

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik

O₂-zehrende und -anzeigende Packstoffe für Lebensmittelverpackungen

Georg Thomas Wanner

Vollständiger Ausdruck 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. H. Briesen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H.-C. Langowski
 2. Univ.-Prof. Dr. K.-H. Engel
 3. Univ.-Prof. Dr. J.-P. Majschak
- Technische Universität Dresden

Die Dissertation wurde am 04.05.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 29.09.2010 angenommen.

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom Januar 2003 bis August 2008 im Rahmen meiner Tätigkeit als Projektleiter in der Abteilung Materialentwicklung am Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung in Freising.

Für die Unterstützung meiner Arbeit bedanke ich mich bei:

- Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski für die Überlassung dieses interessanten Themas, die wissenschaftliche Betreuung und die sehr interessanten und hilfreichen Diskussionen;
- Frau Dr.-Ing. Gertraud Goldhan für die zahlreichen Dinge, die ich im Projektmanagement lernen durfte;
- Herrn Dr. rer. nat. Klaus Noller für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Abteilung durchzuführen;
- den Kollegen der Abteilung Materialentwicklung für die Unterstützung bei dieser Arbeit. Diesbezüglich danke ich Frau Brigitte Seifert, Frau Nicole Döring und Herrn Wolfgang Teichmann für die Unterstützung bei den analytischen Messungen. Herrn Sven Sängerlaub für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und seine Unterstützung. Frau Ingeborg Gottschlich für das orthographische Korrekturlesen. Herrn Norbert Rodler für die Herstellung von Packstoffen. Herrn Oliver Miesbauer für die Simulation der Reaktionskinetik. Weiterhin danke ich ganz herzlich meinen Diplomanden und Praktikanten, Herrn Stefan Kuschowski, Frau Karin Baumbach, Frau Melanie Buxmann, Herrn Johannes Rockenmayer, Frau Christiane Kohl und Frau Nadine Hummitzsch, ohne deren Engagement diese Arbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen wäre;
- dem Projektteam des EU-Projektes ACOSIC: Ganz besonderen Dank möchte ich an die Firmen ALCAN Packaging Services AG (Schweiz), Wipak Walsrode, AMCOR Flexibles Helio Folien GmbH richten;
- meinem Vater Georg Peter Wanner der mir mein Studium ermöglichte und mich stets unterstützte: Vielen Dank!!

Abkürzungsverzeichnis

EVOH	Ethylenvinylalkohol-Copolymer
KK	Kaschierklebstoff
Nucrel	Ethylen-Acrylsäure-Copolymer
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PE _{geschäumt}	Geschäumtes Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PLA	Polylactid
SiO _x	Siliziumoxid
TM	Treibmittel
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscope (Raster-Kraftmikroskop)
IR	Infrarot
STM	Scanning Tunneling Microscope (Raster-Tunnelmikroskop)
Kapazität	Theoretische max. Sauerstoffaufnahme eines O ₂ -Scavengers
MAP	Modified Atmosphere Packaging
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
a _w	Wasseraktivität
ΔE	Farbverschiebung
OT	Objektträger
r. F.	relative Feuchte
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
ISO	Internationale Organisation für Normung
STP	Normalbedingungen (0°C, 1013 hPa)

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	4
1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	6
2 GRUNDLAGEN	8
2.1 Füllgut und Verpackung	8
2.1.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem Füllgut und der Verpackung	8
2.1.2 Kommerziell verfügbare O ₂ -Scavenger- und O ₂ -Indikatorsysteme O ₂ -Scavenger	11
2.1.3 Integration von O ₂ -Scavenger-/Indikatorsystemen in Mehrschichtpackstoffe	15
2.2 Entwickelte O₂-Scavenger-/Indikatorsysteme	18
2.2.1 Reaktionen der hergestellten O ₂ -zehrenden/-anzeigenden Stoffsysteme	18
2.2.2 Darstellung der maximalen Sauerstoffaufnahme und Reaktionskinetik von sauerstoffzehrenden Stoffsystemen	25
2.2.3 Stofftransport durch polymere Schichten	28
3 EXPERIMENTELLER TEIL	30
3.1 Materialien, Geräte, Herstellungs- und Messverfahren	30
3.1.1 Materialien	30
3.1.2 Anlagen und Herstellverfahren	31
3.1.3 Analytische Geräte und Messverfahren	38
3.2 Versuchsabläufe	49
3.2.1 Herstellung von sauerstoffzehrenden Packstoffen	49
3.2.2 Herstellung von sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Packstoffen	54
3.2.3 Herstellung von sauerstoffanzeigenden Packstoffen	59
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	63
4.1 Funktionelle Charakterisierung und Bewertung der hergestellten sauerstoffzehrenden Packstoffe	63
4.1.1 System A: <i>Fe</i> + <i>NaCl</i> – dispergiert in Polypropylen	63
4.1.2 System B: <i>Palladium</i> – appliziert als nanoskaliger Film	73
4.2 Funktionelle Charakterisierung und Bewertung der hergestellten sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Packstoffe	81
4.2.1 System C: <i>Gallussäure</i> + <i>CaO</i> – integriert in Klebstoffsysteme	81
4.2.2 System D: <i>Al-SiO</i> – appliziert als nanoskalige Schicht	91
4.3 Funktionelle Charakterisierung und Bewertung der hergestellten sauerstoffanzeigenden Systeme	97
4.3.1 System E: <i>Gallussäure</i> + <i>Base</i> – integriert in Lacksysteme	97
5 ERGEBNISZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	103

6	LITERATUR	105
7	ANHANG	112
7.1	Detaillierte Herstellungsbeschreibungen der entwickelten Systeme	112
7.1.1	System A: <i>Fe</i> + <i>NaCl</i> – dispergiert in Polypropylen	112
7.1.2	System B: <i>Palladium</i> – appliziert als nanoskaliger Film	113
7.1.3	System C: <i>Gallussäure</i> + <i>CaO</i> – integriert in Klebstoffsysteme	113
7.1.4	System D: <i>Al-SiO</i> – appliziert als nanoskalige Schicht	114
7.1.5	System E: <i>Gallussäure</i> + <i>Base</i> – integriert in Lacksysteme	115
7.2	Bilder und Tabellen	117

1 Einleitung und Zielstellung

Die Entwicklungstrends im Lebensmittelbereich zeigten in den letzten Jahren einen hohen Zuwachs an Convenience-Produkten. Immer mehr Europäer verwenden die schnellen und bequemen Produkte. Ein so erfolgreicher Markt ist hart umkämpft und so gewinnt auch hier die Qualitätsfrage zunehmend an Bedeutung. Immer mehr Verbraucher legen großen Wert auf die Qualität und Frische der Produkte. Weiterhin fordern sie Lebensmittel, die eine möglichst lange Haltbarkeit aufweisen. Dieses veränderte Bewusstsein der Verbraucher stellt neuartige Anforderungen an die Lebensmittelverpackungen.

Einer der Hauptverursacher für den Verderb und den Qualitätsverlust von Lebensmitteln ist Sauerstoff. Chemische Reaktionen von Sauerstoff mit Produktbestandteilen können die Farbe, den Nährwert, den Geruch, den Geschmack und die Textur des Lebensmittels stark beeinträchtigen. Weiterhin begünstigt Sauerstoff das Wachstum aerober Mikroorganismen, wie z.B. Schimmelpilze. Es ist daher eine wichtige Aufgabe von Verpackungen, das Packgut vor dem Verderb durch Sauerstoff zu schützen. Der Begriff **Active Packaging** bzw. deutsch Aktive Verpackung wird in diesem Zusammenhang seit einigen Jahren immer häufiger genannt [1].

Bei *Active Packaging* handelt es sich um eine verpackungstechnische Methode, qualitätsmindernde Prozesse im Füllgut zu verlangsamen, indem die stoffliche Zusammensetzung des Verpackungskopfraums geregelt wird. Die Verpackung gibt entweder Stoffe mit qualitätserhaltender Funktion an das Füllgut ab oder entfernt selektiv unerwünschte Kopfraumkomponenten. Physiologische, chemische, physikalische, mikrobielle und biologische Zustände des verpackten Gutes werden dadurch aktiv geregelt [2].

Zur aktiven Verringerung der Sauerstoffkonzentration in der Verpackung werden *Sauerstoff-Scavenger* eingesetzt. Diese leicht oxidierbaren Stoffe können den üblichen Kopfraumsauerstoffgehalt in den Verpackungen, der selbst bei Abpacken unter Modifizierter Atmosphäre meist über 0,5vol.-% liegt, auf wenige ppm (unter 0,01 %) reduzieren. Zusätzlich kann die Wirkung der Sauerstoffpermeation durch den Packstoff minimiert werden [3].

Die Ursprünge dieser Technologie liegen in Japan. Im Jahr 1977 entwickelte die japanische Firma Mitsubishi Gas Chemical einen der ersten Sauerstoffabsorber. Dieser wurde bzw. wird in Form eines Sachets angeboten und muss dem Packgut beigelegt werden. Da der europäische und amerikanische Konsument keine Fremdkörper, wie Sachets akzeptiert, gibt es in Deutschland seit ca. 5 Jahren Packstoffe mit einer sauerstoffzehrenden Funktionalität [4]. Der erste Anwender von O₂-Scavengern in Europa war der Bierhersteller Heineken. Dieser verwendete Kronkorkenverschlüsse mit einem sauerstoffzehrenden Dichtmaterial, um den Kopfraumsauerstoff und die effektive Sauerstoffpermeation durch die Dichtung zu reduzieren.

In Ergänzung zu Sauerstoffabsorbern werden seit den 90er-Jahren Verpackungen mit Sauerstoff-Indikatoren, so genannten intelligenten Bausteinen, angeboten. Diese werden dem Packgut beigelegt oder auf die Innenseite des Packstoffes geklebt, um das Überschreiten eines bestimmten produktabhängigen Sauerstoffschwellenwertes im Verpackungskopfraum zu detektieren und dem Verbraucher eine erhöhte Sauerstoffaufnahme des Packgutes, innerhalb der Mindesthaltbarkeit, anzuzeigen. Eine zu hohe Sauerstoffexposition des Packgutes kann beispielsweise durch eine fehlgeschlagene MAP-Maßnahme, eine beschädigte Verpackung oder durch die eingeschränkte Funktionalität des O₂-Scavengers begründet sein.

Sauerstoffindikatoren zählen im Gegensatz zu O₂-Scavengern nicht zu *Active Packaging* sondern zu **Intelligent Packaging**. Durch Intelligent Packaging wird der Anwender über den

aktuellen Qualitätsstatus des Füllguts informiert. Diese intelligenten Systeme sind in der Lage, Daten wie z. B. die Sauerstoffkonzentration aufzunehmen, auszuwerten und anzuzeigen [4].

Packstoffe mit einer integrierten O₂-anzeigenden Funktionalität sind jedoch am Markt nicht kommerziell verfügbar. Aus diesem Grund war es das Ziel dieser Arbeit

- neuartige Packstoffe mit einer integrierten O₂-Indikatorfunktion zu entwickeln und
- diese O₂-anzeigende Funktionalität mit einer O₂-zehrenden Funktion zu kombinieren.

Diesbezüglich wurden verschiedene O₂-zehrende Packstoffe entwickelt, da für die beschriebenen Ziele exakte Kenntnisse der O₂-zehrenden Funktionalität notwendig sind.

Zusätzlich sollten die entwickelten O₂-zehrenden und -anzeigenden Systeme durch verschiedene Konvertierungsverfahren in einen Mehrschichtpackstoff integriert werden können, um unterschiedlichste Packstoffstrukturen mit diesen neuartigen Funktionalitäten auszustatten.

2 Grundlagen

2.1 Füllgut und Verpackung

2.1.1 Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem Füllgut und der Verpackung

Sauerstofftoleranzgrenzen von Lebensmitteln

Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die Sauerstofftoleranzgrenzen von ausgewählten Lebensmitteln. Hieraus ist zu ersehen, dass beispielsweise beim Emmentaler Käse eine Sauerstoffkonzentration oberhalb der Toleranzgrenze von 0,420 mg pro Gramm Käse zu einer eindeutigen organoleptischen Veränderung führt. Bei dem Lebensmittel Bier liegt der Toleranzgrenzwert sogar schon bei 0,001 bis 0,004 mg/g.

Tabelle 2-1: Sauerstofftoleranzgrenzwerte von ausgewählten Füllgütern [5]

Produkt	Sauerstofftoleranzgrenze [mg/g]
Bier	0,001–0,004
Wein	0,003
UHT-Milch	0,001–0,008
Citrusgetränk	0,020
Coca-Cola	0,040
Volleipulver	0,035
Röstkaffee (Atmosphäre)	0,150
Emmentaler Käse	0,420
Säuglingsnahrung	<0,015
sterilisiertes Gemüse	<0,015
Tomatenketchup	<0,015
Trockenerzeugnisse (Milchpulver, Kartoffelpulver, Gewürze)	<0,015

Bezüglich dieser Grenzwerte ist jedoch anzumerken, dass diese auf Untersuchungsergebnissen von Arbeiten vor 1980 beruhen [6]. Aufgrund dessen wäre eine Verifikation dieser Werte durch heutige Prüfmethode und organoleptische Anforderungen, notwendig. Nichts desto trotz können diese Werte verwendet werden, um eine generelle Tendenz aufzuzeigen.

Wechselwirkungen von Sauerstoff und dem Füllgut

Wie durch die Sauerstofftoleranzgrenzwerte angezeigt, trägt Sauerstoff am häufigsten und auf vielfältigste Weise zum Verderb von Lebensmitteln bei. Hierbei ist der biotische Verderb – durch Mikroorganismen – von dem abiotischen Verderb zu unterscheiden.

Letzterer wird durch **chemische Reaktionen mit dem Luftsauerstoff** hervorgerufen (siehe Bild 2-1). Diese Oxidationsreaktionen mit Lebensmittelbestandteilen können hierbei zu nachteiligen Veränderungen von Farbe und Geschmack führen. Hier ist zu erwähnen, dass die Reaktivität des Sauerstoffs ihre Ursache darin hat, dass Sauerstoff als Radikal vorliegt und dadurch mit unterschiedlichen Lebensmittelbestandteilen chemisch reagiert. Eine typische Reaktion ist beispielsweise die Oxidation von ungesättigten Fettsäuren und Lipiden, welche sich sensorisch durch einen ranzigen Geschmack äußert. Darüber hinaus führt die Oxidation der Aminosäure Methionin zu einem Wertigkeitsverlust des Proteins. Ein Beispiel für den

Abbau von Vitaminen ist die oxidative Reaktion mit Ascorbinsäure, dem so genannten Vitamin C. Weiterhin kommt es durch die Oxidation von ernährungsphysiologisch sehr wertvollen sekundären Pflanzenstoffen, wie etwa Flavonoiden zum Verlust von Bio-Antioxidantien [7].

Darüber hinaus ist die Anwesenheit von Sauerstoff Voraussetzung für das Wachstum von **aeroben Keimen (Mikroorganismen)** wie etwa Schimmelpilzen [1], [8].

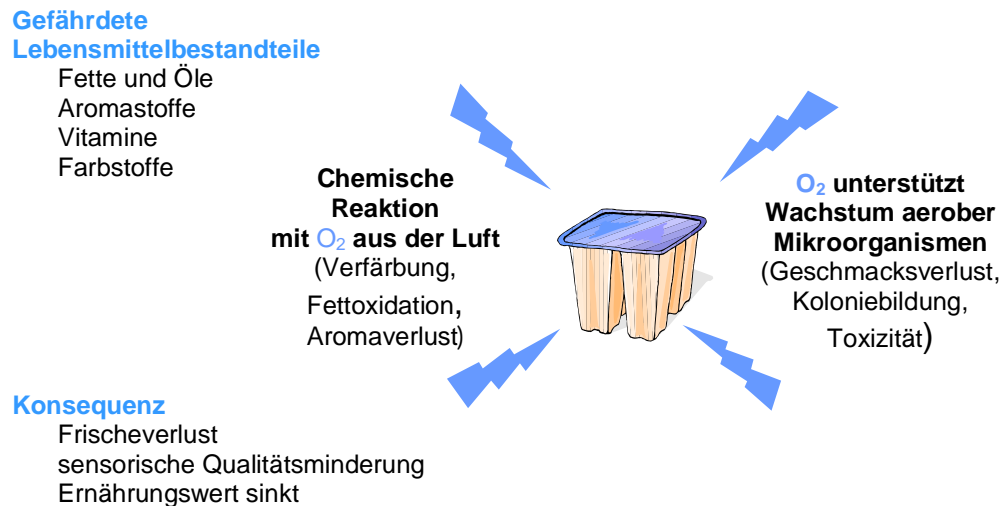


Bild 2-1: Einfluss von Sauerstoff auf das verpackte Lebensmittel [3]

All diese Mechanismen führen schlussendlich zu einem Frischeverlust und zur Minimierung des Nährwertes. Die Haltbarkeit und die Qualität von Füllgütern wird also durch Sauerstoff reduziert [9].

