüfmaschine eingespannt, welche sich mit einer definierten Geschwindigkeit auseinanderbewegen. Dabei wird die Längenänderung ΔL der Messstrecke und die aufgewendete Kraft F [N] aufgezeichnet und in Form eines Spannungs-/Dehnungsdiagramms aufgetragen. Mit den erfassten Werten lassen sich zahlreiche verschiedene Spannungskennwerte nach der Grundgleichung

$$\sigma_i = \frac{F_i}{A_0}$$

Gleichung 12: Berechnung der Spannung

und zahlreiche verschiedene Dehnungskennwerte nach der Grundgleichung

$$\epsilon_i = \frac{\Delta L_i}{L_0}$$

berechnen, wobei σ_i der betreffende Spannungswert und ϵ_i der betreffende Dehnungswert ist [DIN EN ISO 527-1; DIN EN ISO 527-2; Davi04; Ober01; Swal99; Bros07]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass sie nicht zerstörungsfrei arbeitet, da bei thermoplastischen Polymeren bereits bei geringen Dehnungen irreversible Veränderungen auftreten. Damit ist eine Untersuchung derselben Folie vor und nach einer Behandlung nicht möglich.

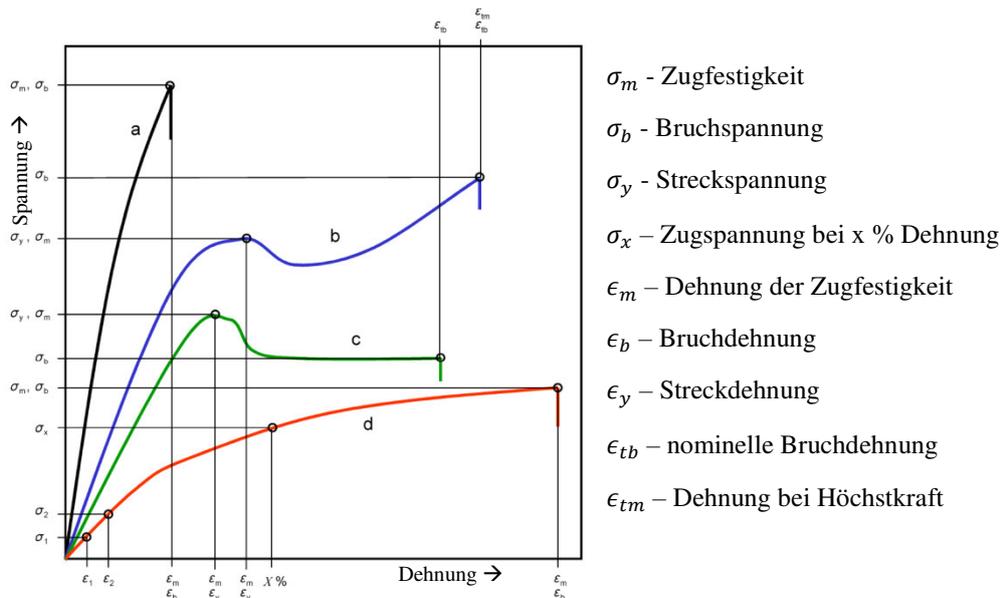


Abbildung 25: Schematisches σ/ϵ -Diagramm von Werkstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften (a, b, c, d) [DIN EN ISO 527-1].

Die Zähigkeit eines Polymers ist abhängig von externen Faktoren wie der Temperatur, dem Zug bzw. Druck, der Form und der Art der Belastung (Scherung, Zug, Kompression, Durchbiegung, Verdrehen, ...) sowie internen Materialeigenschaften wie Molekulargewicht, Polydispersität, Anordnung, Kettenverschränkung, Kristallinität, Heterogenität und einigen weiteren Parametern [Gale03]. Auf Grund der großen Anzahl an Einflüssen soll im Folgenden nur Einflussfaktoren eingegangen werden die im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind. Da die meisten Materialeigenschaften nicht oder nur kaum von der thermischen Behandlung und Hochruckbehandlung verändert werden (Molekulargewicht, Polydispersität) soll im Folgenden bezüglich der internen Faktoren nur der Einfluss der Kristallinität und Sphärolithgröße auf die Zähigkeit eines Polymers betrachtet werden. Der Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf die Kristallinität wurde bereits ausführlich in Kapitel 2.4.1.1 (vgl. Tabelle 4) erläutert und selbstverständlich kann sich auch eine thermische Behandlung, z. B. durch Umformungen der Kristalle, auf die kristalline Struktur auswirken, wie beispielsweise RAJAMANICKAM ET AL. an PA6 basierten Verpackungsfolien nachgewiesen haben [Raja15]. Eine Änderung der Sphärolithstruktur kann auch Auswirkungen auf die Oberflächenstruktur haben, da durchaus Sphärolithstrukturen an der Oberfläche erfasst werden können, wie beispielsweise Abbildung 8 (Seite 11) zeigt. Bei den externen Faktoren wird sich in der Darstellung auf den Einfluss der Temperatur beschränkt.

Alle verwendeten Polymere in dieser Arbeit sind Thermoplasten. Schon das Wort Thermoplast (aus dem altgriechischen thermos: warm und plassein: bilden, formen) weist darauf hin, dass die Zähigkeit eines Polymers von der Temperatur abhängig ist. Mit steigender Temperatur bewegt sich der mechanische Zustand eines amorphen oder teilkristallinen Kunststoffes vom Glasbereich über den Erweichungsbereich über den gummielastischen in den viskosen Bereich. Dabei sinkt der Elastizitätsmodul wohingegen die Bruchdehnung ansteigt [Bonn09][Thom03].

Auch die Kristallinität beeinflusst die Zähigkeit eines Polymers, wie STARKWEATHER ET AL. schon 1956 am Beispiel PA6 zeigen konnten. In ihren Untersuchungen konnten sie nachweisen, dass ein Anstieg der Kristallinität auch die Steifigkeit und die Zugfestigkeit erhöht, die Stoßfestigkeit jedoch reduziert [Star56]. Dies bestätigen auch Untersuchungen mit Polyoxymethylen bei denen mit steigender Kristallinität eine niedrigere Bruchdehnung festgestellt wurde [Hamm59] und Untersuchungen mit PA6 [Bess75]. Auch die Sphärolithgröße spielt dabei eine Rolle, wie OHLBERG

ET AL. ebenfalls an Polyoxymethylen feststellten. In dieser Testreihe zeigte sich, dass mit zunehmender mittleren Sphärolithgröße die Schlagfestigkeit des Polymers abnimmt [Ohlb59]. Das konnten auch WAY ET AL. mit Experimenten an isotaktischen PP bestätigen. PP mit den größten Sphärolithen (250 µm) zeigte sich brüchiger als PP mit einer Sphärolithgröße von 20 µm [Way74].

2.7.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die thermischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Lage der Glasübergangstemperatur, beeinflussen die Molekülbeweglichkeit [Peac06] und können somit auch Hinweise geben, wie sich hoher hydrostatischer Druck oder eine thermische Pasteurisierung auf die Oberfläche von Polymerfolien auswirkt. Bei einer höheren Polymerkettenmobilität ist prinzipiell mit einer größeren Beeinflussung zu rechnen. Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften wurde in dieser Arbeit die dynamische Differenzkalorimetrie verwendet.

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist ein Analysetool, mit dem wichtige physikalische Eigenschaften von Polymeren untersucht werden können. So können mit der DSC die Schmelztemperatur, Kristallisationstemperatur, polymorphe Umwandlungen, die damit korrelierenden Änderungen der Enthalpie und Entropie und andere thermische Effekte wie die Glasübergangstemperatur ermittelt werden [Schi09]. Sie ist über die DIN EN ISO 11357 international vereinheitlicht [DIN EN ISO 11357].

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die Differenz zwischen dem Wärmestrom in einen Tiegel mit der Probe und einen Tiegel mit der Referenz (oft: Luft) gemessen. Der Wärmestrom wird den Tiegeln zugeführt, um ein vorher festgelegtes Temperatur-Zeit-Programm abfahren zu können. Dabei findet die Erwärmung/Abkühlung in einer festgelegten Atmosphäre bei Verwendung eines symmetrischen Messsystems statt. Während der Messung wird diese Differenz der Wärmeströme gegen die Temperatur bzw. Zeit als Kurve erfasst. Gemäß den Grundlagen der Thermodynamik wird dabei eine vom System aufgenommene Energie (endotherme Prozesse) in positiver Richtung und eine vom System abgegebene Energie (exotherme Prozesse) in negative Richtung aufgetragen [DIN EN ISO 11357; Cher96].

Die Auswertung der so erhaltenen Kurven erfolgt dadurch, dass die gemessenen Eigenschaften mit chemischen und physikalischen Vorgängen im Material verknüpft werden. Ein schematischer Kurvenverlauf einer typischen Polymerprobe ist in Abbildung 26 dargestellt. Durch Anlegen einer Basislinie kann die Gesamtmenge an übertragener Wärme über das Integral des Wärmestroms über die Zeit berechnet werden:

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt$$

Gleichung 13: Integral des Wärmestroms

Betrachtet man nur die Gesamtmenge an übertragener Wärme im Schmelzpeak, auch Schmelzwärme genannt, können Rückschlüsse auf den Kristallinitätsgrad des Polymers gezogen werden, indem über das Verhältnis des integrierten Wertes zu der Schmelzwärme eines Materials mit 100 % Kristallinität, die aus der Literatur entnommen werden kann, der Kristallinitätsgrad berechnet wird. Auch Glasübergangstemperatur und Schmelztemperatur können aus dem Thermogramm abgelesen werden, wobei das Maximum des Schmelzpeaks die Lage der Schmelztemperatur bestimmt [DIN EN ISO 11357; Cher96]. Der Glasübergang als Phasenübergang zweiter Ordnung wird nicht über ein auf einen Temperaturbereich lokalisiertes Maximum der übertragenen Wärmemenge bestimmt, sondern lediglich durch eine Veränderung in deren Temperaturverlauf, also eine Änderung der Steigung.

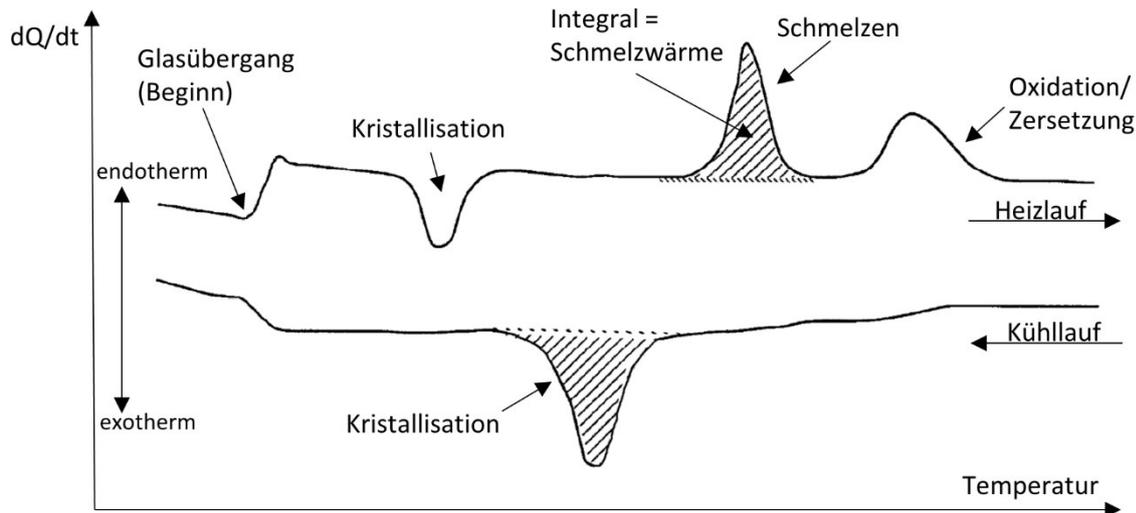


Abbildung 26: Thermogramm mit einem schematischen Kurvenverlauf für ein Polymer

Die Fehleranfälligkeit wird bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie meist durch den Anwender bestimmt. Die Konstruktion der Basislinie, die für die Integration benötigt wird, ist kein einfaches Unterfangen und kann die Ergebnisse verfälschen. Deshalb ist es wichtig, dass eine Messreihe nur von einer Person ausgewertet wird um die Vergleichbarkeit der Messungen untereinander zu gewährleisten. Ein weiterer Aspekt, der bei der Bestimmung der Kristallinität zu Messungenauigkeiten führen kann, ist, dass die in der Literatur angegebene Schmelzwärme für den 100 %igen Kristall streng genommen nur für die Gleichgewichtsschmelztemperatur gilt, welche deutlich höher liegen kann, als der beobachtete Schmelzpeak [Schi09].

Zur Bestimmung der Schmelzenthalpie und der Schmelzpunkte wurde der 1. Heizlauf herangezogen, da nur bei der ersten Aufheizung Informationen über die thermische Vorgeschichte des Polymers erlangt werden können. Auch Änderungen, die durch eine thermische Behandlung oder Hochdruckbehandlung induziert werden und metastabile Zustände können nur im ersten Heizlauf detektiert werden, da das Polymer am Ende des ersten Laufs vollständig als Schmelze und damit im thermischen Gleichgewicht vorliegt. Aus diesem Zustand geht das Polymer im Kühllauf wieder in einen teilkristallinen Zustand über, so dass die zweiten Aufheizung nur noch einen Vergleich der Substanzeigenschaften zulässt [DIN EN ISO 11357].

3. Material und Methoden

Im Folgenden werden die angewandten Materialien und Methoden näher erläutert, mit denen der Einfluss einer thermischen und hochdruckinduzierten Pasteurisation auf die Oberfläche von polymeren Packstoffen evaluiert wurde. Tabelle 11 bietet einen Überblick über die verwendeten Folien, die Pasteurisationsbedingungen sowie Details zu den angewandten Verfahren bezüglich der Bestimmung der Oberflächenenergie, der dynamischen Differenzkalorimetrie sowie der Zugprüfung.

3.1 Verwendete Packstoffe

Für die Untersuchungen wurden sowohl Folien aus einem Material als auch Verbundfolien eingesetzt. Eine Aufstellung der verwendeten Folien, deren Foliendicke, sowie Handelsname und Hersteller der Folien befindet sich in Tabelle 11.

Tabelle 11: Überblick über die verwendeten Folien

Kurzname	Dicke	Korona- behandlung	Dichte	Handelsname	Hersteller
Einschichtfolien					
PE-HD	50 µm	ja	0,955 g/cm ³	Lumicene mPE M5510 EP	Total Petrochemicals
PE-LD	30 µm	ja	0,923 g/cm ³	Lupolen 2420 F	LyondellBasell
PP-BO	20 µm	nein	0,91 g/cm ³	XCLS	VIBAC Group
PA6-BO	15 µm	ja	1,15 g/cm ³	FILMON BX	CDFP Flexible Packaging
PET-BO	12 µm	ja	1,4 g/cm ³	EMP/E 12µ	Coveme
PS/PE*	450 µm	nein	n/a	n/a	n/a bez. über Multivac
Verbundfolien					
PP-BO/PE	60 µm	n/a	n/a	n/a	Mondi Halle GmbH
PET-BO/PE	62 µm	n/a	n/a	n/a	Mondi Halle GmbH
Prägung					
PP	198,7 µm	nein	n/a	n/a	Fraunhofer IVV

*Auf Grund mangelnder Verfügbarkeit einer PS-Einschichtfolie wurde die angegebene PS/PE-Verbundfolie für das Screening verwendet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird sie unter PS bei den Einschichtfolien geführt.

Um den Einfluss von Haftvermittlern, Druckfarben und Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Polymeren ausschließen zu können, wurden als Referenzfolien Einschichtfolien bzw. Folien aus einem Polymer untersucht. Mit den Folien aus PE-LD, PE-HD, PP-BO, PA6-BO, PET-BO und PS/PE deckt das Screening einen Großteil der in der Verpackungsindustrie verwendeten Kunststoffe ab. Leider konnte für PS keine Einschichtfolie beschafft werden, so dass hierfür auf eine PS/PE Folie zurückgegriffen wurde, die im Gegensatz zu den anderen Folien mit 450 µm auch deutlich dicker ist.

Des Weiteren wurden auch Verbundfolien untersucht, um den Einfluss von thermischer und hochdruckinduzierter Pasteurisation auf praxisrelevante Foliensysteme zu bewerten. Bei der Auswahl der Verbundfolien wurde darauf geachtet, dass die Oberseite der Folie aus einem Thermoplast besteht, dessen Oberfläche als Einschichtfolie nach den Messungen an den Referenzfolien durch eine Hochdruck- bzw. thermische Behandlung beeinflusst wird (vgl. 4.1, Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien). Daher wurden eine PET-BO/PE- und eine PP-BO/PE-Verbundfolie ausgewählt. Die erstgenannte Schicht ist jeweils im Konterdruckverfahren bedruckt und mit einer PE Verbundfolie aus 3 PE Schichten verklebt. Die mittlere PE-Schicht ist jeweils weiß angefärbt, bei der PP-BO/PE Verbundfolie ist die unterste PE-Schicht eine sogenannte „peel“-Schicht, die dem Verbraucher ein einfacheres Öffnen der Packung ermöglicht. Mikrotomschnitte, die den Aufbau der Verbundfolie zeigen, sind in Abbildung 27 dargestellt. Als Folienmaterial für die regelmäßige Oberflächenstruktur (siehe Kapitel 3.2.1.3 und Kapitel 4.3) wurde eine knapp 200 µm dicke Polypropylen-Einschichtfolie verwendet.

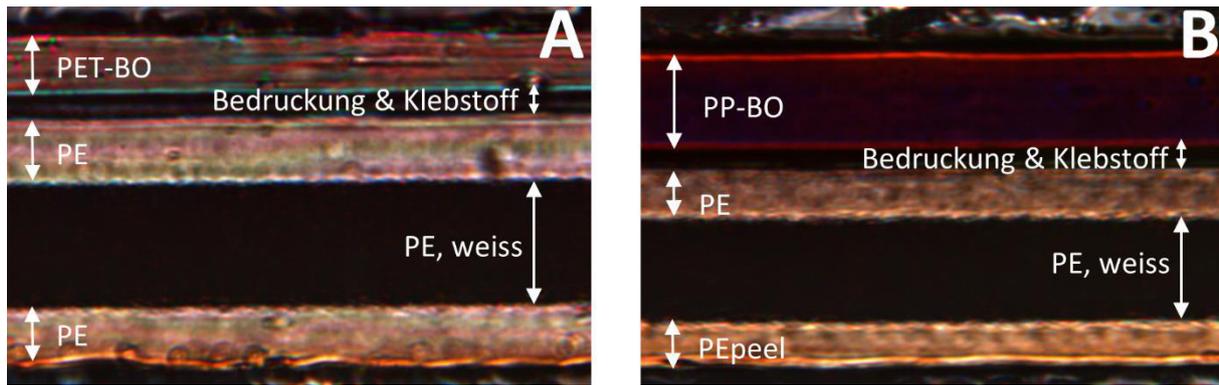


Abbildung 27: Mikrotomschnitte der verwendeten Verbundfolien. A: PET-BO/PE; B: PP-BO/PEpeel

3.2 Probenvorbereitung und Behandlung

3.2.1 Probenvorbereitung

Je nach Intention der Versuche ergab sich eine unterschiedliche Probenvorbereitung, wodurch sich die Folien bezüglich ihrer Aufbereitung in drei Gruppen einteilen lassen: In die Einschichtfolien, die für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen auf Objektträger fixiert wurden um eine Vorher-Nachher-Messung mit hoher örtlichen Übereinstimmung zu ermöglichen, in die Verbundfolien, die auf handelsübliche Trays gesiegelt wurden, um einen anwendungsorientierten Versuchsaufbau zu realisieren und in die Folien, bei denen die Oberfläche mit einer regelmäßigen Oberflächenstruktur versehen wurden.

3.2.1.1 Vorbereitung der Einschichtfolien

Die in Tabelle 11 aufgeführten Einschichtfolien wurden von der Mondi Gronau GmbH, Gronau als Folienstücke zur Verfügung gestellt und bis zur Verwendung konditioniert bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte gelagert. Ebenfalls wie eine Einschichtfolie wurde auch die aufgeführte PS/PE Verbundfolie behandelt, da für Polystyrol keine Einschichtfolie verfügbar war. Sie wurde von der Firma MULTIVAC Sepp Hagenmüller GmbH & CO. KG, Wolfertschwenden als Rollenware zur Verfügung gestellt.

Um den Einfluss von Oberflächenverunreinigungen, -beschädigungen oder Mikroreliefs auf das Messergebnis zu minimieren, wurden die Einschichtfolien mit dem Rasterkraftmikroskop jeweils vor und nach der Behandlung an der gleichen Stelle untersucht. Dazu wurden die Proben aus der Folie geschnitten ohne die Oberfläche in dem zu untersuchenden Bereich zu berühren, mittels Carbon-Tabs auf Objektträger fixiert, nach dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren vorbereitet und untersucht. Zusätzlich wurden alle Proben nach der Fixierung auf dem Objektträger in destilliertes Wasser eingetaucht, um die durch die Koronabehandlung induzierte Oberflächenladung wieder abzubauen und somit eine rasterkraftmikroskopische Untersuchung überhaupt zu ermöglichen.

Die Proben für die Tastschnittmessungen unterlagen keiner gesonderten Behandlung, sie waren während der Lagerzeit in Aluminiumfolie eingepackt um Kontaminationen zu vermeiden.

3.2.1.2 Vorbereitung der Verbundfolien

Die Verbundfolien (siehe Tabelle 11) wurden mittels eines Traysealers Multivac T 250 (MULTIVAC Sepp Hagenmüller GmbH & CO. KG, Wolfertschwenden) mit 165 °C auf handelsübliche PP-Trays (205 mm x 160 mm x 50 mm) der Firma ES-Plastic GmbH & CO. KG gesiegelt. Da die Hochdruckbehandlung von Verpackungen mit gasgefüllten Kopfraum, sei es mit modifizierter Atmosphäre oder Luft, häufig zu Komplikationen auf Grund der Volumenreduktion und der adiabaten Erwärmung durch die Kompression des Gasvolumens führt, wurden die Trays am Boden perforiert um

dem Druckmedium (Leitungswasser) ein Eindringen zu ermöglichen. Durch dieses Verfahren dient das Wasser gleichzeitig als Druckmedium und als Lebensmittelsimulanz und die Integrität des Trays wird durch die Hochdruckbehandlung nicht unnötig hoch beeinträchtigt.

Nach den jeweiligen Behandlungen (siehe Kapitel 3.2.2) wurden die berührungslos getrockneten Folien (vgl. Abbildung 28: Oberflächenstruktur der PET-BO/PE Verbundfolie) aus dem Tray geschnitten. Die Folien wurden herausgeschnitten, um eine Zugbeanspruchung durch ein Abziehen zu vermeiden. Anschließend wurden die Folien in Aluminiumfolie eingepackt um Kontaminationen zu minimieren und bei konditionierten Bedingungen (23 °C; 50 % relative Feuchte) bis zur Messung gelagert.

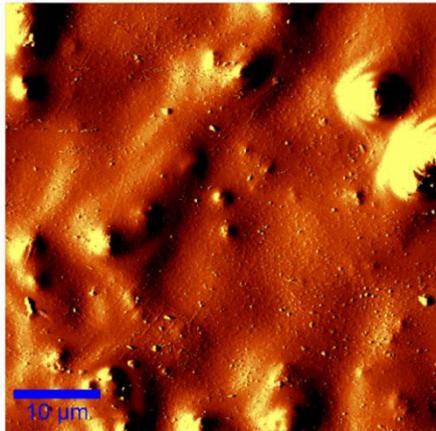


Abbildung 28: Oberfläche (PET-BO) der PET-BO/PE Verbundfolie

3.2.1.3 Herstellung von Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur

Um eine Folie mit regelmäßiger Oberflächenstruktur zu erzeugen wurde in eine PP-Folie mit einer Dicke von 198,7 μm ein Profil mit im Mittel etwa 140 nm tiefen Vertiefungen („Pits“) eingepresst. Dies erfolgte im Verfahren der Matrizenpressung. In diesem Verfahren wird eine Matrize („Mutterform“) mit einer negativen Form in ein weiches Material (hier die Folien) eingepresst, so dass das weichere Material nach der Pressung die positive Form besitzt.

Für die Erstellung des Profils wurde eine beheizbare Presse verwendet. Die Folie und die Nickelmatrize (Spritzgussmatrize; EDC GmbH, Erlangen) mit der entsprechenden Struktur wurden zwischen zwei Kupferplatten mit glatter Oberfläche eingelegt und in das auf 145 °C vorgeheizte Presswerk eingebracht, wie in Abbildung 30 schematisch dargestellt ist. Die Topographie der Matrize ist in Abbildung 29 dargestellt. Aus dem Profil dieser Abbildung lässt sich auch die Tiefe der damit induzierten Struktur mit etwa 140 nm beziffern.

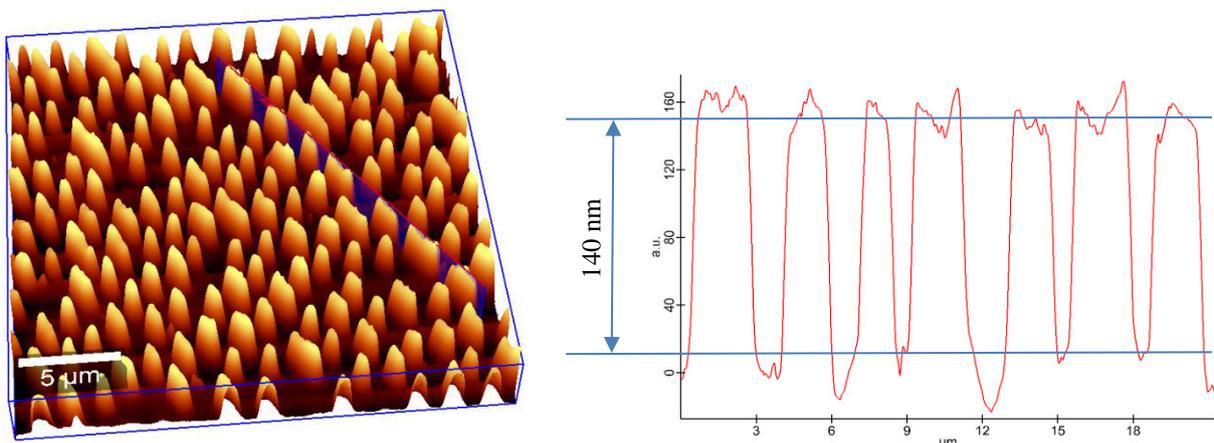


Abbildung 29: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Matrize und resultierende Profillinie.

Die Kupferplatten wurden verwendet um eine Verformung der Folie durch Verschmutzungen am Presswerk zu vermeiden. Mit der Hydraulikpresse wurde eine Kraft von 49 kN aufgebracht. Die Kraft verteilt sich auf eine Fläche von etwa 78,5 cm² (Kreis mit einem Radius von 5 cm), so dass das Profil mit einem Druck von etwa 6,2 MPa eingepresst wurde. Nach dem Erreichen einer Temperatur von 145 °C (gemessen im Druckstempel) wurde diese Temperatur für 10 s gehalten und anschließend der Druck reduziert. Nach einer Abkühlzeit von 40 s wurde die Folie von der Matrize getrennt und bis zur weiteren Verwendung (thermische bzw. hochdruckinduzierte Pasteurisation) sowie nach der Behandlung konditioniert bei 23°C und 50 % relativer Feuchte gelagert.

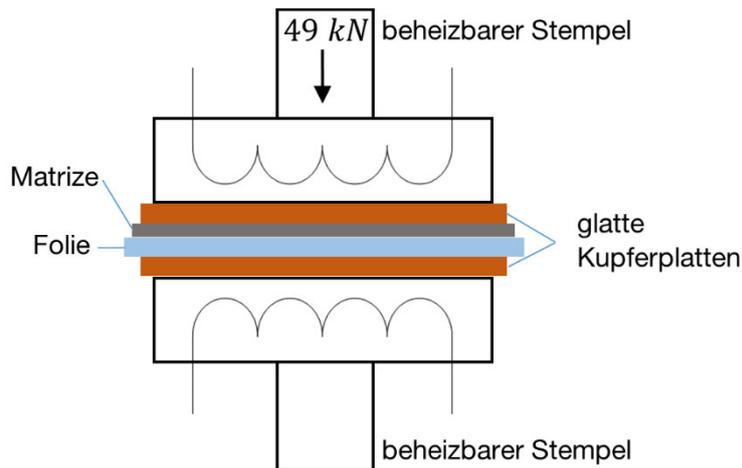


Abbildung 30: Skizze des verwendeten Presswerks zur Erzeugung einer regelmäßigen Oberflächenstruktur

3.2.2 Probenbehandlung

Die so erhaltenen Proben wurden einer Hochdruckbehandlung beziehungsweise einer thermischen Pasteurisation unterzogen. Die Behandlungsparameter sind im Folgenden aufgeführt.

3.2.2.1 Hochdruckpasteurisation

Die Hochdruckbehandlung der Proben erfolgte am Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik (DIL) in Quakenbrück mit einer Hochdruckanlage Typ Wave 6000/50, Hiperbaric, Spanien. Abbildung 31 zeigt den Druck- und Temperaturverlauf der Hochdruckbehandlung mit 600 MPa für 10 min. Nach einer Druckaufbauzeit von 250 s wurde der Behandlungsdruck erreicht und für eine Zeit von 600 s gehalten. Im Anschluss daran wurde der Druck ohne Rampe wieder auf Umgebungsdruck entspannt. Die Dauer der Druckentlastung von etwa 4 s war dabei technisch bedingt.

Einige Proben der Verbundfolien sowie die Proben der regelmäßigen Oberflächenstruktur wurden auch bei unterschiedlichen Druckstufen (50-600 MPa) und unterschiedlichen Zeiten (1-10 min) behandelt um einen Einfluss der Behandlungsintensität zu evaluieren. Eine Übersicht über die Parameter der Hochdruckbehandlung gibt Tabelle 12, die genaue Versuchsplanung für die Verbundfolien und die Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur ist in Tabelle 13 (B) dargestellt.

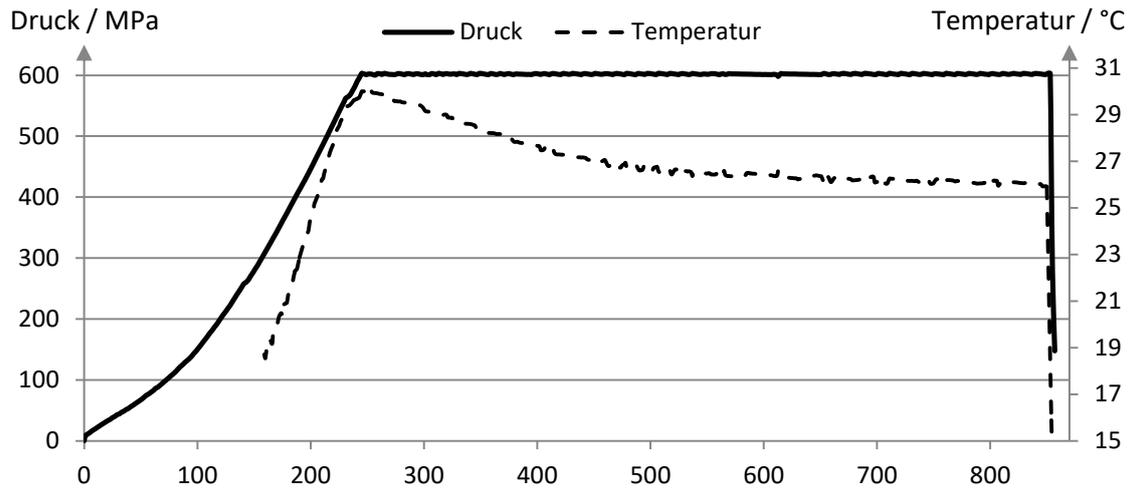


Abbildung 31: Druck- und Temperaturverlauf während der Hochdruckpasteurisation. Durchgezogene Linie: Druckverlauf; gestrichelte Linie: Temperaturverlauf.

3.2.2.2 Thermische Pasteurisation

Die thermische Behandlung der Folienmuster wurde im Wasserbad durchgeführt. Das Wasserbad konnte die gewünschte Temperatur mit einer maximalen Abweichung von +/- 1,8 °C halten (siehe minimale bzw. maximale Temperatur der Behandlungen in Tabelle 12). Die Behandlungsdauer betrug 1200 s und ist damit an typische Behandlungszeiten bei thermischen Pasteurisationsprozessen angelehnt.

Einige Proben der Verbundfolien sowie die Proben der regelmäßigen Oberflächenstruktur wurden auch mit unterschiedlichen Temperaturstufen (20-90 °C) und unterschiedlichen Zeiten (1-20 min) behandelt um einen Einfluss der Behandlungsintensität zu evaluieren. Eine Übersicht über die Parameter der thermischen Pasteurisation gibt Tabelle 12, die genaue Versuchsplanung für die Verbundfolien und die Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur ist in Tabelle 13 (A) dargestellt.

Tabelle 12: Parameter der hochdruckinduzierten und thermischen Pasteurisation

Folienart	Kurzname	Behandlung	Min./max. Temperatur	Zeit	System
Eischichtfolien + PS/PE	HP	600 MPa	15 °C / 30 °C	600 s	Wave 6000/50, Hiperbaric, Spain
	PAST	80 °C	80,1 °C / 81,6 °C	1200 s	Wasserbad
PP-BO/PEpeel PET-BO/PE cPP	HP	50-600 MPa	15 °C / 30 °C	60-600 s	Wave 6000/55, Hiperbaric, Spain
	PAST	20-90 °C	T _{Behandlung} +/- 1,8 °C	60-1200 s	Wasserbad

Tabelle 13: Versuchsplan für die Verbundfolien und die Folie mit regelmäßiger Oberflächenstruktur. Grau dargestellt sind die durchgeführten Kombinationen von Druck bzw. Temperatur und Zeit. Tabelle A: Thermische Pasteurisation, Tabelle B: Hochdruckpasteurisation

A		Zeit [min]					B		Zeit [min]					
		1	5,75	10,5	15,25	20			1	3,25	5,5	7,75	10	
Temperatur [°C]	20	■				■	Druck [MPa]						■	
	37,5			■	■			50						
	55		■	■	■	■		100		■	■	■		
	72,5			■	■			300		■	■	■		
	90	■				■		450						■
							600	■					■	

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Für die Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop wurde ein kombiniertes Raman-AFM-Mikroskop verwendet (alpha500, WITec GmbH, Ulm). Eine schematische Darstellung des verwendeten Rasterkraftmikroskops zeigt Abbildung 32.

Um eine Beschädigung der Oberfläche zu minimieren wurde das Rasterkraftmikroskop im Pulsed-Force-Mode betrieben (vgl. 2.7.1). Die verwendeten Parameter sowie Informationen zu den Messungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Bei allen Messungen wurden aluminiumbeschichtete Siliziumsonden verwendet (ContAl-G, BudgetSensors, Sofia; [Nano12]). Eine Auflistung der Cantilever-Eigenschaften ist ebenfalls in Tabelle 14 aufgeführt. Die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop wurden unter klimatisierten Bedingungen (~ 23° C; ~ 50 % relative Luftfeuchte) in Luft durchgeführt.

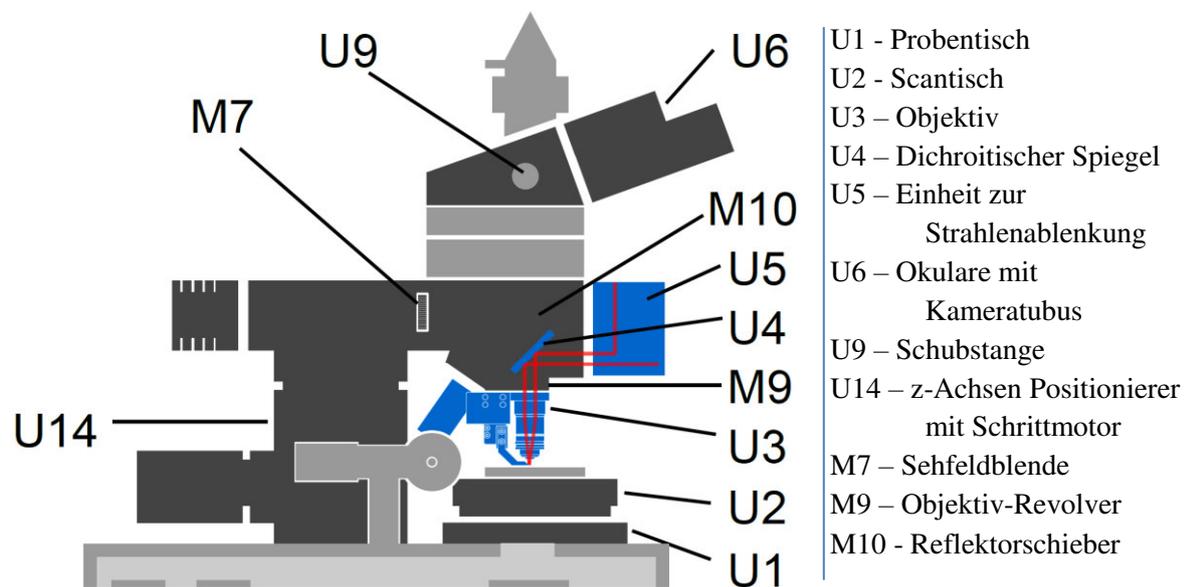


Abbildung 32: Schematische Darstellung des AFM-Aufbaus und des Strahlengangs im Pulsed-Force-Modus. Rot = Weg des Lasers [WITe12]

Tabelle 14: Parameter der verwendeten Cantilever und verwendete Einstellungen für das Rasterkraftmikroskop

Cantilever [Nano12]				
Eigenschaft	Wert		Schwankungsbreite	
Resonanzfrequenz	13 kHz		± 4 kHz	
Federkonstante	0,2 N/m		0,07 - 0,4 N/m	
Cantileverlänge	450 µm		± 10 µm	
Cantileverbreite	50 µm		± 5 µm	
Cantileverdicke	2 µm		± 1 µm	
Höhe der Spitze	17 µm		± 2 µm	
Entfernung Spitze-Cantileverende	15 µm		± 5 µm	
Spitzenradius	< 10 nm			
Beschichtung	30 nm Aluminiumbeschichtung			
Halber Spitzenwinkel	20° - 25° entlang der Cantileverachse 25°-30° von der Seite 10° am Scheitelpunkt			
Grundeinstellungen				
Setpoint*	2 V	Modulationsfrequenz	1000 Hz	
Proportional Gain	3	Linien pro Bild	512	
Integral Gain	3	Punkte pro Linie	512	
Driving Amplitude (pk-pk)*	2 V			
Messeinstellungen				
Messung	Scantischposition	Abtastgeschwindigkeit	Breite	Länge
Orientierungsmessung	60;60	1,0 µm/s	50 µm	50 µm
15 µm x 15 µm	-70;60	1,5 µm/s	15 µm	15 µm
50 µm x 50 µm	-60/0	1,5 µm/s	50 µm	50 µm
Oberflächenstruktur	n/a	1,0 µm/s	25 µm	25 µm

* Je nach Cantilever-Proben-Setup ist eine Anpassung des Setpoints und der Driving Amplitude notwendig

3.3.1 Kongruenz der Messungen

Auch homogen erscheinende Oberflächen von Substraten wie Polymerfolien können sich in ihren Oberflächeneigenschaften von Region zu Region unterscheiden. Da die mit dem Rasterkraftmikroskop betrachteten Flächen mit 225 µm² und 2500 µm² relativ klein sind, können diese Unterschiede der Oberfläche die Ergebnisse verfälschen. Daher wurde in dieser Arbeit dieselbe Fläche vor und nach der Behandlung untersucht. Um dabei eine akzeptable räumliche Kongruenz der Flächen zu erreichen wurde eine Methode entwickelt, eine möglichst hohe Kongruenz der untersuchten Flächen zu erzielen. Diese Methode ist in Abbildung 34 erläutert. Im folgenden Text beziehen sich die eingeklammerten Zahlen auf die nummerierten Teilschritte der Methode in dieser Abbildung.

Zunächst wird die Folie mit Carbontabs auf Objektträgern fixiert. Dies geschieht so, dass nur der Rand der Probe mit einer Pinzette berührt wird um eine Beeinträchtigung der Oberfläche im Messbereich zu vermeiden (1). Anschließend wird die Probe mit einem scharfen Skalpell angeritzt um eine Orientierung mit dem Mikroskop auf der sonst homogenen Polymeroberfläche zu ermöglichen (2). Mit dem optischen Mikroskop wird der Schnitt in den Messbereich zentriert (3) und ein Bild der Oberfläche aufgenommen (4). Nun wird eine AFM-Orientierungsmessung am Rande des Schnitts (vgl. Abbildung 34) durchgeführt und man erhält durch die Kombination des Schnitts und der umgebenden homogenen Polymeroberfläche einen individuellen Fingerabdruck mit markanten Punkten (5). Mit dem Scantisch, der eine sehr hohe Positionsgenauigkeit aufweist (Abweichung von der Linearität im Bereich von -0,023 % und +0,021%) und dem im System hinterlegten Koordinatensystem werden nun die regulären AFM-Messungen an definierten Positionen durchgeführt (vgl. Tabelle 14: Messeinstellungen). Der Mittelpunkt der ersten Messung wird z. B. minus 130 µm auf der x-Achse in Bezug auf den Mittelpunkt der Orientierungsmessung festgelegt (6). Nachdem alle Flächen nach einem bestimmten Raster gescannt wurden, wird der Objektträger entnommen und die

Proben werden ihrer Behandlung unterzogen (7). Nach der Behandlung wird der Objektträger wieder in das AFM eingebracht und anhand des gespeicherten Bildes aus dem ersten Durchgang lässt sich mit dem optischen Mikroskop die Position mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \mu\text{m}$ wiederfinden und zentrieren (8). Nun wird nochmals eine AFM-Orientierungsmessung durchgeführt (9). Da bei den AFM-Messungen auch die Koordinaten des Scan-Tisches hinterlegt werden, lassen sich nun aus den beiden Orientierungsmessungen anhand von einem markanten Punkt, der schon in der 1. Messung detektiert wurde, die Abweichungen in x- und y-Richtung ermitteln. Diese Abweichungen werden nun bei den Positionierungsfahrten mit dem Scantisch berücksichtigt (10). Nun können die Flächen, nach demselben Raster wie unter (7), vermessen werden. Die Abweichung der Messstelle vor und nach der Behandlung konnte durch diese Methode auf deutlich unter $1 \mu\text{m}$ reduziert werden, wie in Abbildung 33 exemplarisch für die verbleibende Abweichung in y-Richtung dargestellt ist.

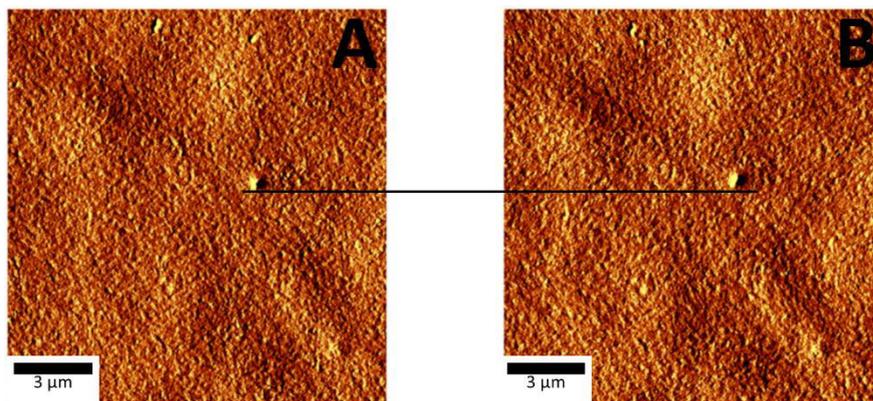


Abbildung 33: Verbleibende Abweichung in y-Richtung nach Anwendung der Methode in Abbildung 34. Links: unbehandelte Referenz, Rechts: Messung nach einer Behandlung.

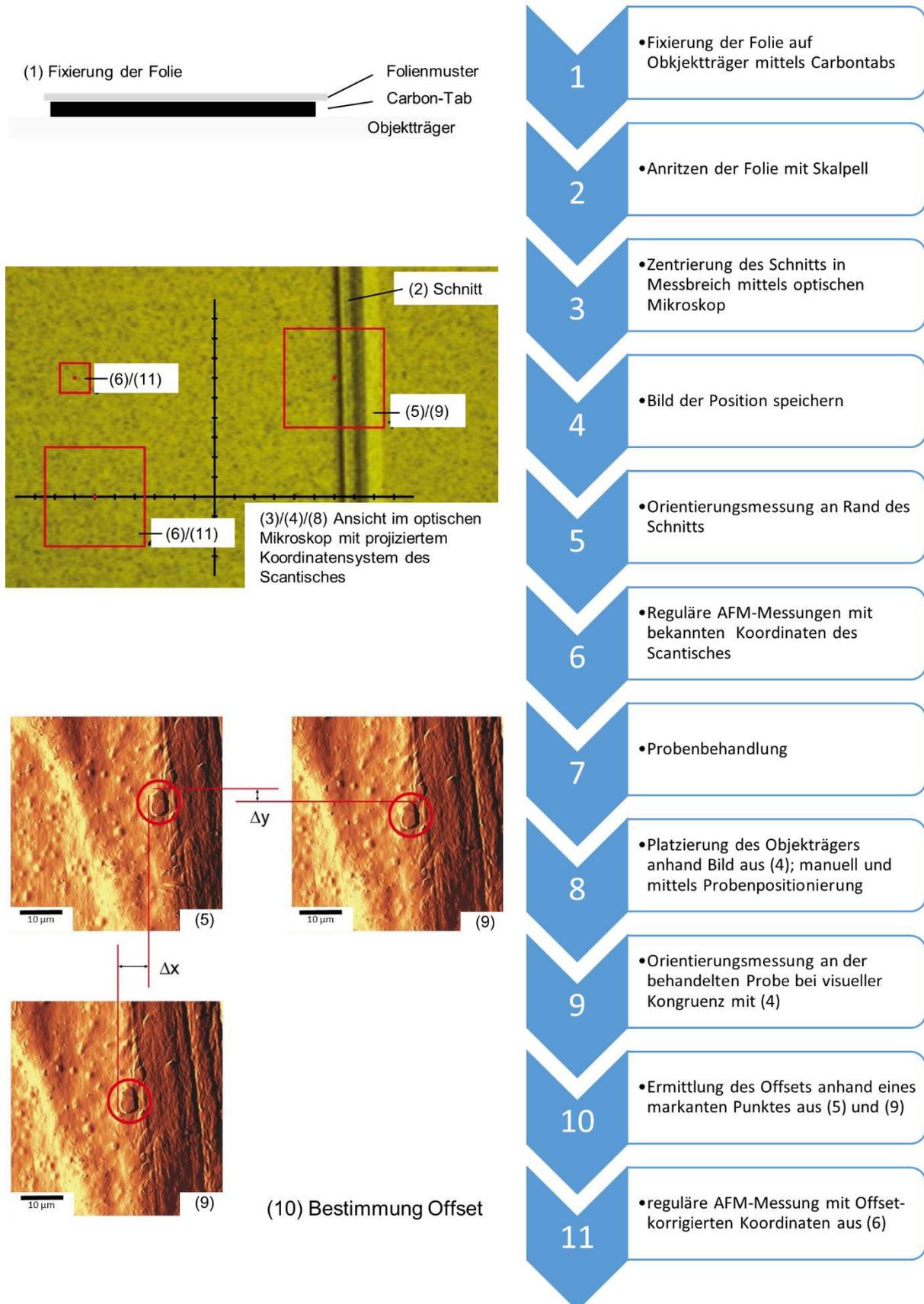


Abbildung 34: Methode zur Erzielung bestmöglicher räumlicher Kongruenz der untersuchten Flächen vor und nach der Behandlung

3.3.2 Bildbearbeitung

Im Folgenden werden die Verfahren erläutert die zur Bildbearbeitung herangezogen wurden. Zum einen wurde für jedes Bild auf Grundlage einer Häufigkeitsverteilung eine Maske erzeugt, die alle durch Artefakte beeinflusste Pixel für weitere Untersuchungen ausschließt, zum anderen wurde für jedes Bild ein Niveaueausgleich durchgeführt.