Maßnahmen zur Reduzierung der Sauerstoffexposition des verpackten Füllgutes

Die Sauerstoffexposition des abgepackten Füllgutes ist durch verschiedene Ursachen begründet. Zum Einen befindet sich Sauerstoff im Kopfraum der Verpackung. Dieser ist vielfach durch den Abpackprozess unter Atmosphärenbedingungen begründet. Weiterhin ist in dem Verpackungsmaterial und dem Füllgut gelöster bzw. eingeschlossener Sauerstoff vorhanden, welcher sich in einem direkten Gleichgewicht mit dem Kopfraumsauerstoff der Verpackung befindet. Darüber hinaus permeiert Sauerstoff aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen der Atmosphäre und dem Verpackungsinnenraum durch viele Packstoffe in das Verpackungsinnere [10].

Diesbezüglich gibt es einige angewendete und bekannte Lösungen, um die dargestellten Ursachen der Sauerstoffexposition des Füllgutes zu minimieren (siehe Tabelle 2-2). Diese sind

- die Verringerung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Kunststoffverpackungen durch die Verwendung von Barrierekunststoffen (**passive Barrieren**).
- die Anwendung von Schutzgas- oder Vakuumverpackungen, die wiederum hohe Anforderungen an die Barriereigenschaften der Packstoffe stellen. Hierdurch kann die Restsauerstoffkonzentration im Kopfraum der Verpackung auf 5 % bis ca. 0,1 % abgesenkt werden.

Tabelle 2-2: Maßnahmen zur Reduzierung des Sauerstoffgehaltes im Verpackungsinnenraum [3]

Maßnahmen	Restsauerstoff im Verpackungsinnenraum nach dem Abpacken	Sauerstoffeintritt in die Packung
Schutzgas	5 % bis 0,5 %- O ₂	--
Evakuierung + Schutzgas	ca. 0,1 %- O ₂	--
Passive Barriere	--	Vermindert
Aktive Barriere	ca. 0,01 %- O ₂	Vermindert (bis max. Sauerstoffaufnahme des O ₂ -Scavengers erschöpft ist)

Diese Verfahren des sauerstoffarmen Abpackens erwiesen sich bei den gesteigerten Ansprüchen an die Qualität und die Mindesthaltbarkeitsdauer der Lebensmittel oft als noch nicht ausreichend. So können mit den beschriebenen Methoden nur schwer niedrigere Restsauerstoffkonzentrationen als 0,1 % erreicht werden, besonders dann, wenn Sauerstoff im abgepackten Gut gelöst oder - wie bei Gebäck - in Poren eingeschlossen ist [3], [11]. Eine Reduzierung des Kopfraumsauerstoffs unter die Grenze von 0,1 % ist nur durch die Verwendung von so genannten **aktiven Barrieren** zu realisieren [3]. Hierbei handelt es sich um eine O₂-zehrende Schicht innerhalb eines Mehrschichtpackstoffes. Diese ermöglicht die Absenkung der Restsauerstoffkonzentration auf bis zu 0,01 % und verringert darüber hinaus die Sauerstoffdurchlässigkeit des Verbundes – zumindest, bis der O₂-Scavenger erschöpft ist.

In Bild 2-2 ist die Kopfraumsauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit für eine Verpackung mit einer aktiven Barriere im Vergleich zu einer konventionellen Verpackung (passive Barriere) vereinfacht dargestellt.

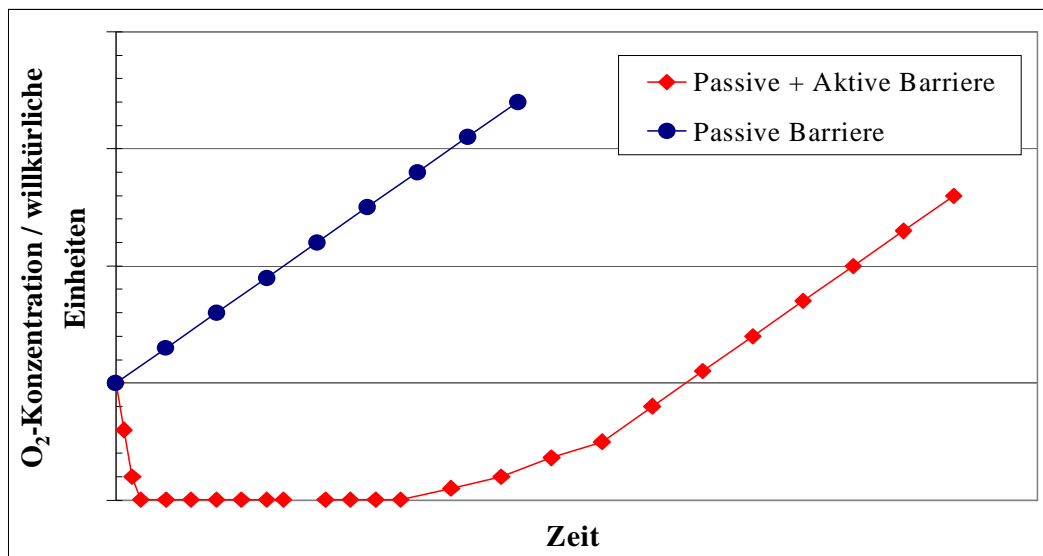


Bild 2-2: Kopfraum-Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit in einer Verpackung mit passiver bzw. aktiver Barriere, vereinfacht [12].

Zum Zeitpunkt des Abpackens ($t=0$) besitzen beide Verpackungstypen eine gewisse Menge an Sauerstoff (21 % beim Abfüllen unter Normalatmosphäre oder beispielsweise 5 % beim Abpacken unter Schutzgas ohne größere Maßnahmen). Diese Sauerstoffmenge wird von dem O₂-Scavenger in der aktiven Barriere chemisch gebunden. Durch die stetige Permeation von Umgebungssauerstoff in den Verpackungsinnenraum nimmt die Sauerstoffkonzentration im

Kopfraum der Verpackung ohne O₂-Scavenger wieder kontinuierlich zu. Bei der Verpackung mit aktiver Barriere wird diese weitere Sauerstoffmenge zunächst chemisch gebunden, bis der O₂-Scavenger erschöpft ist. Danach steigt auch in diesem Verpackungstyp die O₂-Konzentration, begründet durch die O₂-Permeation durch den Packstoff, stetig an.

Weiterhin soll an dieser Stelle bereits angemerkt werden, dass sehr viele Packungen – trotz MAP-Maßnahme – zu hohe Kopfraumsauerstoffkonzentrationen aufweisen. *Bergmair* untersuchte am Tag vor Ablauf des Mindesthaltbarkeitsdatums (MHD) insgesamt 171 Packungen, die mit Fleisch-/Wurstwaren, Käse, Backwaren, Convenience-Produkten, Müsli und Kaffee gefüllt waren. Rund 35 % der Packungen zeigten eine Sauerstoffkonzentration deutlich größer als 2 % [14]. Gründe hierfür wurden nicht gezielt identifiziert. Sie könnten von einem Fehlschlagen der Schutzbegasungsmaßnahme, einer Leckage im Verpackungsmaterial oder der eingeschränkten Wirkung eines O₂-Scavengers – bei einer Verpackung mit aktiver Barriere – verursacht worden sein. Dies bedeutet, dass die Füllgüter in der Realität deutlich höheren Sauerstoffkonzentrationen ausgesetzt sind, als dies derzeit bei der Auslegung der Verpackungen berücksichtigt wird. Auf diese Tatsache könnte der Verbraucher durch eine Packung mit einem O₂-Indikator aufmerksam gemacht werden. Hierbei handelt es sich um eine neuartige Technologie, welche das Überschreiten eines kritischen O₂-Schwellenwerts durch eine Farbänderung signalisiert [13].

2.1.2 Kommerziell verfügbare O₂-Scavenger- und O₂-Indikatorsysteme O₂-Scavenger

Es werden folgende Kennzahlen verwendet, um die Leistungsfähigkeit und die Vergleichbarkeit von O₂-Scavengern zu gewährleisten:

- Maximale Sauerstoffaufnahme
- Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit
- Aktivierungs- (Trigger-) Mechanismus
- Induktionszeit
- Lebensmittelkonformität
- Materialkosten

Bei der **maximalen Sauerstoffaufnahme** handelt es sich um das Sauerstoffvolumen bei 25 °C und 1013 mbar, welches durch eine vorgegebene Menge des O₂-Scavengers gebunden werden kann. Je nach Applikationsform des sauerstoffzehrenden Systems lässt sich die aufgenommene Sauerstoffmenge auf 1 Gramm pulverförmiges Stoffsystem, Masterbatch (Polymergranulat mit hohem O₂-Scavengergehalt) oder Folie beziehen. Weiterhin wird in dieser Arbeit die aufgenommene Sauerstoffmenge auf eine Packstofffläche von 1 m² normiert, um die Leistungsfähigkeit der entwickelten Verbunde unabhängig von der Packstoffdicke bzw. der Packstoffmasse bewerten zu können. Bild 2-3 zeigt den generellen Verlauf der Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Zeit.

Durch die Bildung der ersten Ableitung dieser Kurve, kann die Sauerstoffaufnahmekinetik mathematisch beschrieben werden. In dieser Arbeit wird die in Kapitel 2.2.2 beschriebene Methode der Anfangsgeschwindigkeiten zur Charakterisierung der Sauerstoffaufnahmekinetik verwendet. Hierbei handelt es sich um die **Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit** zu Beginn der sauerstoffzehrenden Reaktion. Diese wird wie in Bild 2-3 dargestellt, näherungsweise durch das Anlegen einer Sekante durch den Reaktionsbeginn (t=0) und dem Messpunkt zum Zeitpunkt t=x (hier ist x der zweite Messpunkt) graphisch ermittelt. Durch diese Methode wird die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit unabhängig von der Reaktionsordnung

dargestellt. Aus diesem Grund ist die ermittelte O_2 -Zehrrate nur für die jeweilige Sauerstoffstartkonzentration und Temperatur gültig.

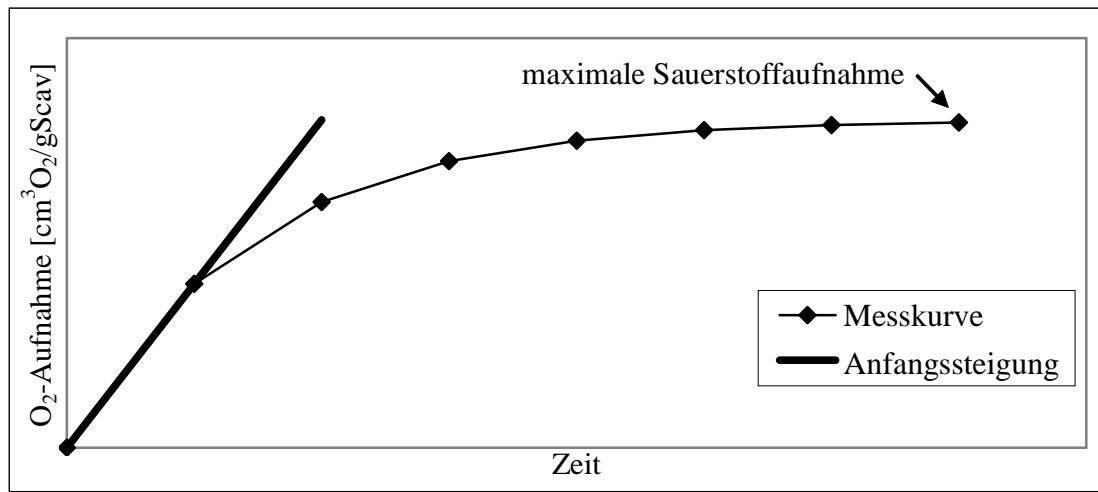


Bild 2-3: Schematische Darstellung der O_2 -Aufnahme eines O_2 -Scavengers in Abhängigkeit von der Zeit

Damit ein O_2 -Scavenger nicht sofort nach seiner Herstellung eine Sauerstoffaufnahme zeigt sind die meisten kommerziell verfügbaren Systeme **aktivierbar** („triggerbar“). Dies bedeutet, dass die sauerstoffzehrende Funktionalität durch einen speziellen Mechanismus aktiviert werden muss. Je nach System wird die O_2 -Scavengerfunktion z.B. durch das Überschreiten einer bestimmten relativen Gleichgewichtsfeuchte im Verpackungsinnenraum oder durch Bestrahlung des Verpackungsmaterials aktiviert. Der erste Aktivierungsmechanismus kann nur für feuchte Füllgüter verwendet werden, da die erwähnte Gleichgewichtsfeuchte von dem Füllgut eingestellt werden muss. Systeme, die durch Bestrahlung aktiviert werden, können für feuchte und trockene Lebensmittel verwendet werden. Hierzu wird das Verpackungsmaterial mit einer definierten Dosis an UV-Strahlung oder auch Infrarot-Strahlung bestrahlt.

Die Zeit zwischen der Initialisierung und der Sauerstoffaufnahme des Systems wird als **Induktionszeit** bezeichnet.

Weiterhin müssen die O_2 -zehrenden Systeme eine **Lebensmittelkonformität** aufweisen. Die Systeme dürfen gewisse Migrationswerte – global und spezifisch – nicht überschreiten. Bei der Globalmigration handelt es sich um einen Grenzwert, der sich auf die Gesamtheit aller aus dem Verpackungssystem migrierenden Substanzen bezieht. Darüber hinaus wird die Migration von Einzelsubstanzen durch spezifische Migrationsgrenzwerte geregelt [15]. Die jeweiligen Grenzwerte für die Migration sind auf nationaler (deutscher) Ebene in dem so genannte *Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch (LFGB)* festgelegt. Das Europäische Parlament hat die „Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen,“ in der Verordnung (EG) 1935/2004 geregelt [17]. Weiterhin gibt es eine spezielle Verordnung (EG / Nr. 450/2009) für „aktive und intelligente Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen“ [16]. Diesbezüglich darf die Globalmigration den Grenzwert von 10 mg/dm^2 Packstoff bzw. 60 mg/kg Lebensmittel nicht überschreiten. Die spezifischen Grenzwerte sind von der jeweiligen Einzelsubstanz, die aus dem Packstoff migriert abhängig. Dies bedeutet, dass nur ganz bestimmte Stoffe in einen Packstoff integriert werden dürfen. Diese sind in einer so genannte „Positivliste“ (Verordnung (EG) 72/2002) dargestellt. Alle anderen Stoffe müssen ein Zulassungsverfahren durchlaufen.

Tabelle 2-3 gibt einen Überblick über kommerziell verfügbare O₂-zehrende Systeme für Lebensmittelverpackungen.

Tabelle 2-3: Kommerziell verfügbare O₂-Scavenger für Lebensmittelverpackungen [12], Das Volumen der maximale Sauerstoffaufnahme bezieht sich auf 25 °C und 1013 mbar

Zu oxidierende Substanz	Katalyse der Sauerstoffaufnahme durch	Trigger	Max. Sauerstoffaufnahme [cm ³ O ₂ /g Scav].	Materialkosten [€/kg]	Handelsname	Angebotsform
Eisenbasiert	Mischung von Additiven	Rel. Feuchte >70%	20 bis 100	17	Shelfplus, Zero-Ox P	Granulat, Sachets
Sulfitbasiert	—	Feuchte	> 2 mg O ₂ pro Kronkorken	—	—	Getränkeflaschenverschlüsse
Ascorbatbasiert	Übergangsmetallkat.	Feuchte	—	—	—	
„Wasserstoff“	Pd-Katalysator	Zufuhr von H ₂	—	—	Oxycap	
Cycloolefinbasiert	Übergangsmetallkat. Photoinitiator	UV-Strahlung	ca. 70	12	OSP [®] , OS1000 [®]	Granulat, Sachets
Polyamidbasiert (MXD ₆)	Übergangsmetallkat.	Therm. Strahlung	Hält die O ₂ -Konzentration in einer gefüllten Kunststoffflasche für 110 Tage unter 1 ppm.	7	Aegis [™] , CMB Oxbar [®]	Getränkeflaschen
Glukose	Enzym	Feuchte	—	—	Bioka [®]	—

Diese O₂-Scavenger unterscheiden sich in der zu oxidierenden Substanz – dem Stoff, der aktiv mit dem Sauerstoff reagiert, in der Katalyseart, dem Aktivierungsmechanismus (Trigger), der maximalen Sauerstoffaufnahme und der Angebotsform. Die dargestellten Systeme weisen unterschiedliche Charakteristika auf. Aus diesem Grund ist es von dem jeweiligen Füllgut und somit von der Packstoffstruktur abhängig, welches sauerstoffzehrende System für den jeweiligen Einzelfall am geeignetsten ist.