3.3.2.1 Häufigkeitsverteilung

Für die grafische Darstellung von Messreihen mit zahlreichen Merkmalsausprägungen, also auch für die mit dem Rasterkraftmikroskop ermittelten Bilder, bei denen in dieser Arbeit die Höhenkoordinaten der Probenoberfläche untersucht wurden, werden häufig Histogramme verwendet. Zur Erstellung eines Histogramms werden folgende Schritte durchgeführt:

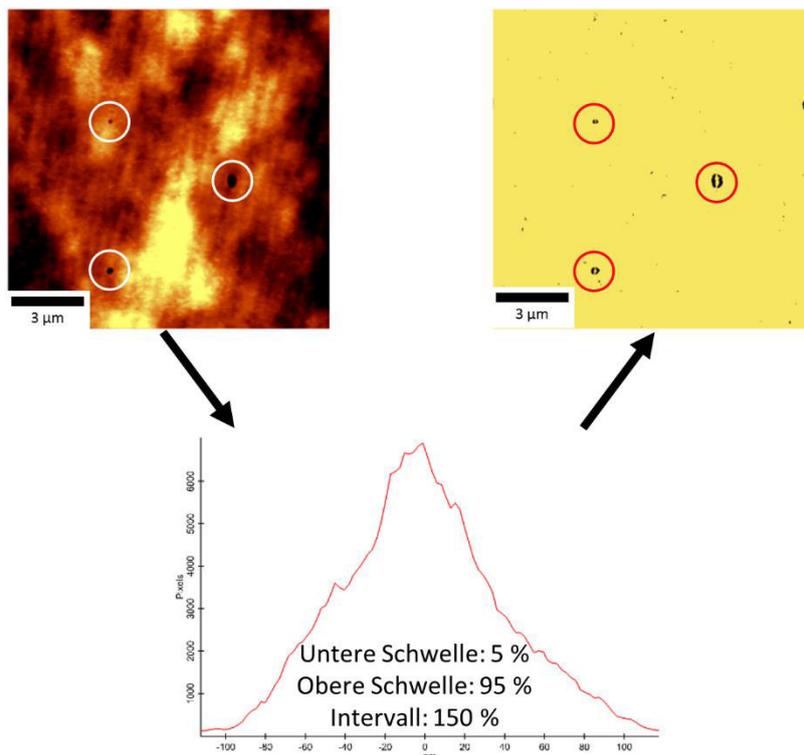


Abbildung 35: Anwendungsbeispiel der Häufigkeitsverteilung. Von oben links in Pfeilrichtung: Topographie mit Artefakten; Darstellung der Höhenverteilung im Histogramm als Pixelanzahl pro Höhenklasse; resultierende Maske für die Bereiche, die zur Berechnung der Rauigkeit nicht herangezogen werden (schwarz): Schwarze Pixel besitzen die boolesche Variable 0, gelbe Pixel 1.

Zunächst wird die Wertemenge in Klassen eingeteilt und deren Breite bestimmt. Über diese Klassen werden nun Rechtecke gebildet, deren Höhe dem Quotienten aus relativer Häufigkeit und Klassenbreite entsprechen. Das bewirkt, dass die Flächeninhalte der einzelnen Rechtecke den Anteilen der jeweiligen Klasse entsprechen und sich zu einem Gesamtflächeninhalt 1 addieren [Lehn00; Bert99].

Diese Auftragung der Wertemenge kann verwendet werden um Masken zu erstellen, in denen den Pixeln Zustände wie „gültig“ oder „ungültig“ zugeordnet werden. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Histogramm-Funktion Masken mit den booleschen binären Variablen 1 und 0 erstellt um damit Regionen einer Kontamination mit z. B. Staub für den Niveaueausgleich bzw. der Berechnung der mittleren Rauigkeit auszuschließen. Dazu wurde ein Histogramm mit 100 Klassen gebildet und die Werte von F_{max} bzw. von der Höhe z eingetragen. Durch die Definition einer unteren bzw. oberen Schwelle, d. h. der Punkt des Histogramms bei dem 5 % aller Messwerte kleiner bzw. 95 % aller Messwerte größer sind, wurde ein Intervall ermittelt. Dieses Intervall wurde anschließend um 200 % (z), bzw. 150 % (F_{max}) erweitert. Diese Werte wurden aus Erfahrungswerten ermittelt, die bei einem Vergleich der Histogramme mit der zugehörigen Oberflächenstruktur gemacht wurden. Wie

Abbildung 35 zeigt, ist die Wahl der Parameter plausibel, da dabei hauptsächlich nur Kontaminationen vernachlässigt werden.

Für alle Pixel die nun noch außerhalb des Intervalls lagen wurde in die Maske die boolesche Variable 0 eingetragen. Alle Pixel innerhalb des Intervalls bekamen die boolesche Variable 1 zugeordnet. Somit wird eine Maske erstellt die diejenigen Pixel für weitere Schritte ausklammert, welche durch Messfehler oder Artefakte deutlich von dem Rest der Oberfläche abweichen. Ein Beispiel für die Erstellung einer solchen Maske und die erfolgreiche Detektion der Artefakte ist in Abbildung 35 dargestellt. Allerdings kann es durch diese Bildbearbeitung auch zur Eliminierung von Informationen kommen, wenn Teile der originären Oberfläche für die weiteren Analysen ausgeklammert werden.

3.3.2.2 Niveaueausgleich

Systembedingt treten einige Artefakte in mehr oder weniger schwerwiegenden Umfang bei allen AFM-Messungen auf. Hier ist an erster Stelle das sogenannte nichtlineare Scannerverhalten zu nennen. Dieses wird durch die piezoelektrischen Elemente hervorgerufen und ist bauartbedingt [Eato10; Rapo07]. Eine schematische Darstellung eines solchen nichtlinearen Scannerverhaltens ist in Abbildung 36-A dargestellt. Dieser Messfehler kann jedoch rechnerisch minimiert werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit über eine Polynomannpassung realisiert.

Wie Tabelle 14 entnommen werden kann, besteht jede AFM-Aufnahme aus 512 Linien mit jeweils 512 Pixel. Mit der Polynomannpassung (auch line-by-line levelling oder line-subtraction) wird für jede Linie des Bildes eine Polynomgleichung gefittet, welche dann von der realen, gemessenen Linie wieder abgezogen wird. Dies führt zu einer Linie, die nicht nur nivelliert ist sondern sich auch um eine Nulllinie bewegt [Eato10]. Abbildung 36 zeigt die Anwendung der Polynomannpassung. Das Bild B1 zeigt in Rot die Kurve der Messung, die von einer linearen Steigung überlagert wird, welche durch das line-by-line-levelling dann für die blaue Linie herausgerechnet wurde. In den Bildern C1 und C2 der Abbildung 36 sieht man die Auswirkung des Fittings auf die Topographie: Während die Topographie in Bild C1 von der Steigung überlagert ist, erkennt man in Bild C2 die Topographie ohne Überlagerung.

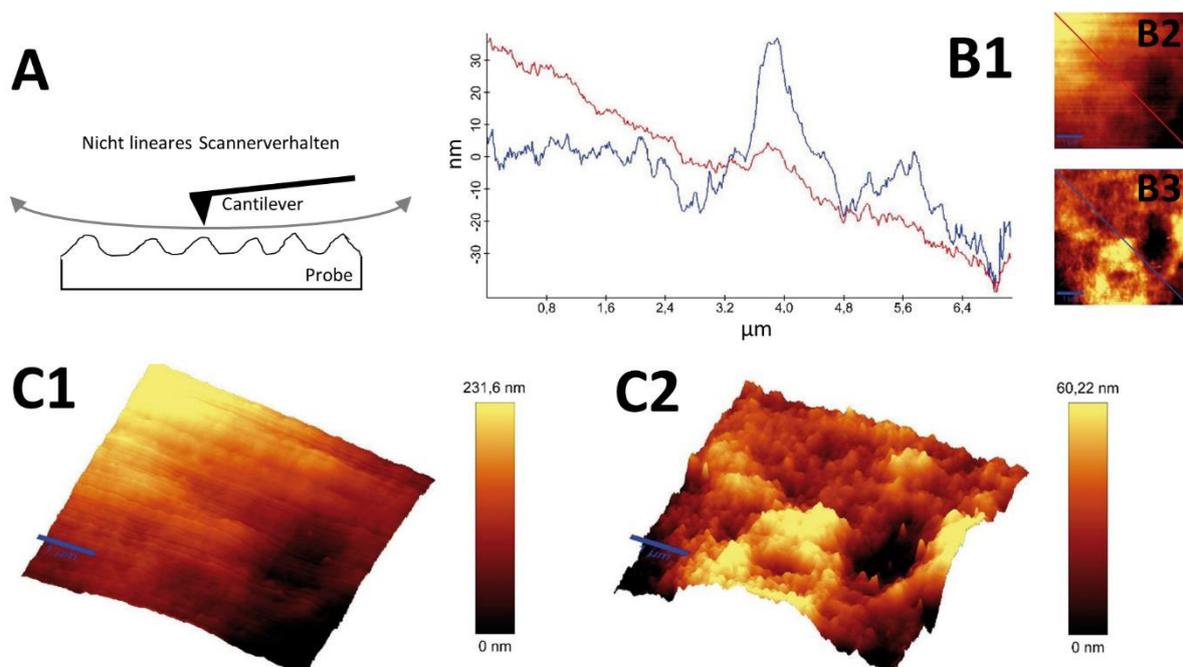


Abbildung 36: A: Schema eines nicht linearen Scannerverhaltens; B1: Profil der Höhe der Originalaufnahme B2 (rote Linie) und der Aufnahme nach Niveaueausgleich B3 (schwarze Linie); AFM Aufnahme und gelevelte Höhenangaben vor (C1) und nach (C2) dem Niveaueausgleich mittels line-subtraction 1. Ordnung.

3.3.3 Bestimmung der Oberflächeneigenschaften

Der Pulsed Force Mode erlaubt die Bestimmung der Oberflächentopographie, der Steifigkeit der Probe und der Adhäsion zwischen Spitze und Probe (siehe 2.7.1.1, Pulsed Force Mode). Abbildung 37 zeigt eine typische Modulationskurve für den Pulsed Force Mode mit den jeweiligen Suchfenstern, aus denen die genannten Eigenschaften bestimmt werden können.

Vor der Bestimmung der Oberflächeneigenschaften wurde das System zunächst kalibriert und anschließend die Topographie und die Adhäsion zwischen Probe und Sonde bestimmt.

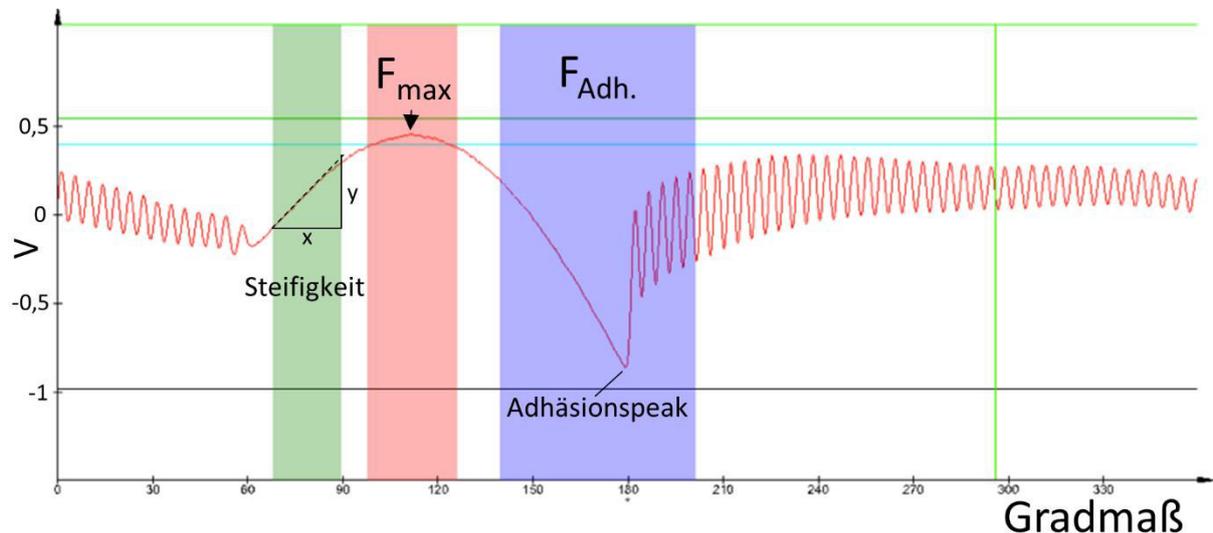


Abbildung 37: Modulationskurve im Pulsed Force Mode mit den Suchfenstern zur Bestimmung der Steifigkeit (grün), F_{\max} (rot) und der Adhäsion (blau) [WITe12].

3.3.3.1 Kalibrierung

Für die Bestimmung der Adhäsion sind neben einigen gerätespezifischen Konstanten auch die Sensitivität des Laser-Cantilever-Photodetektor-Setups S und die Federkonstante k des Cantilevers benötigt.

Federkonstante des Cantilevers Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur ein Cantilevermodell mit nominal gleicher Federkonstante k eingesetzt (vgl. Tabelle 14). Jedoch unterliegen die Cantilever produktionsbedingten Schwankungen, so dass nicht von exakt gleichen Federkonstanten ausgegangen werden kann. Somit kann die Federkonstante auf Grund von produktionsbedingten Gegebenheiten deutlichen Schwankungen unterliegen (vgl. Herstellerangaben in Tabelle 14), so dass für jeden benutzen Cantilever eine Bestimmung der Federkonstante in Betracht gezogen werden sollte. Für diese Bestimmung stehen einige Methoden zur Verfügung, wie z. B. die added-mass-method [Clev93], die thermal noise method [Hutt93], die Referenzcantilever-Methode [Tori96], sowie Methoden, die auf Kenntnissen bezüglich Geometrie und Materialeigenschaften beruhen [Sade99; Sade95]. Allerdings sind diese Methoden sehr aufwändig. Um den Einfluss abweichender Federkonstanten mit vertretbarem Aufwand zu minimieren, wurde für die Messungen an einer Probe daher immer nur ein spezifischer Cantilever eingesetzt, so dass die Federkonstante für jedes Messpaar identisch war.

Laser-Cantilever-Photodetektor Die Sensitivität S quantifiziert das Zusammenspiel von Laser, Cantilever und Photodetektor. Sie hat die Einheit nm/V und beschreibt damit das Verhältnis von Auslenkung des Cantilevers zu der Spannung die durch den Laser an dem Photodetektor induziert wird. Die Sensitivität ist jeweils neu zu bestimmen, sobald der Cantilever getauscht bzw. der Strahlengang des Lasers verändert wurde. Vor Beginn einer Messung muss der Cantilever so platziert werden, dass der Laser zentral am Ende des Cantilevers auftritt. Anschließend wird der Strahlengang des Lasers so justiert, dass der reflektierte Laser exakt in der Mitte des segmentierten Photodetektors

ankommt. Das bedeutet, dass das maximale Summensignal erreicht ist und sowohl die Differenz zwischen oberem und unterem Teil der Photodetektor als auch die Differenz zwischen linker und rechter Hälfte gleich null ist. Da der Cantilever zur Zeit dieser Justierung weder in vertikaler Richtung gebogen noch seitlich verdreht ist, ergeben sich nun bei Verdrehung bzw. Durchbiegung Differenzen die von null abweichen (vgl. Abbildung 38).

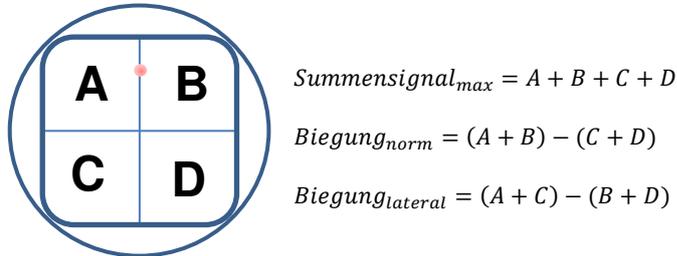


Abbildung 38: Prinzip eines segmentierten Fotodetektors. Nach [Schö10; Sawy08].

Um für das nun eingestellte System die Sensitivität zu bestimmen, können im Kontakt-Modus Kraft-Abstandskurven auf einer harten Probe (z. B. Objektträger) erstellt werden [Weis92]. Eine solche Kraft-Abstand-Kurve ist in Abbildung 39 dargestellt. Da für diese harte Oberfläche die elastischen Eigenschaften vernachlässigt werden können und der Cantilever im Kontakt-Modus keinen Schwingungen unterworfen ist, ist eine Positionsänderung des Laserpunktes auf dem segmentierten Photodetektor einzig von der Durchbiegung des Cantilevers abhängig. Mit der Steigung der Kraft-Abstandskurve kann nun die Änderung des Ausgabesignals des Photodetektors mit der Durchbiegung des Cantilevers in Beziehung gesetzt werden:

$$Steigung = \frac{\Delta Auslenkungssignal [V]}{\Delta Abstand [nm]}$$

Gleichung 14: Steigung der Kraft-Abstandskurve

Durch eine einfache Umformung kann diese Steigung in die aussagekräftigere Sensitivität S mit der Einheit nm/V umgeformt werden [WITe11]:

$$S = \frac{1}{Steigung}$$

Gleichung 15: Berechnung der Sensitivität aus der Steigung der Kraft-Abstandskurve

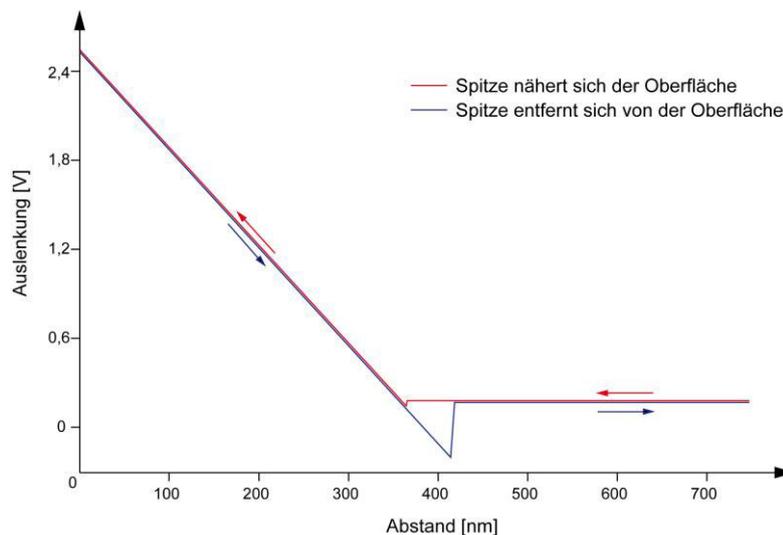


Abbildung 39: Kraft-Abstand-Kurve

3.3.3.2 Topographie

Im verwendeten Pulsed Force Mode wird die maximale repulsive Kraft F_{max} durch Höhenanpassung des Scantisches auf die zugehörige Position z_i auf einem zuvor gewählten Wert (=Setpoint, vgl. Tabelle 14) gehalten. Aus dieser Höhenanpassung wird die Oberflächentopographie ermittelt [WITe12]. Auch die Oberflächentopographie ist oft durch Artefakte beeinflusst wie in Kapitel 2.7.1.3 dargestellt wurde. Über eine Bildbearbeitung lässt sich der Einfluss bestimmter Artefakte minimieren, wie in Kapitel 3.3.2 erläutert wurde.

In dieser Arbeit wurde für die quantitative Beschreibung der Topographie die mittlere Rauigkeit R_a herangezogen. Um den Einfluss von Messfehlern und Artefakten zu minimieren wurden alle Topographie-Bilder nach folgender Vorgehensweise ausgewertet:

- Bilden eines Histogramms von F_{max} über die gesamte Fläche
- Niveaueausgleich der Topographie
- Bilden eines Histogramms für alle Höhenkoordinaten (z)
- Bestimmung des arithmetischen Mittelwerts der Rauigkeit über die gesamte Messfläche mit

$$R_a = \frac{1}{\langle MN \rangle} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \epsilon_{i,j} |z(x_i y_j) - \bar{z}|$$

Gleichung 16: Berechnung des arithmetischen Mittelwerts der Rauigkeit (AFM)

Zunächst wurde die Häufigkeitsverteilung aller Pixel (512 Linien x 512 Pixel; vgl. 3.3.2.1:Häufigkeitsverteilung) von F_{max} durchgeführt. Der Wert von F_{max} für einen Pixel entspricht der Abweichung der ermittelten Maximalkraft in Bezug auf einen festgelegten Setpoint und wird als Regelgröße verwendet. Somit schwankt F_{max} (außer bei sehr großen, sprunghaften Änderungen der Topographie) um den Setpoint, da Änderungen der Topographie erst mit der Verzögerung der Regelung angepasst werden. Daher können über F_{max} Messfehler detektiert werden und diese Pixel über die Häufigkeitsverteilung aus der weiteren Analyse ausgeschlossen werden. Im zweiten Schritt wird über den Niveaueausgleich (vgl. 3.3.2.2: Niveaueausgleich) u. a. das nichtlineare Scannverhalten ausgeglichen. Mit einer weiteren Häufigkeitsverteilung der Topographie, also der Höhen, lassen sich Pixel herausfiltern die Kontaminationen der Oberfläche entsprechen wie z. B. Staubkörner, da hier meist sehr hohe Werte vorliegen. Auch diese Pixel des Bildes und damit auch ihre entsprechenden Bereiche der Oberfläche werden für die weiteren Analysen ausgeschlossen.

Bei der abschließenden Berechnung der mittleren Rauigkeit wird für jedes Pixel (=Punkt für den eine Information vorliegt) des Bildes, definiert durch die Anzahl der Punkte pro Linie N (512) und die Anzahl der Linien pro Bild M (512), die Differenz von der Höhe an diesem Datenpunkt $z(x_i y_i)$ zu der mittleren Höhe aller Datenpunkte \bar{z} gebildet, aufsummiert und durch die Anzahl der Gesamtpixel geteilt. Dieser Wert wird als mittlere Rauigkeit R_a bezeichnet (siehe Gleichung 16).

3.3.3.3 Adhäsion

Die Adhäsion ist definiert als die physikalische Anziehung von zwei Substanzen, Sie entsteht dabei auf Grund von Wechselwirkungen von Molekülen an Grenzflächen zu anderen Substanzen [Khul08]. Mit dem Rasterkraftmikroskop kann diese Anziehung zwischen Spitze und Probe bestimmt werden. Dafür muss die Sensitivität des Photodetektors S (zu bestimmen über Kraft-Abstand-Kurve, s.o.) und die Federkonstante des Cantilevers k bekannt sein. Das Ausgangssignal des segmentierten Photodetektors ist abhängig von der Position, an der der Laser auftrifft. Die Position des Auftreffpunktes des Laserstrahls auf der Fotodiode ist wiederum abhängig von der Durchbiegung bzw. Verdrehung des Cantilevers (s.o.). Diese wiederum ist abhängig von der Federkonstanten des Cantilevers und der anliegenden Kraft. Zur Berechnung der Adhäsionskraft wird das in Volt aufgezeichnete

Ausgangssignal am Adhäsionspeak V_A (vgl. Abbildung 37) bestimmt. Die maximale Adhäsionskraft errechnet sich aus der Multiplikation der Ausgangsspannung V_A mit der Federkonstanten des Cantilevers k und der zuvor bestimmten Sensitivität S , wobei je nach verwendetem System noch weitere Faktoren berücksichtigt werden müssen:

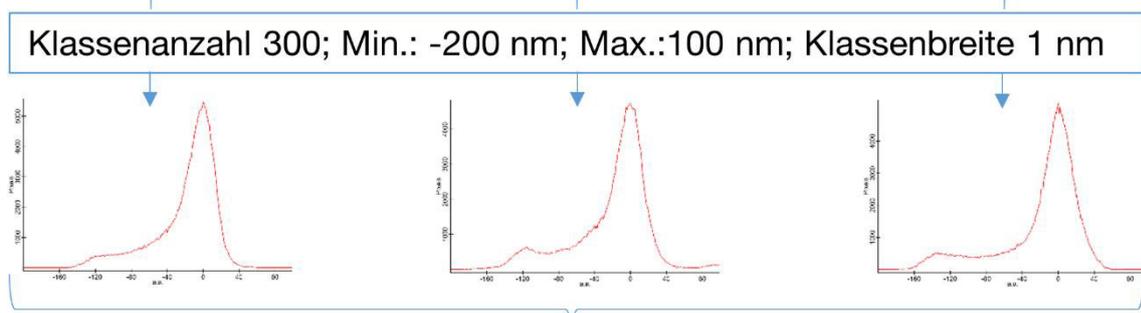
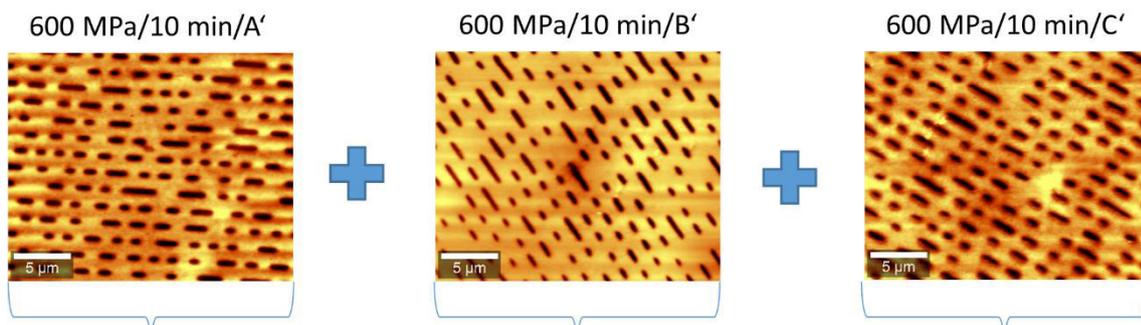
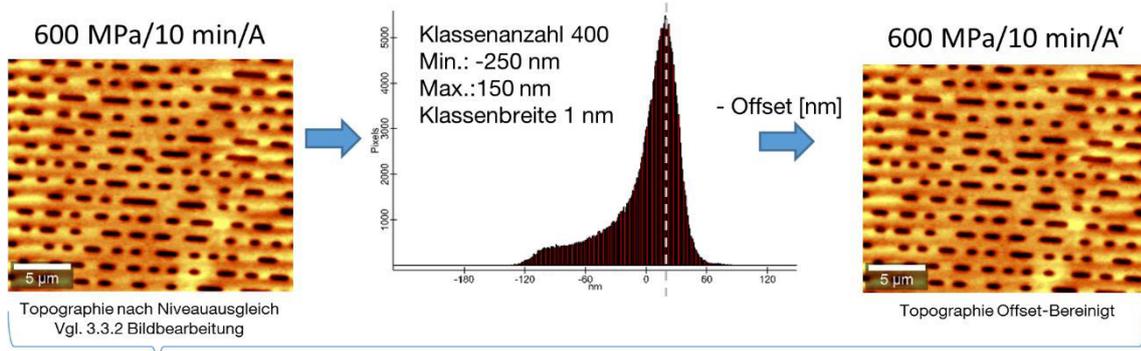
$$\text{Adhäsionskraft} = \frac{V_A C k S}{g_A}$$

Gleichung 17: Berechnung der Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probe

Hierbei steht C für einen gerätespezifischer Verstärkungsfaktor der vom Hersteller der WITec-Systeme mit 1 angegeben ist und g_A ein Verstärkungsfaktor (hier 1) [WITe11]. Die dadurch ermittelte Adhäsion wird in nN angegeben.

3.3.4 Histogrammanalyse bei Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur

Die Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur wurden einer Histogrammanalyse unterzogen. Dabei wurde die Tiefe des Profils am Sekundärpeak bestimmt (Referenz -140 nm; siehe 3.2.1.3 Herstellung von Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur). Die Vorgehensweise mit ergänzenden Angaben ist in Abbildung 40 dargestellt. Zunächst wurde bei dem mit dem Rasterkraftmikroskop ermittelten Bild der Topographie ein Niveausgleich, wie im Punkt 3.3.2.2 beschrieben, durchgeführt. Mit einem ersten Histogramm wurde der Offset zur Nulllinie ermittelt. Hierbei wurde angenommen, dass dieser dem Punkt im Histogramm der Oberfläche entspricht, der in dem Bild der Topographie am häufigsten vorkommt. Der Offset des Peaks zu der Höhe 0 nm wurde ermittelt und die Höhenlage der Topographie um diesen Wert korrigiert. Dies wurde für alle Topographiebilder durchgeführt. Anschließend wurde ein gemitteltes Histogramm pro Behandlungsstufe gebildet. Nachdem alle gemittelten Histogramme übereinandergelegt wurden, wurde am Sekundärpeak die mittlere Tiefe des Profils ermittelt.



$$n_{Pixel}(nm) = (H1 + H2 + H3)/3$$

600 MPa
 10 min
 gemittelt

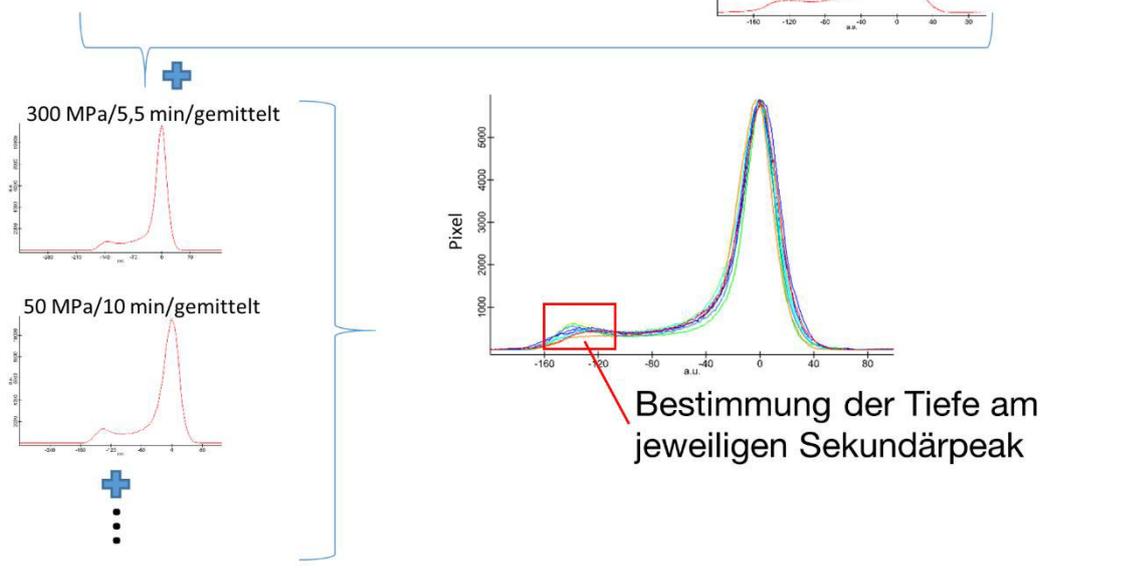


Abbildung 40: Vorgehensweise bei der Histogrammanalyse

3.3.5 Profilanalyse

Um den Einfluss von hohem hydrostatischen Druck und einer thermischen Behandlung auf das Profil zu ermitteln, wurde auch die Maximaltiefe des Profils bei den Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur bestimmt. Dazu wurden die Bilder der um den Offset bereinigten Topographie herangezogen (vgl. Abbildung 40). Für jedes dieser Bilder wurde mit der zum Rasterkraftmikroskop zugehörigen Analysesoftware WITec Project eine Profillinie erstellt. Für die jeweils ersten 10 ausgeprägten Tiefen (grün markierte Bereiche in Abbildung 41-B) wurde die maximale Tiefe bestimmt, das heißt die Höhe des Pixels, welches den niedrigsten Wert innerhalb eines Pits aufweist, wurde ermittelt. Die Suchbereiche wurden dabei manuell erstellt. Wurden in der Profillinie auch Flanken erfasst, also der Randbereich eines Eindrucks (vgl. erstes kleines Tal in Abbildung 41) wurden diese nicht berücksichtigt. Abschließend wurde aus den so erhaltenen Werten der Mittelwert gebildet.

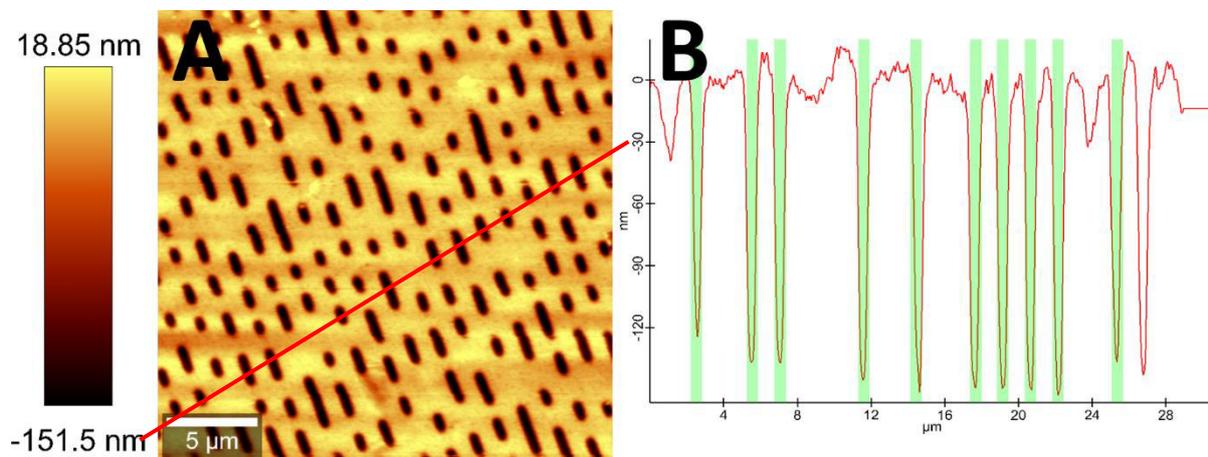


Abbildung 41: Bestimmung der maximalen Tiefe des Profils. A: Topographie der Folie mit regelmäßiger Oberflächenstruktur mit Skala und Profillinie (rot). B: Aus der Profillinie resultierendes Profil. Grün dargestellt die jeweiligen Suchbereiche für die maximale Tiefe.

3.4 Kontaktwinkelmessung

Für die Kontaktwinkelmessungen wurde das Tropfenkonturanalyse-System DSA100, Krüss GmbH, Hamburg verwendet. Für die Bestimmung des Kontaktwinkels wurde die Methode des statisch liegenden Tropfens angewendet (Sessile Drop Method). Bei dieser Methode wird ein Tropfen auf den Festkörper gesetzt und dort liegend im Gegenlicht von einer Kamera erfasst. In dieser Arbeit wurde zur Berechnung des Winkels die Kegelschnittmethode (auch Tangenten-Verfahren Typ 1) verwendet. Dabei wird die Konturlinie des Tropfens mit einer Kegelschnittgleichung beschrieben und nach einer iterativen Bestimmung der Parameter wird durch die Ableitung der Funktion im Dreiphasenpunkt der Kontaktwinkel bestimmt (vgl. Abbildung 23 und Abbildung 42). Für jede Messreihe wurden dabei für jede Testflüssigkeit mindestens 5 Tropfen mit konstantem Volumen (3 µl) auf die Polymeroberfläche aufgesetzt und der Kontaktwinkel ermittelt. Die Genauigkeit dieser Methode wird in der Literatur mit etwa $\pm 2^\circ$ angegeben [Grun08]. Die zur Bestimmung der Oberflächenenergie verwendeten Flüssigkeiten und deren Oberflächenenergie sowie der polare und disperse Anteil sind in Tabelle 15 aufgeführt. Die theoretische Betrachtung zur Bestimmung der Oberflächenenergie mit der Kontaktwinkelmessung wurde bereits in Kapitel 2.7.2 durchgeführt.

Tabelle 15: Parameter zur Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessung

Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [Rabe71]			
Fluid	Gesamtoberflächenenergie	Disperser Anteil	Polarer Anteil
Wasser [Strö87]	72,8 [mJ/m ²]	21,8 [mJ/m ²]	51 [mJ/m ²]
Diiodmethan [Strö87]	50,8 [mJ/m ²]	50,1 [mJ/m ²]	72,8 [mJ/m ²]
Ethylenglykol [Strö87]	47,7 [mJ/m ²]	30,9 [mJ/m ²]	16,8 [mJ/m ²]
Zeit bis zur Fixierung der Tropfenkontur	10 s		
Messklima	23 °C; 50 % r. F.		

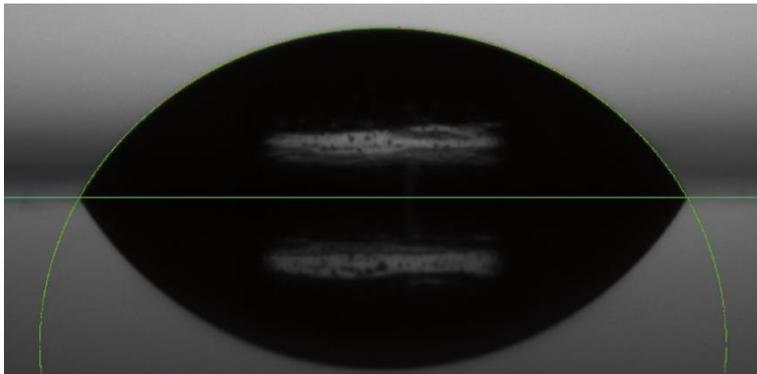


Abbildung 42: Iterative Bestimmung der Tropfenkontur an einem liegenden Tropfen am Beispiel von Wasser auf PA6 (eigenes Bild)

3.5 Tastschnittverfahren

Bei dem Tastschnittverfahren werden Profildiagramme mit elektrischen Tastschnittgeräten nach dem Prinzip der Diamantspitzenabtastung und anschließender mechanisch-elektrischer Messwertumwandlung aufgezeichnet [Akad12]. Für die Versuche wurde das Oberflächenprofil der Folien mit einem Hommeltester W55 R16-300 bestimmt. Dabei wurde ein TK 100 Taster eingesetzt. Die Flächenpressung der Diamantspitze liegt nach Herstellerangaben im Bereich von 0,7-1,5 mN. Die Messbedingungen wurden gemäß DIN EN ISO 4288 [DIN EN ISO 4288] und DIN EN ISO 3274 [DIN EN ISO 3274]¹ gewählt. Abbildung 43 zeigt an einem Beispiel das Rauheitsprofil einer Oberfläche. Die vom Taster abgefahrene Taststrecke setzt sich dabei aus der Vor- und Nachlaufstrecke und der Messstrecke zusammen, welche wiederum aus 5 Einzelmessstrecken besteht. Die Einzelmessstrecke entspricht dabei der Grenzwellenlänge λc . Der λc -Profilfilter definiert dabei den Übergang von der Rauheit zur Welligkeit [DIN EN ISO 4287].

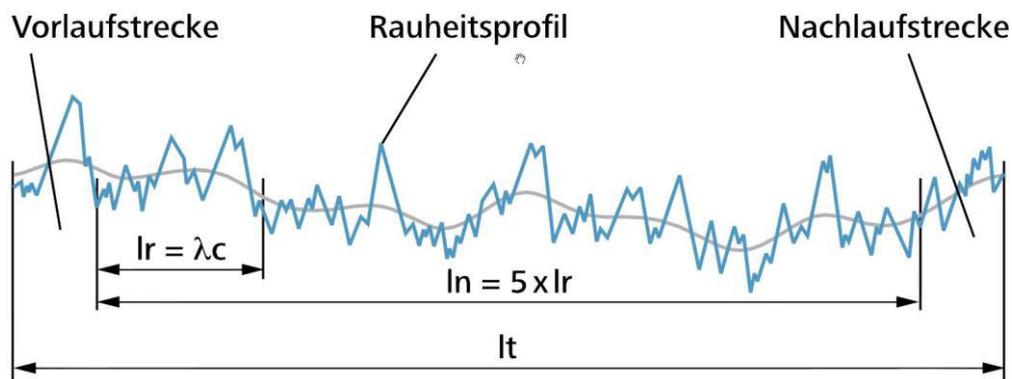


Abbildung 43: Taststrecke l_t , Messstrecke l_n und Einzelmessstrecke l_r nach DIN EN ISO 4288 und DIN EN ISO 4287. Abbildung von [JENO13].

¹ In DIN EN ISO 3274 und DIN EN ISO 4288 werden bei den Größen keine Indizes verwendet.

Als Kenngrößen wurde nach DIN EN ISO 4287 [DIN EN ISO 4287] der arithmetische Mittelwert der Profilordinaten Ra (mittlere Rauigkeit) herangezogen. Die jeweiligen Folien wurden mit einer Mindestprobenanzahl von $n=15$ vermessen.

$$Ra = \frac{1}{lr} \int_0^{lr} |Z(x)| dx$$

Gleichung 18: Mittlere Rauigkeit über eine Strecke nach DIN EN ISO 4287 [DIN EN ISO 4287]

3.6 Zugprüfung

Für die Evaluierung der Auswirkungen der beiden Behandlungsmethoden auf eine Verbundfolie wurde neben der Dynamischen Differenzkalorimetrie als weitere Referenzmessung die Bestimmung der Zugfestigkeit gewählt. Diese wurde durchgeführt, da nach aktuellem Stand der Forschung zwar oft kein Einfluss einer Hochdruckbehandlung auf die Zugfestigkeit zu messen ist, es aber durchaus aus Verbundfolien gibt, bei denen die Zugfestigkeit beeinflusst wird (vgl. Kapitel 2.7.4 und [Juli10]). Ändert sich jedoch die Zugfestigkeit, so ist von einer Veränderung des Polymers auszugehen, was die Diskussion der Oberflächeneffekte immens beeinflusst.

Die Bestimmung der Zugeigenschaften erfolgte nach DIN EN ISO 527 [DIN EN ISO 527-1; DIN EN ISO 527-2] mit einer Tisch-Prüfmaschine Z005 TH, Zwick GmbH & Co. KG, Ulm [Zwic15]. Auf Grund der Trayabmessungen konnten die Zugversuche an aufgesiegelten Deckelfolien nur in Längsrichtung durchgeführt werden, da die erforderliche freie Einspannlänge 50 mm beträgt und ein gewisser Abstand zur Siegelfläche gehalten werden muss. Weitere Parameter der Zugprüfung sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Bei der Zugprüfung soll das zu prüfende Material nur an den Enden angefasst werden, mit denen es in die Maschine eingespannt wird, um eine Beeinträchtigung der Messung zu verhindern. Dies war bei den untersuchten Folien nicht oder nur teilweise möglich, da sie nach dem Siegeln auf das Tray eine starke Rollneigung aufwiesen und daher beim Einspannen manuell entrollt werden mussten. Die Rollneigung ist ein bekanntes Phänomen und kann unter anderem durch Faktoren wie ungenügende Dickengleichheit oder eingefrorene Spannungen der Makromoleküle hervorgerufen werden [Nent06]. Bei den getesteten Folien wurde die Rollneigung wohl durch die einseitige Wärmebehandlung (Siegeln auf Tray) hervorgerufen.

Tabelle 16: Testbedingungen und verwendetes System bei der Zugprüfung

Testbedingungen	Abmessungen Probe (l*b*h)	180 mm*15 mm*gemessene Dicke
	Klima bei Messung	23 °C; 50 % r. F.
	Einspannlänge	50 mm
	Vorkraft	0,1 N
	Prüfgeschwindigkeit	200 mm/min
System	ZwickRoell Z005 TH, Zwick GmbH & Co. KG. Ulm	

3.7 Dynamische Differenzkalorimetrie

Wie schon in Kapitel 2.4.1.1 zusammengefasst wurde, ist auch die Frage, ob eine Hochdruckbehandlung den Kristallinitätsgrad von Polymeren direkt beeinflusst, noch nicht eindeutig beantwortet. In der Literatur finden sich dabei zum Teil widersprüchliche Ergebnisse (vgl. Tabelle 4 und Flec14). Deswegen wurden auch in dieser Arbeit, die sich primär mit der Oberfläche von Polymeren beschäftigt, für ausgewählte Folien auch die thermischen Eigenschaften bestimmt um eine bessere Datenlage zur Diskussion der Ergebnisse zu haben.

Die DSC Messungen wurden gemäß DIN EN ISO 11357 durchgeführt [DIN EN ISO 11357]. Das verwendete Temperaturprogramm, sowie das verwendete System sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Bei allen Versuchen wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

Tabelle 17: Parameter der dynamischen Differenzkalorimetrie

Temperaturprogramm	Heizrate	Einwaage	System
5 min bei 23 °C; 23 °C → 300 °C → 23 °C → 300 °C	10 °K/min	10 ± 1 mg	DSC 821e, MettlerToledo

3.8 Statistische Auswertung

Im Folgenden werden die statistischen Verfahren beschrieben, die zur Analyse der gewonnen Daten verwendet wurden.

3.8.1 Test auf Normalverteilung

Als Test auf Normalverteilung wurde der Kolmogorow-Smirnow-Anpassungstest verwendet. Bei diesem Test wird die Frage beantwortet, ob die Verteilung einer Beobachtungsgröße X von einer vorgegebenen stetigen Bezugsverteilung, in diesem Fall von einer Normalverteilung, abweicht. Dabei wird an Hand einer Stichprobe entschieden, ob die Beobachtungsdaten gegen die Annahme (Nullhypothese) einer normalverteilten Grundgesamtheit sprechen. Die Nullhypothese lautet: Die Beobachtungsgröße X ist normalverteilt mit den definierten Parametern Stichprobenmittelwert \bar{x} und Varianz s^2 .

Liegen nun n Beobachtungswerte x_i ($i = 1, \dots, n$) der Beobachtungsgröße X vor, werden diese aufsteigend sortiert und die empirische Verteilungsfunktion $S(x_i)$ der Werte ermittelt. Diese empirische Verteilung wird mit der hypothetischen Verteilung der Grundgesamtheit verglichen, indem der Wert der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\Phi(x_i)$ bestimmt wird. Im dem angewendeten Fall, dem Test auf Normalverteilung, wird also die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Standardnormalverteilung verwendet. Entspricht die Verteilung der Beobachtungsgröße X der hypothetischen Verteilung, weisen die beobachtete Häufigkeit $S(x_i)$ und die erwartete Häufigkeit $\Phi(x_i)$ etwa den gleichen Wert auf. Da die Verteilungsfunktion $S(x_i)$ die Gestalt einer „Treppenfunktion“ besitzt, lassen sich an jeder Sprungstelle x_i die absoluten Differenzen zu der vorhergehenden (-) beziehungsweise nachfolgenden (+) Stufe berechnen und das Maximum aus allen Differenzen D_{max} bestimmen:

$$D_{i+} = |\Phi(x_i) - S(x_i)| \text{ und } D_{i-} = |\Phi(x_i) - S(x_{i-1})|$$

Gleichung 19: Absolute Differenzen zur vorhergehenden (-) und nachfolgenden (+) Stufe

Wenn D_{max} einen kritischen Wert D_α , der aus einer Tabelle entnommen werden kann, übersteigt, muss die Hypothese mit einem Signifikanzniveau α abgelehnt werden [Timi13; Ecke00; Mill56].

3.8.2 Ausreißertest

Zur Bestimmung potentieller Ausreißer wurde der Ausreißertest nach GRUBBS [Grub69] durchgeführt. Dabei wird zunächst ermittelt wie weit ein potentieller Ausreißer von den anderen Werten entfernt ist. Dazu wird für die Extremwerte der Stichprobe x_{min} und x_{max} eine Prüfgröße G_s bestimmt, die Bezug auf den Stichprobenmittelwert \bar{x} und der Standardabweichung der Stichprobe s nimmt:

$$G_s = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s}$$

Gleichung 20: Prüfgröße zur Bestimmung von Ausreißern

Ist diese Prüfgröße G_s größer als der kritische Wert einer Normalverteilung, liegt ein Ausreißer vor. Die kritischen Werte können in Abhängigkeit von dem Stichprobenumfang und dem gewählten Signifikanzniveau einer Tabelle entnommen werden [Timi13; Sach92]. Vor der Durchführung wurde ein Test auf Normalverteilung durchgeführt.

3.8.3 Vertrauensbereich

Für die grafische Darstellung der ermittelten Daten wurde, soweit nicht anders angegeben, ein Konfidenzintervall mit einem Konfidenzniveau von 0,95 ermittelt. Dieses sagt aus, dass 95 % aller auf Grundlage der gemessenen Daten den wahren Wert der untersuchenden Population beinhalten [Ecke00].

Entsprechend des gewählten Vertrauensbereichs α und $n - 1$ Freiheitsgraden kann der Wert der Quantile der t-Verteilung den entsprechenden Tabellen entnommen werden. Ein Quantil ist ein Lagemaß in der Statistik. Es teilt die Daten in zwei beliebig große Teile auf. Somit bestimmt sich das Konfidenzintervall für eine normalverteilte Stichprobe nach [Sach92; Ecke00]:

$$\left[\bar{x} - t_{(1-\frac{\alpha}{2}; n-1)} \frac{\sqrt{s^2}}{\sqrt{n}}; \bar{x} + t_{(1-\frac{\alpha}{2}; n-1)} \frac{\sqrt{s^2}}{\sqrt{n}} \right]$$

Gleichung 21: Berechnung des Vertrauensbereichs

Die Varianz s^2 berechnet sich in Abhängigkeit von dem Stichprobenumfang n , der Zufallsvariablen x_i und dem Stichprobenmittelwert \bar{x} wie folgt:

$$s^2 = \frac{1}{n - 1} \sum (x_i - \bar{x})^2$$

Gleichung 22: Varianz in Abhängigkeit vom Stichprobenumfang

Vor der Bestimmung des Konfidenzintervalls wurde ein Test auf Normalverteilung durchgeführt.

3.8.4 t-Test

In Abhängigkeit von der Ausgangslage, ob abhängige oder unabhängige Stichproben vorliegen unterscheiden sich die t-Tests zur Prüfung der Unterschiedlichkeit zweier Mittelwerte. Es gibt den Unabhängigen t-Test (auch Zwei-Stichproben-t-Test) für unabhängige Stichproben und den Abhängigen t-Test (auch Paardifferenzen-t-Test) für abhängige Stichproben. In dieser Arbeit wurde für die rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Einschichtfolien der Paardifferenzen-t-Test verwendet, da die Stichproben auf Grund der kongruenten Messfläche vor und nach der Behandlung als abhängig angesehen werden müssen. Für alle weiteren Messungen wurde ein Zwei-Stichproben-t-Test durchgeführt, da hier keine Abhängigkeit der Stichproben vorlag. Die Verfahren werden im Folgenden erläutert.

3.8.4.1 Zwei-Stichproben-t-Test

Um einen Zwei-Stichproben-t-Test durchzuführen werden zunächst die Stichprobenmittelwerte \bar{x}_1 und \bar{x}_2 sowie deren Varianzen s_1^2 und s_2^2 bestimmt. Die Nullhypothese postuliert, dass sich die Mittelwerte der Stichproben nicht unterscheiden. Die für die Bewertung der Nullhypothese notwendige Prüfgröße t_{PG} berechnet sich in Abhängigkeit von den Stichprobenumfängen wie folgt:

Bei Stichprobenumfängen mit gleicher Anzahl $n_1 = n_2 = n$ gilt:

$$t_{PG} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \sqrt{n}$$

Gleichung 23: Berechnung der Prüfgröße des Zwei-Stichproben-t-Tests bei gleichem Stichprobenumfang

Sind die Stichprobenumfänge nicht gleich ($n_1 \neq n_2$) gilt:

$$t_{PG} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_t} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \text{ mit } s_t = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Gleichung 24: Berechnung der Prüfgröße des Zwei-Stichproben-t-Tests bei ungleichem Stichprobenumfang

Aus der t-Tabelle lässt sich der kritische Wert für t in Abhängigkeit von den Freiheitsgraden ($n_1 + n_2 - 2$) und dem gewählten Signifikanzniveau entnehmen. Ist die Prüfgröße größer-gleich dem kritischen Wert, muss die Nullhypothese verworfen werden [Kese99]. Das gewählte Signifikanzniveau ist bei den jeweiligen Ergebnissen angegeben. Es wurde ein zweiseitiger Test durchgeführt.

3.8.4.2 Paardifferenzen-t-Test

Liegen zwei abhängige Stichproben vor, die jeweils den Stichprobenumfang n besitzen und für die die Werte $x_{1,i}$ ($i = 1, \dots, n$) als Merkmalsausprägung von X_1 beziehungsweise die Werte $x_{2,i}$ ($i = 1, \dots, n$) als Merkmalsausprägung von X_2 ermittelt wurden, kann ein Paardifferenzen-t-Test durchgeführt werden. Dabei korrespondieren die Werte mit der identischen Laufvariablen i , also zum Beispiel $x_{1,1}$ mit $x_{2,1}$. Zur Durchführung des Paardifferenzen-t-Tests wird nun der Mittelwert \bar{d} der Paardifferenzen d_i und deren Standardabweichung s_d berechnet.

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} = \frac{\sum (x_{1,i} - x_{2,i})}{n}; s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}}$$

Gleichung 25: Mittelwert der Paardifferenzen und deren Standardabweichung

Nun kann die Prüfgröße t_{PD} in Abhängigkeit von dem Mittelwert der Paardifferenzen \bar{d} , deren Standardabweichung s_d und dem Stichprobenumfang n berechnet werden.

$$t_{PD} = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n}$$

Gleichung 26: Berechnung der Prüfgröße für den Paardifferenzen-t-Test

Die Nullhypothese für den Paardifferenzen-t-Test lautet: Die mittlere Paardifferenz ist Null. Sie muss abgelehnt werden, wenn die Prüfgröße $t_{PD} \geq$ als die Signifikanzschranke ist, die aus der t-Tabelle abgelesen werden kann [Kähl08; Kese99; Schu13]. Die gewählte Signifikanzschranke α wird bei den dargestellten Ergebnissen angegeben. Es wurde ein zweiseitiger Test durchgeführt.

3.8.5 Mann-Whitney U-Test

Zur Überprüfung, ob die Größe der mit dem Rasterkraftmikroskop abgetasteten Fläche einen Einfluss auf die Differenz der mittleren Rauigkeit hat, wurde der Mann-Whitney U-Test verwendet. Dieser Test ist ein Verfahren zur Auswertung eines Zwei-Gruppen-Experiments, dessen Bedingungen sich in einer unabhängigen Variablen unterscheiden. Er prüft die Nullhypothese, dass kein Unterschied zwischen den beiden untersuchten Gruppen hinsichtlich des erhobenen Merkmals besteht oder anders formuliert, dass beide Stichproben der gleichen Grundgesamtheit entstammen [Rasc14]. Die unterschiedliche Variable war im Anwendungsfall die Größe der Messfläche (225 µm² und 2500 µm²).

Der U-Test ist ein Rangsummentest für den Vergleich zweier unabhängiger Stichproben. Grundlage des Tests ist die Anordnung und Nummerierung der $n = n_1 + n_2$ Beobachtungen. Aus dieser Rangordnung wird nun für jede Gruppe die Summe der Rangplätze (=Rangsumme T_x) sowie der durchschnittliche Rangplatz berechnet. Weist eine Stichprobe beispielsweise durchschnittlich kleinere Werte auf als die andere Stichprobe, so werden sich die Rangsummen beider Stichproben unterscheiden [Sach92; Rasc14].

Aus diesen Daten lassen sich die statistischen Kennwerte U und U' berechnen. Der Kennwert U steht hierbei für die Anzahl der Rangplatzüberschreitungen der Gruppe 1, und wird berechnet in Abhängigkeit von der Anzahl der Beobachtungen in Gruppe 1 (n_1), der Anzahl an Beobachtungen in Gruppe 2 (n_2) sowie der Rangsumme für die Gruppe 1 (T_1):

$$U = n_1 * n_2 + \frac{n_1 * (n_1 + 1)}{2} - T_1$$

Gleichung 27: Berechnung des Kennwertes U des Mann-Whitney U-Tests [Rasc14]

Der Kennwert U' steht für die Rangplatzunterschreitungen der Gruppe 2 gegenüber der Gruppe 1. U' berechnet sich in Abhängigkeit von der Anzahl der Beobachtungen in Gruppe 1 (n_1), der Anzahl an Beobachtungen in Gruppe 2 (n_2) sowie der Rangsumme für die Gruppe 2 (T_2):

$$U' = n_1 * n_2 + \frac{n_2 * (n_2 + 1)}{2} - T_2$$

Gleichung 28: Berechnung des Kennwertes U' des Mann-Whitney U-Tests [Rasc14]

Je stärker sich die Gruppen voneinander unterscheiden, desto mehr Rangüberschreitungen und weniger Rangunterschreitungen gibt es und umgekehrt. In Bezug auf die U-Werte lässt sich daher die Nullhypothese mit $U=U'$ definieren. Zur Bestimmung der Signifikanz kann auf Tabellen mit kritischen U-Werten zurückgegriffen werden. Dabei wird der kleinere Wert von U und U' herangezogen. Die Nullhypothese muss dann abgelehnt werden, wenn der empirische U-Wert kleiner als oder gleich dem kritischen U-Wert ist [Rasc14; Sach92; Kähl08].

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die erzielten Ergebnisse dargestellt, erläutert und diskutiert. Dabei folgt die Reihenfolge der Darstellung dem systematischen Vorgehen. Zunächst wird auf die Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien eingegangen. Dabei wurde die Oberflächenrauheit zum einen mit dem Rasterkraftmikroskop und zum anderen mit einem Tastschnittgerät bestimmt. Auch der Einfluss auf die Oberflächenenergie wurde mittels Kontaktwinkelmessungen und dem Rasterkraftmikroskop bestimmt.

Nach den Einschichtfolien wird der Einfluss auf die Oberfläche von industriell eingesetzten Verbundfolien diskutiert. Hierbei kann der Thermoplast an der Oberseite nicht isoliert betrachtet werden, sondern auch die Wechselwirkungen mit Haftvermittlern, der weiteren Folien und weitere Einflussfaktoren müssen berücksichtigt werden. Neben den schon oben genannten Analysen wurden zusätzlich auch die Zugeigenschaften und thermischen Eigenschaften der Verbundfolien bestimmt, um weitere Parameter zur Beurteilung der Einsatzfähigkeit zu haben.

Zum Abschluss wird der Einfluss einer thermischen beziehungsweise hochdruckinduzierten Pasteurisation auf eine künstlich erzeugte regelmäßige Oberflächenstruktur erläutert. Dazu wurden rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Struktur durchgeführt und ausgewertet.

4.1 Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien

Die Betrachtung von Einschichtfolien stellt eine Art Screening dar, um zu eruieren ob es einen Einfluss einer Pasteurisation auf die Topographie und Oberflächenenergie von Folien der unterschiedlichen thermoplastischen Polymere (PE, PP, PS, PA, PET) gibt. Dabei wurden bewusst nur Folien aus einer Art Polymer verwendet um zum einen den Einfluss von Hilfsmitteln wie Kaschierklebern, Beschichtungsmaterialien und Haftvermittlern auszuschließen und zum anderen auch Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Folien in einem Verbund zu vermeiden. Der Einfluss der jeweiligen Pasteurisationsart wurde durch zwei Kennzahlen quantifiziert. Zum einen durch die Oberflächenrauigkeit (erster Teil), zum anderen durch die Oberflächenenergie (zweiter Teil). Im Anschluss an die Präsentation der Ergebnisse werden die Auswirkung einer thermischen bzw. hochdruckinduzierten Pasteurisation im dritten Unterkapitel für die Oberflächenrauigkeit und die Oberflächenenergie gemeinsam diskutiert.

4.1.1 Oberflächenrauigkeit

Der Einfluss der Pasteurisation auf die mittlere Rauigkeit der einschichtigen Folien wurde zum einen mit kongruenten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen (vor und nach der jeweiligen Pasteurisierung) bestimmt. Dabei wurden AFM-Aufnahmen mit einer Seitenlänge von 15 μm und 50 μm erstellt. Die beiden verschiedenen Auflösungen wurden herangezogen um sowohl klein- als auch mittelskalige Veränderungen detektieren zu können. Zum anderen wurden lineare Tastschnittmessungen durchgeführt um zusätzlich auch großskalige Effekte detektieren zu können.

In Abbildung 44 sind zwei kongruente Aufnahmen der Topographie von PA6 vor und nach einer Hochdruckbehandlung mit 600 MPa für 10 min als Beispiel dargestellt. Die Kongruenz der beiden Messungen kann man anhand von markanten Ausprägungen (z. B. die längliche Erhebung in oben in der Mitte) klar erkennen. Ebenfalls ist auf der behandelten Probe (rechts in Abbildung 44) eine Kontamination zu erkennen (kreisförmige Erhebung unten in der Mitte). Die Fläche einer solchen Kontamination wurde für die Berechnung der Oberflächenrauigkeit nicht berücksichtigt, da durch die Erstellung einer Häufigkeitsverteilung (vgl. 3.3.2.1) eine Maske erstellt wurde, die die betroffenen Areale ausklammert.

Bei visueller Betrachtung der Abbildung 44 können kleine Unterschiede ausgemacht werden. Dieser visuelle Eindruck wird auch durch die quantitative Erfassung der mittleren Rauigkeit bestätigt.

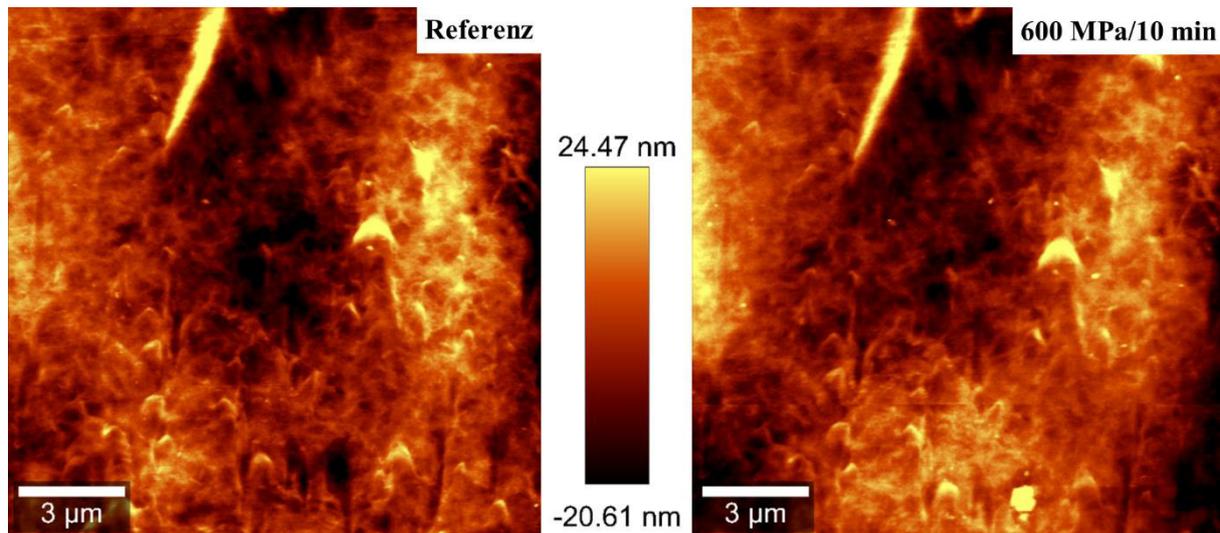


Abbildung 44: AFM-Aufnahme der Topographie von PA6 mit 15 µm Kantenlänge nach Niveaueingleich. Unbehandelt (links) und nach einer Hochdruckbehandlung von 600 MPa für 10 min (rechts). In der Mitte ist die Skala des Höhenmaßstabs dargestellt.

Im Folgenden wird zunächst auf den Einfluss der Hochdruckpasteurisation auf die Oberflächenrauigkeit eingegangen, im Anschluss daran auf den Einfluss einer thermischen Pasteurisation.

4.1.1.1 Hochdruckpasteurisation

In Abbildung 45 ist der mögliche Einfluss der Hochdruckbehandlung auf die Topographie der Folien anhand der Differenz der mittleren Rauigkeit grafisch dargestellt. Für die Berechnung der Differenz wurde die ermittelte mittlere Rauigkeit der Referenz von der mittleren Rauigkeit der behandelten Probe abgezogen und aus den Werten ein Mittelwert und der Vertrauensbereich (mit dem jeweils angegebenen Wert von α) bestimmt. Ein signifikanter Einfluss würde vorliegen, wenn der dargestellte Mittelwert mitsamt des zugehörigen Vertrauensbereiches unter (mittlere Rauigkeit signifikant reduziert) oder oberhalb (mittlere Rauigkeit signifikant erhöht) der Nulllinie liegen würde.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, ist dies für keine der untersuchten Folien der Fall, unabhängig von der Größe der gemessenen Flächen. Zwar liegen die Mittelwerte aller Folien über der Nulllinie, doch durch die relativ großen Vertrauensbereiche kann bei keiner der untersuchten Folie von einer signifikanten Änderung der Oberflächenrauigkeit gesprochen werden.

Werden die Ergebnisse der Messungen mit 15 µm Kantenlänge mit den Ergebnisse der Messungen mit 50 µm verglichen, so ist zu erkennen, dass sowohl die Mittelwerte als auch die Größe des zugehörigen Vertrauensbereiches für alle untersuchten Folien etwa die gleichen Werte aufweisen. Daraus können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden. Erstens hat die Methode das Potential, mögliche Veränderungen der Oberflächentopographie zu erfassen, da die Ergebnisse reproduzierbar sind, zweitens scheint es bei der Betrachtung unerheblich zu sein ob eine Fläche mit 15 µm Kantenlänge oder eine Fläche mit 50 µm Kantenlänge untersucht wird. Der zweite Punkt eröffnet jedoch eine weitere Möglichkeit der Datenanalyse falls er zutrifft. Um dies statistisch zu eruieren, wurde für alle getesteten Einschichtfolien der Mann-Whitney U-Test durchgeführt (vgl. Kapitel 3.8.5). Bei diesem Test wird die Nullhypothese, dass beide Stichproben der gleichen Grundgesamtheit stammen mit einem Rangordnungsverfahren überprüft. Hierbei ergab sich für alle Folien das Ergebnis, dass die Nullhypothese nicht abgelehnt werden kann. Dies bedeutet, dass mit einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ angenommen werden kann, dass die Ergebnisse der 15 µm und 50 µm-AFM-Messung der

Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien

gleichen Grundgesamtheit entspringen und daher kein Einfluss der Größe des Messfeldes auf die mittlere Rauigkeit gegeben ist.

Basierend auf den Ergebnissen des Mann-Whitney U-Tests kann man nun postulieren, dass die Messungen der Oberflächentopographie von der Größe der gemessenen Fläche unabhängig sind (zumindest für den Vergleich von 15 µm und 50 µm). Daher fällt die Variable „Größe der Messfläche“ als Einflussfaktor heraus und die beiden Stichproben können zusammengelegt werden. Auf Grund des hohen Zeit- und Kostenaufwandes wurden für jede Folie mindestens 5 Proben untersucht, was jeweils mindestens 10 Messungen (je 5 vor und nach der Behandlung) entspricht. Daher beruhen die in Abbildung 45 dargestellten Werte auf jeweils 5 Paar-Beobachtungen. Bei Zusammenlegen der beiden Stichproben kann somit der Stichprobenumfang verdoppelt werden.

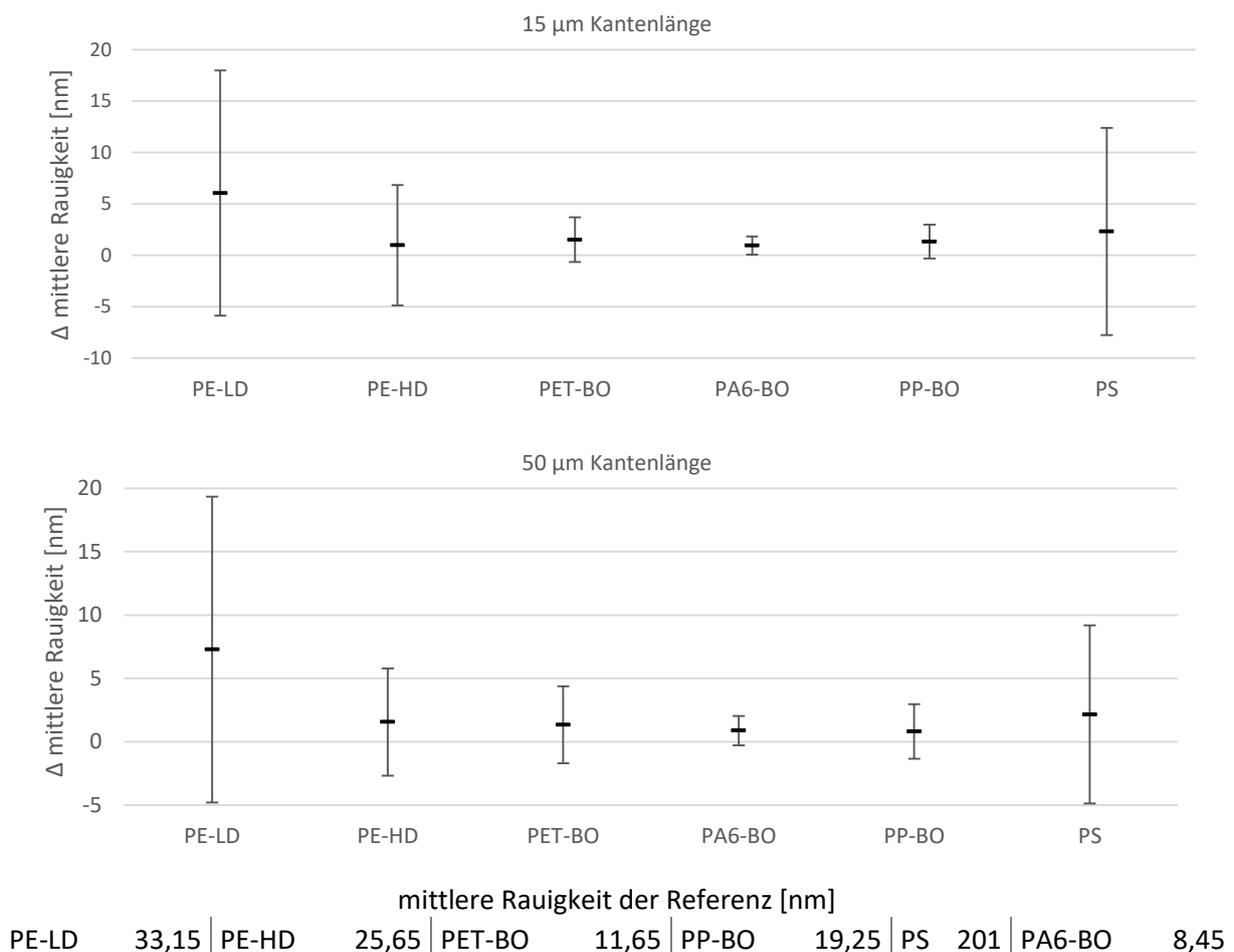


Abbildung 45: Differenz der mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen der Referenz und nach einer Hochdruckbehandlung bei 600 MPa für 10 min ermittelt aus AFM-Aufnahmen der Topographie mit 15 µm (oben) und 50 µm (unten) Kantenlänge (n=5).

Das Ergebnis der zusammengefassten Messungen ist in Abbildung 46 dargestellt. Nun ist ein deutlicher Unterschied zwischen unbehandelten und behandelten Proben aus PE-LD, PE-HD, PS und den biaxial orientierten Folien PET-BO, PA6-BO und PP-BO zu erkennen. Während erstere einen sehr großen Schwankungsbereich aufweisen, weisen die biaxial orientierten Folien einen deutlich engeren Vertrauensbereich auf. Des Weiteren liegt dieser bei den biaxial orientierten Folien oberhalb der Nulllinie, so dass ein signifikanter Anstieg der mittleren Rauigkeit bei biaxial orientierten Folien festgestellt werden kann. Dieses Ergebnis der rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wird für die hochdruckbehandelten Proben auch von dem durchgeführten Paardifferenzen-t-Test (vgl. Tabelle 18 auf Seite 77) und durch die durchgeführten Tastschnittmessungen bestätigt.

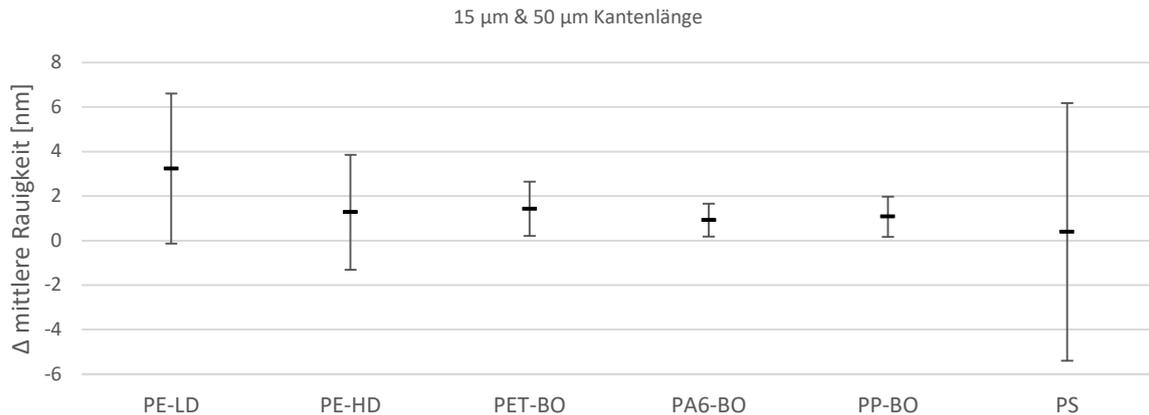


Abbildung 46: Differenz der aus AFM-Messungen erhaltenen mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen einer unbehandelten Probe und einer kongruenten Messung derselben Probe nach einer Hochdruckbehandlung bei 600 MPa für 10 min ($n_{\min}=10$).

Bei der Tastschnittmessung wird, im Gegensatz zu den flächigen Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop, für die Messung eine lineare Messstrecke verwendet. Allerdings werden mit den Tastschnittmessungen deutlich größere Strecken (mindestens 1500 μm) erfasst. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit auch gröberskalige Effekte detektieren zu können.

In Abbildung 47 sind die Ergebnisse der Tastschnittmessungen zusammengefasst. Diese wurden in der Laufrichtung der Produktionsmaschine (Längsrichtung) und in Querrichtung bestimmt. Wie schon erwähnt zeigt sich ein signifikanter Anstieg der mittleren Rauigkeit für alle hochdruckbehandelten biaxial orientierten Folien. Vor allem bei PA6-BO und PP-BO kam es zu einem Anstieg der mittleren Rauigkeit um 470 % beziehungsweise 410 % und zwar unabhängig von der Messrichtung. Auch PET-BO zeigt noch einen Anstieg der mittleren Rauigkeit um 150 % in Maschinenrichtung. Bei den nicht orientierten Folien zeigt sich kein einheitliches Bild. Während die mittlere Rauigkeit von PE-HD durch eine Hochdruckbehandlung leicht abnimmt, gibt es bei PE-LD und PS hier keine signifikante Änderung der mittleren Rauigkeit. Auch diese Ergebnisse wurden mit einem Zwei-Stichproben-t-Test auf ihre Signifikanz geprüft, welcher die aus der Grafik abgeleiteten Schlussfolgerungen bestätigt (siehe Tabelle 18).

Den Tastschnittmessungen zu Folge sind auch die Effekte, die für den Anstieg der Oberflächenrauigkeit bei biaxial orientierten Folien verantwortlich sind, eher großflächigeren Ursprungs. Denn der hochdruckinduzierte Anstieg der Oberflächenrauigkeit bei biaxial orientierten Folien, der bei den zusammengefassten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen noch minimal ausgeprägt war, wurde mit den Tastschnittmessungen deutlich ausgeprägter detektiert. Dies steht nicht im Widerspruch zu der Aussage, dass für das AFM die Größe der Messfläche keinen Einfluss auf die mittlere Rauigkeit hat, da die Messstrecke bei der Tastschnittmethode deutlich länger (Faktor 30-100) ist und sich das Messverfahren somit unterscheidet. Die dargestellten Ergebnisse werden ausführlich in Kapitel 4.1.3 zusammen mit den Ergebnissen der Versuche der thermischen Pasteurisation weiter diskutiert.

Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien

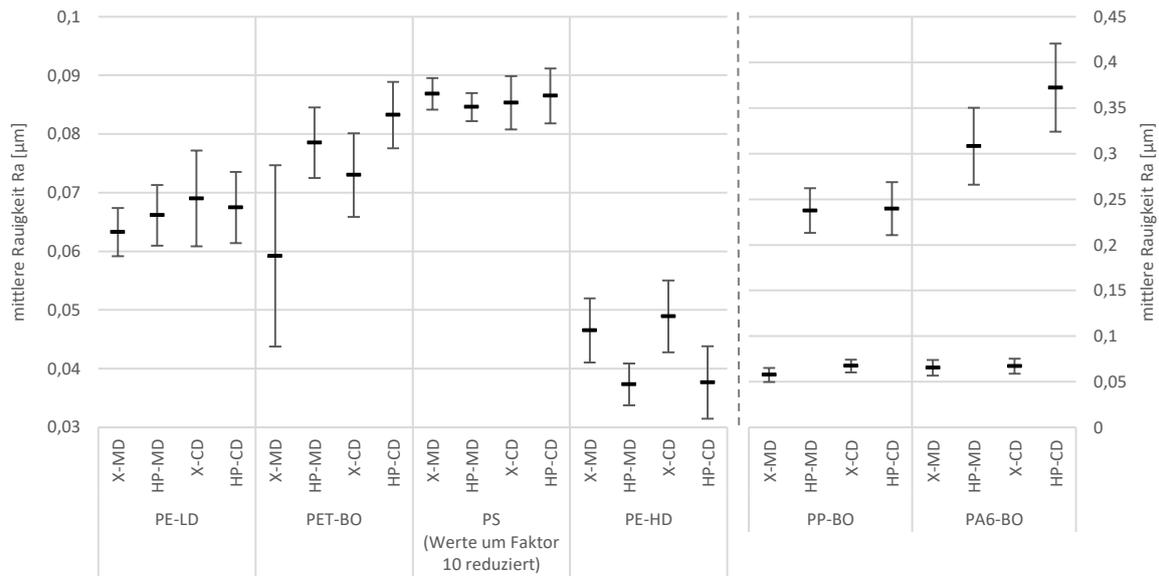


Abbildung 47: Einfluss einer hochdruckinduzierten Pasteurisation (600 MPa; 10 min) auf die mittlere Rauigkeit der Folienoberfläche ermittelt mit Tastschnittmessungen. X-MD: Referenz, gemessen in Längsrichtung (machine direction); HP-MD: Hochdruckbehandelt, gemessen in Längsrichtung; X-CD: Referenz, gemessen in Querrichtung (cross direction); HP-CD: Hochdruckbehandelt, gemessen in Querrichtung. Die Werte von PS wurden zur vereinfachten Darstellung um den Faktor 10 reduziert.

4.1.1.2 Thermische Pasteurisation

Für die thermische Pasteurisierung bei 80 °C für 20 min ist mit dem Rasterkraftmikroskop kein Einfluss auf die Oberflächentopographie erkennbar unabhängig von der Polymerart der Folie. Analog zu den Ergebnissen der Hochdruckbehandlung (s.o.) sind in Abbildung 48 die Differenzen der mittleren Rauigkeiten aufgetragen, die mit dem Rasterkraftmikroskop ermittelt wurden. Die Schwankungsbreite der Ergebnisse deuten auf eine reproduzierbare Versuchsanordnung hin, wenn man sie im Kontext der absoluten Werte betrachtet, die in der Abbildung ebenfalls angegeben sind. So wirkt der Vertrauensbereich von PS in der Darstellung zwar recht groß ($\pm 6,5$ nm) in Anbetracht eines absoluten Wertes von etwa 200 nm (siehe Abbildung 48) liegt er jedoch in einem Bereich von $\pm 3,25$ %.

Im Gegensatz zu den hochdruckbehandelten Proben lässt sich für die thermisch pasteurisierten Folien mit dem Rasterkraftmikroskop weder ein signifikanter Einfluss auf die Oberflächenrauigkeit noch eine Tendenz erkennen. Auch diese Ergebnisse werden durch den Paardifferenzen-t-Test (siehe Tabelle 18) bestätigt.

Betrachtet man die Werte der Messungen mit 15 µm Kantenlänge und 50 µm Kantenlänge gemeinsam, so ergibt sich das in Abbildung 49 dargestellte Bild. Auch hier liegen PET-BO und PA6-BO mitsamt ihres Vertrauensbereiches knapp oberhalb der Nulllinie. Jedoch zeigt der durchgeführte Paardifferenzen-t-Test auch bei Betrachtung der gemeinsamen Werte keinen signifikanten Unterschied.

Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien

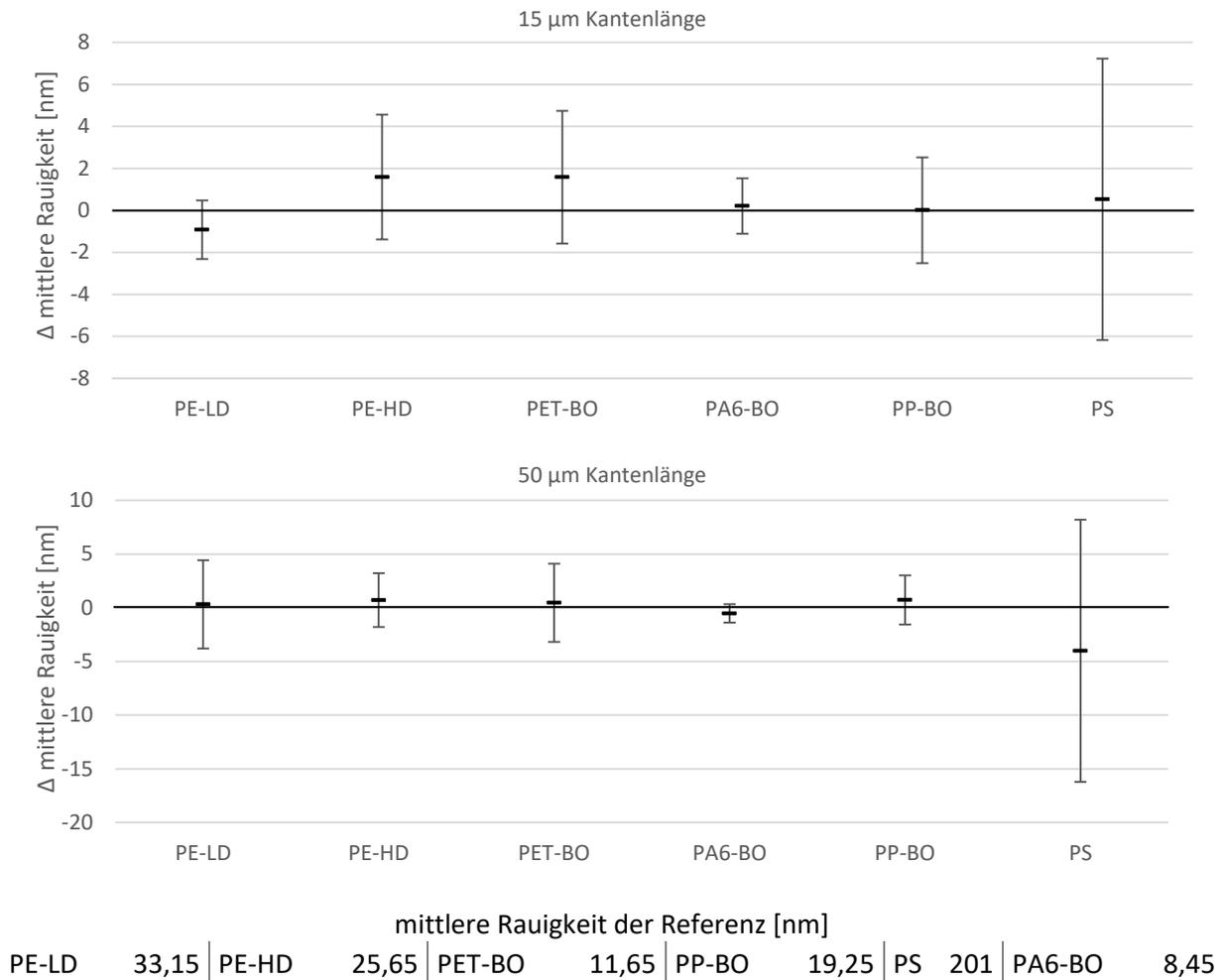


Abbildung 48: Differenz der mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen der Referenz und nach einer thermischen Pasteurisation bei 80 °C für 20 min ermittelt aus einer AFM-Aufnahme der Topographie mit 15 μm (oben) und 50 μm (unten) Kantenlänge (n=5).

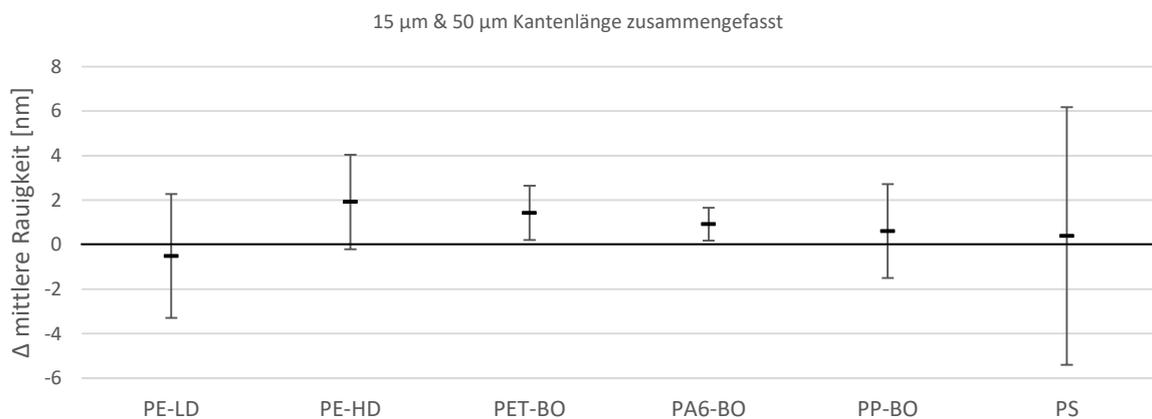


Abbildung 49: Differenz der mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen einer unbehandelten Probe und einer kongruenten Messung derselben Probe nach einer thermischen Pasteurisierung bei 80 °C für 20 min (n=6)

Auswirkung einer Pasteurisation auf die Oberfläche von Einschichtfolien

Bei der Tastschnittmessung, die, wie oben schon erwähnt, eine größere Strecke abdeckt, ergibt sich ein anderer Eindruck. Die in Abbildung 50 dargestellten Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Oberflächenrauigkeit von PE-LD und PS nicht durch eine thermische Pasteurisation beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei allen biaxial orientierten Folien PET-BO, PP-BO und PA6-BO ein Anstieg, sowie bei PE-HD eine Reduzierung der mittleren Rauigkeit. Allerdings ist der Anstieg der Rauigkeit für die biaxial orientierten Folien hier nicht so ausgeprägt wie bei den hochdruckbehandelten Pendants und liegt zwischen 35 % bis 100 % (im Vergleich Hochdruck: 150 % bis 470 %). Für alle Folien wurden diese Ergebnisse durch einen Zwei-Stichproben-t-Test bestätigt (siehe Tabelle 18). Die Diskussion der Ergebnisse findet in Kapitel 4.1.3 statt.

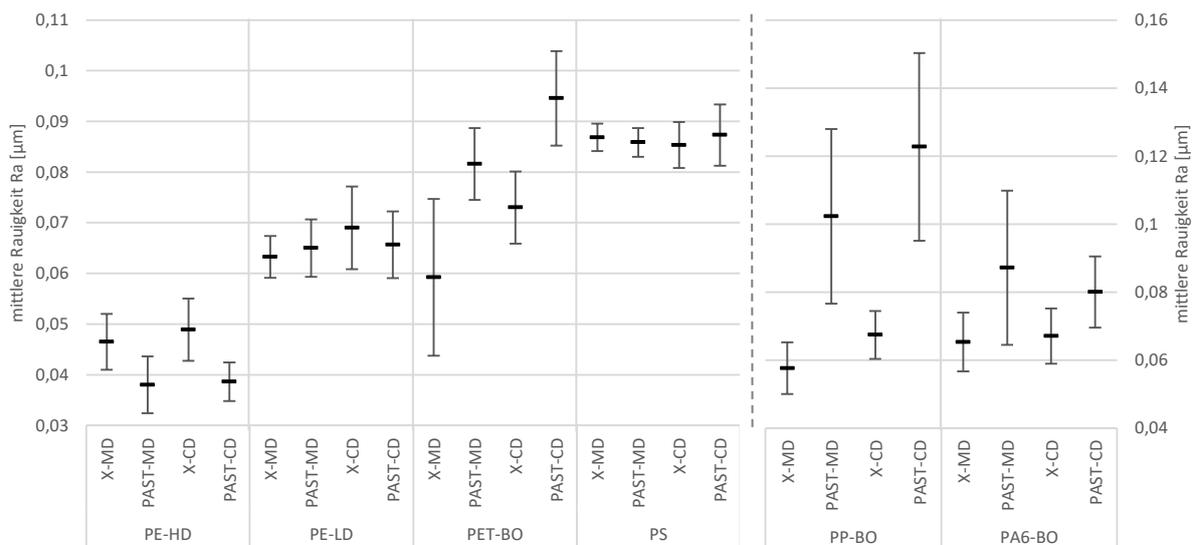


Abbildung 50: Einfluss einer thermischen Pasteurisation (80 °C/20 min) auf die mittlere Rauigkeit der Folienoberfläche ermittelt mit Tastschnittmessungen. X-MD: Referenz, gemessen in Längsrichtung (machine direction); PAST-MD: thermisch behandelt, gemessen in Längsrichtung; X-CD: Referenz, gemessen in Querrichtung (cross direction); PAST-CD: thermisch behandelt, gemessen in Querrichtung. Die Werte von PS wurden zur vereinfachten Darstellung um den Faktor 10 reduziert.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten t-Tests für die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen (links) und des Tastschnittverfahrens (rechts).

Paardifferenzen-t-Test der mittleren Rauigkeit AFM Messungen (n _{min} =3; n _{max} =16)				Zwei-Stichproben-t-Test der mittleren Rauigkeit Tastschnittverfahren (n _{min} =11; n _{max} =23)	
PE-LD	15 µm	50 µm	15 µm & 50 µm	PE-LD	
HP	x	x	x	HP, längs	x
PAST	x	x	x	HP, quer	x
				PAST, längs	x
				PAST, quer	X
PE-HD				PE-HD	
HP	x	x	x	HP, längs	
PAST	x	x	x	HP, quer	
				PAST, längs	
				PAST, quer	
PET-BO				PET-BO	
HP	x	x		HP, längs	
PAST	x	x	x	HP, quer	
				PAST, längs	
				PAST, quer	
PA6-BO				PA6-BO	
HP	x	x		HP, längs	
PAST	x	x	x	HP, quer	
				PAST, längs	
				PAST, quer	
PP-BO				PP-BO	
HP	x	x		HP, längs	
PAST	x	x	x	HP, quer	
				PAST, längs	
				PAST, quer	
PS				PS	
HP	x	x	x	HP, längs	x
PAST	x	x	x	HP, quer	x
				PAST, längs	x
				PAST, quer	x

x = kein signifikanter Unterschied (p=0,05)

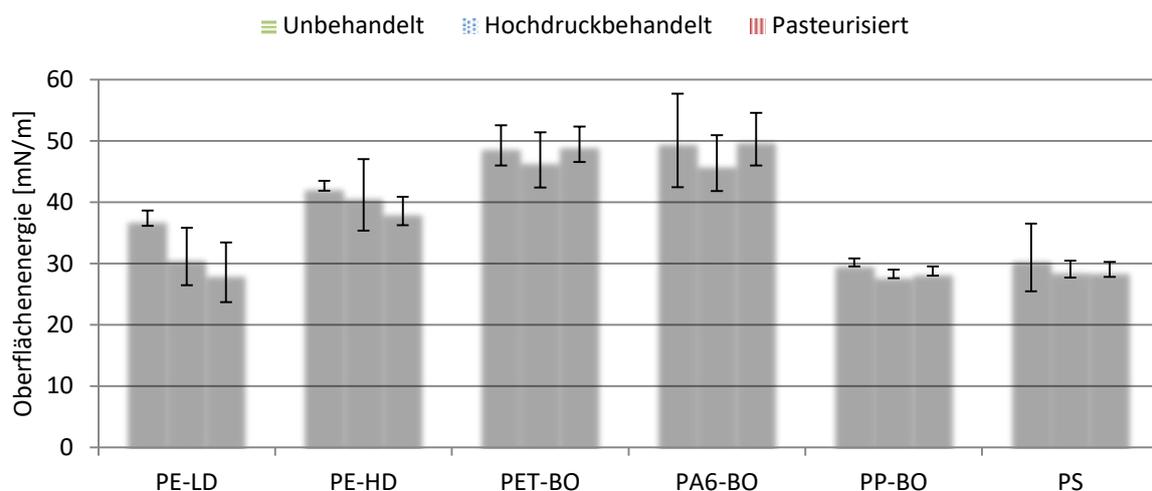
■ = signifikanter Unterschied (p=0,05)

4.1.2 Oberflächenenergie

Um die Auswirkung einer thermischen bzw. hochdruckinduzierten Pasteurisation auf die Oberflächenenergie von Einschichtfolien zu bewerten wurden 2 Messmethoden angewandt. Einerseits wurde die weit verbreitete Methode der Kontaktwinkelmessung eingesetzt, andererseits wurde die Adhäsion zwischen der Cantilever-Spitze und der Folienoberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmt. Bei dieser Methode werden die Wechselwirkungen zwischen Folienoberfläche und der Spitze des Cantilevers erfasst. Dies geschieht im Pulsed-Force-Mode über den Adhäsionspeak (siehe Kapitel 3.3.3 und Kapitel 3.3.3.3) Die Ergebnisse in Bezug auf die Oberflächenenergien werden für beide Pasteurisationsarten im Folgenden gemeinsam erläutert.

In Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen dargestellt. Die Ergebnisse für die Folien PP-BO und PS zeigen, dass die Methode aussagekräftige Ergebnisse liefert, da die gemessenen Werte der unbehandelten Proben nur in sehr geringem Maß von den Werten aus der Literatur abweichen. Diese geringen Abweichungen liegen in einer Größenordnung, die auf Grund von Materialabweichungen zum Literaturpolymer (z. B. Additive) und unterschiedlichen Produktionsprozessen zu erwarten sind.

An den Folien aus PE-LD, PET-BO und PA6-BO ist sehr gut der Einfluss einer Korona-Behandlung auf die Oberflächenenergie abzuleiten. Hier weisen die unbehandelten Proben gegenüber dem Literaturwert auf Grund einer erfolgten Korona-Behandlung eine deutlich höhere Oberflächenenergie aus und liegen 4,5 mN/m bis 8 mN/m oberhalb der Literaturwerte der unbehandelten Polymere.



Mittelwerte der unbehandelten Probe [mN/m]

PE-LD: 37,4 | PE-HD: 42,7 | PET-BO: 49,3 | PA6-BO: 50,1 | PP-BO: 30,2 | PS: 31

Literaturwerte [mN/m]:

PE-LD: 33¹ | PE-HD: 35,1² | PET: 43¹ | PA6: 42¹ | PP: 29¹ | PS: 32,8¹

Abbildung 51: Mit der Kontaktwinkelmessung bestimmte Oberflächenenergien der unbehandelten (grüne Querstreifen), hochdruckpasteurisierten (600 MPa, 10 min; blaue Punkte) und thermisch pasteurisierten (80 °C, 20 min; rote Längsstreifen) Einschichtfolien. Grau hinterlegte Werte stehen für korona-behandelte Folien. Quelle der Literaturwerte: ¹[Fals07] ²[Kopc10].