O₂-Indikatoren

Bei dem Sauerstoffindikator handelt es sich wie im Vorangegangenen erwähnt um ein Stoffsystem, welches das Überschreiten eines gewissen Sauerstoffpartialdruckes (O₂-Schwellenwertes) durch eine Farbänderung von beispielsweise weiß nach dunkellila (Art der Farbänderung) signalisiert. Die Funktionalität des O₂-Indikators muss wie beim O₂-Scavenger durch das Überschreiten einer gewissen relativen Feuchte oder durch Bestrahlung aktiviert werden. Die Zeit zwischen der Initialisierung und der Aktivierung der sauerstoffzehrenden Funktionalität wird als Induktionszeit für die Initialisierung bezeichnet. Bei der O₂-Induktionzeit handelt es sich um die Zeit, die das System benötigt, um das Überschreiten des O₂-Schwellenwertes anzuzeigen. Weiterhin müssen auch bei diesen Systemen, wie bei den sauerstoffzehrenden Systemen, die gesetzlich vorgegebenen Migrationsgrenzwerte erfüllt werden.

Für die O₂-Indikatoren gibt es also ähnliche Kennzahlen, wie für die O₂-Scavenger, welche die Charakterisierung und die Vergleichbarkeit dieser Systeme sicherstellen. Hierbei handelt es sich um folgende Parameter:

- Art der Farbänderung
- O₂-Schwellenwert für eine Farbänderung
- Aktivierungs- (Trigger-) Mechanismus
- Induktionszeit
- Lebensmittelkonformität (global bzw. spezifische Migration)
- Materialkosten

Derzeit gibt es jedoch lediglich ein kommerziell verfügbares System, mit dem Handelsnamen *Ageless-Eye*. Es handelt sich hierbei um einen reversiblen Sauerstoffindikator. Dieser wird als Tablette, welche in einem transparenten, sauerstoffdurchlässigen Sachtet eingeschlossen ist angeboten. Die sauerstoffanzeigende Funktionalität wird durch eine Mischung aus folgenden Komponenten dargestellt: Methylblau/Acid Red 52 (Redoxindikatoren), Glukose (Reduktionsmittel) und Ca(OH)₂/Mg(OH)₂ [23]. Diese Tablette ist bei Sauerstoffkonzentrationen unter 0,1 % rosa und verfärbt sich oberhalb von 0,5 % Sauerstoff von rosa nach blau – und umgekehrt (siehe Bild 2-4).



Bild 2-4: Farbumschlag des O₂-Indikators *Ageless-Eye* in Abhängigkeit von der O₂-Konzentration [20]

Vom Hersteller wird angegeben, dass der O₂-Indikator bei Raumtemperatur benutzt werden sollte. Bei niedrigeren Temperaturen findet der Farbumschlag langsamer statt. Wärme, Licht und Trockenheit beeinflussen die Wirksamkeit des Indikators negativ. „Frische“ Indikatoren sollten sauerstoffarm und gekühlt gelagert werden, damit die O₂-anzeigende Funktionalität für einen Zeitraum von 6 Monaten bis 1 Jahr erhalten bleibt [18], [19]. Dies bedeutet, dass der Indikator keine Langzeitstabilität aufweist und daher nur für eine eingeschränkte Produktpalette geeignet ist. Weiterhin muss der O₂-Indikator dem Füllgut beigelegt werden. Dies findet jedoch bei Verbrauchern im europäischen und amerikanischen Markt keine Akzeptanz.

Weiterhin entwickelte *Mills* von der Universität Strathclyde einen irreversiblen UV-aktivierbaren, kolorimetrischen O₂-Indikator. Das sauerstoffanzeigende System wird als wässrige Lösung durch einen Lackier- oder Druckprozess auf eine Trägerfolie appliziert. Die sauerstoffzehrende Funktionalität wird durch die Mischung aus folgenden Komponenten dargestellt: Methylblau (Redoxindikator), TiO₂ (UV-aktivierbarer Halbleiter) und Triethanolamin (e⁻-Donor). Die Komponenten werden in eine wässrige Lösung von Hydroxyethylcellulose, welche als Matrix fungiert eingebracht. Der applizierte Indikator weist ein Flächengewicht von $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$ auf und enthält 3,1 %-Gew. Methylblau, 15,6 %-Gew. TiO₂, 18,8 %-Gew. Triethanolamin und 62,5 %-Gew. Hydroxyethylcellulose. Das applizierte O₂-anzeigende System wird durch UVA-Bestrahlung (3 min, 100 W „Black Light Blue“-Lampe) aktiviert: Hierdurch wird das TiO₂ angeregt, oxidiert das Triethanolamin und stellt die für die Reduktion des Methylblaus notwendigen Elektronen zur Verfügung. Das Methylblau wird somit in seine farblose sauerstoffsensitive Form (Leukomethylblau) überführt. Dies bedeutet, dass das Leukomethylblau (farblos) bei Kontakt mit Sauerstoff wieder zum Methylblau reagiert; dies stellt die sauerstoffanzeigende Funktion dar. Laut

Mills zeigt der Indikator schon bei geringsten Mengen an Sauerstoff ($3,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{cm}^2$ Indikatorfläche) einen Farbumschlag. Es handelt sich also um keinen Indikator, der das Überschreiten eines bestimmten O_2 -Schwellenwertes wiedergibt. Jedoch kann der O_2 -Indikator durch eine erneute UVA-Bestrahlung wieder entfärbt und somit wieder verwendet werden. Weiterhin weist er im Dunklen eine Lagerstabilität von einem Jahr auf [23], [24]. Der Indikator kann jedoch derzeit nicht kommerziell erworben werden, da noch keine lebensmittelrechtliche Zulassung besteht [22].

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es derzeit zahlreiche O_2 -Scavengersysteme am Markt gibt, welche in das Verpackungsmaterial integriert werden können. O_2 -Indikatoren, die diesen Anspruch erfüllen, gibt es jedoch nicht. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit O_2 -anzeigende Stoffsysteme entwickelt, die in das Verpackungsmaterial integriert werden können. Weiterhin wurden O_2 -zehrende Systeme für die Integration in einen Mehrschichtpackstoff entwickelt, um diese mit den entwickelten O_2 -anzeigenden Systemen kombinieren zu können.

2.1.3 Integration von O_2 -Scavenger-/Indikatorsystemen in Mehrschichtpackstoffe

Es ist von dem jeweiligen Füllgut abhängig, ob ein Packstoff mit einer O_2 -zehrenden und/oder einer O_2 -anzeigenden Funktionalität ausgestattet werden soll.

Packstoffstrukturen

In Bild 2-5 sind diesbezüglich vier mögliche Mehrschichtstrukturen dargestellt.

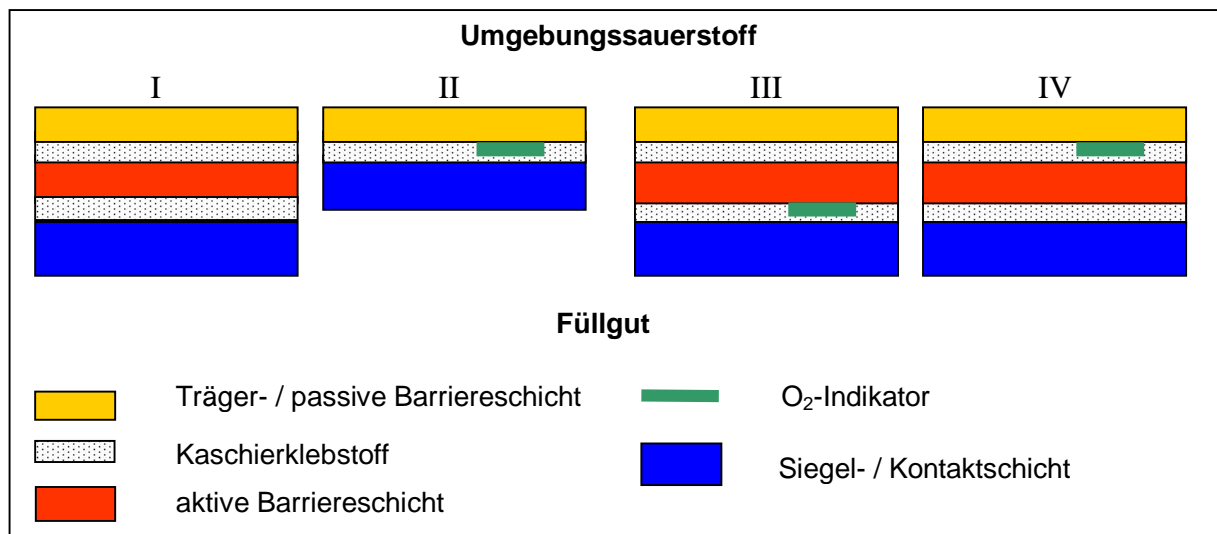


Bild 2-5: Packstoffe mit einer O_2 -zehrenden (I), O_2 -anzeigenden (II) und einer O_2 -zehrenden/-anzeigenden (III, IV) Funktionalität

Bei der **Struktur I** handelt es sich um einen Packstoff mit einer O_2 -zehrenden Funktionalität. Dieser Verbund besteht aus einer Trägerschicht, einer passiven Barriere, einer O_2 -zehrenden Schicht (aktive Barriere) und einer zum Füllgut hinzeigenden Siegelschicht. Die passive Barriere muss eine Sperrschicht gegen Sauerstoff darstellen, um das Füllgut und die O_2 -zehrende Schicht (aktive Barriere) vor dem Umgebungssauerstoff zu schützen. Ohne diese Sperrschicht würde der O_2 -Scavenger, aufgrund des höheren O_2 -Partialdruckes in der Atmosphäre, bevorzugt mit dem Umgebungssauerstoff reagieren. Da er jedoch durch die passive Barriere vor dem Atmosphärensauerstoff geschützt wird, kann er den Kopfraumsauerstoff im Verpackungsinnenraum auf einen Wert von annähernd Null

reduzieren. Weiterhin wird durch die O₂-Aufnahme der O₂-zehrenden Schicht die effektive Sauerstoffpermeation durch den Packstoff weiter reduziert. Hierbei stellt die Trägerschicht die Stabilität des Verbundes und die Siegelschicht die Siegfähigkeit sicher.

Bei der **zweiten Mehrschichtstruktur (II)** ist ein Packstoff mit einer O₂-anzeigenden Funktionalität dargestellt. Der Verbund zeigt den gleichen prinzipiellen Aufbau wie der O₂-zehrende Verbund. Es ist lediglich die O₂-zehrende Schicht durch einen partiell mittels Druckprozess applizierten O₂-Indikator ersetzt. Die passive Barriere muss auch in diesem Verbund das Füllgut und den O₂-Indikator vor dem Umgebungssauerstoff schützen. Somit steht der Sauerstoff im Kopfraum der Verpackung in einem Gleichgewicht mit dem O₂-Indikator. Hierdurch kann der O₂-Indikator das Überschreiten eines kritischen O₂-Schwellenwertes im Verpackungsinnenraum anzeigen.

Die **dritte und vierte Struktur** zeigt Packstoffe mit einer kombinierten O₂-zehrenden und – anzeigenden Funktionalität. Die Aufgaben der jeweiligen Einzelschichten wurden im Vorangegangenen erläutert. Jedoch ist die O₂-anzeigende Funktion des O₂-Indikators von der Positionierung im Packstoff abhängig. Befindet sich der O₂-Indikator zwischen der O₂-zehrenden Schicht und der Siegelschicht (Struktur III), so steht er in einem Gleichgewicht mit dem Kopfraumsauerstoff in der Verpackung und zeigt das Überschreiten eines definierten Kopfraumsauerstoffpartialdruckes an. Im anderen Fall, wenn der O₂-Indikator zwischen der passiven und aktiven Barrierschicht positioniert ist, gibt der O₂-Indikator das Überschreiten eines bestimmten Erschöpfungszustandes der O₂-zehrenden Schicht (Struktur IV) wieder: Der O₂-Indikator ist aufgrund des Partialdruckgradienten in dem Mehrschichtpackstoff einem bestimmten O₂-Partialdruck ausgesetzt. Dieser ist von der O₂-Aufnahmekinetik der O₂-zehrenden Schicht – des Erschöpfungszustandes des O₂-Scavengers – abhängig. Der O₂-Indikator zeigt somit das Überschreiten eines bestimmten O₂-Partialdruckes in der O₂-anzeigenden Schicht an, welche von dem Erschöpfungszustand des O₂-Scavengers abhängig ist. Durch die geeignete Kombination von O₂-Indikator mit O₂-Scavenger kann ein gewünschter Erschöpfungszustand des O₂-Scavengers detektiert werden.

Anforderungen an die Packstoffstrukturen

Die beschriebenen Packstoffstrukturen können durch verschiedene Materialien dargestellt werden. Jedoch müssen die verwendeten Materialien den Anforderungen

- der O₂-zehrenden/-anzeigenden Funktionalität
- des Füllgutes
- des Packstoffherstellers
- des Handels bzw. des Konsumenten
- der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen (siehe Kapitel 2.1.2)

Rechnung tragen.

Die Siegelschicht und alle weiteren Einzelschichten zwischen dem Füllgut und dem O₂-zehrenden/-anzeigenden System sollten eine möglichst hohe Permeabilität für Sauerstoff und Wasserdampf (im Fall eines Feuchte-getriggerten Systems) aufweisen. Hierdurch kann gewährleistet werden, dass die Geschwindigkeit der **O₂-zehrenden/-anzeigenden Funktionalität** nicht bzw. nur gering durch den Stofftransport zum O₂-zehrenden/-anzeigenden System limitiert wird. Siegfähige Materialien, die eine ausreichend hohe Permeabilität für Sauerstoff und Wasserdampf aufweisen, sind beispielsweise Polyethylen (PE), geschäumtes Polyethylen, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (wie beispielsweise NucrelTM), Polypropylen (PP), Polyamid (PA) oder Polylactid (PLA). Für ein UV-aktiviertes System muss weiter sichergestellt werden, dass die Einzelschichten zwischen dem

O₂-zehrenden/-anzeigenden System und der Umgebung eine ausreichend hohe Lichtdurchlässigkeit in dem für die Aktivierung relevanten Wellenlängenbereich aufweisen.

Für das **Füllgut** bedeutet dies, dass der verwendete sauerstoffzehrende Packstoff aufgrund seiner Struktur und des verwendeten O₂-Scavengers eine deutlich schnellere Sauerstoffaufnahme kinetik darstellen muss als das sauerstoffempfindliche Füllgut. Denn nur in diesem Fall kann die Sauerstoffaufnahme bzw. der Verderb des Füllguts minimiert werden. Neben der Sauerstoffaufnahme kinetik muss der O₂-Scavenger auch eine ausreichend große maximale Sauerstoffaufnahme aufweisen, welche von dem Kopfraumvolumen der Packung und dem Mindesthaltbarkeitsdatum (MHD) des Füllgutes abhängig ist.

Aus der Sicht des **Packstoffherstellers** besteht der Wunsch, dass die O₂-zehrenden/-anzeigenden Systeme durch gängige Konvertierungsverfahren appliziert werden können. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Systeme entwickelt, die durch Extrusion, Kaschierung, Lackierung, Vakuumbedampfung oder durch einen Druckprozess in die Struktur eines Mehrschichtpackstoffes integriert werden können. Weiterhin darf die Verbundhaftung des Mehrschichtpackstoffes durch die neuen Funktionalitäten nicht negativ beeinflusst werden.

Darüber hinaus ist es für den **Handel bzw. den Konsumenten** sehr entscheidend, dass die Packstoffe transparent sind oder zumindest ein Sichtfenster aufweisen, um einen Blick auf das Packgut zu ermöglichen. Bezüglich des O₂-Indikators ist es wichtig, dass dieser in Kontakt mit Sauerstoff einen deutlich und von außen gut sichtbaren Farbumschlag aufweist. Weiterhin muss die Information dieser Farbänderung für den Kunden leicht zu verstehen sein. Dies kann beispielsweise durch ein selbsterklärendes Druckbild (siehe Bild 2-6) erreicht werden.

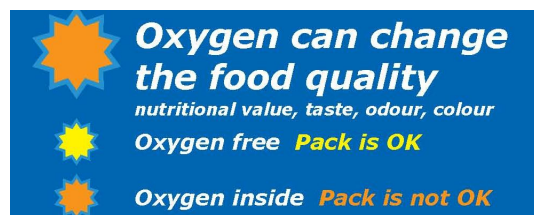


Bild 2-6: Druckbild mit einem O₂-Indikator für eine Lebensmittelverpackung [13]

Darüber hinaus sollte diese neue sauerstoffzehrende bzw. -anzeigende Funktionalität möglichst kostengünstig sein. Ein grober Anhaltswert ist, dass die Mehrkosten für eine Packung unter 1 Euro-Cent liegen sollten.