Wie Abbildung 51 und Tabelle 19 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Messergebnisse der untersuchten Folien: Während bei PET-BO, PA6-BO und PS für beide Behandlungsarten kein signifikanter Einfluss auf die Oberflächenenergie detektiert werden konnte, wurde bei PE-LD und PP-BO ebenfalls für beide Behandlungsarten eine signifikante Abnahme der Oberflächenenergie gemessen, wobei bei PP-BO die Abnahme im Bezug zur absoluten Größe nur minimal ist. Die

Oberflächenenergie der PE-HD Folie wurde durch die Hochdruckbehandlung nicht signifikant verändert, wurde aber durch die thermische Pasteurisierung reduziert.

Tabelle 19: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung (Zwei-Stichproben-t-Tests)

		PE-LD	PE-HD	PET-BO	PA6-BO	PP-BO	PS
Kontaktwinkel	600 MPa, 10 min		x	x	x		x
	80 °C, 20 min			x	x		x
x		= kein signifikanter Unterschied (p=0,05)			= signifikanter Unterschied (p=0,05)		

Ergänzend zu der gängigen Methode der Ermittlung der Oberflächenenergie über den Kontaktwinkel, wurde auch die noch selten angewendete Möglichkeit des Pulsed Force Modes des Rasterkraftmikroskops verwendet, die sogenannte Adhäsion zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.3.3.3). Da dabei die Adhäsionskräfte zwischen der aluminiumbeschichteten Spitze und der Folie gemessen werden, sind die Ergebnisse nur bedingt mit den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessung vergleichbar. Des Weiteren liegt dabei die Größenordnung der gemessenen Kräfte im Bereich von wenigen nN, wodurch die Messmethode sehr anfällig für äußere Einflüsse und Artefakte ist (vgl. Kapitel 2.7.1.2 und Kapitel 2.7.1.3) Auf Grund dieser großen Messunsicherheit und der dadurch für die Versuchsreihen nicht gegebenen Reproduzierbarkeit, sowie der geringen Aussagekraft der Daten, wird auf eine Darstellung und Auswertung der Daten verzichtet.

4.1.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für die Einschichtfolien

4.1.3.1 Oberflächenrauigkeit

Bei Betrachtung der Einwirkung einer Hochdruckpasteurisation auf die mittlere Rauigkeit konnte ein sowohl mit dem Rasterkraftmikroskop als auch mit Tastschnittmessungen ein signifikanter Einfluss auf biaxial orientierte Einschichtfolien (PA6-BO, PP-BO, PET-BO) festgestellt werden. Dabei ist der ermittelte prozentuale Anstieg der Rauigkeit bei der Tastschnittmessung größer als bei den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen. Da des Weiteren die Tastschnittmessung eine größere Strecke (mindestens 1500 μm) abdeckt als das AFM (maximal 50 μm), ist davon auszugehen, dass die Effekte, die für den hochdruckinduzierten Anstieg der mittleren Rauigkeit verantwortlich sind, großflächigeren Ursprungs sind und gegebenenfalls durch die Korrekturalgorithmen bei den Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop herausgerechnet werden. Da die mittlere Rauigkeit der nicht orientierten Folien (PE-LD, PS) nicht beeinflusst wurde, oder sogar reduziert wurde (PE-HD), liegt die Vermutung nahe, dass der Grund des Anstiegs der Rauigkeit in der Orientierung der Folien zu suchen ist.

Alle untersuchten biaxial orientierten Folien sind teilkristallin, das heißt sie können als 2-Phasensystem aus kristallinen und amorphen Bereichen betrachtet werden [Fu14; Samu72; Bhat76]. In diesem System werden die amorphen Bereiche durch kristalline Querverbindungen und Verstrickungen der amorphen Polymerketten zusammengehalten [Stro07]. Bei orientierten Folien ist des Weiteren eine durch Zug eingebrachte Orientierung durch rasche Abkühlung eingefroren worden. Bei Temperaturen deutlich unter T_G , also im Glaszustand, ist die Mobilität der Moleküle nicht ausreichend um die Orientierung in einer begrenzten Zeit wieder aufzulösen, obwohl sie aus Entropie-Gründen bestrebt sind wieder einen isotropen Zustand einzunehmen [de V77; Robe93; Shih94; Wils74]. Dadurch findet eine Dislokation von Atomen und Molekülen von ihrer thermodynamischen Gleichgewichtspositionen statt wodurch interne Spannungen in der Folie hervorgerufen werden [Trzn92]. Es entsteht ein metastabiler Zustand [Lero92].

Diese eingefrorene potentielle Energie wird jedoch freigesetzt sobald die orientierte Folie auf eine Temperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur oder darüber erwärmt wird. Steht dieser Energie keine externe Kraft gegenüber, löst sich die Orientierung teilweise auf und es kommt zu einer Schrumpfung der Folie [de V77; Robe93; Shih94; Wils74]. Dabei treten zwei gegenläufige Effekte auf: Die Orientierung der nicht-kristallinen Bereiche nimmt ab und es kommt zu einem Kristallwachstum [Samu72; Wils74]. Das Ausmaß des Folienschrumpfs ist sehr stark von der Zeit und der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit bezieht sich sowohl auf die thermische Vergangenheit, also den Bedingungen bei Reckvorgang und Tempern als auch auf die Bedingungen bei Folienschrumpf [Trzn86; Trzn85; Gupt93; Ram77].

Auch weit unterhalb der thermodynamischen Schmelztemperatur kann es zu einem Folienschrumpf kommen. Dieser ist auf die thermische Instabilität von kristallinen Bereichen zurückzuführen [De V83; Trzn92]. Auch diese thermische Instabilität wiederum wird maßgeblich von der thermischen Bedingungen bei der Verstreckung beeinflusst [Paku85; Cand85].

Die genauen makroskopischen Effekte der Schrumpfung sind sehr komplex und müssten für jede orientierte Polymerstruktur individuell analysiert werden [Trzn92]. Generell lässt sich aber zusammenfassend schlussfolgern, dass die Stabilität einer molekularen Orientierung durch den Betrag der inneren Spannungen (beeinflusst von Prozessführung und thermischer Vorgeschichte) und den Möglichkeiten diese Spannungen abzubauen abhängig ist. Oder anders ausgedrückt von der physikalischen Struktur des Materials und externen Bedingungen wie Temperatur oder externen Spannungen, die ausreichend Energie für eine Mobilisierung von Polymersegmenten liefern [Trzn92].

Da durch die Hochdruckbehandlung nur bei den biaxial orientierten Folien ein Anstieg der Oberflächenrauigkeit auftrat, der bei größerer Messstrecke auch höher ausfiel, kann postuliert werden, dass der Energieeintrag durch die Kompression der biaxial orientierten Folien zusammen mit dem leichten prozessbedingten Temperaturanstieg (vgl. Kapitel 3.2.2.1) ausreicht um die molekulare Orientierung der Folien zu beeinflussen und ein Schrumpfen der Folien zu induzieren.

Ein weiterer Aspekt ist, dass sich die Moleküle bei der Dekompression zu geringen Teilen neu anordnen können um eine molekulare Orientierung zu erreichen, die etwas geringere innere Spannungen aufweist und dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand näher ist. Dies würde ebenfalls der Streckung entgegenwirken und zu einem leichten Schrumpf der Folie führen. Da die äußeren Abmessungen der Folien nicht im μm Maßstab bestimmt wurden, konnte dieser Schrumpf jedoch nicht quantitativ erfasst werden. Allerdings lässt sich zumindest die Größenordnung des Schrumpfens näherungsweise mit einem einfachen geometrischen Modell berechnen.

Betrachtet man den Vergleich der unterschiedlichen Profile, welche per AFM-Messung bzw. Tastschnittmessung erzielt werden (Abbildung 52) so lässt sich postulieren, dass mit dem Rasterkraftmikroskop nur eine kurzwellige Rauigkeit (Tal-Tal-Abstand $< 10 \mu\text{m}$) detektiert wird, die auf einer langwelligen Rauigkeit aufsitzt (Tal-Tal-Abstand $50\text{-}150 \mu\text{m}$). Da mit dem AFM sehr geringe Änderungen nach einer Behandlung gemessen wurden, wird für die Berechnung die kurzwellige Rauigkeit als konstant angenommen. Des Weiteren wird angenommen, dass die langwellige Rauigkeit einen sinusoidalen Verlauf hat.

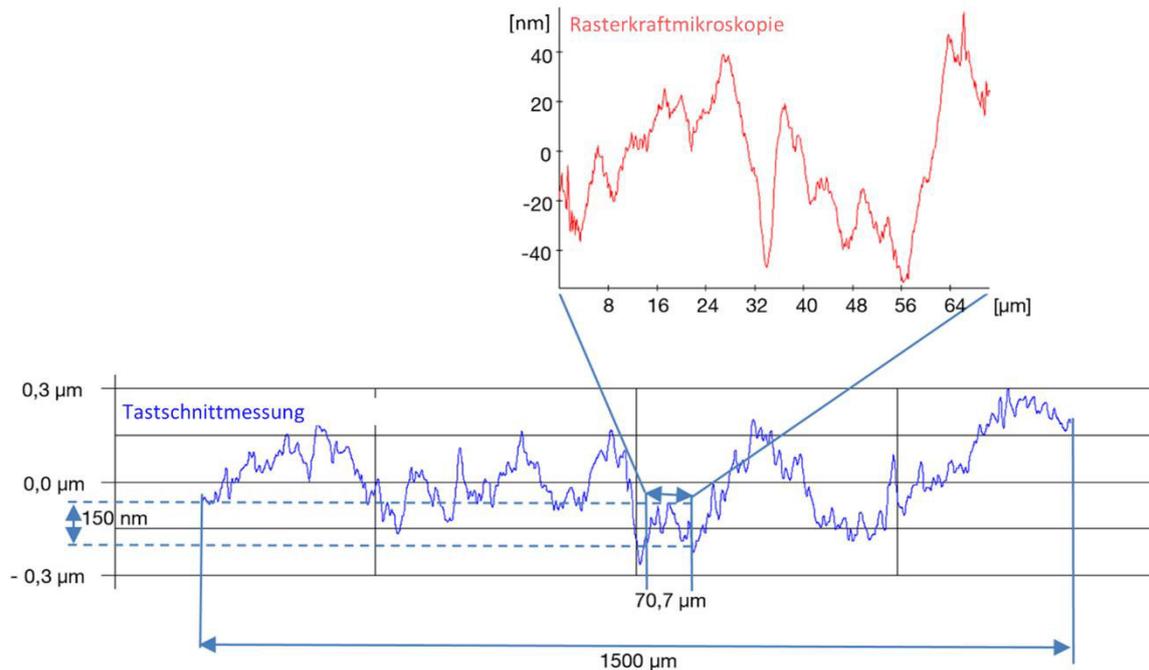


Abbildung 52: Vergleich der Profillinien ermittelt mit den Rasterkraftmikroskop und Tastschnittmessung

Verlaufen die Folienoberflächen parallel mit einem Höhenverlauf wie eine Sinusfunktion

$$f(x) = \sin x$$

Gleichung 29: Sinusfunktion

So lässt sich die Bogenlänge der Kurve mit

$$s = \int_0^{2\pi} \sqrt{1 + \cos^2 x} dx$$

Gleichung 30: Formel zur Berechnung der Bogenlänge. Nach [Papu14].

numerisch berechnen.

Mit der Amplitude und der Periode der Sinuskurve, kann die Funktion an die gemessenen Rauigkeiten angepasst werden. Bei den Tastschnittmessungen wurden neben der mittleren Rauigkeit auch die gemittelte Rautiefe und der mittlere Rillenabstand ermittelt. Die gemittelte Rautiefe ist der Mittelwert aus den Rautiefen der Einzelmessstrecken und stellt somit die mittlere Höhe zwischen dem niedrigsten Punkt und dem höchsten Punkt des Profils einer Einzelmessstrecke dar. Die gemittelte Rautiefe wird in der Betrachtung somit als Amplitude der Kurve verwendet. Der mittlere Rillenabstand beschreibt den arithmetischen Mittelwert der Breite der Profilelemente des Rauheitsprofils innerhalb der Einzelmessstrecke, also die durchschnittliche Breite eines Tals und einer Erhebung. In der numerischen Betrachtung wird der mittlere Rillenabstand somit als Periodenlänge verwendet.

Für die Berechnung wird als Beispielfolie PP-BO herangezogen. In Tabelle 20 sind die verwendeten Messwerte und die daraus berechnete Bogenlänge angegeben. Aus der berechneten Bogenlänge und der linearen Länge wurde der Faktor berechnet um wieviel die berechnete Bogenlänge die lineare Länge übersteigt.

Der so berechnete Faktor wird dann auf die Probenabmessung übertragen. Bei Proben mit einer Kantenlänge von 150 mm ergibt sich daher z. B. eine Gesamtbogenlänge der Sinuskurve für die Referenz von 150,01 mm und für die hochdruckbehandelte Probe von 150,09 mm. Aus diesen beiden

Werten lässt sich nun der Schrumpfung in % oder in μm berechnen. Bei der Folie PP-BO ist nach dieser Rechnung ein Folienschrumpfung von $79,06 \mu\text{m}$ zu erwarten, was erklärt, dass er nicht visuell oder mit herkömmlichen Längenmessgeräten (wie verwendet) detektiert werden konnte.

Tabelle 20: Berechnung des Folienschrumpfs in Abhängigkeit von der gemittelten Rautiefe und dem mittleren Rillenabstand am Beispiel von PP-BO

PP-BO (längs)	Referenz	HP	PAST
RSm [μm]	85,61	178,63	85,30
Rz [μm]	0,28	1,36	0,54
Berechnete Bogenlänge [μm]	85,62	178,73	85,33
lineare Länge [μm]	85,61	178,63	85,30
Faktor	1,000067	1,000594	1,000395
Gesamtbogenlänge der Probe [mm] (Probenabmessungen 150 mm*150 mm)	150,010000	150,089065	150,059313
Schrumpfung [%]	X	0,05	0,03
Schrumpfung [μm]	X	79,06	49,29

Auch die thermische Pasteurisation beeinflusst die Oberflächenrauigkeit einiger der untersuchten Folien. Allerdings sind die Auswirkungen geringer und konnten nur mit einer Tastschnittmessung und nicht mit dem Rasterkraftmikroskop detektiert werden. Während für PS und PE-LD auch mittels Tastschnittmessungen kein Effekt der Behandlung festgestellt werden konnte, reduziert sich auch bei der thermischen Behandlung die mittlere Rauigkeit von PE-HD. Am größten war die Änderung auch bei der thermischen Pasteurisation bei den biaxial orientierten Folien. Die Änderung der Oberflächenrauigkeit kann auch hier auf einen leichten Schrumpfung der Folien zurückgeführt werden, denn Folienschrumpfung bei Temperaturen, die kleiner-gleich der Behandlungstemperatur der Einschichtfolien ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) sind, wurde auch schon von anderen beobachtet: PAKULA UND TRZNADEL detektierten in Abhängigkeit der Prozessführung bei der Folienherstellung (vgl. Kapitel 2.1.3) ein Schrumpfen einer orientierten PET-Folie ab etwa $45 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei einer orientierten PP-Folie ab etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ [Paku85]. Diese Ergebnisse konnten CANDIA ET AL. für gerecktes isotaktisches PP bestätigen [Cand85]. Der Folienschrumpfung weit unterhalb der thermodynamischen Schmelztemperatur ist auf die thermische Instabilität von kristallinen Bereichen zurückzuführen [De V83; Trzn92]. Und diese thermische Instabilität wiederum wird maßgeblich von der thermischen Bedingungen und dem Ausmaß der Verstreckung beeinflusst [Paku85; Cand85]. Allerdings konnte Körber in seiner Dissertation nachweisen, dass der Schrumpfung sehr stark von den Parametern des Produktionsprozesses bei der Orientierung abhängig ist, so dass die oben genannten absoluten Werte nur in Verbindung mit den angegebenen Produktionsbedingungen vollständig ihre Gültigkeit haben [Körb13]. Leider wurden Informationen über den genauen Produktionsprozess der in dieser Arbeit verwendeten biaxial orientierten Folien vom Hersteller nicht freigegeben, so dass hier keine exaktere Korrelation mit den Literaturwerten möglich ist.

Aus der Tatsache, dass sich die Molekülketten einer orientierten Polymerfolie in einem metastabilen Zustand befinden (s.o.) lässt sich ableiten, dass die Moleküle umso fester eingefroren sind, je weiter die Umgebungstemperatur von der Kristallitschmelztemperatur abweicht. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass orientierte Folien mit einem niedrigeren Kristallitschmelzpunkt einer ausgeprägteren Schrumpfung unterliegen sollten, zumindest wenn sie bei ähnlichen Reckbedingungen produziert wurden. Dies bestätigen auch die Ergebnisse, die bei den biaxial orientierten Folien beobachtet wurden, wie ein Blick auf die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen der verwendeten Polymere zeigt (Tabelle 21). Weist man bei den biaxial orientierten Folien dem jeweiligen Anstieg der Oberflächenrauigkeit Ränge zu, so ergibt sich eine absteigende Reihenfolge von PP-BO > PA6-BO >

PET-BO. Diese Rangfolge verhält sich umgekehrt sowohl zu der Rangfolge der Schmelztemperatur (PP: 162 °C; PA: 220 °C; PET: 250 °C) als auch zu der Rangfolge der Glasübergangstemperatur (PP: -10 °C; PA: 40 °C; PET: 70 °C). Das bedeutet, dass wie zu erwarten, die Schrumpfung umso intensiver ausfällt je näher die Behandlungstemperatur der Kristallitschmelztemperatur ist, die Beweglichkeit ansteigt, bis sie bei Erreichen des Kristallitschmelzpunktes maximal steigt.

Tabelle 21: Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur der in den Einschichtfolien verwendeten Thermoplaste. (Richtwerte der angegebenen Quelle entnommen. Abweichungen z. B. feuchteabhängig möglich)

	PE-LD	PE-HD	PP	PS	PA6	PET	Referenz
Schmelztemperatur [°C]	105-118	126-135	162-168	270	220-225	250-260	[Baur13]
Glasübergangstemperatur [°C]		-120	-10	95	40	70	[Plaz07]

Nach den Messwerten der Tastschnittmessung war die Schrumpfung bei der thermischen Pasteurisation nicht so stark ausgeprägt wie bei der hochdruckinduzierten Pasteurisation. Dieser Umstand kann als Erklärung dienen, dass bei den thermisch behandelten Proben mit dem AFM keine Unterschiede detektiert werden konnten.

4.1.3.2 Oberflächenenergie

Die Auswirkungen einer thermischen beziehungsweise hochdruckinduzierten Pasteurisation auf die Oberflächenenergie der Einschichtfolien lässt sich für die meisten Folien über den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Kontaktwinkelmessung erklären. In einer Studie über den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel von Wasser auf Polymeren konnten BUSSCHER ET AL. [Buss84] einen Zusammenhang zwischen den genannten Faktoren feststellen. Je nach Größe des Kontaktwinkels von Wasser auf der glatten Probe (θ_g) führt ein Anstieg der Oberflächenrauigkeit demnach entweder zu einer Vergrößerung (bei $\theta_g > 86^\circ$) oder zu einer Verkleinerung (bei $\theta_g < 60^\circ$) des Kontaktwinkels. Bei einer Größe des Kontaktwinkels auf der glatten Probe zwischen 60° und 86° hat ein Anstieg der Oberflächenrauigkeit keinen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Diese Aussage gilt für Rauigkeiten von $>0,1 \mu\text{m}$. Eine glatte Probe wurde mit $<0,1 \mu\text{m}$ definiert.

In Tabelle 22 ist die Oberflächenrauigkeit, der gemessene Kontaktwinkel von Wasser auf der glatten Probe, sowie der erwartete Effekt nach BUSSCHER ET AL. aufgeführt. Bis auf die Folie aus PE-LD und die thermisch behandelte PE-HD Folie stimmen die erwarteten Effekte und die mit der Kontaktwinkelmessung ermittelten Ergebnisse überein, so dass geschlussfolgert werden kann, dass die reduzierte Oberflächenenergie der PP-BO-Folie nach einer thermischen und hochdruckinduzierten Pasteurisation auf den Anstieg der Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Auch die gleichbleibende Oberflächenenergie der PS-Folie, der PET-BO-Folie, der hochdruckbehandelten PE-HD-Folie und der thermisch behandelten PA6-Folie stimmen mit den erwarteten Effekten nach BUSSCHER ET AL. überein. Einzig die Folien aus Polyethylen verhalten sich nicht wie erwartet.

Eine weitere Möglichkeit, die die Messung der Oberflächenenergie beeinflusst, sind Verunreinigungen auf der Folienoberfläche. Da die Hochdruckbehandlung der Folien in Quakenbrück stattfand, was prinzipiell eine Vielzahl von nicht mehr nachprüfaren Kontaminationen ermöglicht, die thermische Behandlung jedoch unter Laborbedingungen stattfand, sind hier Abweichungen zu erwarten. Ebenfalls ist es nicht auszuschließen, dass durch die thermische Behandlung bei hohen Temperaturen die Zusammensetzung der Folie verändert wurde, beispielsweise durch ein Herauslösen oder Anreicherung von Additiven an der Oberfläche.

Tabelle 22: Postulierter Einfluss der mittleren Rauigkeit auf die Kontaktwinkelmessung in Abhängigkeit von dem absoluten Wert der Rauigkeit und dem Kontaktwinkel von Wasser auf der unbehandelten Folie nach [Buss84] sowie die Übereinstimmung (grüne Felder) mit den ermittelten Werten. *Reduzierung des Mittelwerts, aber nicht signifikant (vgl. Abbildung 51).

	mittlere Rauigkeit		Ra>0,1 µm		Kontaktwinkel (Wasser)	Erwarteter Effekt nach [Buss84]		Effekt auf die Oberflächenenergie	
	HP	PAST	HP	PAST		HP	PAST	HP	PAST
PE-LD	x	x	x	x	78	x	x	↓	↓
PE-HD	↓	↓	x	x	77	x	x	x	↓
PET-BO	↑	↑	x	x	61	x	x	x	x
PA6-BO	↑	↑	√	x	54	↓	x	↓*	x
PP-BO	↑	↑	√	√	87	↓	↓	↓	↓
PS	x	x	√	√	98	x	x	x	x

Mit dem durchgeführten Screening von 6 verschiedenen Polymerarten konnte gezeigt werden, dass sich sowohl eine Hochdruckbehandlung als auch eine thermische Pasteurisation auf die Oberfläche der Folien auswirkt. Dabei erwiesen sich vor allem die biaxial orientierten Folien für die Behandlung anfällig. Bei diesen führt ein Schrumpfen der Folie zu einem leichten Anstieg der Oberflächenrauigkeit. Die Oberflächenenergie blieb weitgehend gleich, nur die PE-LD-Folie wies eine deutliche Reduktion der Oberflächenenergie nach der thermischen Pasteurisation auf.

4.2 Auswirkung einer Pasteurisation auf Verbundfolien

Aufbauend auf den oben diskutierten Ergebnissen der Einschichtfolien wurden zwei Kriterien für die Auswahl der zu untersuchenden Verbundfolien festgelegt. Erstens sollte die Außenseite des Verbundes aus einer biaxial orientierten, hochdrucksensitiven Folienart bestehen (also PET-BO, PP-BO oder PA6-BO), zweitens sollte es eine Folie sein, die im industriellen Maßstab hergestellt wurde, da solche Folien im Regelfall konstante Eigenschaften aufweisen und somit produktionsbedingte Abweichungen minimiert werden können. Auf Grund dieser Entscheidungsgrundlage wurden zwei Folien als Komponenten von Mehrschichtfolien für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Diese fanden sich zum einen in einer PET-BO/PE Verbundfolie, zum anderen in einer PP-BO/PE Verbundfolie mit Peel-Funktion (vgl. Kapitel 3.1). Die Pasteurisation erfolgte bei den Verbundfolien, wie im Material und Methodenteil schon erläutert, an Tray-Deckelfolien-Kombinationen (Modellverpackungen).

Auch bei den Verbundfolien wurde der Einfluss der Pasteurisationsarten auf die Oberflächenrauigkeit und die Oberflächenenergie untersucht. Da die bereits bei den Einschichtfolien detektierten Änderungen großflächigeren Ursprungs und mit dem Rasterkraftmikroskop kaum zu detektieren waren, wurde die Quantifizierung der Veränderungen der Oberflächenrauigkeit bei den Verbundfolien ausschließlich mit der Tastschnittmessung durchgeführt. Des Weiteren wurde noch eine Prüfung der Zugfestigkeit zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und Untersuchungen mit einem Differenzkalorimeter durchgeführt. Dies geschah um eine bessere Datengrundlage zur Diskussion der Oberflächenveränderungen zu haben, da sich die thermodynamischen Eigenschaften über den Folienschrumpf auch die Oberfläche auswirken können.

Die PP-BO/PE Verbundfolie erwies sich aus den nachfolgend genannten Befunden als nicht geeignet für eine Hochdruckpasteurisation, so dass im Folgenden für diese Folie nur die thermische Pasteurisierung vorgestellt und diskutiert wird. Zunächst wird im Folgenden auf die PP-BO/PE Verbundfolie eingegangen, im Anschluss daran werden die Ergebnisse vorgestellt, die die PET-BO/PE Verbundfolie betreffen.

4.2.1 Verbundfolie PP-BO/PE

Wie im Teil 3 dieser Arbeit (Material und Methoden) schon aufgeführt, war die untere PE-Schicht der PP-BO/PE Verbundfolie eine sogenannte Peel-Schicht. Diese Peel-Schicht löste sich durch die Belastungen der Hochdruckbehandlung vom Tray, so dass für die Hochdruckbehandlung bei dieser Verbundfolie keine Ergebnisse erzielt werden konnten. Daher werden hier nur die Ergebnisse einer thermischen Pasteurisation auf die PP-BO/PE Verbundfolie diskutiert.

4.2.1.1 Oberflächenrauigkeit

Im Gegensatz zu den Versuchen mit der PP-BO Einschichtfolie, bei der ein Anstieg der mittleren Rauigkeit von ca. 80 % durch eine thermische Behandlung detektiert wurde, konnte für die PP-BO Oberfläche der PP-BO/PE Verbundfolie kein Einfluss der thermischen Pasteurisation auf die mittlere Rauigkeit festgestellt werden. Weder in Längs- noch in Querrichtung kam es zu einem signifikanten Anstieg der mittleren Rauigkeit, wie in Abbildung 53 dargestellt ist, obwohl die Behandlungsintensität mit der Erhöhung der Temperatur von 80 °C auf 90 °C intensiviert wurde. Eine Erhöhung der Behandlungsintensität wurde gewählt, um den bei den Einschichtfolien postulierten Folienschumpf bei den Verbundfolien deutlicher nachweisen zu können, da dieser bei höherer Temperatur auch deutlicher ausfallen sollte. Wie den Ergebnissen zu entnehmen ist, war dies jedoch nicht der Fall. Der Ausgangswert der mittleren Rauigkeit liegt bei der Verbundfolie mit 0,036 µm etwas unter dem Referenzwert der Einschichtfolie mit 0,058 µm und bleibt nach einer thermischen Behandlung mit 90 °C für 20 min in diesem Bereich. Der Vertrauensbereich liegt sowohl bei den Messungen der Referenz der Einschichtfolie, als auch bei allen Messungen der Verbundfolie im Bereich von ±0,005 µm. Auch der durchgeführte Zwei-Stichproben-t-Test bestätigt, dass die thermische Pasteurisation keinen Einfluss auf die mit der Tastschnittmessung ermittelte Oberflächenrauigkeit hat, siehe Tabelle 23.

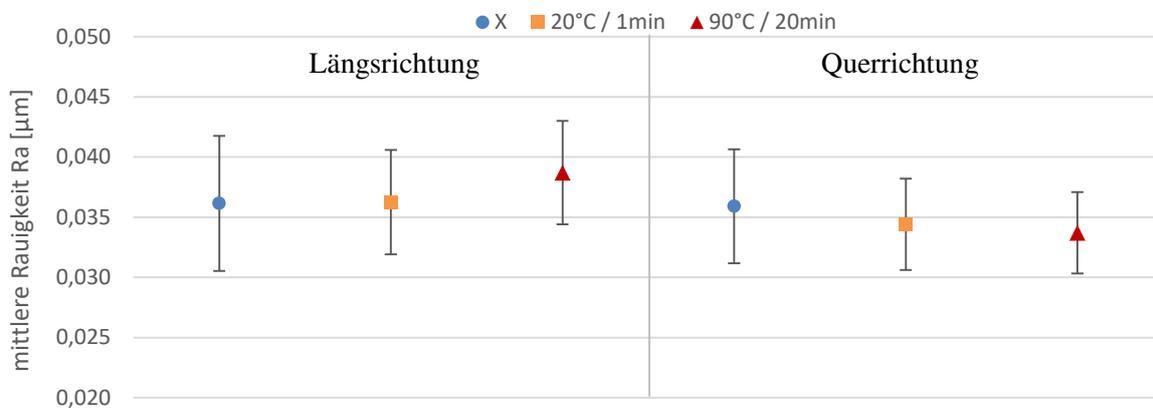


Abbildung 53: Mittlere Rauigkeit der PP-Oberfläche einer PP/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Behandlungstemperatur und Behandlungsdauer. Ermittelt mit Tastschnittmessungen in Längs- (links) bzw. Querrichtung (rechts). Blauer Punkt: Referenz; gelbes Quadrat: 20 °C, 1 min; rotes Dreieck: 90 °C, 20 min.

Tabelle 23: Ergebnisse des Zwei-Stichproben-t-Tests für den Einfluss einer thermischen Pasteurisation auf die Oberflächenrauigkeit der PP-BO/PE Verbundfolie (Tastschnittverfahren)

Behandlung	Richtung	Ergebnis t-Test	Behandlung	Richtung	Ergebnis t-test
20 °C	Maschinenrichtung	x	90 °C	Maschinenrichtung	x
1 min	Querrichtung	x	20 min	Querrichtung	x
Tastschnittverfahren (n _{min} =7; n _{max} =20)		x	= kein signifikanter Unterschied zur Referenz (p=0,05)		

Auch die qualitative Betrachtung der Oberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop bestätigt, dass es

keinen erkennbaren Einfluss der thermischen Pasteurisation auf die Topographie der PP-BO Oberfläche gab, wie die beiden AFM-Aufnahmen in Abbildung 54 zeigen.

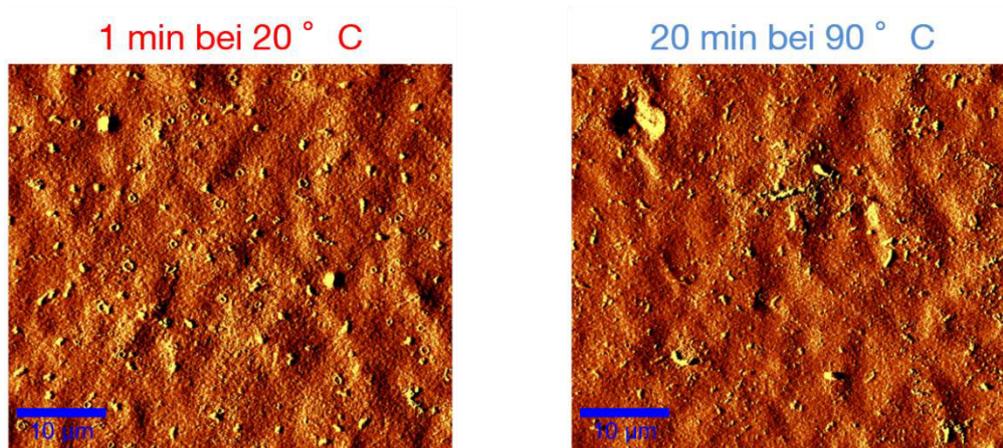


Abbildung 54: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der PP-BO Oberfläche einer PP-BO/PE Verbundfolie (nicht flächenkongruent).

4.2.1.2 Oberflächenenergie

Auch die Ergebnisse bezüglich der Oberflächenenergie der PP-BO Oberfläche der Verbundfolie weichen von den Ergebnissen der PP-BO-Einschichtfolie ab. Während bei der letzteren Folie eine geringe aber signifikante Reduzierung der Oberflächenenergie detektiert wurde, sind keine signifikanten Effekte der thermischen Pasteurisation auf die Oberflächenenergie der PP-BO Schicht im Verbund nachzuweisen, wie Abbildung 55 zu entnehmen ist. Zwar sinkt auch hier der Mittelwert der gemessenen Oberflächenenergie leicht von etwa 25,2 mN/m auf 24,3 mN/m, jedoch lässt sich auf Grund der sich überschneidenden Vertrauensbereiche keine Signifikanz der Änderung feststellen.

Die Ergebnisse stimmen jedoch insofern überein, dass die Reduzierung der gemessenen Oberflächenenergie bei der PP-BO-Einschichtfolie durch den Anstieg der Rauigkeit zu erklären ist. Da bei der PP-BO-Oberfläche der Verbundfolie auch kein Anstieg der Rauigkeit detektiert wurde, kann von einer gleichbleibenden Oberflächenenergie ausgegangen werden (vgl. Tabelle 20).

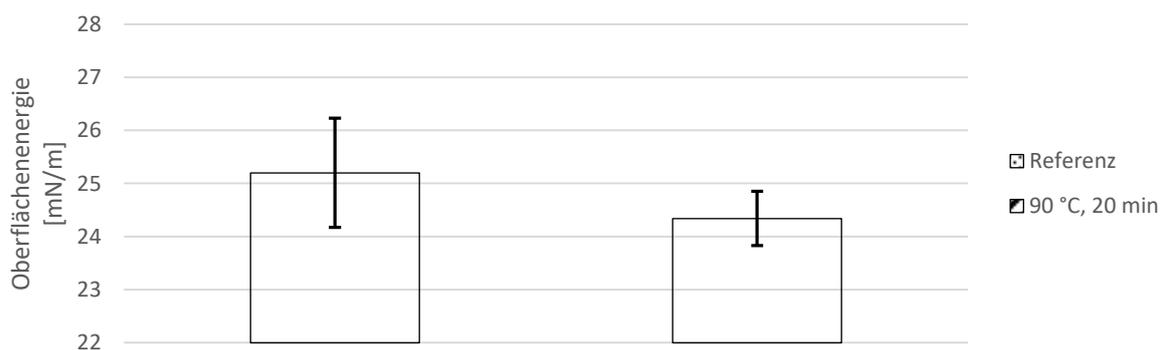


Abbildung 55: Oberflächenenergie von PP-BO einer PP/PE Verbundfolie nach einer hochdruckinduzierten thermischen Pasteurisation bei 90 °C für 20 min. Abgebildet sind die Werte der unbehandelten Referenz (punktirt) und die Werte der thermisch behandelten Folie (schraffiert).

4.2.1.3 Zugfestigkeit

Um den Einfluss einer thermischen Pasteurisation auf die mechanischen Eigenschaften der PP-BO/PE-Verbundfolie zu ermitteln, wurde ein Versuchsplan mit verschiedenen Temperaturstufen bei verschiedenen Behandlungsdauern erstellt. Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigen, dass die Zugfestigkeit der Verbundfolie weder durch die Höhe der Temperatur noch durch die Dauer einer thermischen Pasteurisierung beeinflusst wird. Die Zugfestigkeit der Verbundfolie in Abhängigkeit von der Behandlungsintensität ist in Abbildung 56 dargestellt. Die Werte der Zugfestigkeit schwanken dabei um einen Wert von 100 MPa und weisen mit ± 5 MPa einen großen Vertrauensbereich auf. Ab einer Temperatur von 55 °C und einer Behandlungsdauer von 15,25 min kommt es zu einem leichten Abfall der Mittelwerte, der aber nicht signifikant ist. Die Schwankungsbreite der Messergebnisse innerhalb einer Gruppe könnte auf das Einspannen der Folienstreifen in die Zugprüfmaschine zurückzuführen sein: Das Einspannen der Folienstreifen ohne Berührung des Testbereichs (wie in der Norm gefordert) war auf Grund der stark ausgeprägten Rollneigung der Folien nicht für alle Teststreifen möglich (vgl. Kapitel 2.7.4).

Die Ergebnisse für die PP-BO/PE-Verbundfolie werden auch von Ergebnissen aus der Literatur unterstützt. So konnten YOO ET AL. für eine PE-LD-Folie ebenfalls keinen Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Zugfestigkeit detektieren. Dabei wurde die Zugfestigkeit von PE-LD nach einer Behandlung bei 25 °C und bei 75 °C für 10 min ermittelt [Yoo14].

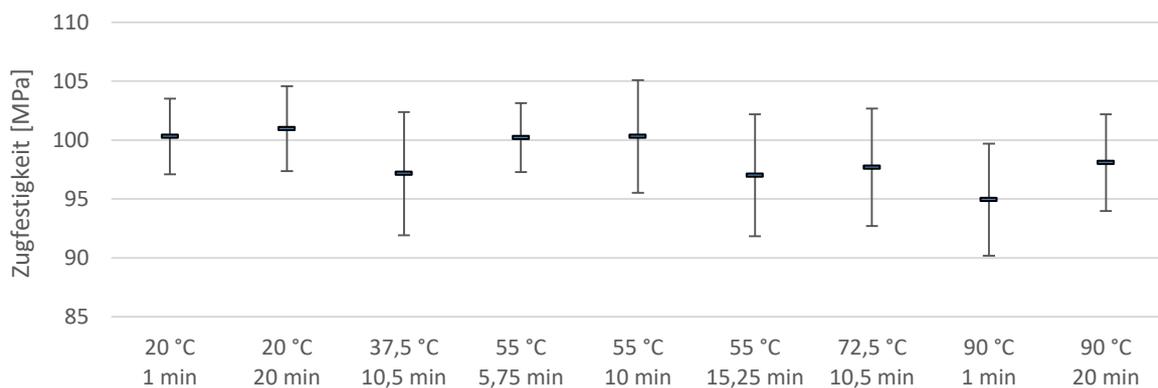


Abbildung 56: Zugfestigkeit in Längsrichtung der PP/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer einer thermischen Pasteurisierung.

4.2.1.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie wurde durchgeführt um zusätzlich auch Informationen über potentielle Veränderungen im Inneren der Polymerfolien zu erhalten. Abbildung 57 zeigt einen typischen Kurvenverlauf für eine Verbundfolie. Deutlich sind die zwei Peaks der unterschiedlichen PE-Folien im Verbund (dunkelblau und hellblau) zu erkennen. Der schwarze Peak repräsentiert den Schmelzpeak für PP-BO. Für die Auswertung wurde die Schmelzenthalpie der beiden PE-Folien gemeinsam erfasst, da eine Peakentfaltung nicht möglich ist. Bei dem Schmelzpunkt wurden, soweit zwei klare Peaks zu erkennen waren, ebenfalls beide Werte bestimmt. Für alle Auswertungen wurde jeweils der 1. Heizlauf herangezogen, da nur bei der ersten Aufheizung Informationen über die thermische Vorgeschichte des Polymers, also auch Auswirkungen einer thermischen Pasteurisation, und metastabile Zustände im Polymer erfasst werden können [DIN EN ISO 11357].

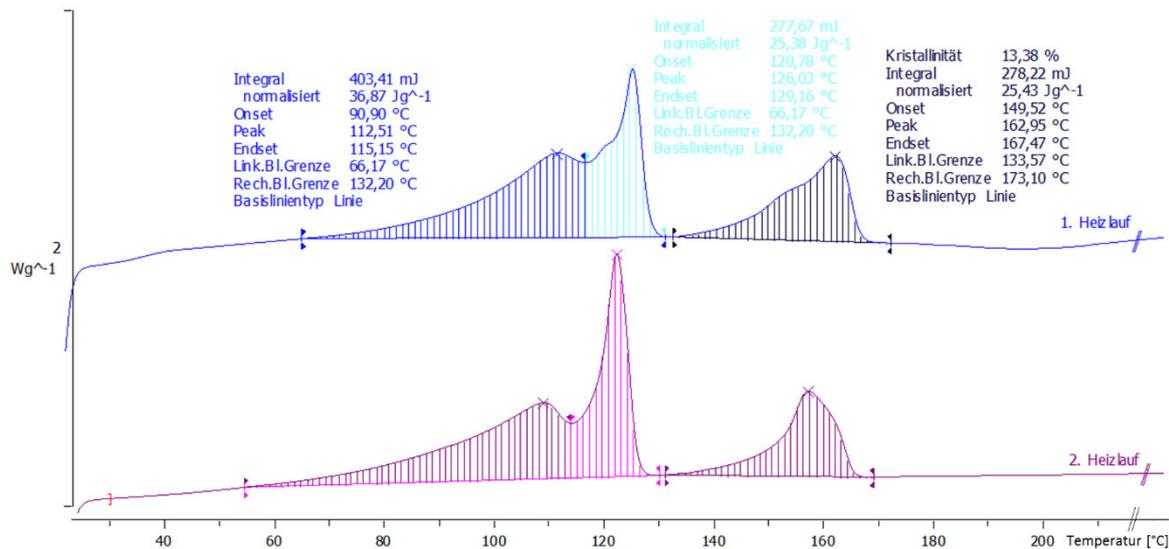


Abbildung 57: Thermogramm der PP-BO/PE Referenz

Die Schmelzenthalpie der PP-BO Fraktion wurden von der thermischen Behandlung nicht beeinflusst, wie Tabelle 24 zeigt. Dies kann auf den, im Vergleich zur Behandlungstemperatur, hohen Schmelzpunkt von PP zurückgeführt werden. Die Energie, die dem System bei 90 °C zugeführt wird, reicht hier nicht aus um die Kristallinität des Polymers zu beeinflussen. Bei der Polyethylen-Fraktion hingegen wurde die Schmelzenthalpie durch die thermische Behandlung leicht reduziert, was auf ein partielles Aufschmelzen von nicht perfekten Kristallen hinweist. Hier ist Polyethylen anfälliger, da der Schmelzpunkt mit etwa 120 °C deutlich näher an der Behandlungstemperatur liegt. Die Kristallitschmelztemperaturen der unterschiedlichen Polymerarten wurden von der thermischen Behandlung (90 °C; 20 min) nicht signifikant beeinflusst (vgl. Tabelle 24). Die Diskussion der Ergebnisse findet gemeinsam mit den Ergebnissen der Untersuchungen der PET/PE-Folie in Kapitel 4.2.3 statt.

Tabelle 24: Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie der unterschiedlichen Fraktionen der PP-BO/PE Verbundfolie sowie Werte aus der Literatur

PP-BO/PE Verbundfolie	Schmelztemperatur [°C]						Schmelzenthalpie [J/g]	
	PP-BO	PE_1	PE_2	Literaturwert nach [Baur13]			PP-BO	PE
Referenz	162,9 (0,20)	126,0 (0,13)	112,2 (0,28)	162	126	105	25,4 (0,06)	64,5 (2,51)
90 °C; 20 min	162,6 (0,49)	124,9 (0,41)	112,5 (0,53)	bis	bis	bis	24,8 (1,23)	58,56 (1,27)

Werte in den Klammern entsprechen der Stichproben-Standardabweichung

4.2.2 Verbundfolie PET-BO/PE

Im Gegensatz zu der PP-BO/PE Verbundfolie überstand die PET-BO/PE Verbundfolie die Hochdruckbehandlungen ohne Schäden, so dass für diese Verbundfolie auch der Einfluss einer hochdruckinduzierten Pasteurisation untersucht werden konnte. Eine Beschreibung der Folie befindet sich in dieser Arbeit im Material und Methodenteil.

4.2.2.1 Oberflächenrauigkeit

Im Gegensatz zu den Versuchen mit der PET-BO Einschichtfolie, bei der ein Anstieg der mittleren Rauigkeit von ca. 150 % durch eine Hochdruckbehandlung und von ca. 35 % durch die thermische Behandlung detektiert wurde, konnte für die PET-BO Oberfläche der PET-BO/PE Verbundfolie weder ein Einfluss der hochdruckinduzierten Pasteurisation noch ein Einfluss der thermischen Behandlung auf die mittlere Rauigkeit festgestellt werden. Weder in Längs- noch in Querrichtung kam es dabei zu einem signifikanten Anstieg der mittleren Rauigkeit, wie in Abbildung 58 dargestellt ist, obwohl die Behandlungsintensität der thermischen Behandlung mit der Erhöhung der Temperatur von 80 °C auf 90 °C zunahm.

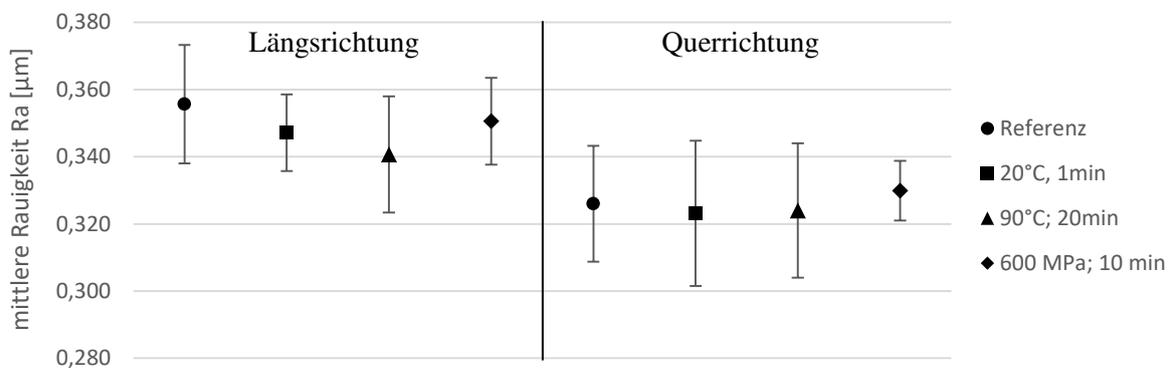


Abbildung 58: Mittlere Rauigkeit der PET-BO-Oberfläche einer PET-BO/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Behandlungstemperatur, -druck und Behandlungsdauer. Ermittelt mit Tastschnittmessungen in Längs- (links) bzw. Querrichtung (rechts). Punkt: Referenz; Quadrat: 20 °C, 1 min; Dreieck: 90 °C, 20 min; Raute: 600 MPa, 10 min.

Die Werte der mittleren Rauigkeit sind dabei in Längsrichtung um etwa 0,2 µm höher als die Werte in Querrichtung. Es fällt jedoch auf, dass die Werte insgesamt eine deutlich höhere mittlere Rauigkeit aufweisen, als die PET-BO Einschichtfolie. So liegt die mittlere Rauigkeit der Referenz (Verbundfolie) um den Faktor 6 über dem Wert der unbehandelten Einschichtfolie.

Dieser deutliche Unterschied der mittleren Rauigkeit ist auch auf den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen gut zu erkennen. In Abbildung 59 ist eine AFM-Aufnahme der Einschichtfolie den Aufnahmen der PET-BO Oberfläche der Verbundfolie gegenübergestellt. Während die Einschichtfolie deutlich weniger große Erhebungen aufweist, kommen diese bei der Verbundfolie häufiger vor. Grund hierfür könnte die Verwendung einer anderen Art von Anti-Block-Partikeln sein. Leider hat der Hersteller der Folien keine Informationen über die Art und Menge von Additiven in der Polymerfolien freigegeben, so dass hier eine detailliertere Betrachtung nicht möglich ist.

Weiterhin lässt sich aus Abbildung 59 entnehmen, dass auch in diesem Fall die qualitativen AFM-Aufnahmen die Ergebnisse der Tastschnittmessungen untermauern, da keine große Veränderung der Oberflächentopographie zu erkennen ist. Auch der Zwei-Stichproben-t-Test von den Ergebnissen der Tastschnittmessung bestätigt, dass sich die Mittelwerte der mittleren Rauigkeiten der unterschiedlichen Behandlungen nicht signifikant voneinander unterscheiden (vgl. Tabelle 25).

Tabelle 25: Ergebnisse des Zwei-Stichproben-t-tests für den Einfluss einer hochdruckinduzierten und thermischen Pasteurisation auf die Oberflächenrauigkeit der PET-BO/PE Verbundfolie

Behandlung	Richtung	Ergebnis t-Test	Behandlung	Richtung	Ergebnis t-test
600 MPa	Maschinenrichtung	x	90 °C	Maschinenrichtung	x
10 min	Querrichtung	x	20 min	Querrichtung	x
Tastschnittverfahren ($n_{\min}=12$; $n_{\max}=20$)		x	= kein signifikanter Unterschied zur Referenz ($p=0,05$)		

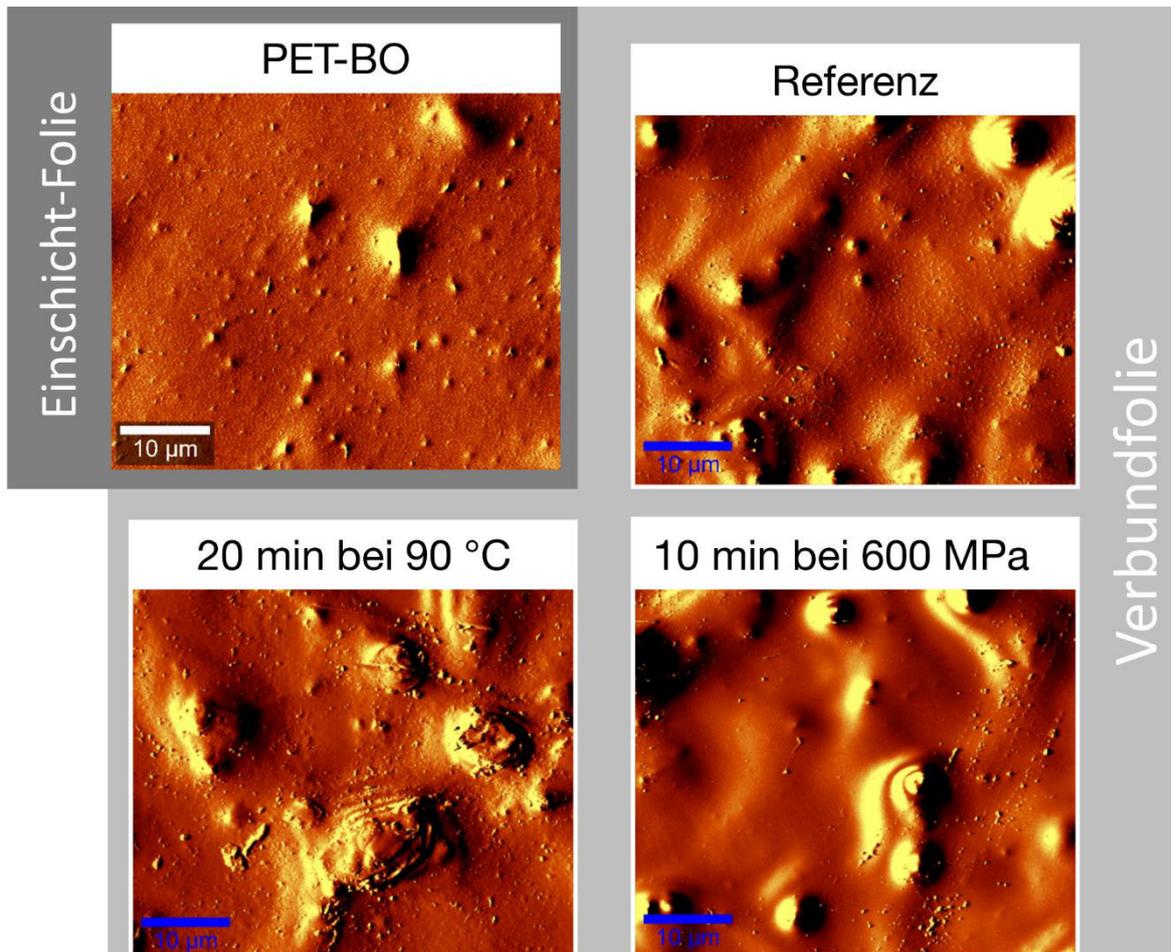


Abbildung 59: Vergleich der mit einem Rasterkraftmikroskop ermittelten Topographie der PET-BO Einschichtfolie mit der PET-BO Oberfläche der PET/PE Verbundfolie im unbehandelten, thermisch- und hochdruckbehandelten Zustand (nicht flächenkongruent).

4.2.2.2 Oberflächenenergie

Bei der Betrachtung der Oberflächenenergie werden die Ergebnisse der Einschichtfolie aus PET-BO bestätigt, d. h. es ist konnte kein signifikanter Einfluss auf die Oberflächenenergie der PET-BO Oberfläche der PET-BO/PE Verbundfolie gemessen werden. Der Wert der Oberflächenenergie der Referenz liegt mit 39,6 mN/m etwas unter dem Literaturwert von 43 mN/m und deutlich unter dem Wert der Einschichtfolie, welcher mit 49,3 mN/m ermittelt wurde, wobei die Einschichtfolie einer Koronabehandlung unterzogen wurde. Zwar steigt der Mittelwert der Oberflächenenergie der thermisch behandelten Proben leicht an, dies kann aber auf Grund der Schwankungsbreite der Ergebnisse nicht als signifikanter Anstieg bewertet werden.

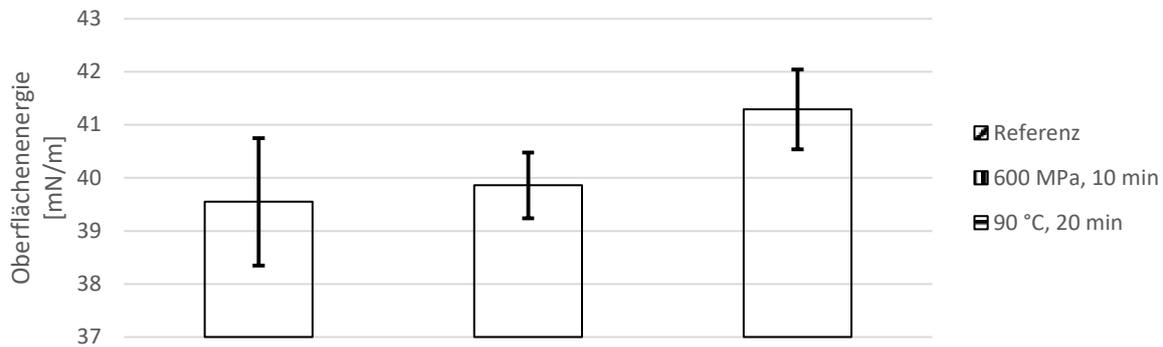


Abbildung 60: Oberflächenenergie von PET-BO einer PET-BO/PE Verbundfolie nach einer hochdruckinduzierten (600 MPa, 10 min) und thermischen Pasteurisation (90 °C, 20 min). Unbehandelte Referenz (Schraffierung), Hochdruckbehandelte Folie (Längsstreifen), thermisch behandelte Folie (Querstreifen).

4.2.2.3 Zugfestigkeit

Die Ergebnisse der Zugprüfung zeigen, dass die Zugfestigkeit der Verbundfolie weder durch die Höhe des Drucks beziehungsweise der Temperatur, noch durch die Dauer der jeweiligen Behandlungsart beeinflusst wird. Die Zugfestigkeit der Verbundfolie in Abhängigkeit von der Behandlungsintensität einer thermischen Pasteurisation ist in Abbildung 61, die Zugfestigkeit je nach Intensität der Hochdruckbehandlung ist in Abbildung 62 dargestellt. Die ermittelten Werte schwanken für beide Behandlungsarten um einen Wert von 49 MPa. Die Schwankungsbreite der Messergebnisse innerhalb einer Gruppe könnte auf das Einspannen der Folienstreifen in die Zugprüfmaschine zurückzuführen sein: Das Einspannen der Folienstreifen ohne Berührung des Testbereichs (wie in der Norm gefordert) war auf Grund der stark ausgeprägten Rollneigung der Folien nicht für alle Teststreifen möglich (vgl. Kapitel 2.7.4).

Da auch hier die zweite Polymerart im Verbund Polyethylen ist, lässt sich auch für den PET-BO/PE Verbund die Veröffentlichung von YOO ET AL. ([Yoo14]; vgl. Kapitel 4.2.1.3) heranziehen, in der ebenfalls davon berichtet wird, dass eine thermischen Behandlung keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit des Gesamtverbunds hat.

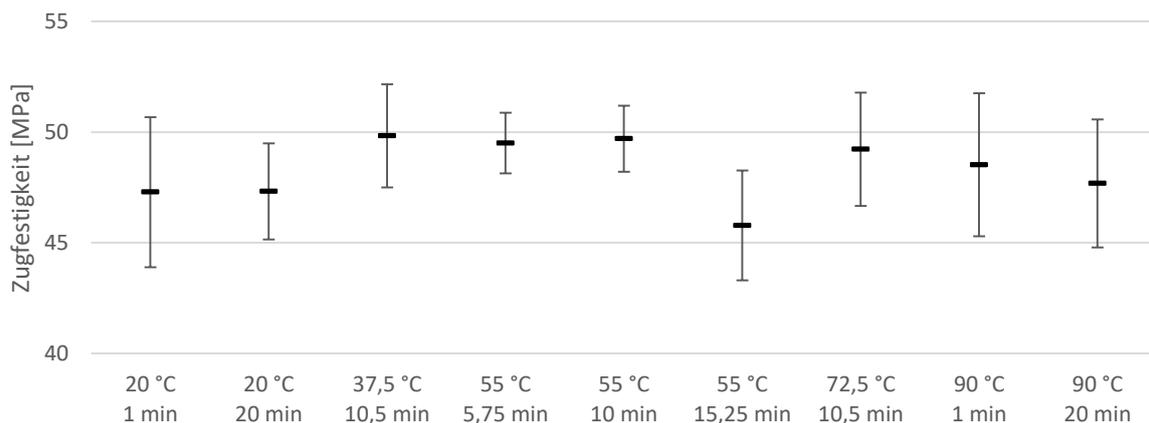


Abbildung 61: Zugfestigkeit in Längsrichtung der PET/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer einer thermischen Pasteurisierung.

Auch die Ergebnisse der Hochdruckpasteurisation finden ihre Bestätigung in der Literatur. JULIANO ET AL. geben in ihrem Review eine gute Zusammenfassung von Werten aus der Literatur über die Auswirkung einer Hochdruckbehandlung auf die wichtigsten mechanischen Eigenschaften von zahlreichen Polymerfolien und -Verbänden [Juli10]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Hochdruckbehandlung sich nicht oder nur in sehr geringem Umfang auf die Zugfestigkeit von Verbundfolien auswirkt. Die Literatur bezüglich PET/PE-Verbänden ist jedoch nicht zahlreich, lediglich von GALOTTO ET. AL. (Galo08) wurden die Ergebnisse einer Prüfung der Zugfestigkeit eines PET/PE Verbunds nach einer Hochdruckbehandlung bei 400 MPa veröffentlicht. Auch hier wurde ebenfalls keine signifikante Beeinträchtigung der Zugeigenschaften konstatiert.

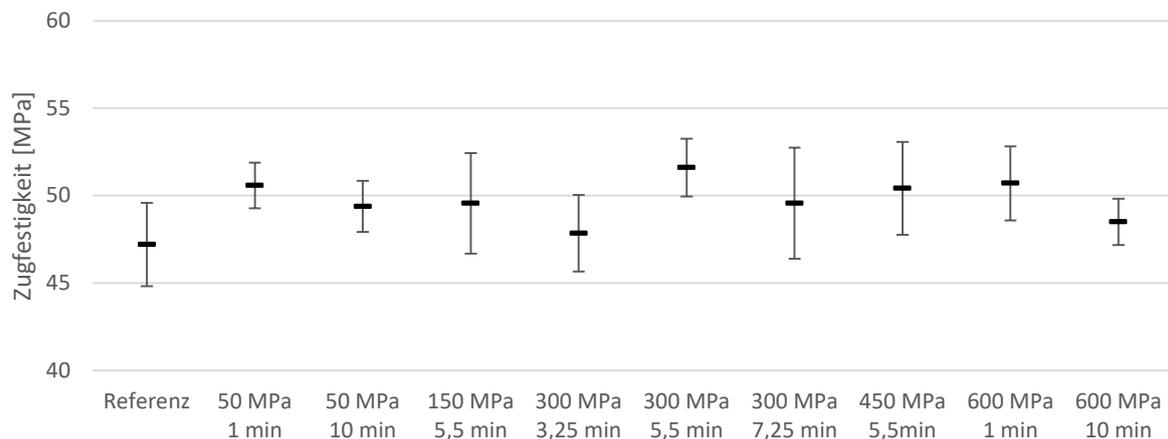


Abbildung 62: Zugfestigkeit in Längsrichtung der PET/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von der Intensität einer hochdruckinduzierten Pasteurisierung.

4.2.2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Auch für die PET-BO/PE Verbundfolie wurde die Schmelztemperatur und über das Integral des Schmelzpeaks die Schmelzenthalpie ermittelt. Die PET-Schicht im Verbund zeigte sich dabei gegenüber den beiden Behandlungsmethoden praktisch inert und zeigte keine signifikante Änderung der Schmelzenthalpie und der Schmelztemperatur (siehe Tabelle 26). Dies war unter der Berücksichtigung der hohen Werten der genannten Eigenschaften (siehe Tabelle 26) zu erwarten.

Allerdings zeigen GALOTTO ET AL. [GALO08], dass bei einer kombinierten Hochdruck-Temperaturbehandlung mit 500 MPa bei 50 °C Starttemperatur für 15 min ein signifikanter Anstieg der Schmelzenthalpie für PET gemessen werden kann. Wie in Kapitel 2.4.1.1 schon erwähnt, ergibt sich bei Betrachtung der Literatur jedoch kein einheitliches Bild. So konnten AYVAZ ET AL. [Ayva12] ebenfalls keinen Einfluss einer temperierten (110 °C) Hochdruckbehandlung auf PET messen.

Die PE-Folie im Verbund zeigte sich hingegen anfällig für die Hochdruckbehandlung und wies nach dieser eine niedrigere Schmelztemperatur sowie eine signifikant niedrigere Schmelzenthalpie auf. Auch die Ergebnisse von AYVAZ ET AL. [Ayva12] bestätigen diesen Einfluss, da hier ebenfalls eine niedrigere Schmelzenthalpie nach einer, allerdings temperierten (110 °C), Hochdruckbehandlung gemessen wurde. Auch hier ist jedoch die Lage noch unklar, da YOO ET AL. wiederum keinen Einfluss einer Hochdruckbehandlung (bei 25 °C und 75 °C Starttemperatur) feststellen konnten.

Die thermische Behandlung wirkte sich nicht auf die Schmelzenthalpie der Folie aus. Dieses Ergebnis wurde für den PET-BO-Anteil auch erwartet, da PET eine sehr hohe Schmelztemperatur besitzt, so dass eine Behandlung mit 90 °C den Kristallisationsgrad nicht beeinflussen sollte (auch wenn die Glasübergangstemperatur bei etwa 70 °C liegt). Im Gegensatz dazu wurde für den PE-Anteil nach den Ergebnissen der PP-BO/PE Verbundfolie (vgl. Kapitel 4.2.1.4) mit einem Sinken der Schmelzenthalpie gerechnet, da hier der Schmelzpunkt nochmals niedriger liegt als bei dem PE in der

PP-BO/PET Verbundfolie. Ein Grund dieser Abweichung könnte sein, dass es sich bei dem PE im PP-BO/PE-Verbund um eine PE-Peelfolie handelt, die vom Hersteller zielgerichtet modifiziert wurde. Leider wurden vom Hersteller hier keine näheren Informationen freigegeben, so dass eine tiefgehendere Diskussion diesbezüglich nicht möglich ist.

Tabelle 26: Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie der unterschiedlichen Fraktionen der PET-BO/PE Verbundfolie, sowie Werte aus der Literatur

PET-BO/PE Verbund- folie	Schmelztemperatur [°C]				nach [Baur13]		Schmelzenthalpie [J/g]	
	PET-BO	PE_ges.	PE_1*	PE_2*	PET	PE-LD	PET-BO	PE
Referenz	252,7 (0,11)	116,4 (0,32)	107,8 (0,20)	118,9 (0,19)	250	105	10,2 (0,20)	72,0 (2,06)
90 °C; 20 min	252,4 (0,16)	116,7 (0,17)	107,8 (0,10)	118,8 (0,01)	bis	bis	10,5 (0,03)	72,0 (1,95)
600 MPa; 10 min	252,8 (0,22)	115,6 (0,25)	107,9 (0,18)	119,1 (0,21)	260	118	10,4 (0,15)	59,5 (0,71)

Werte in den Klammern entsprechen der geschätzten Standardabweichung; *zweiter Heizlauf: Getrennte Bestimmung der Schmelztemperatur der zwei PE-Arten konnte nur im zweiten Heizlauf durchgeführt werden.

4.2.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse für die Verbundfolien

Die Effekte einer thermischen beziehungsweise hochdruckinduzierten Pasteurisation auf die beiden untersuchten Verbundfolien sind in Tabelle 27 nochmals qualitativ zusammengefasst. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, werden die mittlere Rauigkeit und die Oberflächenenergie der PP-BO-beziehungsweise PET-BO-Oberfläche im Gegensatz zu den Einschichtfolien nicht durch die beiden Behandlungsarten beeinflusst.

Bezüglich der Oberflächenrauigkeit, die bei den Einschichtfolien durch den Schrumpf zu erklären ist, bieten sich zwei Erklärungsansätze an. Zum einen liegt die Ausgangsrauigkeit bei der PET-Folie (Verbund) um ein sechsfaches über der Ausgangsrauigkeit der Einschichtfolie. Hier könnte die schon hohe Rauigkeit zu Beginn den Anstieg der Rauigkeit durch die Schrumpfung der Folie überlagern, so dass kein Effekt zu detektieren ist. Das ist allein schon deshalb der Fall, da sich auch der Vertrauensbereich erhöht und damit die Signifikanzschwelle höher wird. Zum anderen, und dieser Ansatz gilt für beide Verbundfolien, waren die Verbundfolien während der Behandlung auf ein Tray gesiegelt, was einem Schrumpf entgegenwirkt.

Wie im Kapitel Folienschrumpf (Grundlagen und Stand des Wissens) bereits erwähnt, kann ein Folienschrumpf nur stattfinden, wenn der potentiellen Energie, die in der orientierten Folie eingefroren ist, beim Freisetzen keine externe Kraft gegenüber steht [de V77; Wils74]. In der Literatur finden sich Werte für die Kräfte, die bei einem Folienschrumpf auftreten. Die Schrumpfspannung, die orientiertes PET bei thermisch induzierter Schrumpfung entwickelt, wurden mit 1-30 MPa beziffert [Trzn85; Paku85], die von orientierten PP mit 1-26 MPa [Cand85]. Diese Werte sind jedoch immer abhängig von den Bedingungen bei der Verstreckung (Reckverhältnis, Temperatur, ...) sowie bei der Schrumpfung (Temperatur, Zeit, ...). Ausgehend von diesen Spannungen lässt sich die maximale Kraft berechnen, die über die vier Seiten der Verbundfolie auf das Tray wirkt. Für den Folienschrumpf (PET-BO) in Maschinenrichtung ergibt sich auf Grund der Tray-Geometrie eine Fläche von $2,46 \times 10^{-6} m^2$ (205 mm Folienlänge mal $12 \mu m$ Foliendicke). Somit ergibt sich bei einer Schrumpfspannung von 30 MPa eine auf das Tray wirkende Kraft von 73,8 N. Allerdings liegen die Schrumpfspannungen für orientiertes PET im Bereich von 90 °C deutlich unter 20 MPa [Paku85], so dass hier geringere Werte angenommen werden können. Da keine Deformationen an den Trays erkannt wurden, war die durch die Behandlungsmethoden induzierte Spannung entweder niedriger als die aus der Literatur abgeleitete Spannung oder das Tray, welches funktionsgemäß für hohe Belastungen konstruiert wurde (Rippen), konnte den auftretenden Kräften widerstehen, da ansonsten

Deformationen an den Trays aufgetreten wären. Somit wirkt die Stabilität des Trays einem Folienschumpf entgegen, so dass auch die Oberflächenrauigkeit von den beiden Behandlungsmethoden nicht beeinflusst wird.

Da bei den Verbundfolien kein Einfluss einer Behandlung auf die mittlere Rauigkeit detektiert werden konnte, konnte postuliert werden, dass auch die Oberflächenenergie nicht durch eine Pasteurisation verändert wird, da die Änderungen der Oberflächenenergien bei den biaxial orientierten Einschichtfolien auf den Anstieg der Oberflächenrauigkeit zurückzuführen war. Diese Überlegung wurde durch die Ergebnisse bestätigt, da sich die Oberflächenenergien beider Folien nicht signifikant änderten.

Tabelle 27: Zusammenfassung der Auswirkungen einer Pasteurisation auf eine PP-BO/PE- beziehungsweise PET-BO/PE-Verbundfolie

	PP-BO/PE		PET-BO/PE			
	thermisch		Hochdruck		thermisch	
	PP-BO	PE	PET-BO	PE	PET-BO	PE
mittlere Rauigkeit	X	n/a	X	n/a	X	n/a
Oberflächenenergie	X	n/a	X	n/a	X	n/a
Zugfestigkeit		X		X		X
Schmelzenthalpie	X	↓	X	↓	X	X

Die Zugfestigkeit wurde bei der Betrachtung der Verbundfolien hinzugezogen, um sowohl Rückschlüsse aus den erlangten Informationen auf die Oberfläche zu ziehen als auch um die Verbundfolien auf ihre prinzipielle Eignung für die jeweilige Pasteurisationsmethode zu untersuchen. Wie zu erwarten (vgl. Juli10; Yoo14) wurde die Zugfestigkeit weder durch die hochdruckinduzierte noch durch die thermische Pasteurisation beeinträchtigt. Daraus lässt sich folgern, dass Materialeigenschaften wie Anordnung, Kettenverschränkung und Kristallinität nicht durch die Behandlungen verändert wurden.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen hingegen weisen darauf hin, dass sich die Kristallinität der PE-Schicht bei der thermischen Behandlung der PP-BO/PE Verbundfolie beziehungsweise bei der Hochdruckbehandlung der PET-BO/PE Verbundfolie verringert hat. Diese Diskrepanz der beiden Untersuchungsmethoden lässt sich durch einen Blick auf das E-Modul der unterschiedlichen Polymere erklären. Da die E-Module der PET- beziehungsweise PP-Schicht deutlich über denen der PE-Schichten liegen, tragen die PE-Schichten nur einen kleinen Teil zu der mechanischen Stabilität bei, so dass eine geringe Änderung im Kristallinitätsgrad sich nicht im detektierbaren Rahmen auf die Zugfestigkeit der Verbundfolien auswirkt.

Tabelle 28: E-Modul ausgewählter Polymere [Baur13]

	E-Modul [MPa]	
PET, teilkristallin	1800-3100	PP 1300-1800
PE-LD	200-400	PE-HD 600-1400

4.3 Auswirkung einer Pasteurisation auf eine regelmäßige Oberflächenstruktur

Aufbauend auf dem Ergebnis der Analyse der Einschichtfolien und Verbundfolien, dass durch eine Hochdruckbehandlung beziehungsweise thermische Pasteurisation genug Energie aufgebracht wird um die Oberfläche von biaxial orientierten Folien zu verändern, ergab sich die Überlegung, ob man dieses Potential für eine gezielte und prozessgesteuerte Veränderung der Oberfläche verwenden kann, durch die sich eine sachgerechte Behandlung detektieren lässt. Voraussetzung für eine Oberflächenveränderung der Folie beziehungsweise Oberfläche durch die genannten Behandlungsmethoden ist, dass die Molekülketten an der Oberfläche hohen lokalen Spannungen unterworfen sind. Dies konnte durch eine Prägung (Parameter der Prägung in Kapitel 3.2.1.3) einer künstlichen Oberflächenstruktur in eine cPP-Folie realisiert werden (siehe Tabelle 11).

Die mit der Oberflächenstruktur versehene cPP-Folie wurde anschließend einer Hochdruckbehandlung beziehungsweise einer thermischen Behandlung mit unterschiedlichen Intensitäten unterzogen. Dabei wurde sowohl der Behandlungsdruck (50 MPa; 150 MPa; 300 MPa; 450 MPa und 600 MPa) bzw. die Behandlungstemperatur (20 °C; 37,5 °; 55 °C; 72,5 °C und 90 °C), als auch die Behandlungsdauer (1-20 min) variiert. Ein genauer Überblick über die Versuchsplanung ist im Material und Methodenteil aufgeführt. Die thermischen Eigenschaften der verwendeten cPP Folie können dem Thermogramm in Abbildung 65 entnommen werden.

Für die Bewertung der Auswirkung einer thermisch- beziehungsweise hochdruckinduzierten Pasteurisation auf eine eingeprägte regelmäßige Oberflächenstruktur wurden zwei Kriterien herangezogen. Zum einen wurde geprüft, ob die Behandlung einen Einfluss auf die maximale Tiefe der Prägung hat, zum anderen wurde eine Histogrammanalyse durchgeführt um die mittlere Tiefe der Prägung über den Sekundärpeak zu bestimmen (vgl. Abbildung 40 und Abbildung 67).

4.3.1 Maximale Tiefe der Prägung

Die maximale Tiefe der Prägung war ein erster Versuch, einen Einfluss auf die regelmäßige Oberflächenstruktur zu quantifizieren. Jedoch zeigte sich, dass weder eine Hochdruckbehandlung noch eine thermische Behandlung einen Einfluss auf die maximale Tiefe des Profils haben, wie im Folgenden zunächst für die Hochdruckpasteurisation und anschließend für die thermische Behandlung gezeigt wird.

4.3.1.1 Hochdruckpasteurisation

Wie Abbildung 63 zu entnehmen ist, schwankt die maximale Tiefe der Prägung bei der unbehandelten Referenz um einen Wert von 140,6 nm. Damit liegt sie sehr nahe an der ermittelten Profilhöhe der Matrize von 140 nm (vgl. Kapitel 3.2.1.3). Der relativ große Vertrauensbereich, der für die meisten Behandlungsintensitäten in etwa ± 5 nm beträgt, lässt sich zum einen auf eine nicht exakte Matrize (vgl. Profillinie in Abbildung 29) und zum anderen auf das Ermittlungsverfahren zurückführen, mit dem die maximale Tiefe der Prägung ermittelt wurde. Wie in Kapitel 3.3.5 erläutert wird der jeweils tiefste Punkt (entspricht einem Pixel) innerhalb der manuell vorgegeben Suchfenster aus der Profillinie bestimmt. Da ein Pixel in den hier verwendeten rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen für eine untersuchte Fläche von etwa 0,0235 μm steht, wirken sich auch kleine Unebenheiten im Nanometerbereich an der Matrizenoberfläche auf die gemessene maximale Tiefe der Prägung aus.

Wie aus der Abbildung 63 hervorgeht, kommt es dabei zu keiner signifikanten Tiefenveränderung der Prägung. Die Mittelwerte der maximalen Tiefe der Prägung schwanken dabei zwischen 139,6 nm (450 MPa; 5,5 min) und 144,5 nm (300 MPa; 5,5 min).

Auswirkung einer Pasteurisation auf eine regelmäßige Oberflächenstruktur

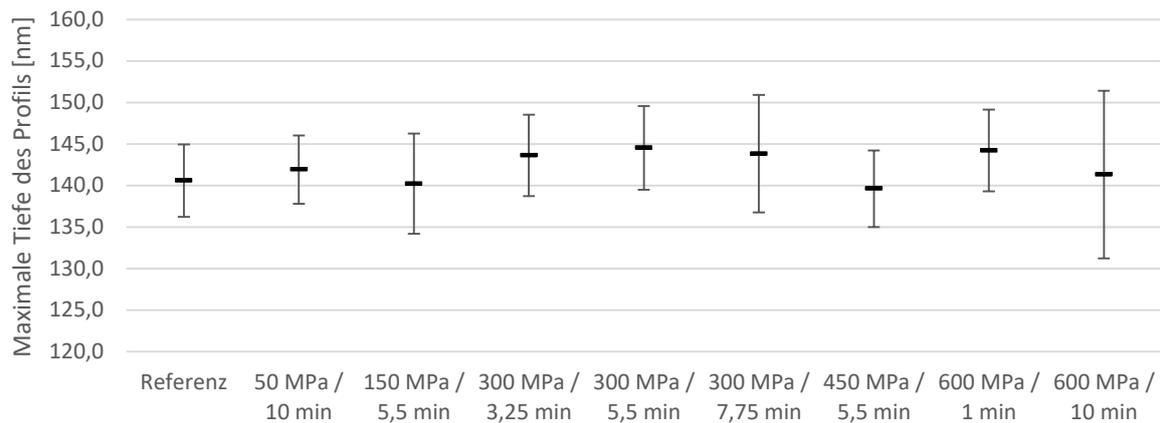


Abbildung 63: Auswirkung einer Hochdruckbehandlung unterschiedlicher Intensität auf die maximale Tiefe einer künstlich erzeugten Oberflächenstruktur ($n \geq 25$).

4.3.1.2 Thermische Pasteurisation

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der maximalen Tiefe der thermisch behandelten Proben. Auch hier liegt der Mittelwert der Referenz mit 138,8 nm in der Nähe an den zu erwartenden 140 nm. Die Schwankungsbreite der Messwerte bewegt sich in etwa auf dem Niveau, das auch bei den hochdruckbehandelten Proben beobachtet wurde.

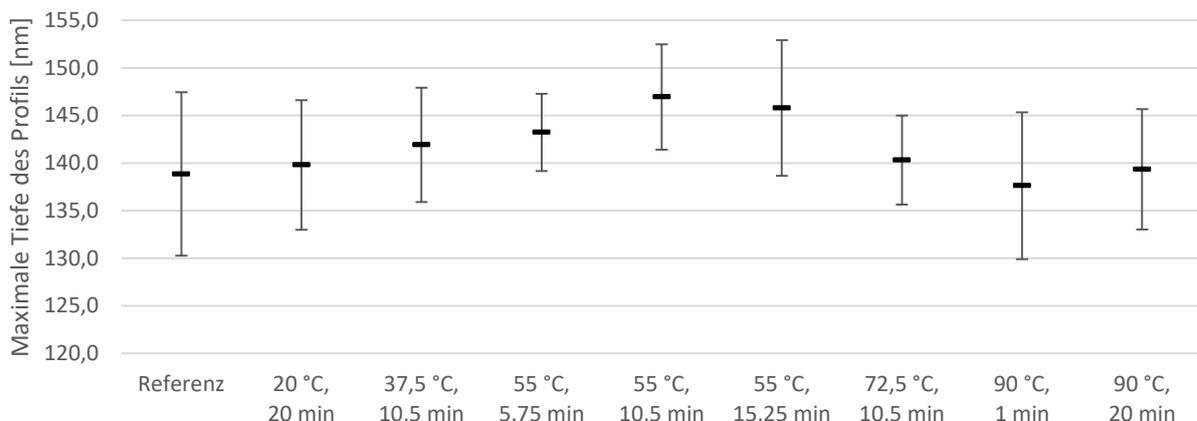


Abbildung 64: Auswirkung einer thermischen Pasteurisation unterschiedlicher Intensität auf die durchschnittliche Tiefe einer künstlich erzeugten Oberflächenstruktur ($n \geq 14$).

Wie Abbildung 65 zu entnehmen ist, liegt der Schmelzpeak des verwendeten cPP bei etwa 164 °C. Aus dem Thermogramm lässt sich ablesen, dass ab 116 °C ein höherer Wärmebedarf notwendig ist um die Probe zu erhitzen. Dies kann beispielsweise auf Schmelz-Rekristallisation-Schmelz Mechanismen [Blun87] oder unterschiedliche oder nicht perfekte Kristallarten zurückzuführen sein, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen [Aliz99]. Da die Behandlungstemperatur mit 90 °C deutlich unter diesem Bereich liegt und somit die Molekülbeweglichkeit im Polymer noch zu niedrig für solche Vorgänge ist, war zu erwarten, dass die thermische Behandlung keine Auswirkung auf die maximale Tiefe der Prägung hat.

Auswirkung einer Pasteurisation auf eine regelmäßige Oberflächenstruktur

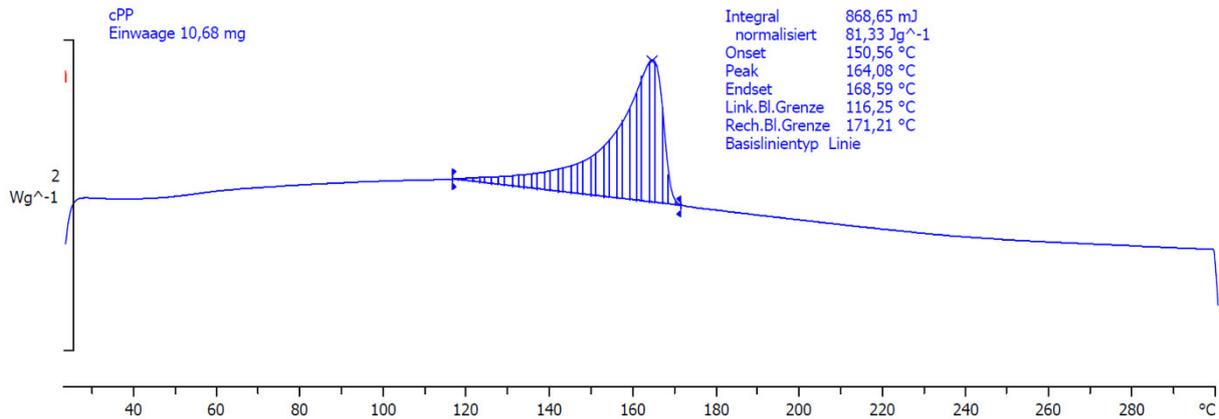


Abbildung 65: Thermogramm der für die regelmäßige Oberflächenstruktur verwendeten cPP Folie

4.3.2 Topographie der Prägung

Während bei der Ermittlung der maximalen Tiefe des eingepressten Profils nur ein äußerst geringer Anteil der vorliegenden Datenpunkte verwendet wurde, nämlich nur die Pixel, die sowohl auf der Profillinie als auch im Suchfenster liegen, wurden zur Beurteilung der Oberflächenstruktur bei der Histogrammanalyse alle Datenpunkte herangezogen.

Wie sich schon bei visueller Betrachtung der Abbildung 66 zeigt, unterscheiden sich die Ausprägung der beiden dargestellten Oberflächenstrukturen deutlich. Die Topographie der unbehandelten Probe (links) zeigt eine scharfe Abgrenzung der beiden Ebenen „Oberfläche“ und „Prägung“. Die Topographie der hochdruckbehandelten Probe (rechts) hingegen stellt sich diese Grenze deutlich verschwommener dar. Zwar ist das ursprüngliche Profil noch zu erkennen, allerdings ist der Höhenunterschied nicht mehr so klar abgestuft wie bei der unbehandelten Probe. Ein Blick auf die zugehörige Profillinie bestätigt diesen Eindruck. Bei der Referenz sind die Flanken der Prägung deutlich steiler und die Breite der Prägung ist im unteren Bereich deutlich ausgeprägter als bei der hochdruckbehandelten Probe. Dieser Einfluss kann mit einer Histogrammanalyse sicht- und quantifizierbar gemacht werden.

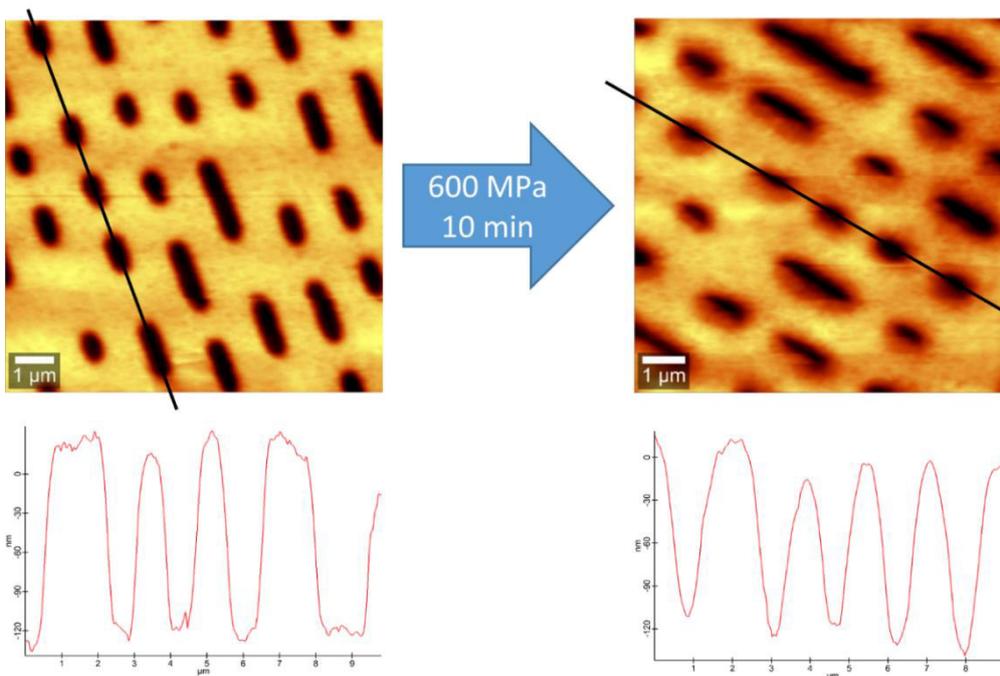


Abbildung 66: Veränderung der Topographie (oben) und der Profillinie (unten) durch eine Hochdruckbehandlung bei 600 MPa für 10 min. Schwarze Linie im oberen Bild ist der Verlauf der Profillinie.

Die für die Arbeit verwendeten rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurden in einer Auflösung von 512*512 Pixel erstellt. Somit besteht eine Aufnahme der Topographie aus jeweils 262.144 Pixeln. Jedem Pixel ist dabei ein Höhenwert zugeordnet. Werden nun die Pixel einer Aufnahme der Topographie der regelmäßigen Oberflächenstruktur in Höhenklassen mit einer Klassengröße von 1 nm eingeteilt, ergibt sich für das künstliche Profil ein spezifisches Histogramm. Dieses weist einen großen Primärpeak an der „Oberfläche“ also bei einer Höhe von 0 nm auf, da der größte Flächenanteil keine Prägung aufweist und somit um die kalkulatorische Oberfläche schwankt. Dieser Primärpeak weist dabei eine Spannweite von ca. 60 nm auf. Diese Breite von +/- 30 nm entspricht der Unebenheit der Oberfläche, in die die Pits hineingepresst wurden, das heißt die Oberflächenrauigkeit ohne die Pits würde in etwa im oben genannten Bereich liegen.

Desweiteren ist ein Sekundärpeak zu erkennen und zwar bei der Tiefe, die der Tiefe der Prägung, also -140 nm entspricht, da sich hier auf grund der Prägung zahlreiche Pixel mit dieser Höhe kumulieren. Die Spannweite des Sekundärpeaks beträgt bei der Referenz ca. 40 nm und verändert sich je nach Behandlungsintensität (siehe Abbildung 68). Beide Peaks weisen dabei etwa die Form einer Normalverteilung auf. Der Bereich zwischen den beiden Peaks, also zwischen ca. -120 nm bis -40 nm wird kann grob durch ein Plateau beschrieben werden, das heißt, für jede der darin liegenden Größenklassen existieren auf der Aufnahme etwa die gleiche Anzahl an Pixel. Ein solches Histogramm einer unbehandelten regelmäßigen Oberflächenstruktur ist in Abbildung 67 mit der zugehörigen AFM-Aufnahme dargestellt.

Im Folgenden wird zunächst auf den Einfluss der Hochdruckpasteurisation auf die Topographie der Prägung erläutert, im Anschluss daran der Einfluss einer thermischen Pasteurisation.

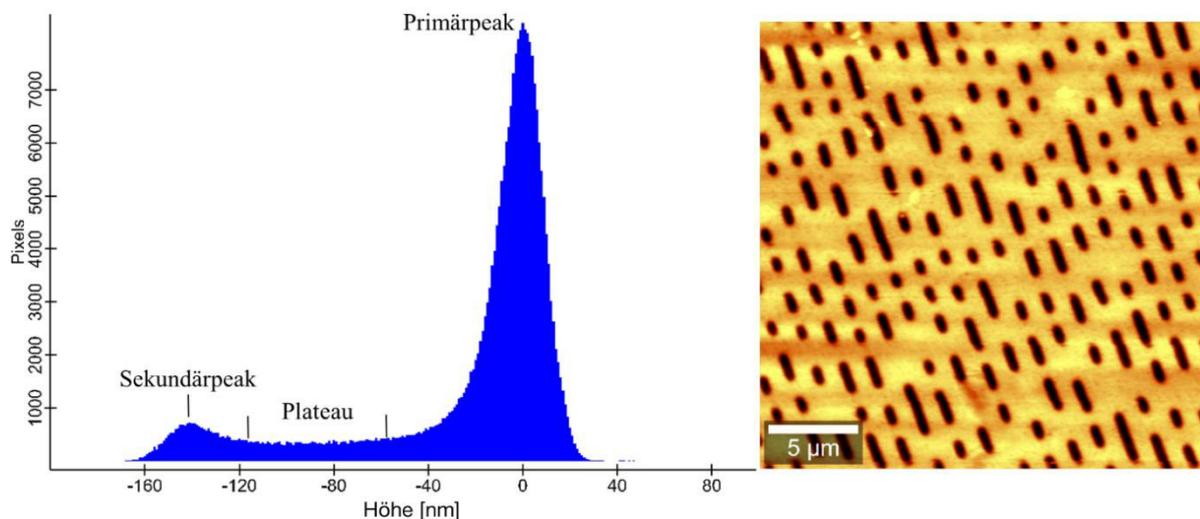


Abbildung 67: Links: Histogramm von der Topographie der Topographie der Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur. Rechts: Zugehörige Topographie der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme einer Folie mit regelmäßiger Oberflächenstruktur.

4.3.2.1 Hochdruckpasteurisation

Werden die gemittelten (vgl. Kapitel 3.3.4) Histogramme übereinandergelegt, wie es in Abbildung 68 durchgeführt wurde, zeigt sich, dass der Sekundärpeak mit steigender Behandlungsintensität in Richtung der kalkulierten Oberfläche von 0 nm wandert. Während der Sekundärpeak der Referenz (grün) bei der erwarteten Tiefe der Prägung von -140 nm liegt, verschiebt sich der Peak mit steigendem Behandlungsdruck und Dauer bis zu einem Wert von -120 nm bei einer Hochdruckbehandlung von 600 MPa und 10 min (rot). Auch die Ausprägung des Peaks nimmt mit steigender Behandlungsintensität ab. Während bei der Referenz der Sekundärpeak noch klar als solcher zu erkennen ist, flacht er bei steigender Behandlungsintensität deutlich ab.

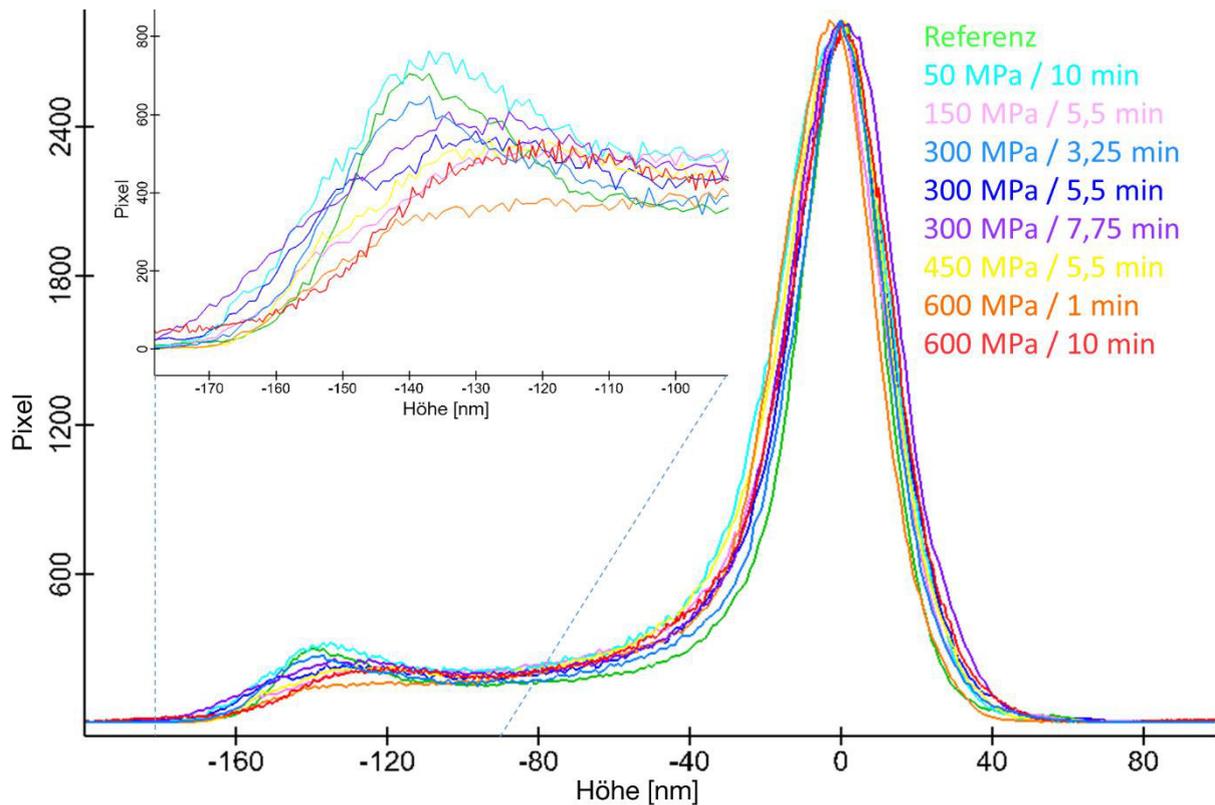


Abbildung 68: Histogramme der Topographie der Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur in Abhängigkeit zu den einzelnen Behandlungsintensitäten der Hochdruckbehandlung.

Um den Einfluss von Druck und Temperatur auf das Profil genauer zu bestimmen, wurden die Werte für den Sekundärpeak der jeweiligen Histogramme ermittelt und in Relation zur Höhe des aufgetragenen Drucks und Dauer der Hochdruckbehandlung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 zusammengefasst.

Eindeutig ist hier der Einfluss der Druckhöhe abzulesen. Mit steigendem Druck wird auch die Tiefe bei dem Sekundärpeak reduziert. So sinkt die Tiefe des Profils von -140 nm (Referenz) auf -130 nm (300 MPa; 5,5 min) und weiter auf -120 nm (600 MPa; 10 min).

Aber auch die Dauer der Behandlung scheint einen Einfluss auf die Tiefe des Profils zu haben. So weisen die Sekundärpeaks nach einer Hochdruckbehandlung mit 50 MPa für 10 min und einer Hochdruckbehandlung mit 300 MPa für 3,25 min jeweils eine Tiefe von -137 nm auf. Bei einer Hochdruckbehandlung mit jeweils 300 MPa für 3,25 min, 5,5 min beziehungsweise 7,75 min sinkt die Tiefe am Sekundärpeak entsprechend von -137 nm auf -130 nm auf -129 nm.

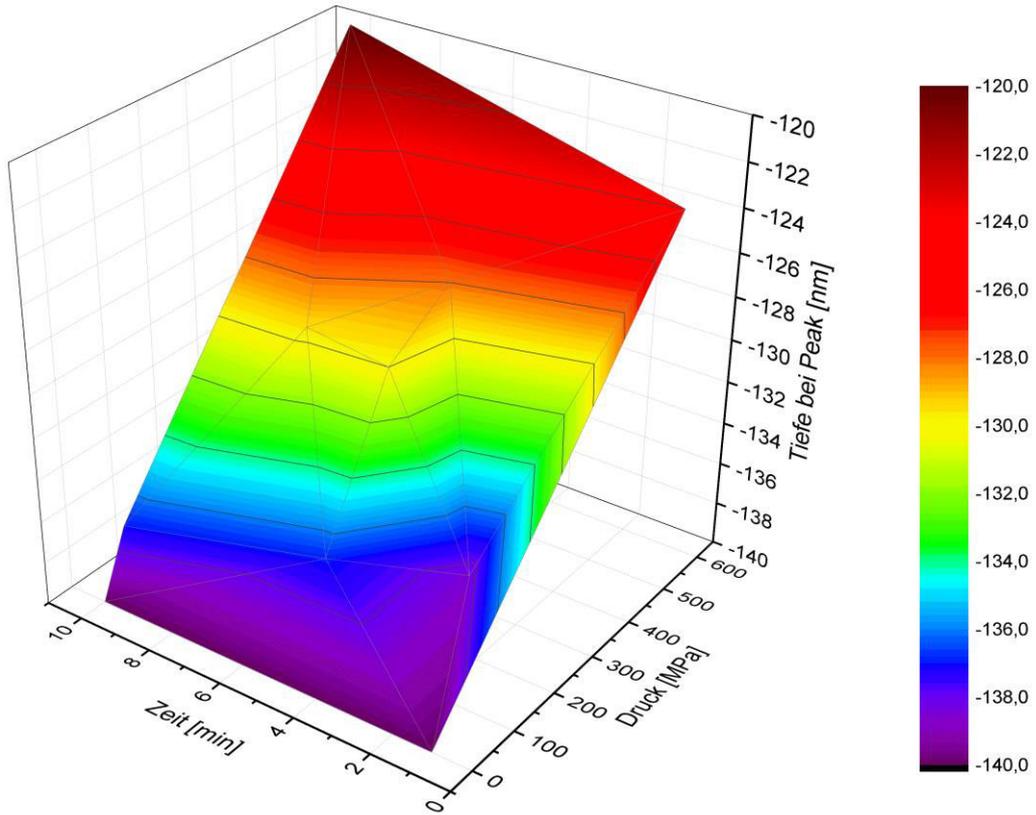


Abbildung 69: Einfluss von Höhe des Drucks und Dauer einer Hochdruckbehandlung auf die Tiefe eines künstlich erzeugten Profils am Sekundärpeak des Histogramms der Topographie.