Bei den dargestellten Anforderungen an die Packstoffstrukturen handelt es sich um ein diffiziles Profil, welches für die Entwicklung einer sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Lebensmittelverpackung erfüllt werden muss.

2.2 Entwickelte O₂-Scavenger-/Indikatorsysteme

Im ersten Abschnitt werden die Reaktionsmechanismen der entwickelten O₂-zehrenden und O₂-anzeigenden Systeme dargestellt. Im zweiten Abschnitt wird die maximale Sauerstoffaufnahme und Kinetik von sauerstoffzehrenden Systemen näher beschrieben.

Die O₂-zehrenden/-anzeigenden Funktionalitäten der Systeme beruhen in den meisten Fällen auf Redoxreaktionen. Der O₂-Scavenger bzw. der O₂-Indikator fungiert als Reduktionsmittel. Durch dieses wird der atmosphärische Sauerstoff reduziert und in eine weniger reaktive Spezies überführt.

2.2.1 Reaktionen der hergestellten O₂-zehrenden/-anzeigenden Stoffsysteme

Metalloxidation durch Sauerstoff im wässrigen Milieu

Die Metalle Eisen (Fe), Aluminium (Al), Zink (Zn), Kupfer (Cu) und Magnesium (Mg) wurden in dieser Arbeit auf ihre Sauerstoffaufnahme im wässrig neutralen oder basischen Milieu untersucht.

Tabelle 2-4 zeigt die Redoxreaktionen der Metalle, mit Sauerstoff als Oxidationsmittel. Auf Basis dieser Reaktionsgleichungen wurde die theoretische Sauerstoffaufnahme (Kapazität) für eine Temperatur von 25 °C und für einen Reaktionsumsatz von 100 % berechnet.

Tabelle 2-4: Berechnete theoretische Sauerstoffaufnahme (Kapazität) ausgewählter Metalle, Sauerstoffvolumen bei 25 °C und 1013 mbar ($\rho = 1,31 \text{ g/l}$ [53])

Chemische Reaktion [26]	Molare Masse der zu oxidierenden Substanz [g/mol]	Kapazität [$\text{cm}^3\text{O}_2/\text{g Scav}$]	Bemerkung [26]
$\text{Fe} + 0,75 \text{ O}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$	55,845	328	Bildung einer Passivierungsschicht
$\text{Al} + 0,75 \text{ O}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$	26,982	679	
$\text{Zn} + 0,25 \text{ O}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$	65,390	93	
$\text{Mg} + 0,25 \text{ O}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$	24,305	251	
$\text{Cu} + 0,25 \text{ O}_2 + 1,5 \text{ H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	63,546	96	--

Eisen zeigt umfassende und sehr komplexe Reaktionen mit atmosphärischen Gasen. Diese wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht. Jedoch sind die fundamentalen Prozesse der Eisenkorrosion bis heute nur in wenigen Fällen – unter Laborbedingungen für die einfachsten Gase – detailliert bekannt [49], [50], [51].

An *Luft*, in kohlendioxidfreiem Wasser und in Laugen ($\text{pH} > 9,5$ [40]) bildet Eisen eine geschlossene Oxidschicht (Passivierungsschicht). Unter natürlichen atmosphärischen Bedingungen ist die Oxidschicht des Eisens sehr dünn (1 - 4 nm), porenfrei, dicht und fest haftend [50]. Hierdurch wird das Eisen, trotz seiner großen Potentialdifferenz zu Sauerstoff, vor einer weiteren Oxidation geschützt [26].

Damit das Eisen vollständig oxidiert werden kann, muss die Passivierungsschicht aufgelöst werden. Dies kann im wässrigen Milieu (Elektrolyt) erreicht werden.

Im *wässrigen Milieu* bildet sich an der Eisenoberfläche in Gegenwart von Sauerstoff ein Korrosionselement: Auf der Eisenoberfläche entstehen lokale Anoden und Kathoden, Zonen mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen (siehe Bild 2-7). Diese sind von geringer Ausdehnung und gleichmäßig auf der Metalloberfläche verteilt (homogene Mischelektrode).

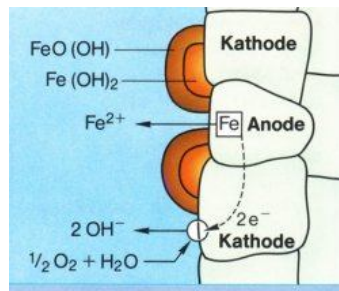
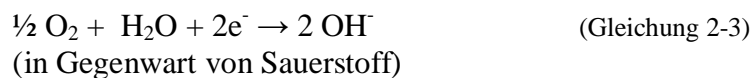
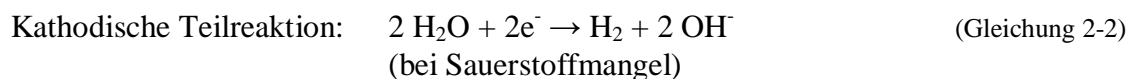
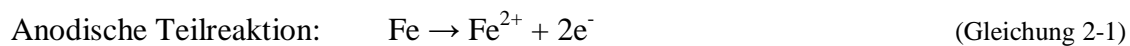
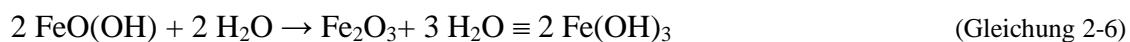


Bild 2-7: Ausbildung von lokalen Anoden und Kathoden auf der Eisenoberfläche im wässrigen basischen Milieu in Gegenwart von Sauerstoff [48]

An der Anode findet die Oxidation des Eisens statt (anodische Teilreaktion). Der Sauerstoff wird an der Kathode reduziert (kathodische Teilreaktion). Damit die beiden Teilreaktionen ablaufen können, ist ein Austausch von elektrischen Ladungen notwendig. Dieser findet im Eisen durch die Elektronenleitung und außerhalb durch den Elektrolyten (Ionenleitung) statt. In der vorliegenden Arbeit wird die Eisenoxidation im neutralen bis basischen, wässrigen Milieu ($7 < \text{pH} < 9,5$) behandelt.



In Gegenwart von Sauerstoff zeigt das Eisen folgende fundamentale Reaktionen [41], [52], [66]:



Häufig entstehen noch geringe Mengen an Fe_3O_4 bzw. $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, da die Weiteroxidation zum Fe_2O_3 nicht vollständig abläuft [41], [46], [47], [49].

Die Oxidation des Eisens wird durch Chloride, wie zum Beispiel Natriumchlorid (NaCl), gesteigert und beschleunigt. Die Wirkungsweise von NaCl auf die Eisenkorrosion ist in Bild 2-8 und Tabelle 2-5 beschrieben. Das Natriumchlorid wirkt nur als Katalysator, wird also nicht in die Rostschicht eingebaut [41], [50].

Die Geschwindigkeit der Eisenoxidation ist von der NaCl-Konzentration abhängig [41], [50]:
1. Die anodische Metallauflösung nimmt mit steigender NaCl-Konzentration zu. 2. Die kathodische Sauerstoffreduktion wird aber mit zunehmender NaCl-Konzentration verlangsamt, weil die Sauerstofflöslichkeit in dem Elektrolyten sinkt. Aus diesem Grund weist die Eisenkorrosion bei einer Natriumchloridkonzentration von ca. 1 mol/l ein Maximum auf [50].

<p>Eisen</p> <p>Wasser (belüftet, ohne Salz)</p> <p>Anode: I_a</p> <p>Kathode: I_k, O_2, H_2O</p>	<p>Eisen</p> <p>Wasser (belüftet, mit Salz)</p> <p>Anode: I_a</p> <p>Kathode: I_k, O_2, H_2O</p>
<p>Raumladungen verhindern getrennte Anoden und Kathoden</p>	<p>Migration von Na^+ und Cl^- begünstigt getrennte Anoden und Kathoden</p>
<p>Anode: $Fe^{2+} + 2 OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ $2 Fe(OH)_2 + 1/2 O_2 \rightarrow 2 FeOOH + H_2O$</p>	<p>Anode: $Fe^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow Fe(OH)Cl + HCl$ $2 Fe(OH)Cl + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow 2 FeOOH + 2 HCl$</p> <p>Kathode: $2 OH^- + 2 Na^+ \rightarrow 2 NaOH$</p>

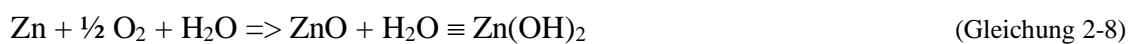
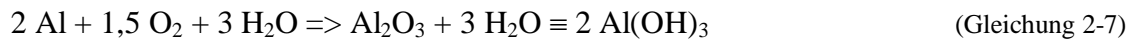
Bild 2-8: Eisenoxidation in Gegenwart von Sauerstoff im wässrigen basischen Milieu mit und ohne NaCl [50]

Tabelle 2-5: Einfluss von Natriumchlorid (NaCl) auf die Eisenoxidation im wässrigen basischen Milieu [50]

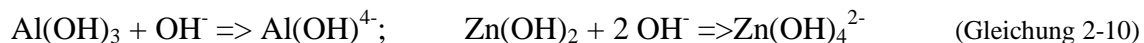
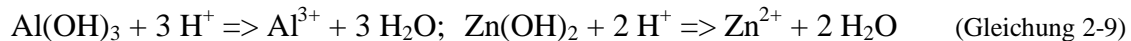
Einflussfaktoren auf die Eisenoxidation	
Ohne NaCl	Mit NaCl
Fehlende elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Phase	Hohe elektrische Leitfähigkeit (Begründet durch die Ionenstärke des Natriumchlorids)
Die anodische und kathodische Teilreaktion findet in eng nebeneinander angeordneten Mikro-Lokalelementen statt. (Örtlich getrennte anodische und kathodische Bereiche würden zu Raumladungen führen, die der Eisenoxidation entgegen wirken würden)	Raumladungen werden durch die Migration der Anionen und Kationen vermieden. Die Kathoden und Anoden sind voneinander weiter entfernt.
--	<p>A: An den kathodischen Bereichen sorgt die Anreicherung von Na-Ionen für eine lokale Erhöhung des pH-Wertes: $2 OH^- + 2 Na^+ \rightarrow 2 NaOH$</p> <p>B: In den anodischen Bereichen entsteht Eisenchlorid: $Fe^{2+} + H_2O + 2 Cl^- \rightarrow Fe(OH)Cl + HCl$ $Fe(OH)Cl + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow FeOOH + 2 HCl$ FeOOH ist schwer löslich: An den Anoden entstehen Rostpusteln, die den Stoffaustausch durch Diffusion ins Medium behindern. Hierdurch bildet sich lokal unter diesen Pusteln eine erhöhte Säurekonzentration und damit verbunden eine erhöhte Korrosion</p>
Korrosionsform: <i>Flächige Korrosion</i> => Ausbildung einer wasserunlöslichen Rostschicht (FeOOH) auf der Eisenoberfläche	Korrosionsform: <i>Muldenfraß</i> , =>Ausbildung einer voluminösen, lockeren Rostschicht

Für die Entwicklung eines O₂-Scavengersystems bedeutet der erläuterte Sachverhalt, dass das zu oxidierende Eisen an trockener Luft durch eine Oxidschicht vor einer vollständigen Oxidation geschützt wird. Um die sauerstoffzehrende Funktionalität des Eisens zu aktivieren, muss die Oxidschicht aufgelöst werden. Die Oxidschicht kann im basischen wässrigen Milieu oder durch Elektrolytlösungen aufgelöst werden. Die O₂-Scavengerfunktionalität muss somit durch Feuchtigkeit aktiviert werden. Elementares Eisen kann eine theoretische Sauerstoffmenge von 328 cm³/g aufnehmen, wenn man von einer vollständigen Umsetzung zum Eisen(III)hydroxid ausgeht.

Aluminium und **Zink** bilden, wie Eisen, eine Passivierungsschicht in Gegenwart von Sauerstoff. Die Passivierungsschichten (Al₂O₃-Schicht bzw. ZnO-Schicht) sind geschlossene dünne Oxidschichten (bei Aluminium 2 - 3 nm dick [50]):



Diese kann im *stark sauren* oder *alkalischen Milieu* aufgelöst werden, da das amphotere Al(OH)₃ bzw. Zn(OH)₂ zu Aluminium- bzw. Zinksalzen (siehe Gleichung 2-9) oder zu Aluminaten bzw. Zinkaten (siehe Gleichung 2-10) reagiert.



Die Auflösung der Oxidschicht ist vom Alter des Aluminiumhydroxids abhängig. Mit zunehmendem Alter verkleinert sich die Oberfläche des Partikels und instabile Fehlstellen werden abgebaut. Dies verlangsamt die Auflösung der Oxidschicht [26].

Die Oxidschichten können ebenfalls durch *Chloride*, wie zum Beispiel NaCl, aufgelöst werden [49], [50], [51]. Das Aluminiumhydroxid wird hierbei in gut wasserlösliche Chloridkomplexe überführt und aus dem Metallgitter des Aluminiums herausgelöst:



Das Chlorid wirkt durch die Reaktion mit dem Aluminium verbraucht und minimiert die theoretische Sauerstoffaufnahme des Aluminiums. Dieser Sachverhalt unterscheidet sich von dem Reaktionsmechanismus des Natriumchlorids mit Eisen. Hier wirkt Natriumchlorid als Katalysator (siehe Abschnitt *Eisen*).

Aluminium und Zink können bei einer 100 %-igen Oxidation zum Al(OH)₃ bzw. Zn(OH)₂ eine theoretische Sauerstoffmenge von 679 cm³O₂/g bzw. 93 cm³O₂/g chemisch binden (siehe Tabelle 2-4). Hierzu muss das Aluminium sowie das Zink zuerst mit einer starken Säure oder einer starken Base in Kontakt gebracht werden, um die Passivierungsschicht aufzulösen. Die Oxidschicht des Aluminiums kann des Weiteren durch Natriumchlorid aufgelöst werden. Hierdurch wird aber die theoretische maximale Sauerstoffaufnahme des Aluminiums minimiert. Dies bedeutet, dass ein O₂-Scavengersystem folgende Struktur zeigen müsste: *Al + sauer oder basisch reagierende Substanz, Al + NaCl bzw. Zn + sauer oder basisch reagierende Substanz.*

Magnesium wird ebenfalls durch eine Passivierungsschicht vor dem oxidativen Angriff des Sauerstoffs geschützt [26]. Es ist davon auszugehen, dass diese Oxidschicht ebenfalls, wie bei Eisen, Aluminium und Zink, im stark basischen oder im stark sauren Milieu aufgelöst werden

kann. Im basischen Milieu reagiert Magnesium zu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und würde bei einem 100 %-igen Reaktionsumsatz $251 \text{ cm}^3 \text{O}_2/\text{g}$ aufnehmen (siehe Tabelle 2-4) [26].

Kupfer hat eine geringe Potentialdifferenz zu Sauerstoff. Aus diesem Grund wird Kupfer durch den Luftsauerstoff nur langsam zu Cu_2O umgesetzt. In wässriger neutraler bis basischer Lösung reagiert Kupfer zu $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Bei einem 100 %-igen Reaktionsumsatz könnte Kupfer eine theoretische Sauerstoffmenge von $96 \text{ cm}^3 \text{O}_2/\text{g}$ aufnehmen (siehe Tabelle 2-4) [26].

Die ausgewählten Metalle weisen unter atmosphärischen Bedingungen eine Passivierungsschicht auf (Ausnahme Kupfer). Dies ermöglicht eine problemlose Lagerung der O_2 -zehrenden Metalle. Die O_2 -zehrende Funktionalität kann zu einem beliebigen Zeitpunkt durch das Auflösen der Passivierungsschicht im wässrigen Milieu freigesetzt werden. Innerhalb einer Lebensmittelverpackung müsste das wässrige Milieu durch kondensierte Feuchte, welche von dem Lebensmittel abgegeben werden muss, erzeugt werden. Weiterhin zeigen die Metalle, mit Ausnahme von Kupfer, eine große Potentialdifferenz zu Sauerstoff. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Metalle durch einen hohen Reaktionsumsatz auszeichnen – sofern die erneute Ausbildung der Passivierungsschicht während der Oxidation verhindert werden kann.

Katalytische Wasserstoffoxidation durch Sauerstoff [26], [53], [55] - [58]

Die katalytische Funktionalität von Palladium wurde verwendet, um Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff bei moderaten Temperaturen zu reduzieren:



Bei dieser exothermen sauerstoffzehrenden Redoxreaktion wird pro Mol Wasserstoff eine Energie von 241,98 KJ freigesetzt.