4.3.2.2 Thermische Pasteurisation

Im Gegensatz zu der Hochdruckpasteurisation hat die thermische Behandlung der Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur keinen signifikanten Einfluss auf die Tiefe der Prägung bei dem Sekundärpeak, wie Abbildung 70 zu entnehmen ist. Die Lage des Sekundärpeaks schwankt dabei in einem Bereich von -133 nm (20 °C; 20 min) und -138 nm (55 °C; 10,5 min), wenn man von den Folien mit der Behandlungsintensität von 90 °C für 1 min absieht, die eine Tiefe von -145 nm aufweisen und damit aus der Reihe fallen.

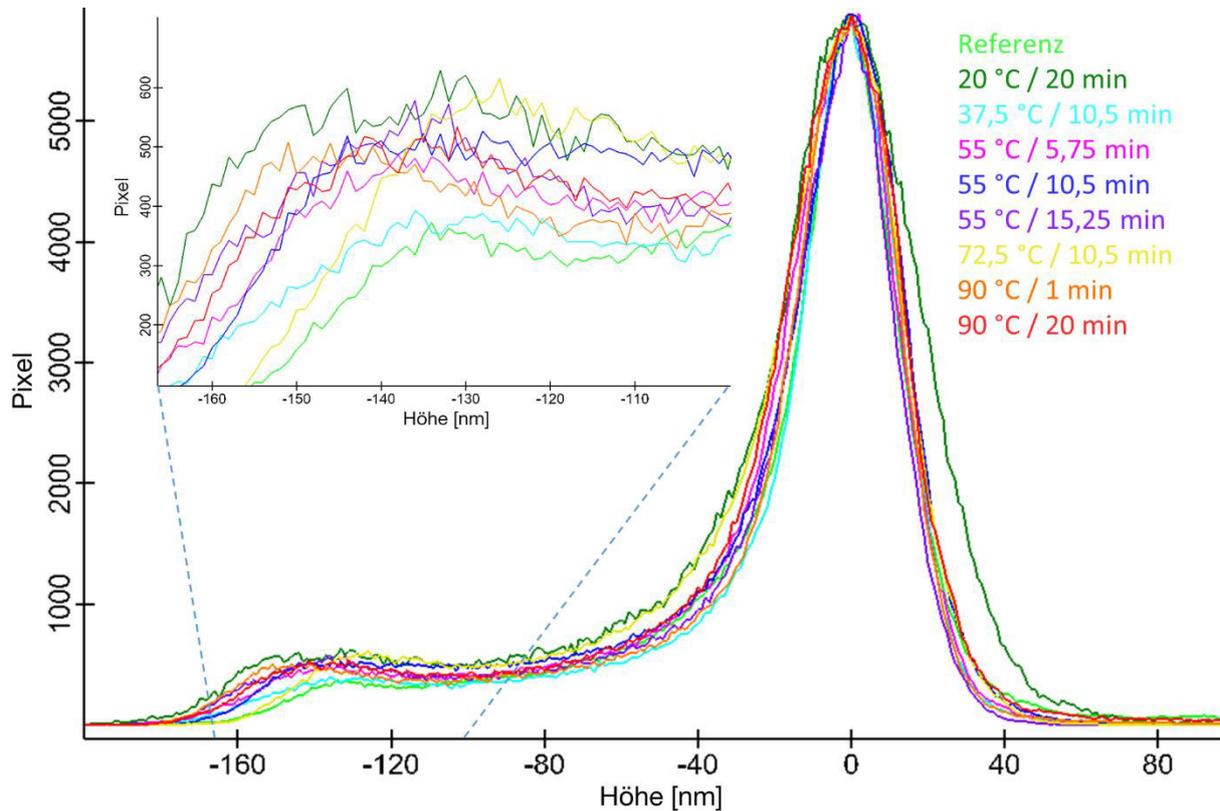


Abbildung 70: Histogramme der Topographie der Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur in Abhängigkeit zu den einzelnen Behandlungsintensitäten der thermischen Pasteurisierung.

4.3.3 Regelmäßige Oberflächenstruktur: Zusammenfassung und Diskussion

Nachdem die bei den Einschichtfolien noch signifikanten Änderungen der Oberflächenrauheit nicht auf das industriell eingesetzte Verbundsystem übertragen werden konnten, wurde mit der regelmäßigen Oberflächenstruktur eine Möglichkeit geschaffen, eine Hochdruckbehandlung direkt an der Verpackung sicht- und messbar zu machen.

Hierfür wurden Vertiefungen mit einer Tiefe von 140 nm in eine PP-Folie eingepreßt und mit dem Rasterkraftmikroskop nach einer thermischen beziehungsweise hochdruckinduzierten Pasteurisation vermessen. Die maximale Tiefe dieser Pits wurde dabei weder von der thermischen noch von der hochdruckinduzierten Pasteurisation verändert.

Im Gegensatz dazu wurde die geometrische Ausprägung der Pits jedoch durch eine Hochdruckbehandlung signifikant verändert. Durch die Behandlung komme es zu einem Abflachen oder Verschwimmen des Profils, wobei mit steigendem Druck auch das Profil immer undeutlicher ausgeprägt ist. Ist die Profillinie der unbehandelten Referenz noch fast eckig, werden die Kanten der Pits mit steigender Behandlungsintensität der Hochdruckbehandlung immer runder. Dieser Effekt konnte mit einer Histogrammanalyse quantifiziert werden. Dabei sank die Tiefe am Sekundärpeak des Histogramms von -140 nm bei der Referenz auf -120 nm nach einer Hochdruckbehandlung mit

600 MPa für 10 min.

Bei den Einschichtfolien konnte bei den biaxial orientierten Folien ein hochdruckinduzierter Schrumpf beobachtet werden, da durch die Kompression bzw. Dekompression Möglichkeiten für die Molekülketten geschaffen wurden, in einen energetisch günstigeren Zustand zu wechseln. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, lässt sich auch der detektierte Einfluss auf die regelmäßige Oberflächenstruktur erklären. Auch hier liegt ein teilkristallines Polymer vor, welches unter Temperatureinfluss in eine Form gebracht wurde, die nicht der energetisch günstigsten entspricht. Vor allem in Bereich der Pits wurde durch den Stempelvorgang Material zur Seite gepresst, komprimiert und in dieser Position durch ein Herabkühlen immobilisiert. Damit ergeben sich Regionen, die energetisch gesehen metastabil sind. So gibt es einen Bereich, in dem einzelne Molekülgruppen exponiert an der Oberfläche liegen, nämlich der Bereich, in dem die Pits die kalkulatorische Oberfläche erreichen. Des Weiteren gibt es einen Bereich in den Ecken der Prägung, in dem der Abstand zweier Oberflächen minimal ist (in den Ecken). Wird nun durch den Hochdruckprozess die Polymerfolie komprimiert, kommt es bei der Entspannung zu einer energetisch günstigeren Neuordnung der Moleküle, die sich in einer Änderung der Oberflächenstruktur zeigt. Grundsätzlich runden sich scharfe Kanten immer ab, da sich die Oberflächenenergie minimiert, beispielsweise auch bei dem Zusammenwachsen von Kristalliten (vgl. „Ostwald-Reifung“ [Ostw00]) Durch diesen Drang der Minimierung der Oberflächenenergie müssen sich Strukturen mit scharfen Knicken, also auch die erzeugten Vertiefungen, ausgleichen bzw. abrunden (vgl. Tropfenbildung).

Die Ähnlichkeit zwischen den Einschichtfolien und der regelmäßigen Oberflächenstruktur zeigt auch ein Vergleich der thermisch behandelten Proben. So ist der Anstieg der Oberflächenrauigkeit bei den thermisch behandelten Einschichtfolien deutlich geringer ausgeprägt, als der der hochdruckbehandelten Einschichtfolien. Analog dazu scheint auch bei der regelmäßigen Oberflächenstruktur der Eintrag an Energie durch die thermische Behandlung und die damit verbundene höhere Molekülbeweglichkeit für eine Neuordnung der Molekülketten nicht auszureichen, da die thermisch behandelten Proben keine signifikante Verschiebung des Sekundärpeaks aufweisen. Die durchgeführte Analyse mit dem DSC bestätigt diese Behauptung. So beginnt ein erstes Aufschmelzen von Kristallen in der cPP Folie laut dem Thermogramm in Abbildung 65 erst bei etwa 120 °C. Die Behandlungstemperatur von 90 °C konnte dadurch nicht ausreichend Energie zur Verfügung stellen um das Profil signifikant zu verändern.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von thermischen beziehungsweise hochdruckinduzierten Pasteurisationsprozessen auf die Oberfläche von polymeren thermoplastischen Verpackungsfolien und auf eine in eine thermoplastische Folien eingepresste regelmäßige Oberflächenstruktur untersucht.

Die Hochdruckbehandlung von Lebensmitteln ist ein produktschonendes Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit von verpackten Lebensmitteln. Allerdings sind die Auswirkungen auf die Oberfläche der dabei verwendeten Packstoffe noch nicht ausreichend untersucht. Aus Untersuchungen anderer Eigenschaften wie Wasserdampf- und Sauerstoffbarriere, Kristallinität, Zugeigenschaften und dem optischen Erscheinungsbild ist jedoch bekannt, dass durch eine Hochdruckbehandlung Veränderungen und Schäden an der Verpackung induziert werden können. Daher wurde in dieser Arbeit die Auswirkung einer druckinduzierten und thermischen Pasteurisation auf ausgewählte Oberflächeneigenschaften von polymeren Packstoffen untersucht. Die thermische Pasteurisation wurde dabei als Referenzbehandlung herangezogen.

Die Untersuchung der Auswirkungen erfolgte dabei systematisch in 3 Stufen. Zunächst wurde ein Screening an 6 verschiedenen Einschichtfolien (PE-LD, PE-HD, PET-BO, PP-BO, PA6-BO und PS) durchgeführt. Einschichtfolien wurden hierbei verwendet, um zum einen den Einfluss von Hilfsmitteln wie Kaschierklebern, Beschichtungsmaterialien und Haftvermittlern auszuschließen und zum anderen auch Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Folien in einem Verbund zu vermeiden. Als Kenngrößen wurden dabei die mittlere Oberflächenrauheit (gemessen mit AFM), mittlere Rauigkeit (Tastschnittmessung) und die Oberflächenenergie verwendet.

Bei Betrachtung der Einwirkung einer Pasteurisation auf die mittlere Rauigkeit konnte sowohl mit dem Rasterkraftmikroskop als auch mit Tastschnittmessungen ein signifikanter Einfluss auf biaxial orientierte Einschichtfolien (PA6-BO, PP-BO, PET-BO) festgestellt werden. Bei PE-HD Folien konnte eine geringfügige Abnahme der Rauigkeit gemessen werden, Folien aus PE-LD und PS zeigten keinen Einfluss der Behandlung. Die Zunahme der Rauigkeit bei den biaxial orientierten Folien kann auf einen Schrumpf der Folie zurückgeführt werden. Die Stabilität einer molekularen Orientierung hängt von dem Betrag der inneren Spannungen (beeinflusst von Prozessführung und thermischer Vorgeschichte) und den Möglichkeiten diese Spannungen abzubauen (Temperatur oder externen Spannungen) ab [Trzn92]. Die notwendige Energie für diesen Spannungsabbau wurde offenbar sowohl bei der Hochdruckbehandlung als auch durch die thermische Behandlung erreicht, so dass ein Schrumpf und damit verbunden ein Anstieg der mittleren Rauigkeit induziert wurde. Der Effekt trat dabei bei den hochdruckbehandelten Proben deutlicher auf als bei den thermisch behandelten Proben. Bei den thermisch behandelten Proben zeigt der Anstieg der mittleren Rauigkeit eine negative Korrelation mit der Höhe der Kristallitschmelztemperatur der Polymermaterialien.

Auf Grundlage der Kontaktwinkelmessungen konnte beiden Behandlungsmethoden kein Einfluss auf die Oberflächenenergie der meisten Folien zugerechnet werden. Nur die PE-LD-Einschichtfolie (beide Behandlungsarten) und die PE-HD-Folie (nach der thermischen Behandlung) wiesen eine leicht reduzierte Oberflächenenergie auf.

Im zweiten Schritt wurde die Oberfläche zweier industriell eingesetzter Verbundfolien untersucht, um Aussagen über anwendungsrelevante Strukturen treffen zu können und Wechselwirkungen zwischen den Folienschichten beurteilen zu können. Dabei wurden Folien ausgewählt, deren Oberseite aus einer biaxial orientierten Folie bestand um einen Vergleich zwischen Einschichtfolien und Verbundfolien anstellen zu können. Die ausgewählten Folien waren eine PET-BO/PE und eine PP-BO/PE Verbundfolie. Zusätzlich zu den schon bei den Einschichtfolien verwendeten Kenngrößen (mittlere

Rauigkeit und Oberflächenenergie) wurden noch die Zugfestigkeit, die Schmelzenthalpie und die Schmelztemperatur der Verbundfolien untersucht. Diese weiteren Untersuchungen wurden durchgeführt um eine bessere Datengrundlage zur Diskussion der Oberflächenveränderungen zu haben und Aussagen über die Einsatzfähigkeit der verwendeten Verbundfolien für die jeweilige Behandlungsart treffen zu können.

Die PP-BO/PE Verbundfolie erwies sich als nicht hochdrucktauglich, so dass für diese Folie keine Ergebnisse der Hochdruckbehandlung vorliegen. Der nach Betrachtung der Einschichtfolien zu erwartende Anstieg der mittleren Rauigkeit der biaxial orientierten Folienoberfläche durch eine thermische Behandlung konnte nicht nachgewiesen werden. Sowohl die mittlere Rauigkeit als auch die Oberflächenenergie der PET-BO und PP-BO Oberfläche wurden durch keine der beiden Behandlungsarten beeinflusst. Hier fungiert offenbar der Tray, auf den die Folie gesiegelt ist, als externe Kraft, die der Schrumpfung der biaxial orientierten Schicht entgegenwirkt. Auch die Zugfestigkeit und das thermische Verhalten der Verbundfolien wurden durch die unterschiedlichen Behandlungsmethoden nicht signifikant verändert. Diese Ergebnisse bestätigen, wie die vorhandenen Publikationen zu diesem Thema, dass die meisten Verbundfolien mit Ausnahmen wie Verbundfolien mit Aluminiumschicht oder Aluminiumbedampfung für eine Hochdruckbehandlung von vakuumverpackten Lebensmitteln geeignet sind.

Im dritten Schritt wurde auf Grundlage der bis dahin erarbeiteten Ergebnisse, dass durch eine Hochdruckbehandlung beziehungsweise thermische Pasteurisation im Grundsatz genug Energie aufgebracht wird, um die Oberfläche von biaxial orientierten Folien zu verändern, überprüft, ob dieses Potential für eine gezielte und prozessgesteuerte Veränderung der Oberfläche nutzbar gemacht werden kann.

Dazu wurde in eine cPP Folie ein Profil mit 140 nm Tiefe eingeprägt und die Folie einer thermischen Behandlung und einer Hochdruckbehandlung mit unterschiedlichen Behandlungsintensitäten (20 °C bis 90 °C bzw. 50 MPa bis 600 MPa für 1-20 min) unterzogen. Anschließend wurde die maximale Tiefe des Profils und die Tiefenverteilung des Profils ermittelt.

Die maximale Tiefe der Prägung wurde durch keine der Behandlungsarten beeinflusst. Im Gegensatz dazu wurde die Ausprägung der Struktur jedoch durch eine Hochdruckbehandlung signifikant verändert. Die Behandlung führt zu einem Abflachen des Profils, wobei mit steigendem Druck auch das Profil immer undeutlicher ausgeprägt ist. Hat die Profillinie der unbehandelten Referenz einen fast rechteckigen Querschnitt, werden die Kanten der Prägungen mit steigender Behandlungsintensität der Hochdruckbehandlung immer runder. Dieser Effekt konnte mit über eine Analyse der Tiefenverteilung quantifiziert werden. So sank die häufigste Tiefe am Sekundärpeak des Histogramms der Tiefenverteilung von -140 nm bei der Referenz auf -120 nm nach einer Hochdruckbehandlung mit 600 MPa für 10 min. Bei der thermischen Behandlung mit 90 °C konnte dieser Effekt nicht nachgewiesen werden.

5.2 Ausblick

Die hier vorliegende Arbeit füllt mit der gezielten Betrachtung der Auswirkung einer Hochdruckbehandlung auf die Oberfläche von thermoplastischen Verpackungsmaterialien eine Lücke, die bisher noch nicht untersucht wurde. Zumindest im Bereich von vakuumverpackten Lebensmitteln ist damit die Eignung von polymeren Packstoffen für die Hochdruckbehandlung nun grundsätzlich und umfassend unter Beweis gestellt, wenn man von einigen Kombinationen wie z. B. Folienverbunde mit Aluminiumfolie oder peelfähigen Siegelschichten absieht. Für den Anwendungsbereich der Hochdruckbehandlung von vakuumverpackten Lebensmitteln wurden auch schon Designkriterien und Ansätze entwickelt, um auftretenden Probleme wie z. B. Delaminationen zu vermeiden oder zu minimieren (vgl. [Fral14]).

Mit dem in dieser Arbeit konzeptionierten, nachgewiesenen und quantifizierten Effekt einer Hochdruckbehandlung auf eine regelmäßige Oberflächenstruktur ist ein neuer Weg eingeschlagen worden. Nachdem das Ziel, hochdruckfähige Verpackungen zu finden, sie zu verbessern und ihre Unbedenklichkeit für den Nahrungsmittelkonsumenten nachzuweisen (fast) vollständig erreicht ist, werden neue Möglichkeiten und Ansätze für die Verpackung aufgezeigt. Neben verpackungstechnischen Mehrwerten wie antimikrobielle Effekte, feuchtigkeitsabsorbierende und sauerstoffzehrende Eigenschaften und antioxidative Wirkungen (vgl. Pere12), können dies auch prozesstechnische Mehrwerte sein.

Diesen Ansatz eines prozesstechnischen Mehrwerts verfolgt der in dieser Arbeit postulierte und nachgewiesene Effekt einer Hochdruckbehandlung auf eine regelmäßige Oberflächenstruktur. Dieser Effekt bietet die Möglichkeit, eine Hochdruckbehandlung in der Produktionslinie direkt an der Verpackung nachzuweisen und kann damit zur Prozesssicherheit und Rückverfolgung beitragen.

Das in den Versuchen verwendete Material Polypropylen wird auch in der Lebensmittelindustrie für Tiefziehschalen eingesetzt. Eine mögliche Prozesskontrolle ohne aufwändige oder kostenintensive Installation zusätzlicher Komponenten könnte wie folgt aussehen:

Bei Tiefziehen der Schalen wird über die Gegenform ein regelmäßiges Profil in die Unterschale der Verpackung eingepreßt. Die Schale wird nun auf herkömmliche Weise befüllt, versiegelt und hochdruckbehandelt. Vor der Etikettierung und Freigabe der Schalen kann z. B. über einen kohärenten Laser (vgl. [Huke14]) und dessen Streuung durch die regelmäßige Oberflächenstruktur geprüft werden, ob diese bestimmte Verpackung tatsächlich mit ausreichend Druck beaufschlagt wurde, da durch eine hochdruckinduzierte Änderung des Profils auch die Helligkeitsverteilung verändert wird. Diese Änderung kann mit einer Kamera erfasst und von einem Rechner ausgewertet werden. Damit lassen sich Risiken wie z. B. Durchleitung unbehandelter Verpackungen, Ausfall der Druckmesstechnik oder Bedienerfehler minimieren.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vorgehensweise und Untersuchungssystematik	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung verschiedener Anordnungen von Monomeren in Polymeren. Nach [Bonn09; Mira03].	4
Abbildung 3: Schematische Darstellung von Polymermolekülen. Nach [Mira03].	4
Abbildung 4: Taktizität von Polymeren am Beispiel von $[(CH_2)(CHR)]_n$. (d) = Assymetrisch substituiertes Kohlenstoffatom; (l) = um 180° rotiertes (d); [Sund07].	5
Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines Extruders [Bonn09].	6
Abbildung 6: Simultaner Orientierungsprozess in Maschinen- und Querrichtung. Nach [Peac06; Robe93].	7
Abbildung 7: Molekülstruktur eines semikristallinen Polymers vor (A) und nach einer Orientierung (B). Nach [Bonn09] und [Brau05].	8
Abbildung 8: Anwendungsbeispiel Charakterisierung der Oberflächenstruktur einer PHBV-Folie mittels Rasterkraftmikroskop: Hintergrund: Aufnahme mit dem optischen Mikroskop, Vordergrund: AFM-Aufnahmen mit unterschiedlicher Größe. Quelle: Eigene Aufnahmen.	11
Abbildung 9: Prinzip eines Druckübersetzers, nach [Crac01]	13
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Direkten und Indirekten Hochdruckbehandlung. Nach [Urru05].	14
Abbildung 11: Typischer Druck- und Temperaturverlauf eines wasserbasierten Lebensmittels während einer Hochdruckbehandlung. Druckaufbau, t_1 - t_2 ; Druckhaltezeit, t_2 - t_3 ; Dekompression, t_3 - t_4 . Nach [Nguy10].	18
Abbildung 12: Druck- und Temperaturbereiche typischer Hochdruckanwendungen (links) und Auswirkungen von Hochdruck auf Mikroorganismen (rechts). Logarithmische Darstellung nach [Nguy10; Foll12].	19
Abbildung 13: Schematische Darstellung der potentiellen Auswirkungen einer Hochdruckbehandlung auf Verpackungsmaterialien. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).	22
Abbildung 14: Interpretation der Beiträge zum spezifischen Volumens eines Polymers und deren Temperaturabhängigkeit nach [Budd05].	25
Abbildung 15: Diffusion eines Moleküls nach [Scha03]	25
Abbildung 16: Sorptionsgleichgewicht von CO_2 in PSU bei 313 K. Die Daten wurden Tang et al. . und Sada et al. . entnommen. Die Gewichts-Gewichtsprozente von Sada wurden berechnet mit $\rho_{PSU}=1,24 \text{ g/cm}^3$. Nach . (eigene Arbeit).	30
Abbildung 17: Analyse eines Schadens durch lokale, explosive Dekompression mittels optischen Mikroskop, Raman-Mikroskopie und Rasterkraft-Mikroskopie [Rich11].	31
Abbildung 18: Beschädigte SiO_x -Schicht. Farbuweisung im rechten Bild: grün=PET, blau=PE-LD, magenta=Klebstoff/ SiO_x [Rich11].	31
Abbildung 19: Darstellung eines typischen AFMs im Tapping Mode. Nach [Schi07].	35

Abbildung 20: Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie im Pulsed-Force-Modus. Nach [Sopp05].	37
Abbildung 21: Oben: Schematische Darstellung von Spitze, Cantilever und Oberfläche mit Informationen über Abstand (z) und Amplitude (A) für die Betriebsarten Kontakt-, Nichtkontakt- und Intermittierender Kontakt-Modus. Unten: Lennard-Jones-Potential in Abhängigkeit vom Abstand (z). Rot markiert ist der Bereich der mit dem jeweiligen Modus erfasst werden kann. Nach [Soer98]	38
Abbildung 22: Ausbildung eines konkaven Meniskus zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche und benötigte Radien für Berechnung des Kelvin-Radius sowie der resultierenden Kraft. Strichpunktlinie stellt Rotationsachse dar. Nach [Carp07; Stif00].....	39
Abbildung 23: Youngsche Gleichung und Kontaktwinkel nach Young. Nach [Kwok99].	41
Abbildung 24: Ermittlung der Oberflächenenergie mittels linearer Regression. Beschriftung mit den Termen aus Gleichung 11 nach [Rabe71].	42
Abbildung 25: Schematisches σ/ε -Diagramm von Werkstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften (a, b, c, d) [DIN EN ISO 527-1].....	44
Abbildung 26: Thermogramm mit einem schematischen Kurvenverlauf für ein Polymer	46
Abbildung 27: Mikrotomschnitte der verwendeten Verbundfolien. A: PET-BO/PE; B: PP-BO/PEpeel	48
Abbildung 28: Oberfläche (PET-BO) der PET-BO/PE Verbundfolie	49
Abbildung 29: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Matrize und resultierende Profillinie.....	49
Abbildung 30: Skizze des verwendeten Presswerks zur Erzeugung einer regelmäßigen Oberflächenstruktur	50
Abbildung 31: Druck- und Temperaturverlauf während der Hochdruckpasteurisation. Durchgezogene Linie: Druckverlauf; gestrichelte Linie: Temperaturverlauf.....	51
Abbildung 32: Schematische Darstellung des AFM-Aufbaus und des Strahlengangs im Pulsed-Force-Modus. Rot = Weg des Lasers [WITE12].....	52
Abbildung 33: Verbleibende Abweichung in y-Richtung nach Anwendung der Methode in Abbildung 35. Links: unbehandelte Referenz, Rechts: Messung nach einer Behandlung	54
Abbildung 34: Methode zur Erzielung bestmöglicher räumlicher Kongruenz der untersuchten Flächen vor und nach der Behandlung	55
Abbildung 35: Anwendungsbeispiel der Häufigkeitsverteilung. Von oben links in Pfeilrichtung: Topographie mit Artefakten; Darstellung der Höhenverteilung im Histogramm als Pixelanzahl pro Höhenklasse; resultierende Maske für die Bereiche, die zur Berechnung der Rauigkeit nicht herangezogen werden (schwarz): Schwarze Pixel besitzen die boolesche Variable 0, gelbe Pixel 1.	56
Abbildung 36: A: Schema eines nicht linearen Scannerverhaltens; B1: Profil der Höhe der Originalaufnahme B2 (rote Linie) und der Aufnahme nach Niveaueausgleich B3 (schwarze Linie); AFM Aufnahme und gelevelte Höhenangabe vor (C1) und nach (C2) dem Niveaueausgleich mittels line-subtraction 1. Ordnung.....	57

Abbildung 37: Modulationskurve im Pulsed Force Mode mit den Suchfenstern zur Bestimmung der Steifigkeit (grün), F_{\max} (rot) und der Adhäsion (blau) [WITe12].	58
Abbildung 38: Prinzip eines segmentierten Fotodetektors. Nach [Schö10; Sawy08].	59
Abbildung 39: Kraft-Abstand-Kurve	59
Abbildung 40: Vorgehensweise bei der Histogrammanalyse.	62
Abbildung 41: Bestimmung der maximalen Tiefe des Profils. A: Topographie der Folie mit regelmäßiger Oberflächenstruktur mit Skala und Profillinie (rot). B: Aus der Profillinie resultierendes Profil. Grün dargestellt die jeweiligen Suchbereiche für die maximale Tiefe.	63
Abbildung 42: Iterative Bestimmung der Tropfenkontur an einem liegenden Tropfen am Beispiel von Wasser auf PA6 (eigenes Bild).	64
Abbildung 43: Taststrecke l_t , Messstrecke l_m und Einzelmessstrecke l_r nach DIN EN ISO 4288 und DIN EN ISO 4287. Abbildung von [JENO13].	64
Abbildung 44: AFM-Aufnahme der Topographie von PA6 mit 15 μm Kantenlänge nach Niveaueausgleich. Unbehandelt (links) und nach einer Hochdruckbehandlung von 600 MPa für 10 min (rechts). In der Mitte ist die Skala des Höhenmaßstabs dargestellt.	71
Abbildung 45: Differenz der mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen der Referenz und nach einer Hochdruckbehandlung bei 600 MPa für 10 min ermittelt aus AFM-Aufnahmen der Topographie mit 15 μm (oben) und 50 μm (unten) Kantenlänge ($n=5$).	72
Abbildung 46: Differenz der aus AFM-Messungen erhaltenen mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen einer unbehandelten Probe und einer kongruenten Messung derselben Probe nach einer Hochdruckbehandlung bei 600 MPa für 10 min ($n_{\min}=10$).	73
Abbildung 47: Einfluss einer hochdruckinduzierten Pasteurisation (600 MPa; 10 min) auf die mittlere Rauigkeit der Folienoberfläche ermittelt mit Tastschnittmessungen. X-MD: Referenz, gemessen in Längsrichtung (machine direction); HP-MD: Hochdruckbehandelt, gemessen in Längsrichtung; X-CD: Referenz, gemessen in Querrichtung (cross direction); HP-CD: Hochdruckbehandelt, gemessen in Querrichtung. Die Werte von PS wurden zur vereinfachten Darstellung um den Faktor 10 reduziert.	74
Abbildung 48: Differenz der mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen der Referenz und nach einer thermischen Pasteurisation bei 80 °C für 20 min ermittelt aus einer AFM-Aufnahme der Topographie mit 15 μm (oben) und 50 μm (unten) Kantenlänge ($n=5$).	75
Abbildung 49: Differenz der mittleren Rauigkeit unterschiedlicher Einschichtfolien zwischen einer unbehandelten Probe und einer kongruenten Messung derselben Probe nach einer thermischen Pasteurisierung bei 80 °C für 20 min ($n=6$).	75
Abbildung 50: Einfluss einer thermischen Pasteurisation (80 °C/20 min) auf die mittlere Rauigkeit der Folienoberfläche ermittelt mit Tastschnittmessungen. X-MD: Referenz, gemessen in Längsrichtung (machine direction); PAST-MD:	

thermisch behandelt, gemessen in Längsrichtung; X-CD: Referenz, gemessen in Querrichtung (cross direction); PAST-CD: thermisch behandelt, gemessen in Querrichtung. Die Werte von PS wurden zur vereinfachten Darstellung um den Faktor 10 reduziert.	76
Abbildung 51: Mit der Kontaktwinkelmessung bestimmte Oberflächenenergien der unbehandelten (grüne Querstreifen), hochdruckpasteurisierten (600 MPa, 10 min; blaue Punkte) und thermisch pasteurisierten (80 °C, 20 min; rote Längsstreifen) Einschichtfolien. Grau hinterlegte Werte stehen für korona-behandelte Folien. Quelle der Literaturwerte: ¹ [Fals07] ² [Kopc10].	78
Abbildung 52: Vergleich der Profillinien ermittelt mit den Rasterkraftmikroskop und Tastschnittmessung.	81
Abbildung 53: Mittlere Rauigkeit der PP-Oberfläche einer PP/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Behandlungstemperatur und Behandlungsdauer. Ermittelt mit Tastschnittmessungen in Längs- (links) bzw. Querrichtung (rechts). Blauer Punkt: Referenz; gelbes Quadrat: 20 °C, 1 min; rotes Dreieck: 90 °C, 20 min.	85
Abbildung 54: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der PP-BO Oberfläche einer PP-BO/PE Verbundfolie (nicht flächenkongruent).	86
Abbildung 55: Oberflächenenergie von PP-BO einer PP/PE Verbundfolie nach einer hochdruckinduzierten thermischen Pasteurisation bei 90 °C für 20 min. Abgebildet sind die Werte der unbehandelten Referenz (punktiert) und die Werte der thermisch behandelten Folie (schraffiert).	86
Abbildung 56: Zugfestigkeit in Längsrichtung der PP/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer einer thermischen Pasteurisierung.	87
Abbildung 57: Thermogramm der PP-BO/PE Referenz.	88
Abbildung 58: Mittlere Rauigkeit der PET-BO-Oberfläche einer PET-BO/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Behandlungstemperatur, -druck und Behandlungsdauer. Ermittelt mit Tastschnittmessungen in Längs- (links) bzw. Querrichtung (rechts). Punkt: Referenz; Quadrat: 20 °C, 1 min; Dreieck: 90 °C, 20 min; Raute: 600 MPa, 10 min.	89
Abbildung 59: Vergleich der mit einem Rasterkraftmikroskop ermittelten Topographie der PET-BO Einschichtfolie mit der PET-BO Oberfläche der PET/PE Verbundfolie im unbehandelten, thermisch- und hochdruckbehandelten Zustand (nicht flächenkongruent).	90
Abbildung 60: Oberflächenenergie von PET-BO einer PET-BO/PE Verbundfolie nach einer hochdruckinduzierten (600 MPa, 10 min) und thermischen Pasteurisation (90 °C, 20 min). Unbehandelte Referenz (Schraffierung), Hochdruckbehandelte Folie (Längsstreifen), thermisch behandelte Folie (Querstreifen).	91
Abbildung 61: Zugfestigkeit in Längsrichtung der PET/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer einer thermischen Pasteurisierung.	91
Abbildung 62: Zugfestigkeit in Längsrichtung der PET/PE Verbundfolie in Abhängigkeit von der Intensität einer hochdruckinduzierten Pasteurisierung.	92
Abbildung 63: Auswirkung einer Hochdruckbehandlung unterschiedlicher Intensität auf die maximale Tiefe einer künstlich erzeugten Oberflächenstruktur ($n \geq 25$).	96

Abbildung 64: Auswirkung einer thermischen Pasteurisation unterschiedlicher Intensität auf die durchschnittliche Tiefe einer künstlich erzeugten Oberflächenstruktur ($n \geq 14$)	96
Abbildung 65: Thermogramm der für die regelmäßige Oberflächenstruktur verwendeten cPP Folie	97
Abbildung 66: Veränderung der Topographie (oben) und der Profillinie (unten) durch eine Hochdruckbehandlung bei 600 MPa für 10 min. Schwarze Linie im oberen Bild ist der Verlauf der Profillinie.	97
Abbildung 67: Links: Histogramm von der Topographie der Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur. Rechts: Zugehörige Topographie der rasterkraftmikroskopischen Aufnahme einer Folie mit regelmäßiger Oberflächenstruktur.	98
Abbildung 68: Histogramme der Topographie der Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur in Abhängigkeit zu den einzelnen Behandlungsintensitäten der Hochdruckbehandlung.	99
Abbildung 69: Einfluss von Höhe des Drucks und Dauer einer Hochdruckbehandlung auf die Tiefe eines künstlich erzeugten Profils am Sekundärpeak des Histogramms der Topographie.	100
Abbildung 70: Histogramme der Topographie der Folien mit regelmäßiger Oberflächenstruktur in Abhängigkeit zu den einzelnen Behandlungsintensitäten der thermischen Pasteurisierung.	101

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Methoden der Oberflächencharakterisierung. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden sind grau hinterlegt. Nach [Stam08].	9
Tabelle 2: Literatur zum Effekt von hohem hydrostatischem Druck auf Mikroorganismen	19
Tabelle 3: Reversible strukturelle Änderungen: Abnahme der Diffusions- oder Permeationskoeffizienten von Aromakomponenten. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).	24
Tabelle 4: Irreversible strukturelle Änderungen: Änderung der Kristallinität. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).	27
Tabelle 5: Schäden in anorganischen Schichten. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).	28
Tabelle 6: Kritische Temperatur und kritischer Druck typischer Schutzgase [Ems198; Lax67]. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).	29
Tabelle 7: Lösung von Schutzgasen in Polymeren: Auftretende Schadensbilder. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).	32
Tabelle 8: Sorptionsinduzierter Anstieg der Kristallinität. Nach [Flec14] (eigene Arbeit).	33
Tabelle 9: Temperaturen und Heißhaltezeiten für die thermische Pasteurisierung von Lebensmitteln	34
Tabelle 10: Mögliche Artefakte bei der Rasterkraftmikroskopie gruppiert nach ihrer Ursache [Eato10; Rapo07].	40
Tabelle 11: Überblick über die verwendeten Folien	47
Tabelle 12: Parameter der hochdruckinduzierten und thermischen Pasteurisation	51
Tabelle 13: Versuchsplan für die Verbundfolien und die Folie mit regelmäßiger Oberflächenstruktur. Grau dargestellt sind die durchgeführten Kombinationen von Druck bzw. Temperatur und Zeit. Tabelle A: Thermische Pasteurisation, Tabelle B: Hochdruckpasteurisation.	52
Tabelle 14: Parameter der verwendeten Cantilever und verwendete Einstellungen für das Rasterkraftmikroskop	53
Tabelle 15: Parameter zur Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessung	64
Tabelle 16: Testbedingungen und verwendetes System bei der Zugprüfung	65
Tabelle 17: Parameter der dynamischen Differenzkalorimetrie	66
Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der durchgeführten t-Tests für die Ergebnisse der Rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen (links) und des Tastschnittverfahrens (rechts).	77
Tabelle 19: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung (Zwei-Stichproben-t-Tests)	79
Tabelle 20: Berechnung des Folienschrumpfs in Abhängigkeit von der gemittelten Rautiefe und dem mittleren Rillenabstand am Beispiel von PP-BO	82
Tabelle 21: Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur der in den Einschichtfolien verwendeten Thermoplaste. (Richtwerte der angegebenen Quelle entnommen. Abweichungen z. B. feuchteabhängig möglich)	83

Tabelle 22: Postulierter Einfluss der mittleren Rauigkeit auf die Kontaktwinkelmessung in Abhängigkeit von dem absoluten Wert der Rauigkeit und dem Kontaktwinkel von Wasser auf der unbehandelten Folie nach [Buss84] sowie die Übereinstimmung (grüne Felder) mit den ermittelten Werten. *Reduzierung des Mittelwerts, aber nicht signifikant (vgl. Abbildung 51).....	84
Tabelle 23: Ergebnisse des Zwei-Stichproben-t-Tests für den Einfluss einer thermischen Pasteurisation auf die Oberflächenrauigkeit der PP-BO/PE Verbundfolie (Tastschnittverfahren).....	85
Tabelle 24: Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie der unterschiedlichen Fraktionen der PP-BO/PE Verbundfolie sowie Werte aus der Literatur.....	88
Tabelle 25: Ergebnisse des Zwei-Stichproben-t-tests für den Einfluss einer hochdruckinduzierten und thermischen Pasteurisation auf die Oberflächenrauigkeit der PET-BO/PE Verbundfolie	90
Tabelle 26: Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie der unterschiedlichen Fraktionen der PET-BO/PE Verbundfolie, sowie Werte aus der Literatur	93
Tabelle 27: Zusammenfassung der Auswirkungen einer Pasteurisation auf eine PP-BO/PE-beziehungweise PET-BO/PE-Verbundfolie	94
Tabelle 28: E-Modul ausgewählter Polymere [Baur13].....	94

Verzeichnis der Gleichungen

Gleichung 1: Thermodynamische Betrachtung eines einfachen Gleichgewichtsprozesses	15
Gleichung 2: Volumenänderung bei $T=\text{const}$	15
Gleichung 3: Adiabate Erwärmung [Knoe10].....	16
Gleichung 4: Poissonsche Gesetze [Barr83]	16
Gleichung 5: Lenard-Jones-Potential	37
Gleichung 6: Van-der-Waals Kraft [Butt05].....	39
Gleichung 7: Kapillarkraft zwischen Spitze und Probe.....	39
Gleichung 8: Coulomb-Kraft zwischen Spitze und Probe [Capp99]	40
Gleichung 9: Oberflächenenergie in Abhängigkeit der molekularen Wechselwirkungen	41
Gleichung 10: Youngsche Gleichung mit Gleichung 9.....	41
Gleichung 11: Zur Geradengleichung umgeformte Gleichung 10	42
Gleichung 12: Berechnung der Spannung.....	43
Gleichung 13: Integral des Wärmestroms	45
Gleichung 14: Steigung der Kraft-Abstandskurve	59
Gleichung 15: Berechnung der Sensitivität aus der Steigung der Kraft-Abstandskurve.....	59
Gleichung 16: Berechnung des arithmetischen Mittelwerts der Rauigkeit (AFM).....	60
Gleichung 17: Berechnung der Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probe	61
Gleichung 18: Mittlere Rauigkeit über eine Strecke nach DIN EN ISO 4287 [DIN EN ISO 4287].....	65
Gleichung 19: Absolute Differenzen zur vorhergehenden (-) und nachfolgenden (+) Stufe	66
Gleichung 20: Prüfgröße zur Bestimmung von Ausreißern	67
Gleichung 21: Berechnung des Vertrauensbereichs.....	67
Gleichung 22: Varianz in Abhängigkeit vom Stichprobenumfang	67
Gleichung 23: Berechnung der Prüfgröße des Zwei-Stichproben-t-Tests bei gleichem Stichprobenumfang.....	68
Gleichung 24: Berechnung der Prüfgröße des Zwei-Stichproben-t-Tests bei ungleichem Stichprobenumfang.....	68
Gleichung 25: Mittelwert der Paardifferenzen und deren Standardabweichung.....	68
Gleichung 26: Berechnung der Prüfgröße für den Paardifferenzen-t-Test.....	68
Gleichung 27: Berechnung des Kennwertes U des Mann-Whitney U-Tests [Rasc14].....	69
Gleichung 28: Berechnung des Kennwertes U' des Mann-Whitney U-Tests [Rasc14].....	69
Gleichung 29: Sinusfunktion.....	81
Gleichung 30: Formel zur Berechnung der Bogenlänge. Nach [Papu14].	81

6. Literaturverzeichnis

- [Abe95] Abe, F., and Horikoshi, K. Hydrostatic pressure promotes the acidification of vacuoles in *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiol. Lett.* (1995). **130**(2-3): 307–312. DOI: 10.1111/j.1574-6968.1995.tb07736.x
- [Ahme05] Ahmed, A., Ahmed, N., and Salman, A. Critical issues in packaged food business. *Br. Food J.* (2005). **107**(10-11): 760–780. DOI: 10.1108/00070700510623531
- [Ahme09] Ahmed, J., Varshney, S. K., Zhang, J.-X., and Ramaswamy, H. S. Effect of high pressure treatment on thermal properties of polylactides. *J. Food Eng.* (2009). **93**(3): 308–312. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.01.026
- [Akad12] Akademischer Verein Hütte e.V., Czichos, H., and Hennecke, M. HÜTTE - Das Ingenieurwissen. 34th ed., Springer, Dordrecht (2012). DOI: 10.1007/978-3-642-22850-6
- [Aliz99] Alizadeh, A., Richardson, L., Xu, J., McCartney, S., Marand, H., Cheung, Y. W., and Chum, S. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 1. Ethylene/1-Octene Copolymers. *Macromolecules* (1999). **32**(19): 6221–6235. DOI: 10.1021/ma990669u
- [Arca12] Arcangeli, G., Terregino, C., Benedictis, P. de, Zecchin, B., Manfrin, A., Rossetti, E., Magnabosco, C., Mancin, M., and Brutti, A. Effect of high hydrostatic pressure on murine norovirus in Manila clams. *Lett. Appl. Microbiol.* (2012). **54**(4): 325–329. DOI: 10.1111/j.1472-765X.2012.03211.x
- [Ardi04] Ardia, A., Knorr, D., and Heinz, V. Adiabatic heat modelling for pressure build-up during high-pressure treatment in liquid-food processing. Mixing, heat and mass transfer. *Food Bioprod. Process.* (2004). **82**(1): 89–95. DOI: 10.1205/096030804322985362
- [Augs98] Augsburg, A., Grundke, K., Pöschel, K., Jacobasch, H.-J., and Neumann, A. W. Determination of contact angles and solid surface tensions of poly(4-X-styrene) films. *Acta Polym.* (1998). **49**(8): 417–426. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4044(199808)49:8<417::AID-APOL417>3.0.CO;2-Q
- [Ayha04] Ayhan, Z. Seal bond characterization of laminated plastic food cups by scanning electron and optic microscopes. *Packag. Technol. Sci.* (2004). **17**(4): 205–211. DOI: 10.1002/pts.659
- [Ayva16] Ayvaz, H., Balasubramaniam, V. M., and Koutchma, T. High pressure effects on packaging materials. In: *High Pressure Processing of Food*. Principles, Technology and Applications, Springer Verlag, 2016, S. 73–93
- [Ayva12] Ayvaz, H., Schirmer, S., Parulekar, Y., Balasubramaniam, V. M., Somerville, J., and Daryaei, H. Influence of selected packaging materials on some quality aspects of pressure-assisted thermally processed carrots during storage. *Food Sci. Technol. Leb.* (2012). **46**(2): 437–447. DOI: 10.1016/j.lwt.2011.12.004
- [Baba15] Baba, E. M., Cansoy, C. E., and Zayim, E. O. Optical and wettability properties of polymers with varying surface energies. *Appl. Surf. Sci.* (2015). **350**: 115–120. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.150
- [Bair03] Baird, D. G. Polymer processing. In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. Meyers, R. A., Ed., Academic Press, New York, 2003, S. 611–643. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00593-7

- [Bala15] Balasubramaniam, V. M., Martínez-Monteagudo, S. I., and Gupta, R. Principles and application of high pressure based technologies in the food industry. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* (2015). DOI: 10.1146/annurev-food-022814-015539
- [Bala04] Balasubramaniam, V. M., Ting, E. Y., Stewart, C. M., and Robbins, J. A. Recommended laboratory practices for conducting high-pressure microbial inactivation experiments. *Innov. Food Sci. Emerg.* (2004). **5**(3): 299–306. DOI: 10.1016/j.ifset.2004.04.001
- [Bala03] Balasubramanian, S., and Balasubramaniam, V. M. Compression heating influence of pressure transmitting fluids on bacteria inactivation during high pressure processing. *Food Res. Int.* (2003). **36**(7): 661–668. DOI: 10.1016/S0963-9969(03)00014-0
- [Bald12] Balda, F. P., Aparicio, B. V., and Samson, C. T. Industrial high pressure processing of foods: review of evolution and emerging trends. *J. Food Sci. Eng.* (2012). **2**(10): 543–549
- [Baln93] Balny, C., and Masson, P. Effects of high-pressure on proteins. *Food Rev. Int.* (1993). **9**(4): 611–628. DOI: 10.1080/87559129309540980
- [Bar97] Bar, G., Thomann, Y., Brandsch, R., Cantow, H.-J., and Whangbo, M.-H. Factors affecting the height and phase images in tapping mode atomic force microscopy. Study of phase-separated polymer blends of poly(ethene- co -styrene) and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide). *Langmuir* (1997). **13**(14): 3807–3812. DOI: 10.1021/la970091m
- [Barb98] Barbosa-Cánovas, G. V., Pothakamury, U. R., Palou, E., and Swanson, B. G. *Nonthermal Preservation of Foods*, Marcel Dekker, New York (1998)
- [Barb05] Barbosa-Cánovas, G. V., and Rodriguez, J. J. Thermodynamic aspects of high hydrostatic pressure food processing. In: *Novel Food Processing Technologies*. Barbosa-Cánovas, G. V., Tapia, M. S., and Cano, M. P., Eds., CRC Press, Boca Raton. 2005, S. 183–205
- [Bari11] Barish, J. A., and Goddard, J. M. Topographical and chemical characterization of polymer surfaces modified by physical and chemical processes. *J. Appl. Polym. Sci.* (2011). **120**(5): 2863–2871. DOI: 10.1002/app.33310
- [Barr83] Barrow, G. M. *Physikalische Chemie. Lehrbuch für Chemiker, Verfahrenstechniker, Physiker ab 3. Semester*. Uni-Text, Bohmann u.a, Wien u.a. (1983)
- [Baue05] Bauer, B. A., and Knorr, D. The impact of pressure, temperature and treatment time on starches: pressure-induced starch gelatinisation as pressure time temperature indicator for high hydrostatic pressure processing. *J. Food Eng.* (2005). **68**(3): 329–334. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.06.007
- [Baur13] Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T. A., Rudolph, N., Schmachtenberg, E., and Saechtling, H. *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. 31st ed., Hanser, Carl, München (2013)
- [Beam96] Beamson, G., Clark, D. T., Hayes, N. W., Law, D.-L., Siracusa, V., and Recca, A. High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy of crystalline and amorphous poly(ethylene terephthalate). A study of biaxially oriented film, spin cast film and polymer melt. *Polymer* (1996). **37**(3): 379–385. DOI: 10.1016/0032-3861(96)82906-5
- [Beck87] Beckman, E., and Porter, R. S. Crystallization of bisphenol a polycarbonate induced by supercritical carbon dioxide. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (1987). **25**(7): 1511–1517. DOI: 10.1002/polb.1987.090250713

- [Beli16] Belibel, R., Avramoglou, T., Garcia, A., Barbaud, C., and Mora, L. Effect of chemical heterogeneity of biodegradable polymers on surface energy: A static contact angle analysis of polyester model films. *Materials Science and Engineering: C* (2016). **59**: 998–1006. DOI: 10.1016/j.msec.2015.10.010
- [Berm11] Bermúdez-Aguirre, D., and Barbosa-Cánovas, G. V. An update on high hydrostatic pressure, from the laboratory to industrial applications. *Food Eng. Rev.* (2011). **3**(1): 44–61. DOI: 10.1007/s12393-010-9030-4
- [Bert99] Bertsche, B., and Lechner, G. Zuverlässigkeit im Maschinenbau. Ermittlung von Bauteil- und System- Zuverlässigkeiten. VDI-Buch. 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg (1999)
- [Bess75] Bessell, T. J., Hull, D., and Shortall, J. B. The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *J. Mater. Sci.* (1975). **10**(7): 1127–1136. DOI: 10.1007/BF00541393
- [Bhat76] Bhatt, G. M., and Bell, J. P. Thermal shrinkage of oriented semicrystalline poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1976). **14**(4): 575–590. DOI: 10.1002/pol.1976.180140401
- [Bing95] Binggeli, M. Influence of water vapor on nanotribology studied by friction force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* (1995). **13**(3): 1312. DOI: 10.1116/1.587844
- [Binn86] Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* (1986). **56**(9): 930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930
- [Blac02] Blach, J. A., Watson, G. S., Busfield, W. K., and Myhra, S. Photo-oxidative degradation in polyisoprene: surface characterization and analysis by atomic force microscopy. *Polym. Int.* (2002). **51**(1): 12–20. DOI: 10.1002/pi.780
- [Blac10] Black, E. P., Stewart, C. M., and Hoover, D. G. Microbiological aspects of high-pressure food processing. In: *Nonthermal Processing Technologies for Food*. Zhang, H. Q., Barbosa-Cánovas, G. V., Balasubramaniam, V. M., Dunne, C. P., Farkas, D. F., and James T.C. Yuan, Eds., Wiley-Blackwell. 2010, S. 51–71. DOI: 10.1002/9780470958360.ch5
- [Blüm05] Blümer, C., and Mäder, K. Isostatic ultra-high-pressure effects on supercooled melts in colloidal triglyceride dispersions. *Pharm. Res.* (2005). **22**(10): 1708–1715. DOI: 10.1007/s11095-005-6949-x
- [Blun87] Blundell, D. J. On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone). *Polymer* (1987). **28**(13): 2248–2251. DOI: 10.1016/0032-3861(87)90382-X
- [Bonn09] Bonnet, M. Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung. Verstehen und zuverlässig auswählen. 1st ed., Vieweg + Teubner, Wiesbaden (2009)
- [Bour95] Bourges-Monnier, C., and Shanahan, M. E. R. Influence of evaporation on contact angle. *Langmuir* (1995). **11**(7): 2820–2829. DOI: 10.1021/la00007a076
- [Boye05] Boyer, S. A. E., and Grolier, J.-P. E. Simultaneous measurement of the concentration of a supercritical gas absorbed in a polymer and of the concomitant change in volume of the polymer. The coupled VW-pVT technique revisited. *Polymer* (2005). **46**(11): 3737–3747. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.068
- [Bran70] Brandts, J. F., Oliveira, R. J., and Westort, C. Thermodynamics of protein denaturation. Effect of pressure on the denaturation on ribonuclease A. *Biochemistry* (1970). **9**(4): 1038–1047. DOI: 10.1021/bi00806a045

- [Brau05] Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., and Voit, B. Polymer Synthesis. Theory and practice : fundamentals, methods, experiments. 4th ed., Springer, Berlin, New York (2005)
- [Bris98] Briscoe, B. J., Lorge, O., Wajs, A., and Dang, P. Carbon dioxide–poly(vinylidene fluoride) interactions at high pressure. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (1998). **36**(13): 2435–2447. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19980930)36:13<2435::AID-POLB18>3.0.CO;2-4
- [Bris94] Briscoe, B. J., Savvas, T., and Kelly, C. T. Explosive decompression failure of rubbers - a review of the origins of pneumatic stress-induced rupture in elastomers. *Rubber Chem. Technol.* (1994). **67**(3): 384–416. DOI: 10.5254/1.3538683
- [Bros07] Brostow, W. Mechanical properties. In: *Physical Properties of Polymers Handbook*. Mark, J. E., Ed. 2nd ed., Springer, New York, NY. 2007, S. 423–445
- [Brun10] Brunner, G. Applications of supercritical fluids. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* (2010). **1**(1): 321–342. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311
- [Buch92] Buchheim, W., and Abou El-Nour, A. M. Induction of milkfat crystallization in the emulsified state by high hydrostatic pressure. *Fett/Lipid* (1992). **94**(10): 369–373. DOI: 10.1002/lipi.19920941003
- [Buch96] Buchheim, W., Schrader, K., Morr, C. V., Frede, E., and Schutt, M. Effects of high pressure on the protein, lipid and mineral phase of milk. In: *Heat Treatments & Alternative Methods*. Proceedings of the IDF symposium held in Vienna (Austria), 6 - 8 September 1995. International Dairy Federation, Ed., IDF, Brussels. 1996, S. 202–213
- [Buch96] Buchheim, W., Schütt, M., and Frede, E. High pressure effects on emulsified fats. In: *High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Proceedings of the International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Kyoto, Japan, 1995. Hayashi, R., and Balny, C., Eds., Elsevier, Amsterdam. 1996, S. 331–336
- [Buch13] Buchner, N. S. Verpackung von Lebensmitteln. Lebensmitteltechnologische, verpackungstechnische und mikrobiologische Grundlagen, Springer, Berlin, Heidelberg (2013)
- [Budd05] Budd, P. M., McKeown, N. B., and Fritsch, D. Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *J. Mater. Chem.* (2005). **15**(20): 1977–1986. DOI: 10.1039/B417402J
- [Bull10] Bull, M. K., Steele, R. J., Kelly, M., Olivier, S. A., and Chapman, B. Packaging under pressure: Effects of high pressure, high temperature processing on the barrier properties of commonly available packaging materials. *Innov. Food Sci. Emerg.* (2010). **11**(4): 533–537. DOI: 10.1016/j.ifset.2010.05.002
- [Buss84] Busscher, H. J., van Pelt, A. W. J., Boer, P. de, Jong, H. P. de, and Arends, J. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloid. Surface.* (1984). **9**(4): 319–331. DOI: 10.1016/0166-6622(84)80175-4
- [Butt05] Butt, H.-J., Cappella, B., and Kappl, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surf. Sci. Rep.* (2005). **59**(1–6): 1–152. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003

- [Buzr08] Buzrul, S., Alpas, H., Largeteau, A., Bozoğlu, T. F., and Demazeau, G. Compression heating of selected pressure transmitting fluids and liquid foods during high hydrostatic pressure treatment. *J. Food Eng.* (2008). **85**(3): 466–472. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2007.08.014
- [Camp92] Champion, R. P., and Morgan, G. J. High-pressure permeation and diffusion of gases in polymers of different structures. *Plast. Rub. Compos. Pro.* (1992). **17**(1): 51–58
- [Cand85] Candia, F. de, Romano, G., Vittoria, V., and Peterlin, A. Shrinkage and retractive force of drawn isotactic polypropylene during heating. *J. Appl. Polym. Sci.* (1985). **30**(10): 4159–4173. DOI: 10.1002/app.1985.070301017
- [Cane05] Caner, C., and Harte, B. Effect of high-pressure processing on the migration of antioxidant Irganox 1076 from polypropylene film into a food simulant. *J. Sci. Food Agric.* (2005). **85**(1): 39–46. DOI: 10.1002/jsfa.1935
- [Cane03] Caner, C., Hernandez, R. J., Pascall, M. A., and Riemer, J. The use of mechanical analyses, scanning electron microscopy and ultrasonic imaging to study the effects of high-pressure processing on multilayer films. *J. Sci. Food Agric.* (2003). **83**(11): 1095–1103. DOI: 10.1002/jsfa.1437
- [Capp99] Cappella, B., and Dietler, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surf. Sci. Rep.* (1999). **34**(1–3): 1–104. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00003-5
- [Carp07] Carpick, R., Batteas, J., and Boer, M. Scanning probe studies of nanoscale adhesion between solids in the presence of liquids and monolayer films. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Bhushan, B., Ed., Springer Berlin Heidelberg. 2007, S. 951–979. DOI: 10.1007/978-3-540-29857-1_32
- [Carr90] Carrier, D., Mantsch, H. H., and Wong, P. T. T. Pressure-induced reversible changes in secondary structure of poly(L-lysine): An ir spectroscopic study. *Biopolymers* (1990). **29**(4-5): 837–844. DOI: 10.1002/bip.360290417
- [Cave11] Cavender, G. A., and Kerr, W. L. Inactivation of vegetative cells by continuous high-pressure processing: New insights on the contribution of thermal effects and release device. *J. Food Sci.* (2011). **76**(7): E525-E529. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2011.02325.x
- [Chau09] Chau, T. T., Bruckard, W. J., Koh, P T L, and Nguyen, A. V. A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* (2009). **150**(2): 106–115. DOI: 10.1016/j.cis.2009.07.003
- [Chau10] Chauvin, M. A., and Swanson, B. G. Biochemical aspects of high-pressure food processing. In: *Nonthermal Processing Technologies for Food*. Zhang, H. Q., Barbosa-Cánovas, G. V., Balasubramaniam, V. M., Dunne, C. P., Farkas, D. F., and James T.C. Yuan, Eds., Wiley-Blackwell. 2010, S. 72–88. DOI: 10.1002/9780470958360.ch6
- [Chaw11] Chawla, R., Patil, G., and Singh, A. High hydrostatic pressure technology in dairy processing: a review. *J. Food Sci. Tech.* (2011). **48**(3): 260–268. DOI: 10.1007/s13197-010-0180-4
- [Chef95] Cheftel, J. C. Review: High-pressure, microbial inactivation and food preservation / Revisión: Alta-presión, inactivación microbiológica y conservación de alimentos. *Food Sci. Technol. Int.* (1995). **1**(2-3): 75–90. DOI: 10.1177/108201329500100203

- [Chef92] Cheftel, J.-C. Effects of high hydrostatic pressure on food constituents: an overview. In: *High Pressure and Biotechnology*. Proceedings of the First European Seminar on High Pressure and Biotechnology. Balny, C., Hayashi, R., Heremans, K., and Masson, P., Eds., Libbey Eurotext, Montrouge. 1992, S. 195–209
- [Cher96] Cheremisinoff, N. P. *Polymer Characterization. Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, Westwood, N.J. (1996)
- [Chio85] Chiou, J. S., Barlow, J. W., and Paul, D. R. Plasticization of glassy polymers by CO₂. *J. Appl. Polym. Sci.* (1985a). **30**(6): 2633–2642. DOI: 10.1002/app.1985.070300626
- [Chio85] Chiou, J. S., Barlow, J. W., and Paul, D. R. Polymer crystallization induced by sorption of CO₂ gas. *J. Appl. Polym. Sci.* (1985b). **30**(9): 3911–3924. DOI: 10.1002/app.1985.070300929
- [Cion96] Cioni, P., and Strambini, G. B. Pressure effects on the structure of oligomeric proteins prior to subunit dissociation. *J. Mol. Biol.* (1996). **263**(5): 789–799. DOI: 10.1006/jmbi.1996.0616
- [Clar78] Clark, D. T., and Thomas, H. R. Applications of ESCA to polymer chemistry. XVII. Systematic investigation of the core levels of simple homopolymers. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* (1978). **16**(4): 791–820. DOI: 10.1002/pol.1978.170160407
- [Clev93] Cleveland, J. P., Manne, S., Bocek, D., and Hansma, P. K. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* (1993). **64**(2): 403. DOI: 10.1063/1.1144209
- [Coop00] Cooper, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Chem.* (2000). **10**(2): 207–234. DOI: 10.1039/A906486I
- [Cott91] Cotton, N. J., Bartle, K. D., Clifford, A. A., Ashraf, S., Moulder, R., and Dowle, C. J. Analysis of low molecular weight constituents of polypropylene and other polymeric materials using on-line SFE-SFC. *J. High Resol. Chromatogr.* (1991). **14**(3): 164–168. DOI: 10.1002/jhrc.1240140305
- [Cset05] Csete, M., Kresz, N., Vass, C., Kurdi, G., Heiner, Z., Deli, M., Bor, Z., and Marti, O. Sub-micrometer adhesion modulation on polymer surfaces containing gratings produced by two-beam interference. *Materials Science and Engineering: C* (2005). **25**(5-8): 813–819. DOI: 10.1016/j.msec.2005.06.030
- [Danc07] Danch, A., Osoba, W., and Wawryszczuk, J. Comparison of the influence of low temperature and high pressure on the free volume in polymethylpentene. *Radiat. Phys. Chem.* (2007). **76**(2): 150–152. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2006.03.023
- [Davi04] Davis, J. R. *Tensile Testing*. 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio (2004)
- [de V77] de Vries, A. J., Bonnebat, C., and Beutemps, J. Uni- and biaxial orientation of polymer films and sheets. *J. Polym. Sci., C Polym. Symp.* (1977). **58**(1): 109–156. DOI: 10.1002/polc.5070580111
- [De V83] De Vries, Albert J. Structure-properties relationships in biaxially oriented polypropylene films. *Polym. Eng. Sci.* (1983). **23**(5): 241–246. DOI: 10.1002/pen.760230502
- [Dema11] Demazeau, G., and Rivalain, N. High hydrostatic pressure and biology: A brief history. *Applied Microbiology and Biotechnology. Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2011). **89**(5): 1305–1314. DOI: 10.1007/s00253-010-3070-9

- [Deny00] Denys, S., Ludikhuyze, L. R., van Loey, A. M., and Hendrickx, M. E. Modeling conductive heat transfer and process uniformity during batch high-pressure processing of foods. *Biotechnol. Progress* (2000). **16**(1): 92–101. DOI: 10.1021/bp990123r
- [Depl92] Deplace, G., and Mertens, B. The commercial application of high pressure technology in the food processing industry. In: *High Pressure and Biotechnology*. Proceedings of the First European Seminar on High Pressure and Biotechnology. Balny, C., Hayashi, R., Heremans, K., and Masson, P., Eds., Libbey Eurotext, Montrouge. 1992, S. 469–479
- [Dewi93] Dewimille, B., Martin, J., and Jarrin, J. Behaviour of thermoplastic polymers during explosive decompressions in a petroleum environment. *J. Phys. IV France* (1993). **3**(C7): 1559. DOI: 10.1051/jp4:19937243
- [DFG 05] DFG - Senate Commission on Food Safety. Safety assessment of high pressure treated foods. shortened version DFG - Senate Commission on Food Safety, Ed. (01.04.2005), http://www.dfg.de/download/pdf/dfg_im_profil/reden_stellungnahmen/2005/sklm_high_pressure_2005_en.pdf
- [Dhaw11] Dhawan, S., Barbosa-Cánovas, G. V., Tang, J., and Sablani, S. S. Oxygen barrier and enthalpy of melting of multilayer EVOH films after pressure-assisted thermal processing and during storage. *J. Appl. Polym. Sci.* (2011). **122**(3): 1538–1545. DOI: 10.1002/app.34267
- [Dill83] Diller, D. E. Measurements of the viscosity of compressed gaseous and liquid nitrogen. *Phys. Stat. Mech. Appl.* (1983). **119**(1–2): 92–100. DOI: 10.1016/0378-4371(83)90149-8
- [Dlub05] Dlubek, G., Wawryszczuk, J., Pionteck, J., Goworek, T., Kaspar, H., and Lochhaas, K. H. High-pressure dependence of the free volume in fluoroelastomers from positron lifetime and PVT experiments. *Macromolecules* (2005). **38**(2): 429–437. DOI: 10.1021/ma048310f
- [Dobi04] Dobiás, J., Voldrich, M., Marek, M., and Chudácková, K. Changes of properties of polymer packaging films during high pressure treatment. Food Processing and Technology - Selected Papers from the 15th CHISA Congress. *J. Food Eng.* (2004). **61**(4): 545–549. DOI: 10.1016/S0260-8774(03)00214-0
- [Domi98] Domininghaus, H. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. VDI-Buch. 5th ed., Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer, Berlin, Heidelberg (1998)
- [Douz96] Douzals, J. P., Marechal, P. A., Coquille, J. C., and Gervais, P. Microscopic study of starch gelatinization under high hydrostatic pressure. *J. Agr. Food Chem.* (1996). **44**(6): 1403–1408. DOI: 10.1021/jf950239c
- [Drel96] Drelich, J., Miller, J. D., and Good, R. J. The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques. *J. Colloid Interface Sci.* (1996). **179**(1): 37–50. DOI: 10.1006/jcis.1996.0186
- [Duma96] Dumay, E., Lambert, C., Funtenberger, S., and Cheftel, J. C. Effects of high pressure on the physico-chemical characteristics of dairy creams and model oil/water emulsions. *Food Sci. Technol. Leb.* (1996). **29**(7): 606–625. DOI: 10.1006/fstl.1996.0094
- [Duwe01] Duwez, A.-S., and Nysten, B. Mapping aging effects on polymer surfaces: specific detection of additives by chemical force microscopy. *Langmuir* (2001a). **17**(26): 8287–8292. DOI: 10.1021/la0113623

- [Duwe01] Duwez, A.-S., Poleunis, C., Bertrand, P., and Nysten, B. Chemical recognition of antioxidants and UV-Light stabilizers at the surface of polypropylene: Atomic force microscopy with chemically modified tips. *Langmuir* (2001b). **17**(20): 6351–6357. DOI: 10.1021/la010440j
- [Dzie10] Dziewoński, P. M., and Grzeszczuk, M. Towards TiO₂-conducting polymer hybrid materials for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* (2010). **55**(9): 3336–3347. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.043
- [Eato10] Eaton, P. J., and West, P. *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, New York (2010)
- [Ecke00] Eckey, H.-F., and Kosfeld, Reinhold, Dreger, Christian. *Statistik. Grundlagen - Methoden - Beispiele*. 2nd ed., Gabler Verlag, Wiesbaden (2000). DOI: 10.1007/978-3-322-96560-8
- [Egit90] Egitto, F. D., and Matienzo, L. J. Modification of polytetrafluoroethylene and polyethylene surfaces downstream from helium microwave plasmas. *Polym. Degrad. Stab.* (1990). **30**(3): 293–308. DOI: 10.1016/0141-3910(90)90083-J
- [El-H02] El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Müller, G., and Henning, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polym. Test.* (2002). **21**(6): 665–674. DOI: 10.1016/S0142-9418(01)00142-8
- [Elia00] Elias, H.-G. *Plastics, general survey*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000. DOI: 10.1002/14356007.a20_543
- [Elma94] Elman, J. F., Johs, B. D., Long, T. E., and KOBERSTEIN, J. T. A neutron reflectivity investigation of surface and interface segregation of polymer functional end groups. *Macromolecules* (1994). **27**(19): 5341–5349. DOI: 10.1021/ma00097a013
- [Ems198] Emsley, J. *The Elements*. 3rd ed., Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford, New York (1998)
- [Endr11] Endres, H.-J., and Siebert-Raths, A. *Engineering Biopolymers. Markets, manufacturing, properties and applications*, Hanser Verlag, München (2011)
- [Euck39] Eucken, A. Rotation von Molekeln und Ionengruppen in Kristallen. *Z. Elektrochem.* (1939). **45**(2): 126–150
- [DIN EN ISO 3274] European Committee for Standardization Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Nominal characteristics of contact (stylus) Instruments (ISO 3274 : 1996), ICS **17.040.30**
- [DIN EN ISO 4288] European Committee for Standardization Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Rules and procedures for the assessment of surface texture (ISO 4288 : 1996), ICS **17.040.20**
- [DIN EN ISO 4287] European Committee for Standardization Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:2009); German version EN ISO 4287:1998 + AC:2008 + A1:2009, ICS **01.040.17; 17.040.30**
- [DIN EN ISO 11357] European Committee for Standardization Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) (ISO 11357), ICS **83.080.01**

- [DIN EN ISO 527-1] European Committee for StandardizationPlastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles (ISO 527-1:2012), ICS **83.080.01**
- [DIN EN ISO 527-2] European Committee for StandardizationPlastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics (ISO 527-2:2012); German version EN ISO 527-2:2012, ICS **83.080.01**
- [Eyer08] Eyerer, P. Prüfung von Kunststoffen und Bauteilen. In: *Polymer Engineering. Technologien und Praxis*. Eyerer, P., Elsner, P., and Hirth, T., Eds., Springer, Dordrecht. 2008, S. 545–609
- [Fair09] Fairclough, J. P. A., and Conti, M. Influence of ultra-high pressure sterilization on the structure of polymer films. *Packag. Technol. Sci.* (2009). **22**(5): 303–310. DOI: 10.1002/pts.858
- [Fals07] Falsafi, A., Mangipudi, S., and Owen, M. J. Surface and interfacial properties. In: *Physical Properties of Polymers Handbook*. Mark, J. E., Ed. 2nd ed., Springer, New York, NY. 2007, S. 1011–1020. DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5_59
- [Fawc37] Fawcett Eric William, Gibson Reginald Oswald, Paton John Greves, Perrin Michael Willcox, and Williams Edmond George (05.02.1937)Verfahren zur Herstellung von halbfesten und festen Polymeren des Äthylens. (DE836711B)
- [Felk09] Felke, K., Pfeiffer, T., and Eisner, P. Neues Verfahren zur schnellen und schonenden Erhitzung von verpackten Lebensmitteln. Hochfrequenzerhitzung im Wasserbad. *Chem. Ing. Tech.* (2009). **81**(11): 1815–1821. DOI: 10.1002/cite.200900069
- [Fell88] Fellows, P. Food Processing Technology. Principles and practice, E. Horwood; VCH, Chichester, England, New York, NY (1988)
- [Fern00] Fernandez, J. O., and Swallowe, G. M. Crystallisation of PET with strain, strain rate and temperature. *J. Mater. Sci.* (2000). **35**(17): 4405–4414. DOI: 10.1023/A:1004817325954
- [Fern05] Fernández-Martín, F., Tabilo-Munizaga, G., and Barbosa-Cánovas, G. V. Starch and other polysaccharides under high pressure. In: *Novel Food Processing Technologies*. Barbosa-Cánovas, G. V., Tapia, M. S., and Cano, M. P., Eds., CRC Press, Boca Raton. 2005, S. 261–282
- [Fers11] Ferstl, P., Eder, C., Russ, W., and Wierschem, A. Pressure-induced crystallization of triacylglycerides. *High Pressure Res.* (2011). **31**(2): 339–349. DOI: 10.1080/08957959.2011.582870
- [Fers10] Ferstl, P., Gillig, S., Kaufmann, C., Dürr, C., Eder, C., Wierschem, A., and Ruß, W. Pressure-induced phase transitions in triacylglycerides. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* (2010). **1189**(1): 62–67. DOI: 10.1111/j.1749-6632.2009.05179.x
- [Flec14] Fleckenstein, B. S., Sterr, J., and Langowski, H.-C. The effect of high pressure processing on the integrity of polymeric packaging - Analysis and categorisation of occurring defects. *Packag. Technol. Sci.* (2014). **27**(2): 83–103. DOI: 10.1002/pts.2018
- [Flec16] Fleckenstein, B. S., Sterr, J., and Langowski, H.-C. The influence of high pressure treatment and thermal pasteurization on the surface of polymeric packaging films. *Packag. Technol. Sci.* (2016). **29**(6): 323–336. DOI: 10.1002/pts.2213

- [Foll12] Follonier, S., Panke, S., and Zinn, M. Pressure to kill or pressure to boost: a review on the various effects and applications of hydrostatic pressure in bacterial biotechnology. *Applied Microbiology and Biotechnology*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2012). **93**(5): 1805–1815. DOI: 10.1007/s00253-011-3854-6
- [Fost06] Foster, A., and Hofer, W. Scanning Probe Microscopy. Atomic scale engineering by forces and currents. Nanoscience and technology, Springer Science+Business, New York (2006)
- [Fowk64] Fowkes, F. M. Attractive forces at interfaces. *Ind. Eng. Chem.* (1964). **56**(12): 40–52. DOI: 10.1021/ie50660a008
- [Fox50] Fox, H. W., and Zisman, W. A. The spreading of liquids on low energy surfaces. I. polytetrafluoroethylene. *J. Colloid Sci.* (1950). **5**(6): 514–531. DOI: 10.1016/0095-8522(50)90044-4
- [Fox52] Fox, H. W., and Zisman, W. A. The spreading of liquids on low-energy surfaces. III. Hydrocarbon surfaces. *J. Colloid Sci.* (1952). **7**(4): 428–442. DOI: 10.1016/0095-8522(52)90008-1
- [Frad98] Fradin, J. F., Le Bail, A., Sanz, P. D., and Molina-García, A. D. Note. Behaviour of packaging materials during high pressure thawing. *Food Sci. Technol. Int.* (1998). **4**(6): 419–424. DOI: 10.1177/108201329800400606
- [Fral14] Fraldi, M., Cutolo, A., Esposito, L., Perrella, G., Pastore Carbone, Maria Giovanna, Sansone, L., Scherillo, G., and Mensitieri, G. Delamination onset and design criteria of multilayer flexible packaging under high pressure treatments. *Innov. Food Sci. Emerg.* (2014). **23**: 39–53. DOI: 10.1016/j.ifset.2014.02.016
- [Fred00] Frede, E., and Buchheim, W. The influence of high pressure upon the phase behaviour of milk-fat and milk-fat fractions. *Milchwissenschaft* (2000). **55**(12): 683–686
- [Fred92] Fredrickson, G. H. Theoretical methods for polymer surfaces and interphases. In: *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*. Sanchez, I. C., Ed., Butterworth-Heinemann; Manning, Stoneham, Mass, Greenwich, CT. 1992, S. 1–28
- [Fren77] Frenkel, S., and Baranov, V. G. Topomorphism and phase dualism of flexible chain polymers. *Brit. Poly. J.* (1977). **9**(3): 228–233. DOI: 10.1002/pi.4980090311
- [Frie89] Fried, J. R., Liu, H.-C., and Zhang, C. Effect of sorbed carbon dioxide on the dynamic mechanical properties of glassy polymers. *J. Polym. Sci. C Polym. Lett.* (1989). **27**(10): 385–392. DOI: 10.1002/pol.1989.140271007
- [Fu14] Fu, L., Jiang, Z., Enderle, H.-F., Lilge, D., Li, X., Funari, S. S., and Men, Y. Nature of molecular network in thermal shrinkage behavior of oriented high-density polyethylene. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2014). **52**(5): 368–376. DOI: 10.1002/polb.23420
- [Furu06] Furukawa, T., Sato, H., Kita, Y., Matsukawa, K., Yamaguchi, H., Ochiai, S., Siesler, H. W., and Ozaki, Y. Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. *Polym. J.* (2006). **38**(11): 1127–1136. DOI: 10.1295/polymj.PJ2006056
- [Gale03] Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Prog. Polym. Sci.* (2003). **28**(12): 1643–1699. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.09.003

- [Galo10] Galotto, M. J., Ulloa, P., Escobar, R., Guarda, A., Gavara, R., and Miltz, J. Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials. *Packag. Technol. Sci.* (2010). **23**(5): 253–266. DOI: 10.1002/pts.893
- [Galo09] Galotto, M. J., Ulloa, P. A., Guarda, A., Gavara, R., and Miltz, J. Effect of high-pressure food processing on the physical properties of synthetic and biopolymer films. *J. Food Sci.* (2009). **74**(6): E304-E311. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2009.01212.x
- [Galo08] Galotto, M. J., Ulloa, P. A., Hernández, D., Fernández-Martín, F., Gavara, R., and Guarda, A. Mechanical and thermal behaviour of flexible food packaging polymeric films materials under high pressure/temperature treatments. *Packag. Technol. Sci.* (2008). **21**(5): 297–308. DOI: 10.1002/pts.807
- [Galu97] Galuska, A. A. Quantitative surface analysis of ethylene-propylene polymers using ToF-SIMS. *Surf. Interface Anal.* (1997). **25**(1): 1–4. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199701)25:1<1::AID-SIA188>3.0.CO;2-R
- [Garb98] Garbassi, F., Morra, M., and Occhiello, E. Polymer Surfaces. From physics to technology. 1998th ed., Wiley, Chichester [u.a.] (1998)
- [Gart93] Garton, A., Batchelder, D. N., and Cheng, C. Raman microscopy of polymer blends. *Appl. Spectrosc.* (1993). **47**(7): 922–927. DOI: 10.1366/0003702934415390
- [Gaze06] Gaze, J. E. Pasteurisation. A food industry practical guide. Guideline / Campden & Chorleywood Food Research Association Group. 2nd ed., Campden & Chorleywood Food Research Association Group, Chipping Campden (2006)
- [Gebh07] Gebhardt, R., Hanfland, M., Mezouar, M., and Riekkel, C. High-pressure potato starch granule gelatinization: synchrotron radiation micro-saxs/waxs using a diamond anvil cell. *Biomacromolecules* (2007). **8**(7): 2092–2097. DOI: 10.1021/bm070156s
- [Genn92] Gennes, P.-G. d. Mechanical properties of polymer interfaces. In: *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*. Sanchez, I. C., Ed., Butterworth-Heinemann; Manning, Stoneham, Mass, Greenwich, CT. 1992, S. 55–71
- [Giri57] Girifalco, L. A., and Good, R. J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. derivation and application to interfacial tension. *J. Phys. Chem.* (1957). **61**(7): 904–909. DOI: 10.1021/j150553a013
- [Goos96] Goossens, K., Smeller, L., Frank, J., and Heremans, K. Pressure-tuning the conformation of bovine pancreatic trypsin inhibitor studied by fourier-transform infrared spectroscopy. *Eur. J. Biochem.* (1996). **236**(1): 254–262. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1996.00254.x
- [Gorb76] Gorbachev, B. N., Nikiforov, N. N., and Chebanov, V. M. Air permeability of polymers subjected to high pressures. *Mech. Compos. Mater.* (1976). **12**(6): 969–972. DOI: 10.1007/BF00856503
- [Gorl01] Gorlier, E., Haudin, J. M., and Billon, N. Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading. *Polymer* (2001). **42**(23): 9541–9549. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00497-9
- [Götz02] Götz, J., and Weisser, H. Permeation of aroma compounds through plastic films under high pressure: in-situ measuring method. *Innov. Food Sci. Emerg.* (2002). **3**(1): 25–31. DOI: 10.1016/S1466-8564(01)00061-3
- [U.S.11] Grade "A" Pasteurized Milk Ordinance. PMO

- [Grig92] Grigg, D. A. Tip-sample forces in scanning probe microscopy in air and vacuum. *J. Vac. Sci. Technol. A* (1992). **10**(4): 680. DOI: 10.1116/1.577709
- [Grub69] Grubbs, F. E. Procedures for detecting outlying observations in samples. *Technometrics* (1969). **11**(1): 1–21. DOI: 10.1080/00401706.1969.10490657
- [Grun08] Grundke, K. Characterization of polymer surfaces by wetting and electrokinetic measurements – contact angle, interfacial tension, zeta potential. In: *Polymer Surfaces and Interfaces*. Stamm, M., Ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. 2008, S. 103–138. DOI: 10.1007/978-3-540-73865-7_6
- [Gruv00] Gruver, V., Showers, D., Kao, M.-y., and Klebanov, L. The determination of PET crystallinity by different analytical techniques. In: *Conference Proceedings ANTEC 2000. Plastics - the magical solution*. Society of Plastics Engineers, Ed., Technomic Publishing Company, Lancaster. 2000, S. 1636–1640
- [Guig10] Guignon, B., Aparicio, C., and Sanz, P. D. Volumetric properties of pressure-transmitting fluids up to 350 MPa: Water, ethanol, ethylene glycol, propylene glycol, castor oil, silicon oil, and some of their binary mixture. *J. Chem. Eng. Data*. (2010). **55**(9): 3017–3023. DOI: 10.1021/je9010568
- [Gulm02] Gulmine, J., Janissek, P., Heise, H., and Akcelrud, L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.* (2002). **21**(5): 557–563. DOI: 10.1016/S0142-9418(01)00124-6
- [Gupp02] Gupper, A., Wilhelm, P., Schmied, M., Kazarian, S. G., Chan, K. L. A., and Reussner, J. Combined application of imaging methods for the characterization of a polymer blend. *Appl. Spectrosc.* (2002). **56**(12): 1515–1523. DOI: 10.1366/000370202321115959
- [Gupt12] Gupta, R., and Balasubramaniam, V. M. High-pressure processing of fluid foods. In: *Novel Thermal and Non-Thermal Technologies for Fluid Foods*. P.J. Cullen, Brijesh K. Tiwari and Vasilis Valdramidis A2-P.J. Cullen, B. K. T., and Vasilis Valdramidis, Eds., Academic Press, San Diego. 2012, S. 109–133. DOI: 10.1016/B978-0-12-381470-8.00005-0
- [Gupt93] Gupta, V. B., Radhakrishnan, J., and Sett, S. K. Interaction between thermal shrinkage and crystallization in axially oriented poly(ethylene terephthalate) fibres and films. *Polymer* (1993). **34**(18): 3814–3822. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90505-5
- [Habe09] Habenicht, G. Kleben. Grundlagen, Technologien, Anwendungen. VDI. 6th ed., Springer, Berlin (2009). DOI: 10.1007/978-3-540-85266-7
- [Hali09] Halim, L., Pascall, M. A., Lee, J., and Finnigan, B. Effect of pasteurization, high-pressure processing, and retorting on the barrier properties of nylon 6, nylon 6/ethylene vinyl alcohol, and nylon 6/nanocomposites films. *J. Food Sci.* (2009). **74**(1): N9-N15. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2008.00990.x
- [Hamm59] Hammer, C. F., Koch, T. A., and Whitney, J. F. Fine structure of acetal resins and its effect on mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* (1959). **1**(2): 169–178. DOI: 10.1002/app.1959.070010207
- [Hand97] Handa, Y. P., Zhang, Z., and Wong, B. Effect of compressed CO₂ on phase transitions and polymorphism in syndiotactic polystyrene. *Macromolecules* (1997). **30**(26): 8499–8504. DOI: 10.1021/ma9712209
- [Hao91] Hao, H. W. Electrostatic and contact forces in force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B* (1991). **9**(2): 1323. DOI: 10.1116/1.585188

- [Hart86] Harthcock, M. A., Lentz, L. A., Davis, B. L., and Krishnan, K. Applications of Transmittance and Reflectance Micro/FT-IR to Polymeric Materials. *Appl. Spectrosc.* (1986). **40**(2): 210–214. DOI: 10.1366/0003702864509529
- [Hart03] Hartmann, C., Delgado, A., and Szymczyk, J. Convective and diffusive transport effects in a high pressure induced inactivation process of packed food. *J. Food Eng.* (2003). **59**(1): 33–44. DOI: 10.1016/S0260-8774(02)00427-2
- [U.S.11] Hazards and Controls Guidance - Fish and Fishery Products
- [Henz94] Henzler, M., and Göpel, W. Oberflächenphysik des Festkörpers. 2nd ed., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (1994)
- [Here98] Heremans, K., and Smeller, L. Protein structure and dynamics at high pressure. *BBA-Proteins Proteom.* (1998). **1386**(2): 353–370. DOI: 10.1016/S0167-4838(98)00102-2
- [Here85] Heremans, K., and Wong, P. T. T. Pressure effects on the Raman spectra of proteins: Pressure-induced changes in the conformation of lysozyme in aqueous solutions. *Chem. Phys. Lett.* (1985). **118**(1): 101–104. DOI: 10.1016/0009-2614(85)85275-1
- [Hibi93] Hibi, Y., Matsumoto, T., and Hagiwara, S. Effect of high pressure on the crystalline structure of various starch granules. *Cereal Chem.* (1993). **70**(6): 671–676
- [Hild04] Hild, S., Marti, O., Hollmann, F., and Rieger, B. Effects of the chain microstructure on the properties of polyketones terpolymers characterized by scanning force microscopy. *Eur. Polym. J.* (2004). **40**(5): 905–916. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.01.028
- [Hite99] Hite, B. The effect of pressure in the preservation of milk. *Bulletin (West Virginia University. Agricultural Experiment Station)* (1899). **58**(S127.E1): 51–75
- [Houd92] Houde, A. Y., Kulkarni, S. S., and Kulkarni, M. G. Permeation and plasticization behaviour of glassy-polymers - a WAXD interpretation. *J. Membrane Sci.* (1992). **71**(1-2): 117–128. DOI: 10.1016/0376-7388(92)85011-7
- [Houd94] Houde, A. Y., Kulkarni, S. S., and Kulkarni, M. G. Sorption, transport, and history effects in phenolphthalein-based polysulfone. *J. Membrane Sci.* (1994). **95**(2): 147–160. DOI: 10.1016/0376-7388(94)00106-5
- [Hris96] Hristov, H. A., Bolan, B., Yee, A. F., Xie, L., and Gidley, D. W. Measurement of hole volume in amorphous polymers using positron spectroscopy. *Macromolecules* (1996). **29**(26): 8507–8516. DOI: 10.1021/ma960719k
- [Hu95] Hu, J., Xiao, X.-d., Ogletree, D. F., and Salmeron, M. The structure of molecularly thin films of water on mica in humid environments. *Surf. Sci.* (1995). **344**(3): 221–236. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00858-6
- [Huke14] Hukelmann, B., Langowski, H.-C., and Becker, T. Schlussbericht zu dem IGF-Vorhaben „Prozessinduzierte Veränderungen physikalischer Verpackungseigenschaften als Marker für eine Hochdruck- und Temperaturbehandlung verpackter Lebensmittel“ (2014), <http://www.fei-bonn.de/download/aif-16466-n.projekt>
- [Hutt93] Hutter, J. L., and Bechhoefer, J. Calibration of atomic-force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.* (1993). **64**(7): 1868. DOI: 10.1063/1.1143970
- [ICMS05] ICMSF. Micro-Organisms in Foods 6. Microbial Ecology of Food Commodities. 2nd ed., Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York (2005)

- [Isma02] Ismail, A. F., and Lorna, W. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. *Separ. Purif. Technol.* (2002). **27**(3): 173–194. DOI: 10.1016/S1383-5866(01)00211-8
- [Isra11] Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed., Academic Press, Burlington, MA (2011)
- [Jagt06] Jagtap, R. N., and Ambre, A. H. Overview literature on atomic force microscopy (AFM). Basics and its important applications for polymer characterization. *Indian J. Eng. Mater. S.* (2006). **13**(4): 368–384
- [Jang04] Jang, J., Schatz, G. C., and Ratner, M. A. Capillary force in atomic force microscopy. *J. Chem. Phys.* (2004). **120**(3): 1157–1160. DOI: 10.1063/1.1640332
- [Jarv97] Jarvis, S. P., and Tokumoto, H. Measurement and interpretation of forces in the atomic force microscope. *Probe Microscopy* (1997). **1**(1): 65–80
- [Jeon07] Jeon, K., Lumata, L., Tokumoto, T., Steven, E., Brooks, J., and Alamo, R. G. Low electrical conductivity threshold and crystalline morphology of single-walled carbon nanotubes – high density polyethylene nanocomposites characterized by SEM, Raman spectroscopy and AFM. *Polymer* (2007). **48**(16): 4751–4764. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.05.078
- [Joha97] Johansson, P., and Apell, P. Geometry effects on the van der Waals force in atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* (1997). **56**(7): 4159–4165. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.4159
- [Jord89] Jordan, S. M., Koros, W. J., and Beasley, J. Characterization of CO₂-induced conditioning of polycarbonate films using penetrants with different solubilities. *J. Membrane Sci.* (1989). **43**(1): 103–120. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)82356-X
- [Jrad08] Jradi, S., Soppera, O., and Lougnot, D. J. Analysis of photopolymerized acrylic films by AFM in pulsed force mode. *J. Microsc.* (2008). **229**(1): 151–161. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2007.01878.x
- [Juli10] Juliano, P., Koutchma, T., Sui, Q., Barbosa-Cánovas, G. V., and Sadler, G. Polymeric-based food packaging for high-pressure processing. *Food Eng. Rev.* (2010). **2**(4): 274–297. DOI: 10.1007/s12393-010-9026-0
- [Jun12] Jun, X. High-pressure processing as emergent technology for the extraction of bioactive ingredients from plant materials. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* (2012). **53**(8): 837–852. DOI: 10.1080/10408398.2011.561380
- [Jung95] Jung, C., Hoa, G. H., Davydov, D., Gill, E., and Heremans, K. Compressibility of the heme pocket of substrate analogue complexes of cytochrome P-450cam-CO. The effect of hydrostatic pressure on the solet band. *Eur. J. Biochem.* (1995). **233**(2): 600–606. DOI: 10.1111/j.1432-1033.1995.600_2.x
- [Jung11] Jung, S., Tonello Samson, C., and Lamballerie, M. de. High hydrostatic pressure food processing. In: *Alternatives to Conventional Food Processing*. Proctor, A., Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2011, S. 254–306. DOI: 10.1039/9781849730976-00254
- [Kael70] Kaelble, D. H. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *J. Adhes.* (1970). **2**(2): 66–81. DOI: 10.1080/0021846708544582
- [Kähl08] Kähler, W.-M. Statistische Datenanalyse. Verfahren verstehen und mit SPSS gekonnt einsetzen. 5th ed., Vieweg, Wiesbaden (2008). DOI: 10.1007/978-3-663-11498-7

- [Kalc03] Kalchayanand, N., Dunne, C. P., Sikes, A., and Ray, B. Inactivation of bacterial spores by combined action of hydrostatic pressure and bacteriocins in roast beef. *J. Food Safety* (2003). **23**(4): 219–231. DOI: 10.1111/j.1745-4565.2003.tb00366.x
- [Kare03] Karel, M., and Lund, D. B. *Physical Principles of Food Preservation*. 2nd ed., Marcel Dekker, New York (2003)
- [Kata94] Katano, Y., Tomono, H., and Nakajima, T. Surface property of polymer films with fluoroalkyl side chains. *Macromolecules* (1994). **27**(8): 2342–2344. DOI: 10.1021/ma00086a060
- [Kato94] Katon, J. E. Applications of vibrational microspectroscopy to chemistry. *Vib. Spectrosc.* (1994). **7**(3): 201–229. DOI: 10.1016/0924-2031(94)85012-7
- [Kawa06] Kawarai, T., Arai, S., Furukawa, S., Ogihara, H., and Yamasaki, M. High-hydrostatic-pressure treatment impairs actin cables and budding in *Saccharomyces cerevisiae*. *J. Biosci. Bioeng.* (2006). **101**(6): 515–518. DOI: 10.1263/jbb.101.515
- [Kese99] Kesel, A. B., Nachtigall, W., and Junge, M. M. Einführung in die angewandte Statistik für Biowissenschaftler, Birkhäuser, Basel [u.a.] (1999). DOI: 10.1007/978-3-0348-8702-1
- [Khar97] Kharakoz, D. P. Partial volumes and compressibilities of extended polypeptide chains in aqueous solution: additivity scheme and implication of protein unfolding at normal and high pressure. *Biochemistry* (1997). **36**(33): 10276–10285. DOI: 10.1021/bi961781c
- [Khul08] Khulbe, K. C., Feng, C. Y., and Matsuura, T. *Synthetic Polymeric Membranes. Characterization by atomic force microscopy*, Springer, Berlin (2008). DOI: 10.1007/978-3-540-73994-4
- [Knoe10] Knoerzer, K., Buckow, R., Chapman, B., Juliano, P., and Versteeg, C. Carrier optimisation in a pilot-scale high pressure sterilisation plant - An iterative CFD approach employing an integrated temperature distributor (ITD). *J. Food Eng.* (2010a). **97**(2): 199–207. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.10.010
- [Knoe10] Knoerzer, K., Buckow, R., Sanguansri, P., and Versteeg, C. Adiabatic compression heating coefficients for high-pressure processing of water, propylene-glycol and mixtures – A combined experimental and numerical approach. *J. Food Eng.* (2010b). **96**(2): 229–238. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.07.017
- [Knoe10] Knoerzer, K., Buckow, R., and Versteeg, C. Adiabatic compression heating coefficients for high-pressure processing - A study of some insulating polymer materials. *J. Food Eng.* (2010c). **98**(1): 110–119. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2009.12.016
- [Knoe07] Knoerzer, K., Juliano, P., Gladman, S., Versteeg, C., and Fryer, P. J. A computational model for temperature and sterility distributions in a pilot-scale high-pressure high-temperature process. *AIChE J.* (2007). **53**(11): 2996–3010. DOI: 10.1002/aic.11301
- [Kone96] Koneripalli, N., Levicky, R., Bates, F. S., Ankner, J., Kaiser, H., and Satija, S. K. Confinement-induced morphological changes in diblock copolymer Films. *Langmuir* (1996). **12**(26): 6681–6690. DOI: 10.1021/la960608e
- [Kopc10] Kopczyńska, A., and Ehrenstein, G. W. Oberflächenspannung von Kunststoffen Messmethoden am LKT. Sonderdrucke Kopczyńska, A., and Ehrenstein, G. W., Eds. (2010), www.lkt.uni-erlangen.de/publikationen/online-aufsaeetze/oberflaechenspannung.pdf

- [Körb13] Körber, A. Verfahrenstechnische Analyse und Optimierung des molekularen Orientierungswinkels von biaxial verstreckten Poly(ethylenterephthalat)-Folienbahnen. Dissertation, München (21.11.2013)
- [Kosc12] Kosciesza, R., Tefelski, D. B., Ptasznik, S., Rostocki, A. J., Malanowski, A., and Siegoczynski, R. M. A study of the high pressure phase transition of diacylglycerol oil by means of light transmission and scattering. *High Pressure Res.* (2012). **32**(2): 323–329. DOI: 10.1080/08957959.2012.673600
- [Kova10] Kovač, K., Diez-Valcarce, M., Hernandez, M., Raspor, P., and Rodríguez-Lázaro, D. High hydrostatic pressure as emergent technology for the elimination of foodborne viruses. *Trends Food Sci. Tech.* (2010). **21**(11): 558–568. DOI: 10.1016/j.tifs.2010.08.002
- [Kova94] Kovarskii, A. L. pvT effects in molecular dynamics of polymers. In: *High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers*. Kovarskii, A. L., Ed., CRC Press, Boca Raton, Fla. 1994, S. 117–151
- [Krau00] Kraus, J., Müller-Buschbaum, P., Kuhlmann, T., Schubert, D. W., and Stamm, M. Confinement effects on the chain conformation in thin polymer films. *Europhys. Lett.* (2000). **49**(2): 210–216. DOI: 10.1209/epl/i2000-00135-4
- [Krot99] Krottil, H.-U., Stifter, T., Waschipky, H., Weishaupt, K., Hild, S., and Marti, O. Pulsed force mode: a new method for the investigation of surface properties. *Surf. Interface Anal.* (1999). **27**(5-6): 336–340. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199905/06)27:5/6<336::AID-SIA512>3.0.CO;2-0
- [Kübe96] Kübel, J., Ludwig, H., Marx, H., and Tauscher, B. Diffusion of aroma compounds into packaging films under high pressure. *Packag. Technol. Sci.* (1996). **9**(3): 143–152. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1522(199605)9:3<143::AID-PTS360>3.0.CO;2-Q
- [Kwok97] Kwok, D. Y., Gietzelt, T., Grundke, K., Jacobasch, H.-J., and Neumann, A. W. Contact angle measurements and contact angle interpretation. 1. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique. *Langmuir* (1997). **13**(10): 2880–2894. DOI: 10.1021/la9608021
- [Kwok99] Kwok, D. Y., and Neumann, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.* (1999). **81**(3): 167–249. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6
- [Lamb91] Lambert, S. M., and Paulaitis, M. E. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) induced by carbon dioxide sorption at elevated pressures. Proceedings of the Symposium on Supercritical Fluids. *J. Supercrit. Fluid.* (1991). **4**(1): 15–23. DOI: 10.1016/0896-8446(91)90026-3
- [Lamb00] Lambert, Y., Demazeau, G., Largeteau, A., Bouvier, J. M., Laborde-Croubit, S., and Cabannes, M. Packaging for high-pressure treatments in the food industry. *Packag. Technol. Sci.* (2000). **13**(2): 63–71. DOI: 10.1002/1099-1522(200003/04)13:2<63::AID-PTS495>3.0.CO;2-6
- [Land11] Landfeld, A., Strohal, J., Halama, R., and Houska, M. Quasi-adiabatic compression heating of selected foods. *High Pressure Res.* (2011). **31**(1): 140–147. DOI: 10.1080/08957959.2010.533372