Ohne Katalysator würde diese Reaktion bei moderaten Temperaturen nicht ablaufen, da molekularer Wasserstoff infolge seiner hohen Dissoziationsenergie (436,22 kJ/mol) sehr reaktionsträge ist.

Durch den Katalysator Palladium wird jedoch die H–H-Bindung unter Bildung eines Palladiumhydrids gespalten. Hierdurch wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt und die Reaktion kann schon bei moderaten Temperaturen ablaufen.

Feinverteiltes Palladium kann bei Raumbedingungen das bis zu 1200-fache des eigenen Volumens an Wasserstoff binden. Diese Wasserstoffaufnahme ist als Lösung von Wasserstoff im Metallgitter und als Bildung eines Palladiumhydrids (unter Normalbedingungen: $\text{PdH}_{0,7}$) zu verstehen. Hierbei wird der gelöste Wasserstoff von der reaktionsträgen molekularen Form in die reaktionsfreudige atomare Spezies überführt.

Bei der in Gleichung 2-14 dargestellten Reaktionsgleichung handelt es sich um eine heterogene Katalyse. Die beiden bekanntesten Mechanismen zur Beschreibung von heterogenen Katalysen sind der *Langmuir-Hinshelwood* und der *Eley-Rideal Mechanismus*. Beim Langmuir-Hinshelwood Mechanismus werden beide Reaktanden (H_2 und O_2) an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Die chemische Umsetzung findet ebenfalls auf der Oberfläche des Katalysators statt. Dies bedeutet, dass auch das Reaktionsprodukt auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert ist und erst in einem darauf folgenden Reaktionsschritt desorbiert wird. Beim Eley-Rideal-Mechanismus wird nur einer der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Der andere Reaktionspartner verbleibt in der Gasphase. Nach der Reaktion ist das Reaktionsprodukt ebenfalls an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und wird im einen weiteren Reaktionsschritt desorbiert.

Die in Gleichung 2-14 beschriebene globale Reaktion wird laut *Hellsing*, bei Temperaturen um 300 K durch folgende Elementarreaktionen dargestellt [56]. Es handelt sich hierbei um den Langmuir-Hinshelwood Mechanismus.



Die hochgestellten Buchstaben *g* bzw. *a* stehen für *gasförmig* bzw. *adsorbiert*.

Im ersten Schritt werden die *beiden* Reaktionspartner, der molekulare gasförmige Wasserstoff und der Sauerstoff, an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und in die atomare Form überführt. Daraufhin reagiert der atomare Wasserstoff und Sauerstoff zu OH. Dieses adsorbierte Reaktionsprodukt wird dann zu atomarem Sauerstoff und Wasser umgesetzt. Beide Reaktionsprodukte sind an der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Im nächsten Schritt wird das adsorbierte Wasser desorbiert und geht in den gasförmigen Zustand über.

Zusammenfassend formuliert wird die sauerstoffzehrende Funktionalität dieses Systems durch Wasserstoff in Gegenwart von Palladium dargestellt. Für die Applikation in eine Lebensmittelpackung bedeutet dies, dass das Palladium in den Packstoff integriert werden muss und der Wasserstoff beim Abpacken in den Kopfraum der Packung eingebracht werden muss.

Oxidation von hydrochinoiden Verbindungen durch Sauerstoff [43], [65], [67], [68], [69]

Hydrochinoide Verbindungen sind bekannt, dass sie mit Sauerstoff reagieren. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit verschiedene hydrochinoide Verbindungen auf ihre sauerstoffzehrende und -anzeigende Funktionalität untersucht.

Hydrochinoide Verbindungen enthalten das hydrochinoide Strukturelement: Ein Benzolring mit zwei Hydroxygruppen. Die Oxidation der hydrochinolen Verbindungen zu Chinonen geschieht mehrstufig über reaktive radikalische Zwischenverbindungen, die Semichinone. Dabei sind die Oxidationsvorgänge mit Säure-Basen-Gleichgewichten gekoppelt [74].

Der detaillierte Oxidationsmechanismus der hydrochinoiden Verbindungen wird im Nachstehenden exemplarisch für die Gallussäure erläutert. Die Gallussäure, 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure, ist eine hydrochinoide Verbindung.

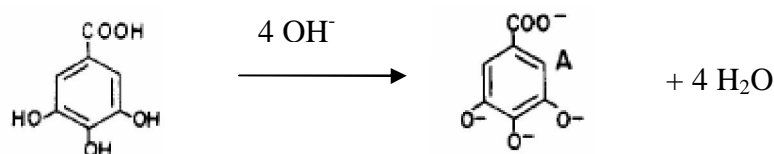


Bild 2-9: Erster Reaktionsschritt der Gallussäure-Oxidation im alkalischen Milieu

Im alkalischen Milieu wird die Gallussäure, im ersten Reaktionsschritt, durch die Abspaltung der H^+ -Ionen zum Gallussäure-Anion oxidiert. (siehe Bild 2-9).

Im zweiten Reaktionsschritt reagiert das Gallussäure-Anion (A) zum Zwischenprodukt B und zu Wasserstoffperoxid (siehe Bild 2-10). In der nächsten Folgereaktion entsteht aus dem Zwischenprodukt B das Gallussäuredimer-Anion (C). Dieses wird in den darauf folgenden

Reaktionsschritten bis zum Produkt (E) weiter oxidiert. Hierbei entsteht auch weiteres Wasserstoffperoxid.

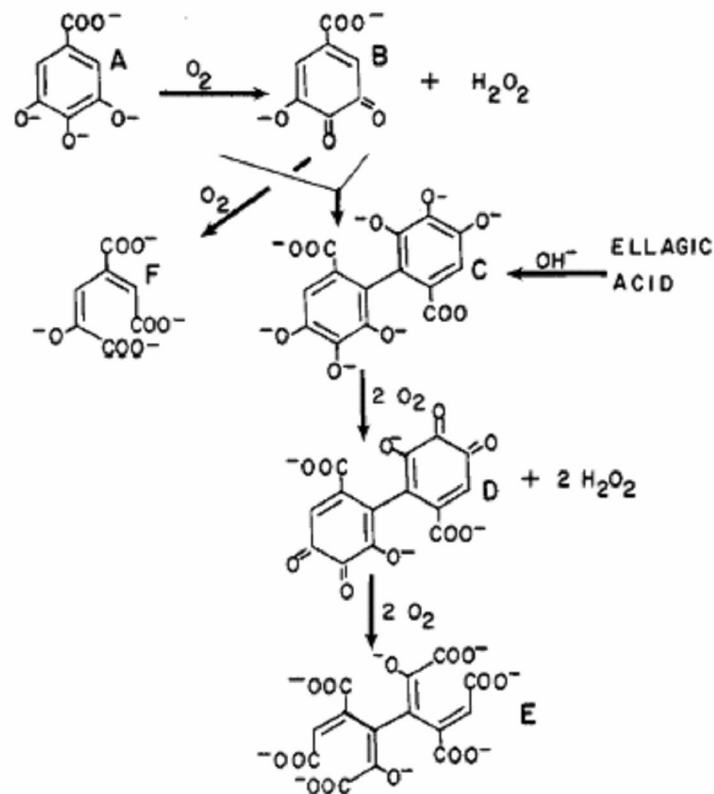


Bild 2-10: Folgereaktionen der Gallussäure-Oxidation im alkalischen Milieu: A = Gallussäure-Anion, B = Chinon der Gallussäure, C = Gallussäuredimer-Anion; D = Chinon des Gallussäuredimers, E = Gallussäuredimer mit geöffnetem Ring; F = Gallussäure-Anion mit geöffnetem Ring [71]

Der Reaktionsmechanismus zeigt, dass von einem mol Gallussäure bis zu fünf mol Sauerstoff (O_2) aufgenommen werden können. Dies entspricht bei einem 100 %-igen Reaktionsumsatz einer theoretischen Sauerstoffaufnahme von $720 \text{ cm}^3/\text{g}$ Gallussäure (für $\rho_{O_2} = 1,31 \text{ g/l}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Weiterhin weist das Reaktionsprodukt E im Gegensatz zur Gallussäure (farblos) eine bräunliche Farbe auf. Dies lässt vermuten, dass die Gallussäure eine sauerstoffzehrende und -anzeigende Funktionalität aufweisen könnte.

Ein sauerstoffzehrendes/-anzeigendes Stoffsystem müsste aus der *Gallussäure* und einer *Base* bestehen. Die Base würde in einer feuchten Umgebung die Gallussäure deprotonieren und die sauerstoffzehrende/-anzeigende Funktionalität aktivieren.

2.2.2 Darstellung der maximalen Sauerstoffaufnahme und Reaktionskinetik von sauerstoffzehrenden Stoffsystemen

Die beschriebenen sauerstoffzehrenden Stoffsysteme werden durch die Bestimmung der **maximalen Sauerstoffaufnahme** und der **O₂-Zehrrate** näher charakterisiert.

Hierzu werden die Systeme in eine O₂-Messzelle mit bekanntem O₂-Startpartialdruck p_{O₂}(t=0) eingebracht. Die Abnahme des O₂-Partialdruckes über die Zeit, welche durch die Sauerstoffaufnahme des O₂-Scavengers begründet ist, wird messtechnisch erfasst. Die durch den O₂-Scavenger aufgenommene Sauerstoffmenge zum Zeitpunkt t=x, wird aus der Differenz des O₂-Startpartialdruckes p_{O₂}(t=0) und des Partialdruckes p_{O₂}(t=x) berechnet.

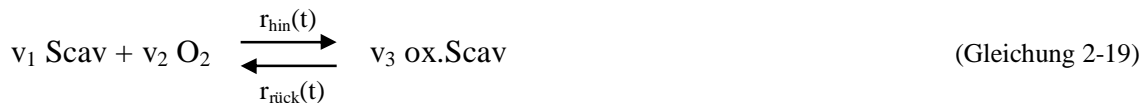
Maximale Sauerstoffaufnahme des O₂-Scavengers

Bei der maximalen Sauerstoffaufnahme handelt es sich um die aufgenommene Sauerstoffmenge zum Zeitpunkt t=Reaktionsende des O₂-Scavengers (näheres siehe Kapitel 3.1.3.1 Messeinrichtung zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme).

Reaktionskinetik des O₂-Scavengers [81], [82]

Die Zeitabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme kann durch das im Folgenden beschriebene Modell näher beschrieben werden.

Hierzu ist festzuhalten, dass die Elementarreaktionen der untersuchten sauerstoffzehrenden Systeme im Einzelnen nicht bekannt sind. Aus diesem Grund wird für die Beschreibung der O₂-Aufnahmegeschwindigkeit (O₂-Zehrrate) folgende globale Reaktionsgleichung verwendet:



Die zu oxidierende Substanz (Scav) reagiert mit Sauerstoff (O₂) zu der oxidierten Form des O₂-Scavengers (ox.Scav). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch r_{hin}(t) dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion, das heißt der Reaktion in Richtung Edukte wird durch r_{rück}(t) ausgedrückt. Das Verhältnis von r_{hin}(t) zu r_{rück}(t), welches das Gleichgewicht der chemischen Reaktion wiedergibt, wird für die untersuchten O₂-zehrenden Systeme unterschiedlich sein. Aufgrund dessen müssen zwei verschiedene Reaktionstypen unterschieden werden: *Reversible Reaktionen* und *irreversible Reaktionen*. Die reversible Reaktion weist eine Hin- und eine Rückreaktion auf. Im Gegensatz dazu zeigt eine irreversible Reaktion nur eine Hinreaktion – eine Rückreaktion findet praktisch nicht statt. Das heißt, der Anteil an Produkten, der wieder zu Edukten umgewandelt wird geht gegen Null. Bei v₁, v₂ und v₃ handelt es sich um die stöchiometrischen Koeffizienten, welche ebenfalls in Abhängigkeit von dem O₂-zehrenden System variieren. Diese können aus dem Kapitel 2.2 *Entwickelte O₂-Scavenger-/Indikatorsysteme* entnommen werden.

Um nun die *Reaktionsgeschwindigkeit* mathematisch auszudrücken, wird folgender Ansatz (Potenzansatz) verwendet.

$$r(t) = r_{\text{hin}} - r_{\text{rück}} = k_{\text{hin}}(T) \prod c_i^{n_i} - k_{\text{rück}}(T) \prod c_i^{n_i}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{Gleichung 2-20})$$

mit:

- $r(t)$: Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t
 $r_{\text{hin}}/r_{\text{rück}}$: Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- bzw. Rückreaktion
 $k_{\text{hin}}/k_{\text{rück}}$: Stoffspezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hin- bzw. Rückreaktion
 c_i : Konzentration der Komponente i
 n_i : Exponent der Komponente i

Für die in Gleichung 2-19 dargestellte Reaktionsgleichung bedeutet dies, dass $r(t) = r_{\text{hin}}(t) - r_{\text{rück}}(t) = k_{\text{hin}}(T) * c(\text{Scav})^{n_1} * c(\text{O}_2)^{n_2} - k_{\text{rück}}(T) * c(\text{ox.Scav})^{n_3}$ ist. Die Exponenten n_i werden auch als Ordnung der Reaktion in Bezug auf die betreffende Komponente i bezeichnet: Die Reaktion ist in Bezug auf Scav von der Ordnung n_1 , in Bezug auf O_2 von der Ordnung n_2 , usw. Die Summe dieser Ordnungen ist die Gesamtordnung der Reaktion.

Die *Temperaturabhängigkeit von $k(T)$* wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben [28]:

$$\ln k(T) = \ln k_0 - E_A / R * 1/T \quad (\text{Gleichung 2-21})$$

mit:

- $k(T)$: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 k_0 : Stoßfaktor (reaktionspezifische Konstante)
 E_A : Aktivierungsenergie der Reaktion [kJ/mol]
 R : Allgemeine Gaskonstante: 8,3145 J/(mol*K)
 T : Reaktionstemperatur [K]

Hierdurch kann das $k(T)$ für verschiedene Temperaturen rechnerisch ermittelt werden. Voraussetzung ist, dass die Parameter k_0 und E_A bekannt sind. Der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(T)$ ist direkt proportional zur Aktivierungsenergie E_A und $1/T$. Somit zeigt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei größeren Aktivierungsenergien auch eine stärkere Temperaturabhängigkeit.

Sind die Parameter k_0 und E_A nicht bekannt, so können sie aus einem Diagramm $\ln k$ gegen $1/T$ berechnet werden. Bei dieser Auftrugung entspricht $- E_A / R$ der Geradensteigung und k_0 dem y-Achsenabschnitt [28].

Um nun schlussendlich die *Reaktionsgeschwindigkeit $r(t)$* aus der zu Beginn dieses Unterkapitels beschriebenen messtechnisch erfassten O_2 -Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Zeit ermitteln zu können, wird folgende Abhängigkeit verwendet.

$$r(t) = v_i \times dc_i/dt \quad (\text{Gleichung 2-22})$$

mit:

- $r(t)$: Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt t
 v_i : Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
 dc_i/dt : Konzentrationsänderung der Komponente i im infinitesimalen Zeitintervall dt

Für die messtechnisch erfasste zeitliche Änderung des Sauerstoffs in der O_2 -Messzelle bedeutet dies: $r(t) = -dc(\text{O}_2)/dt$

Dieser Ansatz ist für pulverförmige O₂-Scavengersystem absolut korrekt. Lediglich bei sauerstoffzehrenden Stoffsystemen, die in eine polymere Matrix integriert sind, ist zu berücksichtigen, dass der messtechnisch erfasste Sauerstoffpartialdruck nicht dem Sauerstoffpartialdruck entspricht, welcher für die sauerstoffzehrende Reaktion in der Matrix zur Verfügung steht. Der Grund hierfür ist, dass sich zwischen der Gasphase, in welcher der O₂-Partialdruck gemessen wird und der festen Phase, in welcher sich der O₂-Scavenger befindet, ein Verteilungsgleichgewicht einstellt:

$$c(O_2) = S^{\#}_{O_2} \times p_{O_2}(t) \quad (\text{Gleichung 2-23})$$

mit:

$c(O_2)$: Sauerstoffkonzentration in der Matrix [mol/cm³]

$S^{\#}_{O_2}$: Mittlerer Löslichkeitskoeffizient von Sauerstoff in der Matrix – materialspezifisch [mol/(cm³*bar)]

$p_{O_2}(t)$: Messtechnisch erfasster Sauerstoffpartialdruck [bar]

Bei der dargestellten Gleichung handelt es sich um eine Vereinfachung, welche ein eingestelltes Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der festen Phase voraussetzt.

Basierend auf den hier dargestellten Grundlagen wurden folgende Vereinfachungen getroffen, um die in dieser Arbeit entwickelten sauerstoffzehrenden Stoffsysteme zu charakterisieren.

Da alle untersuchten O₂-Scavengersysteme den O₂-Partialdruck in der O₂-Messzelle bis auf Null (< Messgrenze) reduziert haben, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen der entwickelten Systeme irreversibel sind. Bei einer reversiblen Reaktion würde sich aufgrund der Rückreaktion ein Wert ungleich Null einstellen. Eine Rückreaktion kann folglich vernachlässigt werden. Somit hängt die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten O₂-Scavengersysteme, bei konstanter Temperatur, lediglich von der Konzentration der Edukte ab (siehe Gleichung 2-24).

$$r(t) = r_{hin}(t) = k_{hin}(T) * c(Scav)^{n1} * c(O_2)^{n2} \quad (\text{Gleichung 2-24})$$

Weiterhin wird in dieser Arbeit die Reaktionsgeschwindigkeit zum Beginn der chemischen Reaktion verwendet, um die Sauerstoffaufnahmecharakteristik der sauerstoffzehrenden Systeme zu bewerten (siehe Gleichung 2-25).

$$t = 0 - x: \quad r(t) = k_{hin}(T) * c(Scav)^{n1}(t) * c(O_2)(t)^{n2} = -dc(O_2) / dt \quad (\text{Gleichung 2-25})$$

Diese Methode schließt eine störende Beeinflussung in der Bewertung der Reaktionskinetik durch eine potentielle Reaktion von entstehenden Produkten mit den vorhandenen Edukten aus, da zu diesem Zeitpunkt noch fast keine Reaktionsprodukte vorhanden sind [28]. Weiterhin ist besonders die Anfangsgeschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme in Hinblick auf eine Lebensmittelapplikation sehr entscheidend, da nach dem Abpacken des Lebensmittels der Kopfraumsauerstoff in der Lebensmittelverpackung möglichst schnell reduziert werden muss. Somit ist die Anfangsgeschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme ein maßgebendes Kriterium für die Bewertung eines O₂-Scavengers.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $r(t=0-x)$ kann somit folgendermaßen aus der messtechnisch erfassten Sauerstoffänderung ermittelt werden: Es wird eine Sekante an den Reaktionsbeginn ($t=0$) und den Messpunkt zum Zeitpunkt $t=x$ gelegt (siehe Bild 2-3/Kapitel 2.1.2). Die Variable x ist hierbei von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängig und wurde in dieser Arbeit, je nach O₂-Scavengersystem, mit einem Wert innerhalb des Bereiches $1 \text{ min} \leq x \leq 3,6 \text{ Tage}$ belegt. Die Steigung der Sekanten stellt die Reaktionsgeschwindigkeit $r(t=0-x)$ dar. Durch diese Methode wird die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit unabhängig von der

Reaktionsordnung dargestellt. Aus diesem Grund ist die ermittelte O₂-Zehrrate nur für die jeweilige Sauerstoffstartkonzentration und Temperatur gültig.

2.2.3 Stofftransport durch polymere Schichten

Der Stofftransport von Substanzen aus einer Phase durch einen Körper in eine andere Phase wird als Permeation bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit wird die Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf durch polymere Schichten betrachtet. Die Permeation lässt sich in folgende Teilschritte unterteilen [31]:

- Adsorption der permeierenden Substanz an der Oberfläche der polymeren Schicht
- Lösung der permeierenden Substanz – zu Beginn in den oberflächennahen Bereichen der polymeren Schicht, im Anschluss in seinem gesamten Volumen, begleitet von
- Diffusion durch das Polymer in Richtung abnehmender Konzentration
- Desorption auf der Seite der polymeren Schicht mit der niedrigeren Stoffkonzentration.

Sorption ist der Oberbegriff für die Adsorption einer Substanz an der Materialoberfläche und die Absorption dieser Substanz im Festkörper. Die Absorption der Substanz ist meist der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt. Der einfachste Fall der Lösung von Substanzen ist das idealisierte Verhalten, in welchem die sorbierte Substanz homogen in dem Polymer dispergiert ist, entsprechend dem Henry'schen Gesetz (siehe Gleichung 2-23) [33].

Wie erwähnt herrscht in der polymeren Schicht anfangs eine mit dem Ort und der Zeit veränderliche Konzentration der permeierenden Substanz. Dies führt zur *Diffusion* der Substanz durch das Polymer. Die Diffusion lässt sich durch die Fick'schen Gesetze mathematisch darstellen [34]. Das 2. Fick'sche Gesetz beschreibt den zeitlichen und räumlichen Verlauf der Konzentration. Das 1. Fick'sche Gesetz gilt nur für den stationären Zustand. Dies setzt voraus, dass sich in der polymeren Schicht ein zeitunabhängiges Konzentrationsprofil eingestellt hat. Bei dünnen polymeren Schichten mit einer konstanten Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Seiten des Polymers stellt sich der stationäre Zustand meist nach Stunden bis Tagen ein [30]. Da in dieser Arbeit die Diffusion ausschließlich für den stationären Zustand betrachtet wurde, wird nur auf das 1. Fick'sche Gesetz näher eingegangen [32].

1. Fick'sches Gesetz:
$$\partial N = -D \cdot A \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \cdot \partial t$$
 Gleichung 2-26

N ist die Menge der permeierenden Substanz, welche in der Zeit t durch die Fläche A diffundiert. D ist der Diffusionskoeffizient, $(\partial c / \partial x)$ ist das Konzentrationsgefälle. Der Diffusionsfluss F_x ist die Menge der Substanz, welche durch eine bestimmte Fläche in einer bestimmten Zeit diffundiert [32].

$$F_x = \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) \Rightarrow F_x = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$$
 Gleichung 2-27

Hierbei wird angenommen, dass D von der Konzentration der permeierenden Substanz unabhängig ist und die Diffusion nur in der x- Richtung verläuft [32]. Für den stationären Zustand, in dem der Konzentrationsgradient linear durch ein homogenes Material verläuft, gilt.

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = \frac{c_0 - c}{d} \quad \text{Gleichung 2-28}$$

Somit ergibt sich aus Gleichung 2-27 und 2-28 der Diffusionsfluss nach Gleichung 2-29.

$$F = D \cdot \left(\frac{c_0 - c}{d}\right) \quad \text{Gleichung 2-29}$$

Aus dem Diffusionsfluss F der permeierenden Substanz, der Dicke d der polymeren Schicht und dem Partialdruckunterschied Δp der permeierenden Substanz an beiden Seiten des Polymers lässt sich der Permeationskoeffizient P errechnen [32]:

$$P = -\frac{F \cdot d}{\Delta p} \quad \text{Gleichung 2-30}$$

Aus Gleichung 2-23, 2-29 und 2-30 ergibt sich Gleichung 2-31. Hier ist der Permeationskoeffizient P als Produkt aus dem Löslichkeitskoeffizienten S und dem Diffusionskoeffizienten D der permeierenden Substanz wiedergegeben [29], [35]:

$$P = D \cdot S \quad \text{Gleichung 2-31}$$

Bei Polymeren läuft in der Regel die Adsorption und die Desorption im Vergleich zur Diffusion sehr viel schneller ab. Die Diffusion ist daher der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt [36].

Die Temperaturabhängigkeit des Permeations-, Diffusions- und Sorptionskoeffizienten lässt sich in guter Näherung durch den Arrhenius-Ansatz beschreiben [32]:

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT) \quad \text{Gleichung 2-32}$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$$

$$S = S_0 \exp(-E_S/RT)$$

mit:

P_0, D_0, S_0 : Permeations-, Diffusions-, Löslichkeitskoeffizient (spezifisch für eine Kombination Polymer/permeierende Substanz)

E_D, E_S, E_P : Molare Aktivierungsenergien des jeweiligen Koeffizienten (spezifisch für das polymere Material und den permeierenden Stoff)

R: Molare Gaskonstante

T: Absolute Temperatur

In der Praxis wird die Permeation einer Substanz durch das Polymer meistens als Durchlässigkeit Q angegeben [37]:

$$Q = \frac{P}{d} \quad \text{Gleichung 2-33}$$

P ist der Permeationskoeffizient und d die Dicke des Polymers. In der Literatur findet man die Durchlässigkeit Q von polymeren Folien oft auf eine Foliendicke von 100 μm normiert, um Folien mit unterschiedlichen Schichtdicken einfacher vergleichen zu können [33]:

$$Q_{100} = Q \cdot \frac{d}{100\mu\text{m}} \quad \text{Gleichung 2-34}$$

Q_{100} ist die Durchlässigkeit der Folie normiert auf 100 μm und Q die Durchlässigkeit der Folie für die Schichtdicke d in μm .

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien, Geräte, Herstellungs- und Messverfahren

3.1.1 Materialien

Die Materialien, die für die Herstellung der sauerstoffzehrenden (OS), anzeigenden (OI) und sauerstoffzehrenden/-anzeigenden (OSI) Systeme verwendet wurden, sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

Tabelle 3-1: Überblick über die verwendeten Materialien der hergestellten Systeme; OS: O₂-Scavenger, OI: O₂-Indikator, OSI: O₂-Scavenger/-Indikator, PE_{geschäumt}: Geschäumtes Polyethylen, Nucrel: Ethylen-Acrylsäure-Copolymer

System	In Voruntersuchungen untersuchte Stoffsysteme		In Mehrschichtpackstoffe integrierte Stoffsysteme					
	Substanz zur Sauerstoffbindung	Aktivator-substanz	Stoffsystem	Funktionalität	Barrierefolie	Matrix, in die das Stoffsystem integriert wurde	Kaschierklebstoff (KK)	Siegel- folie
A	Fe, Al, Zn, Cu, Mg	NaCl	<i>Fe + NaCl</i>	OS	PET/SiO _x	PP, PPgeschäumt, PPge-reckt	KK1_E,	PE _{ge-schäumt}
B	Palladium (Pd), Katalysator + Wasserstoffgas (H ₂)	--	<i>Palladium</i>	OS	PET/SiO _x	--	KK1_A, KK1_E, KK2, KK3, KK4	PE
C	* Hydrochinon * Hydrochinon-Sulfonsäure, Kaliumsalz * Hydrochinon-carbonsäure * Gallussäure * Gallussäure-Propylester * Gallussäure-Dodecylester	Na-Acetat Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ CaO CaCO ₃	<i>Gallussäure + CaO</i>	OSI	PET/SiO _x PE/EVOH/ PE(CaCO ₃)	KK1_E, L7, KK1_A	KK1_E, KK1_A	PE, PE _{ge-schäumt} , Nucrel
D	Fe, Al, Zn	NaCl CaO	<i>Al, Zn, Fe, Al-SiO</i>	OSI	PET/SiO _x	--	KK1_E, KK2	PE _{ge-schäumt} , PA
E	Gallussäure	Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ CaO CaCO ₃	<i>Gallussäure + CaCO₃</i>	OI	PET/SiO _x	Lacke: L1_M, L2; L3_E, L4_M_EA, L5, L6, L7, L8_E, L9	KK1_E, KK2	PE, PE _{ge-schäumt} , Nucrel, PLA

Weiterhin gibt die Tabelle einen Überblick über die Struktur der hergestellten Stoffsysteme und Mehrschichtpackstoffe.

Die Spezifikationen der verwendeten Chemikalien, Folien, Kaschierklebstoffe (KK) und Gase ist wie folgt im Anhang dargestellt:

- Verwendete Chemikalien (siehe Tabelle 7-1/Anhang 7.2)
- Folien (siehe Tabelle 7-2/Anhang 7.2)
- Kaschierklebstoffe und Lacksysteme (siehe Tabelle 7-3 und Tabelle 7-4 Anhang 7.2)
- Gase (siehe Tabelle 7-5/Anhang 7.2)

3.1.2 Anlagen und Herstellverfahren

3.1.2.1 Laborextruder

Zur Herstellung von Masterbatches und zur Bandextrusion im Labormaßstab wurde der Laborextruder Rheomex PTW 16/25 (Bild 3-1) der Firma ThermoElectron GmbH verwendet.

Wie im Vorangegangenen erwähnt, versteht man unter einem Masterbatch ein Polymergranulat, welches einen sehr hohen Füllstoffgehalt, z.B. an O₂-zehrenden Materialien enthält. Das Masterbatch wird in einem weiteren Extrusionsprozess mit ungefülltem Granulat vermischt, um ein Granulat oder eine Folie mit einem definierten Füllstoffgehalt zu erhalten.

Aufbau

Bei dem Laborextruder handelt es sich um einen Doppelschneckenextruder mit gleichläufigen Schnecken. Die Konfiguration der Schnecken ist in Bild 7-1/Anhang 7.2 dargestellt.

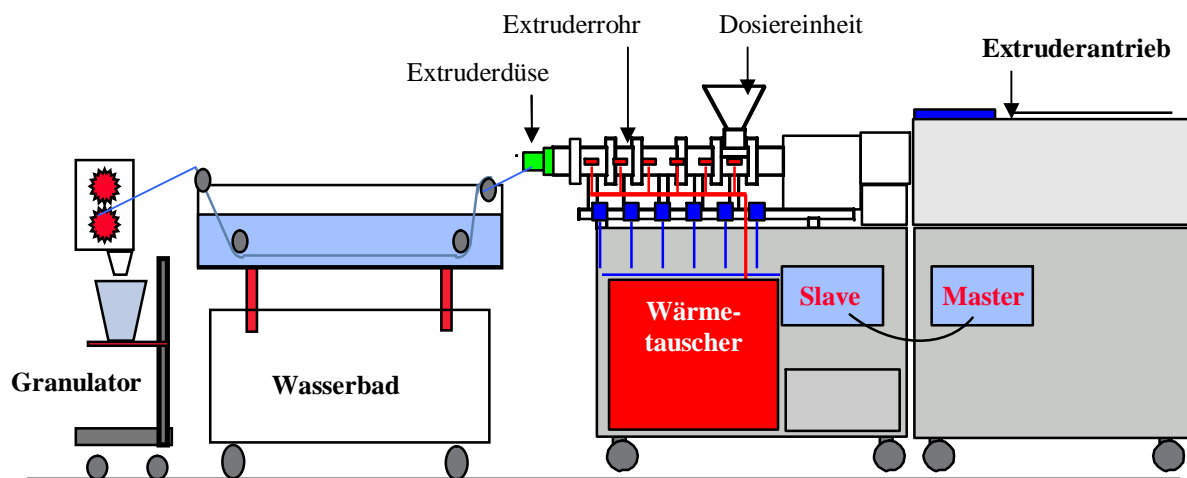


Bild 3-1: Schematischer Aufbau des Laborextruders mit Extruderantrieb, Extruder, Kühlwanne und Granulator

Die Schnecken befinden sich im Extruderrohr (Länge: 400 mm), welches über vier Heizzonen (HR1, HR2, HR3 und HR4) temperiert wird (siehe Bild 3-1). Die Heizzone HR1 temperiert die Dosieröffnung. Die weiteren Heizzonen HR2, HR3 und HR4 temperieren das Extruderrohr bis hin zur Extruderdüse. Die Extruderdüse befindet sich in Verlängerung zum Extruderrohr und wird über die Heizzonen HD1 und HD2 temperiert. Als Extruderdüse kann eine Rund- oder eine Flachdüse verwendet werden. Die Runddüse (Düsendurchmesser: 15,60 mm) wird zur Herstellung von Masterbatches verwendet und die Flachdüse (Düsenbreite: 50 mm) zur Extrusion von Bändern,

Der Laborextruder wird durch den Extruderantrieb Rheocord300pm der Firma ThermoElectron GmbH angetrieben und durch die Kontrollsoftware „Poly-Lab Monitor“ der

Firma ThermoElectron GmbH gesteuert. Die maximale Extrusionstemperatur beträgt 300 °C, der maximale Extrusionsdruck 100 bar und das maximale Extrusionsdrehmoment 140 Nm.

Der Extrusionsaufbau besteht weiterhin aus einer Kühlwanne zur Kühlung der Extrudate und aus einem Granulator zur Zerkleinerung der Extrudate für die Herstellung von Masterbatches.

Herstellverfahren

Mit dem Laborextruder wurden PP-Masterbatche und PP-Bänder, welche das O₂-zehrende Stoffsystem *Fe + NaCl* (siehe System A/Kapitel 3.2.1.1) enthalten hergestellt.

Das PP-Granulat wurde hierzu mit einem Granulattrockner der Firma Helios für 24 h bei 90 °C und ca. 0,1 % relativer Feuchte getrocknet, um die Oxidation der Fe-Partikel während der Extrusion möglichst zu minimieren.

Der Laborextruder wurde mit der Runddüse (Herstellung von Masterbatches) bzw. der Flachdüse (Herstellung von Bändern) ausgestattet. Die Bauteile des Extruders – Heizzonen Extruderschnecken und Schnecken der Dosiereinheit – wurden auf die in Tabelle 7-6/Anhang 7.2 dargestellten Prozessparameter eingestellt.