- [Larg10] Largeteau, A., Angulo, I., Coulet, J. P., and Demazeau, G. Evaluation of films for packaging applications in high pressure processing. *J. Phys. Conf. Ser.* (2010). **215**(1): 12172. DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012172
- [Lars18] Larson, W. P., Hartzell, T. B., and Diehl, H. S. The effect of high pressures on bacteria. *J. Infect. Dis.* (1918). **22**(3): 271–279. DOI: 10.1093/infdis/22.3.271
- [Lars94] Larsson, K. Lipids. Molecular Organization, Physical Functions and Technical Applications, Oily Press, Dundee, Scotland (1994)
- [Lax67] Lax, E. Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 1 Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967)
- [Le-B06] Le-Bail, A., Hamadani, N., and Bahuaud, S. Effect of high-pressure processing on the mechanical and barrier properties of selected packagings. *Packag. Technol. Sci.* (2006). **19**(4): 237–243. DOI: 10.1002/pts.727
- [Lech93] Lechowich, R. V. Food safety implications of high hydrostatic-pressure as a food-processing method. *Food Technol.* (1993). **47**(6): 170–172
- [Lecl96] Leclère, P., Lazzaroni, R., Brédas, J. L., Yu, J. M., Dubois, P., and Jérôme, R. Microdomain morphology analysis of block copolymers by atomic force microscopy with phase detection imaging. *Langmuir* (1996). **12**(18): 4317–4320. DOI: 10.1021/la9600964
- [Lee99] Lee, S.-B. Influence of surface structure on polymer surface behaviour. In: *Polymer Interfaces and Emulsions*. Esumi, K., Ed., Marcel Dekker, New York. 1999, S. 33–54
- [Lehn00] Lehn, J., Müller-Gronbach, T., and Retting, S. Einführung in die Deskriptive Statistik. Teubner Studienbücher Mathematik, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden (2000)
- [Lero92] Leroux, B., Elmes, T., and Mills, P. Study of shrinkage in biaxially oriented isotactic polypropylene. *J. Mater. Sci.* (1992). **27**(6): 1475–1478. DOI: 10.1007/BF00542906
- [Lete03] Leterrier, Y. Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Prog. Mater. Sci.* (2003). **48**(1): 1–55. DOI: 10.1016/S0079-6425(02)00002-6
- [Lete97] Leterrier, Y., Andersons, J., Pitton, Y., and Månson, J.-A. E. Adhesion of silicon oxide layers on poly(ethylene terephthalate). II: Effect of coating thickness on adhesive and cohesive strengths. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (1997). **35**(9): 1463–1472. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19970715)35:9<1463::AID-POLB16>3.0.CO;2-4
- [Li76] Li, T. M., Hook, J. W., Drickamer, H. G., and Weber, G. Plurality of pressure-denatured forms in chymotrypsinogen and lysozyme. *Biochemistry* (1976). **15**(25): 5571–5580. DOI: 10.1021/bi00670a023
- [Liu13] Liu, Q., Sun, X., Li, H., and Yan, S. Orientation-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer* (2013). **54**(17): 4404–4421. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.04.066
- [Loos05] Loos, J., Alexeev, A., Grossiord, N., Koning, C. E., and Regev, O. Visualization of single-wall carbon nanotube (SWNT) networks in conductive polystyrene nanocomposites by charge contrast imaging. *Ultramicroscopy* (2005). **104**(2): 160–167. DOI: 10.1016/j.ultramic.2005.03.007

- [Lópe03] López-Pedemonte, T. J., Roig-Sagués, A. X., Trujillo, A. J., Capellas, M., and Guamis, B. Inactivation of spores of bacillus cereus in cheese by high hydrostatic pressure with the addition of nisin or lysozyme. *J. Dairy Sci.* (2003a). **86**(10): 3075–3081. DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(03)73907-1
- [Lópe03] López-Rubio, A., Lagarón, J. M., Giménez, E., Cava, D., Hernández-Muñoz, P., Yamamoto, T., and Gavara, R. Morphological alterations induced by temperature and humidity in ethylene-vinyl alcohol copolymers. *Macromolecules* (2003b). **36**(25): 9467–9476. DOI: 10.1021/ma035346j
- [Lópe05] López-Rubio, A., Lagarón, J. M., Hernández-Muñoz, P., Almenar, E., Catalá, R., Gavara, R., and Pascall, M. A. Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials. *Innov. Food Sci. Emerg.* (2005). **6**(1): 51–58. DOI: 10.1016/j.ifset.2004.09.002
- [Ludw94] Ludwig, H., Marx, H., and Tauscher, B. Interaction of food packaging material and selected food components under high pressure. *High Pressure Res.* (1994). **12**(4): 251–254. DOI: 10.1080/08957959408201665
- [Ma04] Ma, W., Yu, J., and He, J. Direct formation of γ form crystal of syndiotactic polystyrene from amorphous state in supercritical CO₂. *Macromolecules*. *Macromolecules* (2004). **37**(18): 6912–6917. DOI: 10.1021/ma0491715
- [MacG03] MacGregor, E. A. Biopolymers. In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. Meyers, R. A., Ed., Academic Press, New York. 2003, S. 207–245. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00064-8
- [Mago97] Magonov, S. N., Elings, V., and Papkov, V. S. AFM study of thermotropic structural transitions in poly(diethylsiloxane). *Polymer* (1997a). **38**(2): 297–307. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00513-7
- [Mago91] Magonov, S. N., Qvarnström, K., Elings, V., and Cantow, H.-J. Atomic force microscopy on polymers and polymer related compounds. *Polym. Bull.* (1991). **25**(6): 689–694. DOI: 10.1007/BF01032666
- [Mago97] Magonov, S. N., and Reneker, D. H. Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy. *Annu. Rev. Mater. Sci.* (1997b). **27**(1): 175–222. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.175
- [Mark07] Mark, J. E., Ed. *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2nd ed., Springer, New York, NY (2007). DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5
- [Mass92] Masson, P. Pressure denaturation of proteins. In: *High Pressure and Biotechnology*. Proceedings of the First European Seminar on High Pressure and Biotechnology. Balny, C., Hayashi, R., Heremans, K., and Masson, P., Eds., Libbey Eurotext, Montrouge. 1992, S. 89–99
- [Maur10] Mauricio-Iglesias, M., Jansana, S., Peyron, S., Gontard, N., and Guillard, V. Effect of high-pressure/temperature (HP/T) treatments of in-package food on additive migration from conventional and bio-sourced materials. *Food Addit. Contam. A* (2010). **27**(1): 118–127. DOI: 10.1080/19440040903268054
- [Maur11] Mauricio-Iglesias, M., Peyron, S., Chalier, P., and Gontard, N. Scalping of four aroma compounds by one common (LDPE) and one biosourced (PLA) packaging materials during high pressure treatments. *J. Food Eng.* (2011). **102**(1): 9–15. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2010.07.014

- [Mcle99] Mclean, R. Scott, and Sauer, B. B. Nano-deformation of crystalline domains during tensile stretching studied by atomic force microscopy. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (1999). **37**(8): 859–866. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19990415)37:8<859::AID-POLB11>3.0.CO;2-U
- [Meir04] Meiron, T. S., Marmur, A., and Saguy, I. S. Contact angle measurement on rough surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* (2004). **274**(2): 637–644. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.02.036
- [Mert93] Mertens, B. Packaging aspects of high-pressure food processing technology. *Packag. Technol. Sci.* (1993). **6**(1): 31–36. DOI: 10.1002/pts.2770060106
- [Meye95] Meyer, E., and Heinzelmann, H. Scanning force microscopy. In: *Scanning Tunneling Microscopy II. Further Applications and Related Scanning Techniques*. Wiesendanger, R., and Güntherodt, H.-J., Eds., Springer, Berlin, Heidelberg. 1995, S. 99–149
- [Mill56] Miller, L. H. Table of percentage points of kolmogorov statistics. *J. Am. Statist. Assoc.* (1956). **51**(273): 111–121. DOI: 10.2307/2280807
- [Mira03] Mirau, P. A., Jelinsky Lynn W., and Bovey, F. A. Macromolecules, structure. In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. Meyers, R. A., Ed., Academic Press, New York. 2003, S. 857–901. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00602-5
- [Mizo87] Mizoguchi, K., Hirose, T., Naito, Y., and Kamiya, Y. CO₂-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer* (1987). **28**(8): 1298–1302. DOI: 10.1016/0032-3861(87)90441-1
- [Mork97] Morkved, T. L., and Jaeger, H. M. Thickness-induced morphology changes in lamellar diblock copolymer ultrathin films. *Europhys. Lett.* (1997). **40**(6): 643–648. DOI: 10.1209/epl/i1997-00517-6
- [Mor-05] Mor-Mur, M., and Yuste, J. Microbiological aspects of high-pressure processing. In: *Emerging Technologies for Food Processing*. Da-Wen Sun, Ed., Academic Press, London. 2005, S. 47–65. DOI: 10.1016/B978-012676757-5/50005-0
- [Morr90] Morra, M., Occhiello, E., and Garbassi, F. Surface characterization of plasma-treated PTFE. *Surf. Interface Anal.* (1990). **16**(1-12): 412–417. DOI: 10.1002/sia.740160186
- [Mozh96] Mozhaev, V. V., Heremans, K., Frank, J., Masson, P., and Balny, C. High pressure effects on protein structure and function. *Proteins* (1996). **24**(1): 81–91. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0134(199601)24:1<81::AID-PROT6>3.0.CO;2-R
- [MULT12] MULTIVAC HPP. An innovative preservation technology MULTIVAC Sepp Hagenmüller GmbH & Co. KG, Ed. (2012), <http://www.multivac.co.uk/fileadmin/multivac/en/emag/products/hpp/pdf/hpp.pdf>
- [Murc07] Murchie, L. W., Kelly, A. L., Wiley, M., Adair, B. M., and Patterson, M. Inactivation of a calicivirus and enterovirus in shellfish by high pressure. *Innov. Food Sci. Emerg.* (2007). **8**(2): 213–217. DOI: 10.1016/j.ifset.2006.11.003
- [Nano12] NanoWorld Holding AG. BudgetSensors AFM probe Model: ContAl. Datasheet NanoWorld Holding AG, Ed., Schaffhausen, Switzerland (23.10.2012), http://www.budgetsensors.com/downloads/ContAl_Datasheet.pdf
- [Nein98] Neinhuis, C., and Barthlott, W. Seasonal changes of leaf surface contamination in beech, oak, and ginkgo in relation to leaf micromorphology and wettability. *New Phytol.* (1998). **138**(1): 91–98. DOI: 10.1046/j.1469-8137.1998.00882.x

- [Nent06] Nentwig, J. Kunststoff-Folien. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. 3rd ed., Hanser, München [u.a.] (2006)
- [Nguy10] Nguyen, L. T., and Balasubramaniam, V. M. Fundamentals of food processing using high pressure. In: *Nonthermal Processing Technologies for Food*. Zhang, H. Q., Barbosa-Cánovas, G. V., Balasubramaniam, V. M., Dunne, C. P., Farkas, D. F., and James T.C. Yuan, Eds., Wiley-Blackwell. 2010, S. 3–19. DOI: 10.1002/9780470958360.ch1
- [Nort08] Norton, T., and Sun, D.-W. Recent advances in the use of high pressure as an effective processing technique in the food industry. *Food Bioprocess Tech.* (2008). **1**(1): 2–34. DOI: 10.1007/s11947-007-0007-0
- [Ober01] Oberbach, K., and Saechtling, H. Kunststoff Taschenbuch. 28th ed., Hanser, München (2001)
- [Ober05] Obermair, C. Nanostrukturierung mittels Rasterkraftmikroskopie und Elektrochemie. 1st ed., Cuvillier, Göttingen (2005)
- [Ochi92] Ochiai, S., and Nakagawa, Y. Packaging for high pressure food processing. In: *High Pressure and Biotechnology*. Proceedings of the First European Seminar on High Pressure and Biotechnology. Balny, C., Hayashi, R., Heremans, K., and Masson, P., Eds., Libbey Eurotext, Montrouge. 1992, S. 515–519
- [Oey08] Oey, I., Lille, M., van Loey, A. M., and Hendrickx, M. Effect of high-pressure processing on colour, texture and flavour of fruit- and vegetable-based food products: a review. NovelQ - High Pressure Processing. *Trends Food Sci. Tech.* (2008). **19**(6): 320–328. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.04.001
- [Oh08] Oh, H. E., Hemar, Y., Anema, S. G., Wong, M., and Neil Pinder, D. Effect of high-pressure treatment on normal rice and waxy rice starch-in-water suspensions. *Carbohydr. Polym.* (2008a). **73**(2): 332–343. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.11.038
- [Oh08] Oh, H. E., Pinder, D. N., Hemar, Y., Anema, S. G., and Wong, M. Effect of high-pressure treatment on various starch-in-water suspensions. 8th International Hydrocolloids Conference. *Food Hydrocolloid* (2008b). **22**(1): 150–155. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2007.01.028
- [Ohlb59] Ohlberg, S. M., Roth, J., and Raff, R. A. V. Relationship between impact strength and spherulite growth in linear polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* (1959). **1**(1): 114–120. DOI: 10.1002/app.1959.070010118
- [Ossw12] Osswald, T. A., and Menges, G. Material Science of Polymers for Engineers. 3rd ed., Hanser Publishers, Munich [Germany] (2012)
- [Ostw00] Ostwald, W. Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (1900). **34**: 495–503
- [Osum96] Osumi, M., Sato, M., Kobori, H., Feng, Z. H., Ishijima, S. A., Hamada, K., and Shimada Shoji. Morphological effects of pressure stress on yeast. In: *High Pressure Bioscience and Biotechnology*. Proceedings of the International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Kyoto, Japan, 1995. Hayashi, R., and Balny, C., Eds., Elsevier, Amsterdam. 1996, S. 37–46
- [Owen69] Owens, D. K., and Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* (1969). **13**(8): 1741–1747. DOI: 10.1002/app.1969.070130815

- [Paku85] Pakula, T., and Trznadel, M. Thermally stimulated shrinkage forces in oriented polymers: 1. Temperature dependence. *Polymer* (1985). **26**(7): 1011–1018. DOI: 10.1016/0032-3861(85)90221-6
- [Papu14] Papula, L. Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler. Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler / Lothar Papula. 11th ed., Springer Vieweg, Berlin (2014)
- [Pata07] Patazca, E., Koutchma, T., and Balasubramaniam, V. M. Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods. *J. Food Eng.* (2007). **80**(1): 199–205. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.05.014
- [Pate99] Paterson, R., Yampol'skii, Y., Fogg, P. G. T., Bokarev, A., Bondar, V., Ilinich, O., and Shishatskii, S. IUPAC-NIST solubility data series 70. Solubility of gases in glassy polymers. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1999). **28**(5): 1255–1450. DOI: 10.1063/1.556050
- [Patt05] Patterson, M. F. Microbiology of pressure-treated foods. *J. Appl. Microbiol.* (2005). **98**(6): 1400–1409. DOI: 10.1111/j.1365-2672.2005.02564.x
- [Peac06] Peacock, A. J., and Calhoun, A. R. Polymer Chemistry. Properties and Applications, Hanser Gardner Publications, Munich, Cincinnati, Ohio (2006)
- [Pere12] Pereira de Abreu, D. A., Cruz, J. M., and Losada, P. P. Active and intelligent packaging for the food industry. *Food Rev. Int.* (2012). **28**(2): 146–187. DOI: 10.1080/87559129.2011.595022
- [Perr99] Perrier-Cornet, J.-M., Hayert, M., and Gervais, P. Yeast cell mortality related to a high-pressure shift: occurrence of cell membrane permeabilization. *J. Appl. Microbiol.* (1999). **87**(1): 1–7. DOI: 10.1046/j.1365-2672.1999.00779.x
- [Pfis01] Pfister, M. K.-H., Butz, P., Heinz, V., Dehne, L. I., Knorr, D., and Tauscher, B. Influence of High Pressure Treatment on Chemical Alterations in Foods. A Literature Review. BgVV-Hefte, BgVV, Pressestelle, Berlin (2001)
- [Plas12] Plastics - the Facts 2012. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. Plastics - champions of sustainable growth and innovation in Europe (2012)
- [Plaz07] Plazek, D. J., and Ngai, K. L. The glass temperature. In: *Physical Properties of Polymers Handbook*. Mark, J. E., Ed. 2nd ed., Springer, New York, NY. 2007, S. 187–215
- [Ponc91] Poncin-Epaillard, F., Chevet, B., and Brosse, J.-C. Modification of isotactic poly(propylene) with a nitrogen plasma; differences in comparison to the treatment with a carbon dioxide plasma. *Makromol. Chem.* (1991). **192**(7): 1589–1599. DOI: 10.1002/macp.1991.021920712
- [Prut94] Prutton, M. Introduction to Surface Physics. Oxford science publications, Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford, New York (1994)
- [Rabe71] Rabel, W. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack* (1971). **77**(10): 997–1006
- [Ragh00] Raghavan, D., VanLandingham, M., Gu, X., and Nguyen, T. Characterization of Heterogeneous Regions in Polymer Systems Using Tapping Mode and Force Mode Atomic Force Microscopy. *Langmuir* (2000). **16**(24): 9448–9459. DOI: 10.1021/la991694w

- [Raja15] Rajamanickam, R., Sajeevkumar, V. A., Johnsy, G., and Sabapathy, S. N. Effect of pasteurization and retort processing on spectral characteristics, morphological, thermal, physico-mechanical, barrier and optical properties of nylon-based food packaging materials. *Packag. Technol. Sci.* (2015). **28**(5): 425–436. DOI: 10.1002/pts.2120
- [Ram77] Ram, A., Tadmor, Z., and Schwartz, M. Orientation and Shrinkability in Polymers. *International Journal of Polymeric Materials* (1977). **6**(1-2): 57–71. DOI: 10.1080/00914037708075220
- [Rapo07] Raposo, M., Ferreira, Q., and Ribeiro, P. A. A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter. In: *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. Méndez-Vilas, A., and Díaz, J., Eds., Formatex, Badajoz. 2007, S. 758–769
- [Rasa03] Rasanayagam, V., Balasubramaniam, V. M., Ting, E., Sizer, C. E., Bush, C., and Anderson, C. Compression heating of selected fatty food materials during high-pressure processing. *J. Food Sci.* (2003). **68**(1): 254–259. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2003.tb14148.x
- [Rasc14] Rasch, B., Friese, M., Hofmann, W. J., and Naumann, E. Quantitative Methoden 2. Einführung in die Statistik für Psychologen und Sozialwissenschaftler. Springer-Lehrbuch. 4th ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2014)
- [JENO13] Rauheitsmesssysteme von Hommel-Etamic – Oberflächenkenngrößen in der Praxis
JENOPTIK Industrial Metrology Germany GmbH, Ed. (2013), www.hommel-etamic.com
- [Reic07] Reichelt, R. Scanning electron microscopy. In: *Science of Microscopy*. Hawkes, P. W., and Spence, J. C. H., Eds., Springer, New York. 2007, S. 133–272
- [Reic88] Reichert, J. E., Thumel, H., and Lüchtfeld, G. Zur Pasteurisation von Fleischerzeugnissen. *Die Fleischerei* (1988). **39**: 199–203
- [Reyn03] Reyns, K. M. F. A., Veraverbeke, E. A., and Michiels, C. W. Activation and inactivation of *Talaromyces macrosporus* ascospores by high hydrostatic pressure. *J. Food Prot.* (2003). **66**(6): 1035–1042
- [Reze09] Rezende, C. A., Lee, L.-T., and Galembeck, F. Surface mechanical properties of thin polymer films investigated by AFM in pulsed force mode. *Langmuir* (2009). **25**(17): 9938–9946. DOI: 10.1021/la9010949
- [Rich10] Richter, T. (17.09.2010a) Machine and method for packaging and high pressure treatment of products. **B65B 9104**(US 2011/0067355 A1)
- [Rich11] Richter, T. Der Einfluss hohen hydrostatischen Drucks auf polymere thermoplastische Lebensmittelverpackungen. Dissertation, München-Weihenstephan (18.04.2011), <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn:nbn:de:bvb:91-diss-20110504-1070439-1-4>
- [Rich10] Richter, T., Sterr, J., Jost, V., and Langowski, H.-C. High pressure-induced structural effects in plastic packaging. *High Pressure Res.* (2010b). **30**(4): 555–566. DOI: 10.1080/08957959.2010.531722
- [Robe96] Roberts, C. M., and Hoover, D. G. Sensitivity of *Bacillus coagulans* spores to combinations of high hydrostatic pressure, heat, acidity and nisin. *J. Appl. Microbiol.* (1996). **81**(4): 363–368. DOI: 10.1111/j.1365-2672.1996.tb03520.x
- [Robe93] Robertson, G. L. Food Packaging. Principles and Practice. Packaging and converting technology, Marcel Dekker, New York (1993)

- [Rode82] Roder, H. M. The thermal conductivity of oxygen. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1982). **87**(4): 279–310
- [Roge85] Rogers, C. E. Permeation of gases and vapours in polymers. In: *Polymer Permeability*. Comyn, J., Ed., Elsevier Applied Science Publishers, London, New York. 1985, S. 11–73
- [Rosa97] Rosa-Zeiser, A., Weilandt, E., Hild, S., and Marti, O. The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation. *Meas. Sci. Technol.* (1997). **8**(11): 1333. DOI: 10.1088/0957-0233/8/11/020
- [Rube99] Rubens, P., Snauwaert, J., Heremans, K., and Stute, R. In situ observation of pressure-induced gelation of starches studied with FTIR in the diamond anvil cell. *Carbohydr. Polym.* (1999). **39**(3): 231–235. DOI: 10.1016/S0144-8617(99)00005-3
- [Runt04] Runt, J., and Kanchanasopa, M. Crystallinity Determination. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York. 2004. DOI: 10.1002/0471440264.pst502
- [Sabb14] Sabbatini, L. Polymer Surface Characterization. De Gruyter Textbook, De Gruyter, Berlin (2014)
- [Sach92] Sachs, L. Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden ; 291 Tabellen. 7th ed., Springer, Berlin [u.a.] (1992)
- [Sada88] Sada, E., Kumazawa, H., Xu, P., and Nishigaki, M. Mechanism of gas permeation through glassy polymer films. *J. Membrane Sci.* (1988). **37**(2): 165–179. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)83070-7
- [Sade95] Sader, J. E. Parallel beam approximation for V-shaped atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* (1995). **66**(9): 4583. DOI: 10.1063/1.1145292
- [Sade99] Sader, J. E., Chon, J. W. M., and Mulvaney, P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* (1999). **70**(10): 3967–3969
- [Samu72] Samuels, R. J. Quantitative structural characterization of the mechanical properties of poly(ethylene terephthalate). *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* (1972). **10**(5): 781–810. DOI: 10.1002/pol.1972.160100502
- [San 02] San Martín, M. F., Barbosa-Cánovas, G. V., and Swanson, B. G. Food processing by high hydrostatic pressure. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* (2002). **42**(6): 627–645. DOI: 10.1080/20024091054274
- [Sánc09] Sánchez-Moreno, C., Ancos, B. de, Plaza, L., Elez-Martínez, P., and Cano, M. P. Nutritional approaches and health-related properties of plant foods processed by high pressure and pulsed electric fields. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* (2009). **49**(6): 552–576. DOI: 10.1080/10408390802145526
- [Sand88] Sanders, E. Penetrant-induced plasticization and gas permeation in glassy polymers. *J. Membrane Sci.* (1988). **37**(1): 63–80. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)85069-3
- [Sans14] Sansone, L., Aldi, A., Musto, P., Amendola, E., and Mensitieri, G. Effects of high pressure treatments on polymeric films for flexible food packaging. *Packag. Technol. Sci.* (2014). **27**(9): 739–761. DOI: 10.1002/pts.2065

- [Sans12] Sansone, L., Aldi, A., Musto, P., Di Maio, E., Amendola, E., and Mensitieri, G. Assessing the suitability of polylactic acid flexible films for high pressure pasteurization and sterilization of packaged foodstuff. *J. Food Eng.* (2012). **111**(1): 34–45. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.01.034
- [Sawy08] Sawyer, L. C., Grubb, D. T., and Meyers, G. F. *Polymer Microscopy*. 3rd ed., Springer, New York (2008)
- [Scha80] Schade, B. C., Rudolph, R., Lüdemann, H. D., and Jaenicke, R. Reversible high-pressure dissociation of lactic dehydrogenase from pig muscle. *Biochemistry* (1980). **19**(6): 1121–1126. DOI: 10.1021/bi00547a013
- [Scha03] Schaub, Jens. Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie in zweiphasigen Elastomeren. Dissertation, Hannover (2003), <https://www.deutsche-digitale-bibliothek.de/binary/NROS53WUNATHUSLH3PI3AS27WSQS2762/full/1.pdf>
- [Scha02] Schauwecker, A., Balasubramaniam, V. M., Sadler, G., Pascall, M. A., and Adhikari, C. Influence of high-pressure processing on selected polymeric materials and on the migration of a pressure-transmitting fluid. *Packag. Technol. Sci.* (2002). **15**(5): 255–262. DOI: 10.1002/pts.595
- [Sche05] Scheichl, R., Klopffer, M.-H., Benjelloun-Dabaghi, Z., and Flaconnèche, B. Permeation of gases in polymers: parameter identification and nonlinear regression analysis. *J. Membrane Sci.* (2005). **254**(1-2): 275–293. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.01.019
- [Sche99] Scherge, M., Li, X., and Schaefer, J. A. The effect of water on friction of MEMS. *Tribology Letters* (1999). **6**(3-4): 215–220. DOI: 10.1023/A:1019119925494
- [Schi09] Schick, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Anal. Bioanal. Chem.* (2009). **395**(6): 1589–1611. DOI: 10.1007/s00216-009-3169-y
- [Schi05] Schieferdecker, H. G. Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Polymeren mittels Rasterkraftmikroskopie. Dissertation, Ulm (07.07.2005)
- [Schi07] Schirmeisen, A., Anczykowski, B., and Fuchs, H. Dynamic modes of atomic force microscopy. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Bhushan, B., Ed., Springer Berlin Heidelberg, 2007, S. 737–766. DOI: 10.1007/978-3-540-29857-1_27
- [Schm05] Schmerder, A., Richter, T., Langowski, H.-C., and Ludwig, H. Effect of high hydrostatic pressure on the barrier properties of polyamide-6 films. *Braz. J. Med. Biol. Res.* (2005a). **38**(8): 1279–1283. DOI: 10.1590/S0100-879X2005000800018
- [Schm89] Schmidt, J. J., Gardella, J. A., and Salvati, L. Surface studies of polymer blends. 2. An ESCA and IR study of poly(methyl methacrylate)/poly(vinyl chloride) homopolymer blends. *Macromolecules* (1989). **22**(12): 4489–4495. DOI: 10.1021/ma00202a019
- [Schm05] Schmidt, U., Hild, S., Ibach, W., and Hollricher, O. Characterization of thin polymer films on the nanometer scale with confocal Raman AFM. *Macromol. Symp.* (2005b). **230**(1): 133–143. DOI: 10.1002/masy.200551152
- [Schö10] Schönherr, H., and Vancso, G. J. *Scanning Force Microscopy of Polymers*. Springer laboratory, Springer, Berlin, Heidelberg (2010)
- [Schu91] Schultze, J. D., Engelmann, I. A. D., Boehning, M., and Springer, J. Influence of sorbed carbon dioxide on transition temperatures of poly(p-phenylene sulphide). *Polym. Adv. Technol.* (1991). **2**(3): 123–126. DOI: 10.1002/pat.1991.220020303

- [Schu13] Schumacker, R., and Tomek, S. t-Test. In: *Understanding Statistics Using R*. Schumacker, R., and Tomek, S., Eds., Springer New York, New York. 2013, S. 187–195. DOI: 10.1007/978-1-4614-6227-9_10
- [Sepe08] Sepeur, S. Nanotechnologie. Grundlagen und Anwendungen. Farbe-und-Lack-Edition, Vincentz Network, Hannover (2008)
- [Shan98] Shanks, R. A., Drummond, K. M., Hopewell, J., O’Leary, J., and Cser, F. Surface roughness of blown linear low density polyethylene films. In: *Conference Proceedings ANTEC ’98*. Plastics on my mind - Processing. Society of Plastics Engineers, Ed., SPE, Brookfield, Conn. 1998, S. 174–176
- [Shan07] Shantarovich, V. P., Suzuki, T., Yampol’skii, Y. P., Budd, P., Gustov, V. V., Kevdina, I. B., Pastukhov, A. V., Berdonosov, S. S., and Bozhevov, V. E. Positronium annihilation data and actual free-volume distribution in polymers. *High Energy Chem.* (2007). **41**(5): 370–380. DOI: 10.1134/S0018143907050128
- [Shao10] Shao, Y., Zhu, S., Ramaswamy, H., and Marcotte, M. Compression heating and temperature control for high-pressure destruction of bacterial spores: An experimental method for kinetics evaluation. *Food Bioprocess Tech.* (2010). **3**(1): 71–78. DOI: 10.1007/s11947-008-0057-y
- [Shea00] Shearer, A. E., Dunne, C. P., Sikes, A., and Hoover, D. G. Bacterial spore inhibition and inactivation in foods by pressure, chemical preservatives, and mild heat. *J. Food Prot.* (2000). **63**(11): 1503–1510
- [Shih94] Shih, W. K. Shrinkage modeling of polyester shrink film. *Polym. Eng. Sci.* (1994). **34**(14): 1121–1128. DOI: 10.1002/pen.760341405
- [Shor93] Short, R. D., Ameen, A. P., Jackson, S. T., Pawson, D. J., O’Toole, L., and Ward, A. J. TOF SIMS in polymer surface studies. *Vacuum* (1993). **44**(11-12): 1143–1160. DOI: 10.1016/0042-207X(93)90340-G
- [Smel98] Smelt, J. P. P. M. Recent advances in the microbiology of high pressure processing. *Trends Food Sci. Tech.* (1998). **9**(4): 152–158. DOI: 10.1016/S0924-2244(98)00030-2
- [Soer98] Soergel, E. Untersuchung von Oberflächenladungen auf photorefraktiven Kristallen mit dem Rasterkraftmikroskop. Physik, Utz, Wiss, München (1998)
- [Sopp05] Soppera, O., Feuillade, M., Croutxé-Barghorn, C., and Carré, C. Mechanical properties of UV-photopolymerizable hybrid sol–gel films investigated by AFM in Pulsed Force Mode. *Prog. Solid State Chem.* (2005). **33**(2–4): 233–242. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.044
- [Span96] Span, R., and Wagner, W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1996). **25**(6): 1509–1596. DOI: 10.1063/1.555991
- [Stam08] Stamm, M. Polymer surface and interface characterization techniques. In: *Polymer Surfaces and Interfaces*. Stamm, M., Ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. 2008, S. 1–16. DOI: 10.1007/978-3-540-73865-7_1
- [Stam08] Stamm, M., Ed. *Polymer Surfaces and Interfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008b). DOI: 10.1007/978-3-540-73865-7

- [Star56] Starkweather, H. W., Moore, G. E., Hansen, J. E., Roder, T. M., and Brooks, R. E. Effect of crystallinity on the properties of nylons. *J. Polym. Sci.* (1956). **21**(98): 189–204. DOI: 10.1002/pol.1956.120219803
- [Steg07] Stegemann, B., Backhaus, H., and Kloss, H., Santner, E. Spherical AFM probes for adhesion force measurements on metal single crystals. In: *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. Méndez-Vilas, A., and Díaz, J., Eds., Formatex, Badajoz. 2007, S. 820–827
- [Ster14] Sterr, J., Fleckenstein, B. S., and Langowski, H.-C. The effect of high-pressure processing on tray packages with modified atmosphere. *Food Eng. Rev.* (2014). **7**(2): 209–221. DOI: 10.1007/s12393-014-9081-z
- [Ster15] Sterr, J., Rötzer, K., Weck, K., Fleckenstein, B. S., Langowski, H.-C., and Wirth, A. L. K. In situ measurement of oxygen concentrations under high pressure and the application to oxygen permeation through polymer films // In-situ measurement of oxygen concentration under high pressure and the application to oxygen permeation through polymer films. *J. Chem. Phys.* (2015). **143**(11): 114201. DOI: 10.1063/1.4931399
- [Stif00] Stifter, T., Marti, O., and Bhushan, B. Theoretical investigation of the distance dependence of capillary and van der Waals forces in scanning force microscopy. *Phys. Rev. B* (2000). **62**(20): 13667–13673
- [Stoc96] Stocker, W., Beckmann, J., Stadler, R., and Rabe, J. P. Surface reconstruction of the lamellar morphology in a symmetric poly(styrene- block -butadiene- block -methyl methacrylate) triblock copolymer: A tapping mode scanning force microscope study. *Macromolecules* (1996). **29**(23): 7502–7507. DOI: 10.1021/ma9604000
- [Stoc92] Stocker, W., Bickmann, B., Magonov, S. N., Cantow, H.-J., Lotz, B., Wittmann, J.-C., and Möller, M. Surface structure of polymers and their model compounds observed by atomic force microscopy. *Ultramicroscopy* (1992). **42–44, Part 2**(0): 1141–1147. DOI: 10.1016/0304-3991(92)90415-G
- [Stro07] Strobl, G. R. The Physics of Polymers. Concepts for Understanding Their Structures and Behavior. 3rd ed., Springer, Berlin [etc.] (2007). DOI: 10.1007/978-3-540-68411-4
- [Stro78] Strobl, G. R., and Hagedorn, W. Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1978). **16**(7): 1181–1193. DOI: 10.1002/pol.1978.180160704
- [Strö87] Ström, G., Fredriksson, M., and Stenius, P. Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving Hydrocarbon surface. *J. Colloid Interface Sci.* (1987). **119**(2): 352–361. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90280-3
- [Sun06] Sun, D.-W. Thermal food processing. New technologies and quality issues. Food science and technology, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton (2006)
- [Sund07] Sundararajan, P. R. Chain structures. Chapter 1. In: *Physical Properties of Polymers Handbook*. Mark, J. E., Ed. 2nd ed., Springer, New York, NY. 2007, S. 3–24. DOI: 10.1007/978-0-387-69002-5_1
- [Swal99] Swallowe, G. M. Tensile and compressive testing. In: *Mechanical Properties and Testing of Polymers*. An A-Z Reference. Swallowe, G. M., Ed., Springer Netherlands, Dordrecht. 1999, S. 242–247

- [Taba92] Tabaksblat, R., Meier, R. J., and Kip, B. J. Confocal Raman microspectroscopy: Theory and application to thin polymer samples. *Appl. Spectrosc.* (1992). **46**(1): 60–68. DOI: 10.1366/0003702924444434
- [Zwic15] Table top machines Z005 up to Z020 of the AllroundLine. Product Information Zwick GmbH & Co. KG, Ed. (14.01.2015), http://www.zwick.co.uk/no_cache/en/products/static-materials-testing-machines/testing-machines-from-5-kn-to-250-kn/allround-line-materials-testing-machines.html?tx_z7treedependingdownloads_pi1%5Bfile%5D=343
- [Tang04] Tang, M., Huang, Y.-C., and Chen, Y.-P. Sorption and diffusion of supercritical carbon dioxide into polysulfone. *J. Appl. Polym. Sci.* (2004). **94**(2): 474–482. DOI: 10.1002/app.20895
- [Tang07] Tang, Q. Q., Yang, B., Zhao, Y. P., and Zhao, L. Sorption and diffusion of sub/supercritical carbon dioxide in poly(methyl methacrylate). *J. Macromol. Sci. Phys.* (2007). **46**(2): 275–284. DOI: 10.1080/00222340601066980
- [Taus95] Tauscher, B. Pasteurization of food by hydrostatic high pressure: chemical aspects. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* (1995). **200**(1): 3–13. DOI: 10.1007/BF01192901
- [Tava07] Tavana, H., and Neumann, A. W. Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles. *Adv. Colloid Interface Sci.* (2007). **132**(1): 1–32. DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.024
- [Thom03] Thoma, K., and Junginger, M. Messung mechanischer Kennwerte bei hohen Dehnraten. Beispiele aus der Praxis für ein weites Spektrum von Werkstoffen. *Materialprüfung* (2003). **45**(9): 362–370
- [Thra99] Thran, A., Kroll, G., and Faupel, F. Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (1999). **37**(23): 3344–3358. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0488(19991201)37:23<3344::AID-POLB10>3.0.CO;2-A
- [Timi13] Timischl, W. Angewandte Statistik. Eine Einführung für Biologen und Mediziner. 3rd ed., Springer, Wien (2013)
- [Ting10] Ting, E. High-pressure processing equipment fundamentals. In: *Nonthermal Processing Technologies for Food*. Zhang, H. Q., Barbosa-Cánovas, G. V., Balasubramaniam, V. M., Dunne, C. P., Farkas, D. F., and James T.C. Yuan, Eds., Wiley-Blackwell. 2010, S. 20–27. DOI: 10.1002/9780470958360.ch2
- [Ting02] Ting, E., Balasubramaniam, V. M., and Raghubeer, E. Determining thermal effects in high-pressure processing. *Food Technol.* (2002). **56**(2): 31–35
- [Toep06] Toepfl, S., Mathys, A., Heinz, V., and Knorr, D. Review: potential of high hydrostatic pressure and pulsed electric fields for energy efficient and environmentally friendly food processing. *Food Rev. Int.* (2006). **22**(4): 405–423. DOI: 10.1080/87559120600865164
- [Tole99] Toledo, R. T. Fundamentals of Food Process Engineering. 2nd ed., Aspen Publishers, Gaithersburg, Md (1999)
- [Tori96] Torii, A., Sasaki, M., Hane, K., and Okuma, S. A method for determining the spring constant of cantilevers for atomic force microscopy. *Meas. Sci. Technol.* (1996). **7**(2): 179–184. DOI: 10.1088/0957-0233/7/2/010

- [Torr05] Torres, J. A., and Velazquez, G. Commercial opportunities and research challenges in the high pressure processing of foods. IV Iberoamerican Congress of Food Engineering (CIBIA IV). *J. Food Eng.* (2005). **67**(1-2): 95–112. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.066
- [Trzn86] Trznadel, M. Thermally stimulated shrinkage forces in oriented polymers. Induction time. *Polymer* (1986). **27**(6): 871–876. DOI: 10.1016/0032-3861(86)90297-1
- [Trzn92] Trznadel, M., and Kryszevski, M. Thermal shrinkage of oriented polymers. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* (1992). **32**(3-4): 259–300. DOI: 10.1080/15321799208021428
- [Trzn85] Trznadel, M., Pakula, T., and Kryszevski, M. Thermally stimulated shrinkage forces in oriented polymers. 2. Time dependence. *Polymer* (1985). **26**(7): 1019–1024. DOI: 10.1016/0032-3861(85)90222-8
- [Turn61] Turnbull, D., and Cohen, M. H. Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition. *J. Chem. Phys.* (1961). **34**(1): 120–125. DOI: 10.1063/1.1731549
- [Urru05] Urrutia Benet, G. High-pressure low-temperature processing of foods: Impact of metastable phases on process and quality parameters. Dissertation, Berlin (02.12.2005), http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2006/1191/pdf/urrutia_gabriel.pdf
- [Van 88] Van Oss, Carel J., Chaudhury, M. K., and Good, R. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.* (1988). **88**(6): 927–941. DOI: 10.1021/cr00088a006
- [Vene93] Venema, A., van de Ven, H. J. F. M., David, F., and Sandra, P. Supercritical fluid extraction of nylon 6: An investigation into the factors affecting the efficiency of extraction of caprolactam and its oligomers. *J. High Resol. Chromatogr.* (1993). **16**(9): 522–524. DOI: 10.1002/jhrc.1240160904
- [Viet91] Vieth, W. R. Diffusion In and Through Polymers. Principles and Applications, Hanser Publishers; Oxford University Press, Munich, New York (1991)
- [Vren77] Vrentas, J. S., and Duda, J. L. Diffusion in polymer—solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1977). **15**(3): 403–416. DOI: 10.1002/pol.1977.180150302
- [Vren03] Vrentas, J. S., and Vrentas, C. M. Evaluation of the free-volume theory of diffusion. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (2003). **41**(5): 501–507. DOI: 10.1002/polb.10397
- [Wang82] Wang, W.-C. V., Kramer, E. J., and Sachse, W. H. Effects of high-pressure CO₂ on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* (1982). **20**(8): 1371–1384. DOI: 10.1002/pol.1982.180200804
- [Wasy97] Wasylyshyn, D. A., and Johari, G. P. Molecular dynamics and reaction kinetics during the network structure formation of a diepoxide and diamine mixture under high pressures using dielectric measurements. *Faraday Trans.* (1997). **93**(22): 4025–4032. DOI: 10.1039/a702348k
- [Way74] Way, J. L., Atkinson, J. R., and Nutting, J. The effect of spherulite size on the fracture morphology of polypropylene. *J. Mater. Sci.* (1974). **9**(2): 293–299. DOI: 10.1007/BF00550954

- [Webe87] Weber, G. Dissociation of oligomeric proteins by hydrostatic pressure. In: *High Pressure Chemistry and Biochemistry*. Proceedings of the NATO Advanced Study Inst. on Advances in High Pressure Studies of Chem. and Biochem. Systems; Eldik, R. v., and Jonas, J., Eds., D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, Boston, Norwell, MA, U.S.A. 1987, S. 401–420
- [Weis92] Weisenhorn, A. L., Maivald, P., Butt, H.-J., and Hansma, P. K. Measuring adhesion, attraction, and repulsion between surfaces in liquids with an atomic-force microscope. *Phys. Rev. B* (1992). **45**(19): 11226–11232. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.11226
- [Whit02] White, J. L., Choi, D., and Choi, C.-H. Crystallization and structure development in polyolefin processing. *The Arabian Journal for Science and Engineering* (2002). **27**(1C): 69–97
- [Wils08] Wilson, D. R., Dabrowski, L., Stringer, S., Moezelaar, R., and Brocklehurst, T. F. High pressure in combination with elevated temperature as a method for the sterilisation of food. NovelQ - High Pressure Processing. *Trends Food Sci. Tech.* (2008). **19**(6): 289–299. DOI: 10.1016/j.tifs.2008.01.005
- [Wils74] Wilson, M. Shrinkage and chain folding in drawn poly(ethylene terephthalate) fibres. *Polymer* (1974). **15**(5): 277–282. DOI: 10.1016/0032-3861(74)90124-4
- [Wint07] Winter Roland, Lopes Dahabada, Grudzielanek Stefan, and Vogtt Karsten. Towards an understanding of the temperature/ pressure configurational and free-energy landscape of biomolecules. *J. Non-Equilib. Thermodyn.* (2007). **32**(1): 41–97. DOI: 10.1515/JNETDY.2007.003
- [Wiss91] Wissinger, R. G., and Paulaitis, M. E. Glass transitions in polymer / CO₂ mixtures at elevated pressures. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* (1991). **29**(5): 631–633. DOI: 10.1002/polb.1991.090290513
- [WITe11] WITec GmbH. Advanced instrument operation training for AFM and SNOM. Advanced Instruments & Software Operation Training. Wittec Academy - Workshop Unterlagen WITec GmbH, Ed., Ulm, Germany (2011)
- [WITe12] WITec GmbH. AFM in Pulsed Force Mode. AFM PFM Configuration. Manual WITec GmbH, Ed., Ulm, Germany (2012)
- [Won 01] Won Park, S., Sohn, K. H., Shin, J. H., and Lee, H. J. High hydrostatic pressure inactivation of *Lactobacillus viridescens* and its effects on ultrastructure of cells. *Int. J. Food Sci. Technol.* (2001). **36**(7): 775–781. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2001.00518.x
- [Wond79] Wonders, A. G., and Paul, D. R. Effect of CO₂ exposure history on sorption and transport in polycarbonate. *J. Membrane Sci.* (1979). **5**(1): 63–75. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80438-X
- [Wong88] Wong, P. T. T., and Heremans, K. Pressure effects on protein secondary structure and hydrogen deuterium exchange in chymotrypsinogen: a Fourier transform infrared spectroscopic study. *BBA-Proteins Proteom.* (1988). **956**(1): 1–9. DOI: 10.1016/0167-4838(88)90291-9
- [Wu71] Wu, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. *J. polym. sci., C Polym. symp.* (1971). **34**(1): 19–30. DOI: 10.1002/polc.5070340105
- [Wu73] Wu, S. Polar and nonpolar interactions in adhesion. *J. Adhes.* (1973). **5**(1): 39–55. DOI: 10.1080/00218467308078437

- [Wu82] Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*, M. Dekker, New York (1982)
- [Yald08] Yaldagard, M., Mortazavi, S. A., and Tabatabaie, F. The principles of ultra high pressure technology and its application in food processing/preservation: A review of microbiological and quality aspects. *Afr. J. Biotechnol.* (2008). **7**(16): 2739–2767. DOI: 10.5897/AJB07.923
- [Yoo14] Yoo, S., Holloman, C., Tomasko, D., Koelling, K., and Pascall, M. A. Effect of high pressure processing on the thermal and mechanical properties of polyethylene films measured by dynamical mechanical and tensile analyses. *Packag. Technol. Sci.* (2014). **27**(3): 169–178. DOI: 10.1002/pts.2021
- [Yoo09] Yoo, S., Lee, J., Holloman, C., and Pascall, M. A. The effect of high pressure processing on the morphology of polyethylene films tested by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction and its influence on the permeability of the polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* (2009). **112**(1): 107–113. DOI: 10.1002/app.29401
- [Yoo13] Yoo, S., Sigua, G., Min, D., and Pascall, M. A. The Influence of high-pressure processing on the migration of Irganox 1076 from polyethylene films. *Packag. Technol. Sci.* (2013): n/a. DOI: 10.1002/pts.2030
- [Youn05] Young, T. An essay on the cohesion of fluids. *Trans. R. Soc. London* (1805). **95**: 65–87. DOI: 10.1098/rstl.1805.0005
- [Zhan12] Zhang, J., Parlak, Z., Bowers, C. M., Oas, T., and Zauscher, S. Mapping mechanical properties of organic thin films by force-modulation microscopy in aqueous media. *Beilstein J. Nanotechnol.* (2012). **3**: 464–474. DOI: 10.3762/bjnano.3.53
- [Zhou00] Zhou, W., Cheng, S. Z. D., Putthanarat, S., Eby, R. K., Reneker, D. H., Lotz, B., Magonov, S., Hsieh, E. T., Geerts, R. G., Palackal, S. J., Hawley, G. R., and Welch, M. B. Crystallization, melting and morphology of syndiotactic polypropylene fractions. 4. In situ lamellar single crystal growth and melting in different sectors. *Macromolecules* (2000). **33**(18): 6861–6868. DOI: 10.1021/ma000802e
- [Zhu07] Zhu, S., Ramaswamy, H. S., Marcotte, M., Chen, C., Shao, Y., and Le Bail, A. Evaluation of thermal properties of food materials at high pressures using a dual-needle line-heat-source method. *J. Food Sci.* (2007). **72**(2): E49-E56. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2006.00243.x
- [Ziel92] Zielinski, J. M., and Duda, J. L. Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory. *AIChE J.* (1992). **38**(3): 405–415. DOI: 10.1002/aic.690380309