Die Herstellung der Masterbatches wurde in folgenden Schritte durchgeführt: 1. Die jeweilige Mischung aus PP-Granulat, Fe-Pulver und NaCl-Pulver wurde in die Dosiereinheit gegeben. 2. Die Mischung wurde durch die Extruderschnecken homogenisiert und aus der Runddüse gepresst. 3. Das runde strangförmige PP-Extrudat wurde zur Abkühlung durch eine Kühlwanne mit Trockeneis geführt und anschließend im Granulator zerkleinert. Das so hergestellte Masterbatch wurde in PE-Beutel abgepackt.

Die Bändern bzw. geschäumten Bändern wurden folgendermaßen hergestellt: 1. Das hergestellte Masterbatch wurde ohne bzw. mit dem Treibmittel Luvopor 9538 (Natriumhydrogencarbonat) in die Dosiereinheit gegeben. 2. Das Masterbatch bzw. die Mischung (Masterbatch + Treibmittel) wurde durch die Extruderschnecken aufgeschmolzen, homogenisiert und aus der Runddüse gepresst. Durch die thermische Belastung zerfällt das Treibmittel und emittiert Kohlendioxid. Hierdurch entstehen die gewünschten Hohlräume im Inneren des Polymers. 3. Die hergestellten Bänder bzw. geschäumten Bänder wurden zur Abkühlung durch eine Kühlwanne mit Trockeneis geführt und im Anschluss in PE-Beutel abgepackt.

3.1.2.2 Flachfolienanlage - Technikumsmaßstab

Zur Herstellung von geschäumten PP-Folien mit dem dispers verteilten sauerstoffzehrenden Stoffsystem *Fe + NaCl* (System A/Kapitel 3.2.1.1) wurde die Flachfolienanlage Diamat der Firma Maschinenbau Brüner&Lechler GmbH verwendet.

Aufbau

Die Flachfolienanlage besteht aus drei unabhängigen Extrudern A, B und C mit Siebeinheiten. Im Anschluss an den Hauptextruder A folgt eine Zahnradpumpe, ein Laminarverteiler, der die beiden anderen Extruder B und C mit dem Hauptextruder A verbindet und das Polymer in die Flachdüse leitet.

Jeder Extruder besitzt fünf individuell einstellbare Heizzonen. Weiterhin gibt es eine Heizzone für die Siebeinheiten (Heizzone HS), eine Heizzone vor (Heizzone HZ1) und nach der Zahnradpumpe (Heizzone HZ2), eine Heizzone für den Laminarverteiler (Heizzone L) sowie fünf Heizzonen zur Temperierung der Flachdüse (Heizzone HD1-HD5).

Die Flachfoliendüse hat eine Breite von 600 mm und ermöglicht die Herstellung von 5-Schicht-Coextrusionsfolien. Weiterhin besteht die Möglichkeit einen 6-Schichtverbund durch Extrusionskaschieren herzustellen.

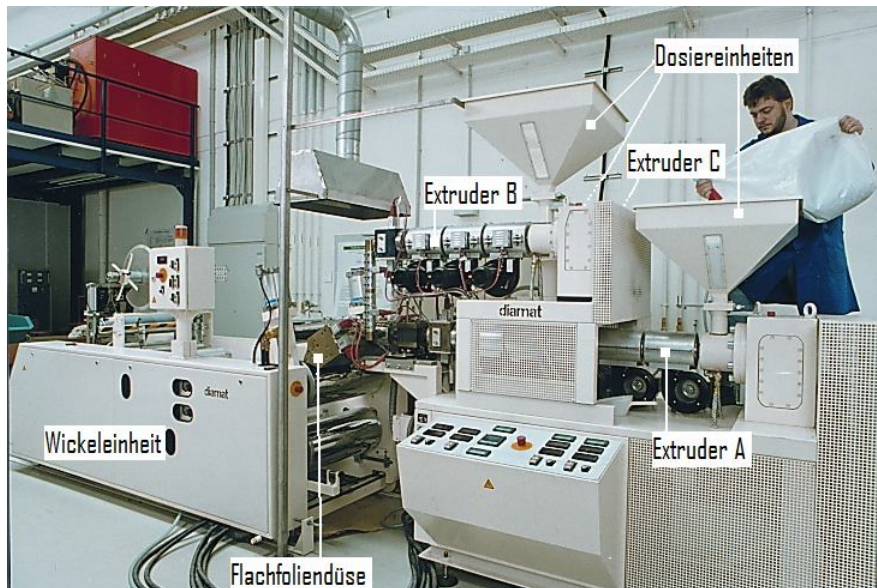


Bild 3-2: Technikums-Flachfolienanlage *Diamat* der Firma Maschinenbau Brüner&Lechler GmbH

Hierfür wird die Wickeleinheit *Diamat* der Firma Maschinenbau Brüner&Lechler GmbH verwendet. Diese besteht aus einer Kühl-, einer Anpresswalze und einer Schneide- und Aufwickleinheit. Die Kühl- und Anpresswalze ist temperierbar.

Herstellverfahren

Um die geschäumten PP-Monofolien des Systems A in Kapitel 3.2.1.1 mit dispers verteilten Fe und NaCl Partikeln herzustellen, wurden die mit dem Laborextruder hergestellten Masterbatches und das entsprechende Treibmittel im Granulattrockner der Firma Helios für 24 h bei 90 °C und ca. 0,1 % relativer Feuchte getrocknet, um die Oxidation der Fe-Partikel während der Extrusion möglichst zu minimieren.

Für die Extrusion dieser Monofolien wurde der Extruder A der Flachfolienanlage verwendet. Die Heizzonen der Flachfolienanlage wurden entsprechend der Tabelle 7-7/Anhang 7.2 temperiert. Nach der Temperierung der Heizzonen wurde das Masterbatch und das Treibmittel in die Dosiereinheit des Extruders A gegeben und die Extrusion gestartet. Es wurden die in Tabelle 7-7/Anhang 7.2 dargestellten Prozessparameter verwendet. Die aus der Extruderdüse gepresste Folie wurde durch die Wickeleinheit mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 0,8 m/min aufgenommen und durch die Aufwickleinheit auf einen Folienkern aufgewickelt.

3.1.2.3 Laborbedampfungsanlage

Aufbau

Die Laborbedampfungsanlage *Univex 450* der Firma *Leybold AG* (Bild 3-3 und Bild 3-4) wurde zur Herstellung von nanoskaligen sauerstoffzehrenden Schichten (siehe Kapitel 3.2.1.2/System B und Kapitel 3.2.2.2/System D) verwendet.

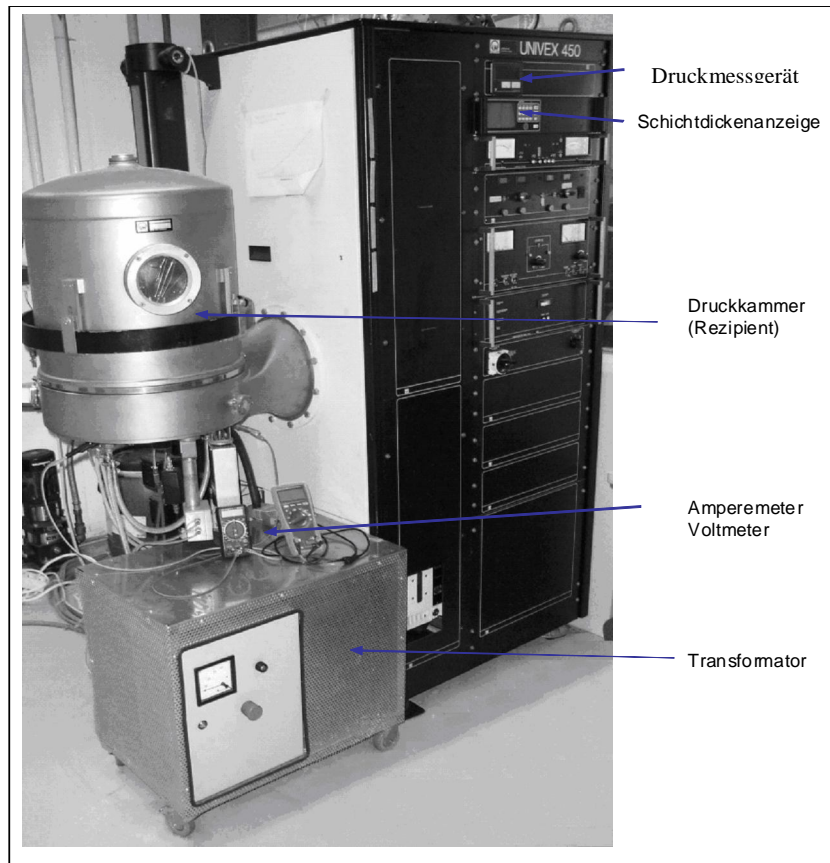


Bild 3-3: Laborbedampfungsanlage Univex 450 der Firma Leybold AG, gesamte Anlage

Diese besteht aus den im Nachfolgenden näher beschriebenen Bauteilen.

Zur Evakuierung des Edelstahl-Rezipienten (\varnothing 450 mm) wird eine Drehschieberpumpe Trivac D65B (Vorpumpe) und eine Turbomolekularpumpe Turbovac TMP 1000 der Firma Leybold AG verwendet. Der Rezipient mit seiner Grundplatte ist seitlich an der Schrankeinheit angebracht. Die Edelstahlglocke (Rezipient) kann durch eine Hubvorrichtung geöffnet und geschlossen werden.

Der Druck innerhalb des Rezipienten wird durch das Vakuummeter Ionivac ITR 90 der Firma Leybold, welches seitlich an der Grundplatte angebracht ist, angezeigt. Das Vakuummeter ermöglicht eine Druckmessung von $5 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^3$ mbar.

Zur Schichtdickenmessung wird ein Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät XTC der Firma Leybold-Inficon verwendet. Der Messkopf des Messgerätes, der einen Piezokristall beinhaltet, befindet sich zwischen dem Aufdampfspalt (Spaltbreite: 2 cm) und der Aufdampfwalze (siehe Bild 3-4). Das Piezokristall schwingt mit einer Eigenfrequenz von 4 MHz. Durch den Aufdampfprozess wachsen Atome auf dem Kristall auf. Somit verändert sich die Masse des Kristalls und damit die Eigenfrequenz. Hieraus kann die aufgedampfte Schichtdicke berechnet werden.

Als Verdampfer wird ein widerstandbeheiztes Mischkeramik-Schiffchen (8 mm x 16 mm x 95 mm) der Firma Wacker Ceramics verwendet. Hierbei handelt es sich um ein heißgepresstes Zweikomponenten-Schiffchen aus Titandiborid und Bornitrid. Dieses Schiffchen ist durch zwei kühlbare Kupferklemmen fixiert und wird über einen Transformator (380 V \Rightarrow 20 V) erwärmt. Die am Schiffchen anliegende Spannung bzw. fließende Stromstärke kann durch ein Voltmeter bzw. Amperemeter abgelesen werden.

Um die Folienmuster gleichmäßig bedampfen zu können, kann die ungekühlte Aufdampfwalze aus rostfreiem Stahl (Breite: 28 cm, Ø: 12 cm) mit einem Motor gedreht werden. Der Abstand zwischen Verdampferschiffchen und Aufdampfwalze beträgt 26 cm. Durch eine Blende kann der Aufdampfspalt geschlossen und geöffnet werden.

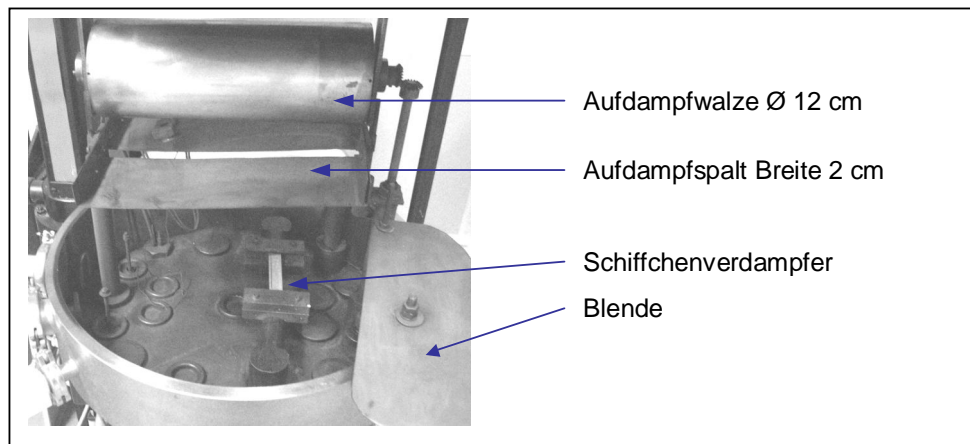


Bild 3-4: Laborbedampfungsanlage UNIVEX 450 der Firma Leybold, Rezipient mit Einbauten

Herstellverfahren

Die zu beschichtende Folie (Länge: ca. 360 mm, Breite: ca. 280 mm) wird mit einem doppelseitigen Klebeband auf der Aufdampfwalze befestigt. Das Aufdampfgut wird in das Verdampferschiffchen gegeben und der Rezipient wird über die Hubeinrichtung geschlossen.

Die Bedampfkammer wird durch die Vakuumpumpen auf einen Innendruck von $\leq 4 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Bei geschlossener Blende, drehender Aufdampfwalze (Umdrehung: 50 min^{-1}) und eingeschalteter Kühlung wird das Verdampferschiffchen, durch schrittweises Erhöhen der Spannung am Transformator, langsam aufgeheizt. Nach dem Erreichen der in Tabelle 7-8/Anhang 7.2 angegebenen Stromstärke bzw. korrespondierenden Spannung ist eine Aufdampfrate von ca. 1,5 - 2,0 nm/s am Schwingquarz-Schichtdickenmessgerät abzulesen (bei geöffneter Blende). Der Beschichtungsprozess wird durch das Öffnen der Blende gestartet und nach Erreichen der gewünschten Aufdampfmenge bzw. -schichtdicke durch das Schließen der Blende beendet. Daraufhin wird die Spannung am Transformator schrittweise bis auf Null reduziert und bei abgeschalteten Vakuumpumpen der Rezipient langsam belüftet. Die Folie wird vorsichtig von der Aufdampfwalze abgelöst, zwischen zwei Papierbögen gelegt und in einem Exsikkator mit Silikagel aufbewahrt, um eine vorzeitig Oxidation der aufgedampften Schicht zu verhindern. Der Rezipient der Vakuumanlage wird geschlossen und bis auf einen Innendruck von $\leq 10^{-3}$ mbar evakuiert.

3.1.2.4 Technikumsbedampfungsanlage

Die sauerstoffzehrende *nanoskalige Al-SiO-Hybridschicht* sowie einige der *nanoskaligen Al-, Fe- und Zn-Schichten* (siehe Kapitel 3.2.2.2/System D) wurden von dem Projektpartner Alcan Packaging Services in Neuhausen (Schweiz) hergestellt.

Aufbau

Die nanoskaligen Schichten wurden mit der in Bild 3-5 dargestellten Technikumsbedampfungsanlage abgeschlossen.

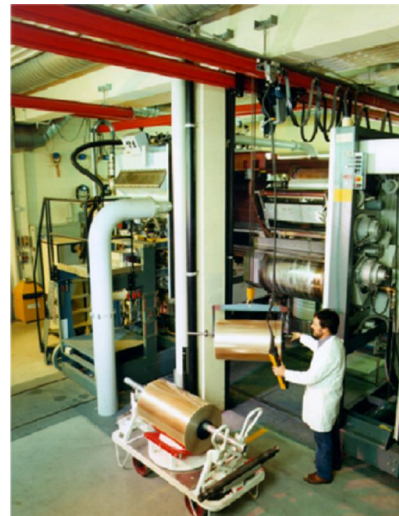
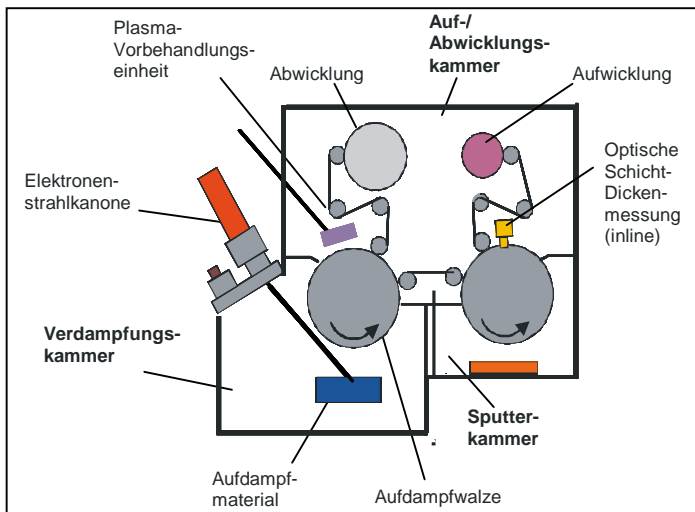


Bild 3-5: Technikumsbedampfungsanlage der Firma Alcan Packaging Services in Neuhausen (Schweiz) [Alcan Packaging Services]

Die Anlage besteht aus drei Kammern: Verdampfungskammer, Sputterkammer und Ab-/Aufwickelkammer.

Die zu bedampfende Folie befindet sich auf der Abwicklung (Ab-/Aufwickelkammer). In dieser Kammer ist eine Plasmavorbehandlungseinheit zur Vorbehandlung der Folie vorhanden. Hierdurch wird die Folie gereinigt und die Oberflächenenergie der Folie erhöht. Durch diesen Prozessschritt kann die Verbundhaftung zwischen der Folie und der im nachfolgenden applizierten nanoskaligen Schicht erhöht werden. Die Folie wird um die Aufdampfwalze gelenkt. Hier wird das Aufdampfmaterial, welches über die Elektronenstrahlkanone verdampft wird, als nanoskalige Schicht abgeschieden. Die beschichtete Folie wird durch die Sputterkammer zurück in die Ab-/Aufwickelkammer geleitet. Hier kann die Schichtdicke der aufgedampften Schicht messtechnisch (Online) erfasst werden. Im Anschluss wird die Folie auf der Aufwicklung aufgewickelt. Der Sputterprozess wurde für die Herstellung der Halbzeuge nicht verwendet.

Herstellverfahren

Die sauerstoffzehrenden Halbzeuge PET/SiO_x/Al, PET/SiO_x/Fe, PET/SiO_x/Zn und PET/Al-SiO (siehe Kapitel 3.2.2.2/System D) wurden mit der Technikumsbedampfungsanlage der Firma Alcan Packaging Services hergestellt.

Die Trägerfolie PET/SiO_x und PET wurde vor der Abscheidung der sauerstoffzehrenden Metallschichten plasmavorbehandelt (Gas: Argon/Sauerstoff). Die zur Herstellung verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 7-9/Anhang 7.2 dargestellt.

3.1.2.5 Handkaschierung/-lackierung

Durch Handkaschierungen und -lackierungen wurde eine Vielzahl von Mehrschichtverbunden mit sauerstoffzehrender, sauerstoffanzeigender und sauerstoffzehrender/-anzeigender Funktionalität hergestellt (siehe Kapitel 3.2 *Versuchsabläufe*).

Aufbau und Herstellverfahren

Die zu kaschierende/lackierende Folie (Folie 1, ca. 30 x 20 cm), wird mit einem Klebeband faltenfrei auf eine Glasplatte aufgespannt.

Kaschierung:

Der jeweilige Klebstoff wurde durch eine Pipette am oberen Ende der Folie 1 quer zur Folienlänge aufgetragen und mit einem 30- μm -Handraker längs zur Folienlänge verteilt. Nach ca. 10 min wurde die Folie 2 gegen die Folie 1 kaschiert. Hierzu wurde die Folie 2 (ca. 32 x 22 cm), beginnend am oberen Ende der Folie 1, schrittweise über die Folie 1 gelegt und mit der Hand leicht angedrückt. Mit einer Handanpresswalze wurden die beiden Folien gleichmäßig zusammengedrückt und etwaige Luftblasen aus dem Laminat entfernt. Der hergestellte Verbund wurde in Abhängigkeit von dem verwendeten Kaschierklebstoff unter den in Tabelle A.8/Anhang 7.2 dargestellten Bedingungen ausgehärtet.

Lackierung:

Der zu verwendende Lack wurde mit einer Pipette am oberen Ende der Folie 1 quer zur Folienlänge aufgegeben und mit einem 30- oder 60- μm -Handraker längs zur Folienlänge verteilt. Die lackierte Folie wurde in Abhängigkeit von dem verwendeten Lack nach den in Tabelle A.9/Anhang 7.2 dargestellten Bedingungen getrocknet.

3.1.2.6 Technikums-Lackier-/Kaschieranlage des Fraunhofer IVV

Die Kaschierung der sauerstoffzehrenden Mehrschichtpackstoffe C2.1 - C2.6 und D3.1 - D3.7 von Kapitel 3.2.2.1/3.2.2.2 wurde mit der Lackier-/Kaschieranlage (Technikumsmaßstab) des Fraunhofer IVV durchgeführt.

Aufbau

Bei der in Bild 3-6 dargestellten Anlage handelt es sich um einen Eigenbau des Fraunhofer Institutes unter Hinzunahme kommerziell erhältlicher Komponenten.

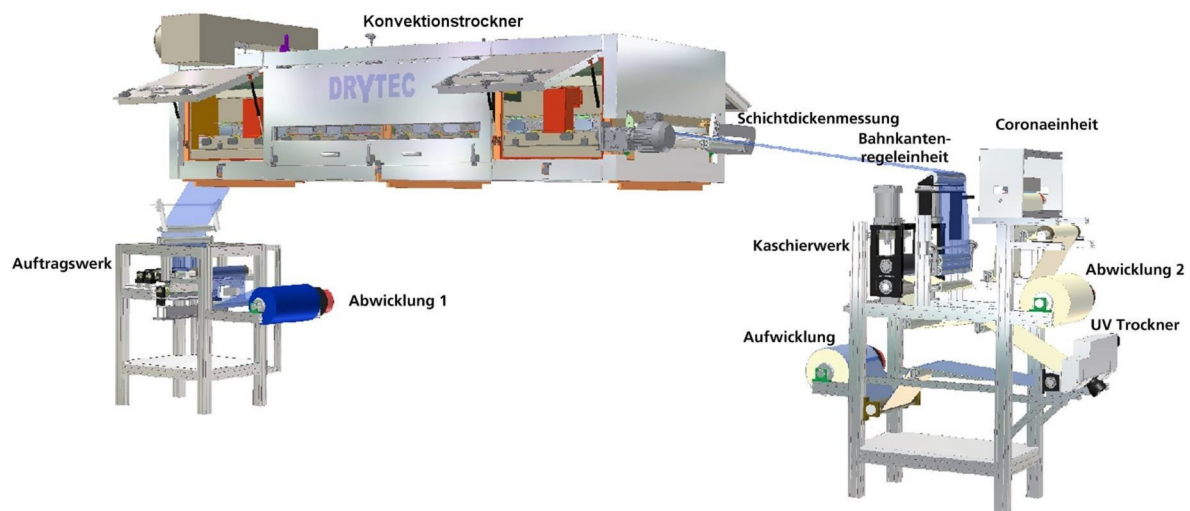


Bild 3-6: Schematischer Aufbau der Technikums-Lackier-/kaschieranlage des Fraunhofer IVV

Es können Folien mit einer Bandbreite von bis zu 460 mm verarbeitet werden. Die maximale Auftragsbreite beläuft sich ebenfalls auf 460 mm.

Für hochviskose Lack- und Klebstoffsysteme ist das Auftragswerk mit einem 2-Walzenstuhl (Glattwalze) und für niedrigviskose Beschichtungsmaterialien mit einer Rasterwalze ausgerüstet. Es können Kaschierungen mit einem Liniendruck von bis zu 350N/cm bei einer Folienbreite von 500 mm durchgeführt werden. Da der Anpressdruck der Walze nicht flächig ist, sondern lediglich als Linie zu sehen ist, wird der Anpressdruck der Walze als Liniendruck

angegeben. Dies bedeutet, dass eine Kraft von bis zu 350 N pro cm Walzenlänge appliziert werden kann. Die maximale Bahngeschwindigkeit der Anlage beträgt 30 m/min. Weiterhin kann das Auftragswerk bis maximal 80 °C temperiert werden. Die Schichtdicken der applizierten Schichten werden mit einem Betastrahlverfahren ermittelt.

Die Folien können durch eine Coroneinheit mit einer Leistung von 130 - 1300 W/500 mm vorbehandelt werden. Durch diesen Energieeintrag reagiert der Atmosphärensauerstoff mit der Folienoberfläche. Hierdurch entstehen auf der Folienoberfläche Carbonyl- bzw. Carboxygruppen, durch welche die Oberflächenspannung der Folie und somit die Verbundhaftung zu weiter applizierten polymeren Schichten erhöht wird.

Für die physikalische oder chemische Trocknung der Beschichtungsmaterialien steht ein 4 m langer Konvektionstrockner (Umlaufleistung: 8000 m³/h, 23 - 145 °C), ein UV-Trockner (50 - 300 W/cm H-Spektrum) und ein IR-Strahler (Leistung: 10 kW) zur Verfügung.

Herstellverfahren

Die Herstellung der sauerstoffzehrenden Mehrschichtpackstoffe C2.1 - C2.6 und D3.1 - D3.7 aus Kapitel 3.2.2.1/3.2.2.2 wurde mit den in Tabelle 7-12/Anhang 7.2 dargestellten Prozessparameter durchgeführt.

3.1.2.7 Technikums-Lackier-/Kaschieranlage der Firma Wipak

Die sauerstoffzehrenden Mehrschichtpackstoffe C2.10 - C2.15 aus Kapitel 3.2.2.1 wurden bei dem Projektpartner Wipak in Walsrode auf einer Lackier-/Kaschieranlage (Technikumsmaßstab) hergestellt. Die Anlage folgt dem in Bild 3-6 dargestellten prinzipiellen Aufbau.

Für die Herstellung der erwähnten sauerstoffzehrenden Packstoffe wurden die in Tabelle 7-13/Anhang 7.2 dargestellten Prozessparameter verwendet.

3.1.3 Analytische Geräte und Messverfahren

3.1.3.1 Messeinrichtung zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme

Das im Nachstehenden beschriebene Messverfahren wurde verwendet, um die Sauerstoffaufnahme von O₂-zehrenden Systemen in Abhängigkeit von der Zeit zu ermitteln.

Aufbau

Der Messaufbau besteht aus einer O₂-Messzelle, einer Vorrichtung zur Volumenbestimmung und dem O₂-Partialdruck-Messgerät.

Bei der **O₂-Messzelle** handelt es sich um einen zylindrischen Metallbehälter (Ø = 11,5 cm, h = 3 cm, rostfreier Stahl) mit zwei Kugelhähnen der Firma Swagelok. Der Metallbehälter wird durch sechs Schrauben über einen Vitondichtring mit einer 5 mm dicken Glasscheibe verschlossen. In der Messzelle befindet sich eine Kunststoffpetrischale mit ca. 70 g Glasperlen (Durchmesser: 2,85 - 3,3 mm). Das Kopfraumvolumen in der Messzelle beträgt ca. 100 cm³. Durch das Einbringen (Hineinlegen) einer sauerstoffzehrenden Probe in die O₂-Messzelle wird das Kopfraumvolumen der Messzelle um den Volumenanteil der O₂-Scavengerprobe verringert.

Aufgrund dessen wird eine spezielle **Vorrichtung zur Bestimmung des Kopfraumvolumens** verwendet. Die Vorrichtung besteht aus einer Druckdose mit bekanntem

Innenvolumen. Die Druckdose ist über einem Silikonschlauch mit der O₂-Messzelle verbunden (Näheres siehe *Messverfahren*).

Als **O₂-Partialdruck-Messgerät** wird das OXY 4 Trace der Firma PreSens verwendet. Die Messung des O₂-Partialdruckes erfolgt durch ein berührungsloses und zerstörungsfreies Messverfahren: Die Sauerstoffsensoren TOS7 und PSt3 (siehe Tabelle 3-2) werden mit einem transparenten Siliconhochvakuumfett an die Innenseite des Glasdeckels der O₂-Messzelle geklebt. Die Sensoren werden durch gepulstes monochromatisches Licht, welches von dem O₂-Partialdruck-Messgerät OXY 4 Trace über eine Glasfaserleitung zu den Sensoren geleitet wird, angeregt (siehe Bild 3-7).

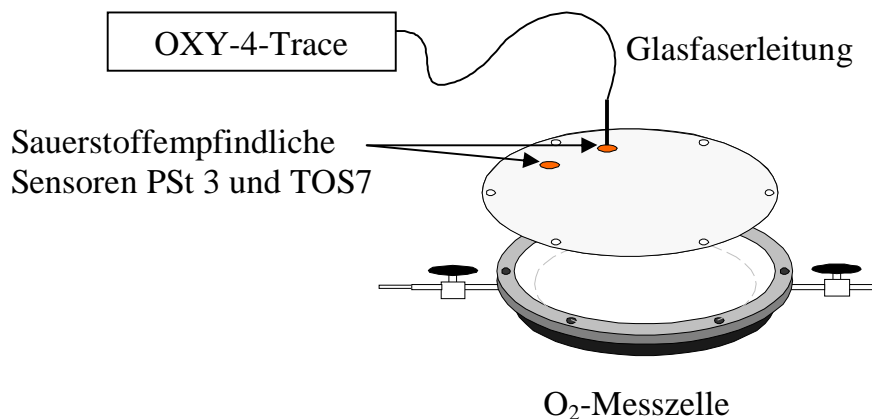


Bild 3-7: Schematische Darstellung des Messaufbaus: O₂-Partialdruck-Messgerät und O₂-Messzelle mit den Sauerstoffsensoren PSt3 und TOS7

Die angeregten Sensoren geben die aufgenommene Energie in Form von Licht wieder ab. Dieses wird über die gleiche Glasfaserleitung zum O₂-Partialdruck-Messgerät zurückgeleitet. Basierend auf der Charakteristik des Anregungslichtes und des Antwortsignals wird von dem O₂-Partialdruck-Messgerät der Sauerstoffpartialdruck in der O₂-Messzelle errechnet. Der Sauerstoffsensor TOS7 bzw. PSt3 wurde für Messungen des O₂-Partialdruckes von 0 - 30,4 mbar bzw. 20,3 - 212,7 mbar verwendet.

Tabelle 3-2: Herstellerangaben zu den Sauerstoffsensoren PSt3 und TOS7 (Ø = 5 mm, h = 1 mm) [83]

Parameter	Sauerstoffsensor TOS7	Sauerstoffsensor PSt 3
Messbereich (p _{O2})	0 – 41 mbar	0 – 500 mbar
Untere Messgrenze (p _{O2})	0,02 mbar	0,31 mbar
Messwertabweichung vom Messwert	± 3 % vom Messwert	± 0,15 % bei 10 mbar und ± 1 % bei 213 mbar

Messprinzip [84], [85], [86], [87], [88]

Das Messprinzip des O₂-Partialdruck-Messgerätes OXY 4 Trace beruht auf *Lumineszenz-Quenching*. Die beiden Sauerstoffsensoren sind mit einem lumineszierenden Farbstoff, einem so genannten Luminophor, beschichtet. Hierbei handelt es sich um einen Rutheniumkomplex, der bei Anregung mit einer definierten spektralen Breite luminesziert. Das Anregungslicht, ein sinusförmig moduliertes monochromatisches Licht (505 nm), wird über eine Glasfaserleitung zum Luminophor geleitet (siehe Bild 3-8). Hierdurch wird der Luminophor in einen angeregten Zustand versetzt und emittiert Licht einer spektralen Breite von 650 nm.

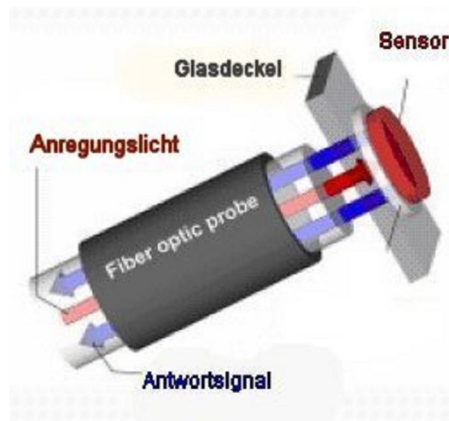


Bild 3-8: Funktionsprinzip des O₂-Partialdruck-Messgerätes [83]

Wird der Luminophor von Sauerstoff (Quencher) umgeben, so gibt er einen Teil seiner Energie an den Sauerstoff ab. (Hierdurch wird der Sauerstoff von seinem normalen Triplett-Zustand in den energiereicheren Singulett-Zustand überführt.) Dies führt zu einer Verkürzung der Lumineszenzhalbwertszeit.

Das Messgerät erfasst das vom Luminophor ausgesendete Licht. Aus der Phasenverschiebung (Phasenwinkel) zwischen Anregungs- und Antwortsignal wird mit Gleichung 3-1 die Lumineszenzhalbwertszeit und mit Gleichung 3-2 die gewünschte Sauerstoffkonzentration errechnet.

$$\tau = \frac{\tan(\phi)}{2 \cdot \pi \cdot f_{\text{mod}}} \quad (\text{Gleichung 3-1})$$

mit:

τ : Lumineszenzhalbwertszeit

Φ : Phasenwinkel

f_{mod} : Modulationsfrequenz = 4,5 KHZ des sinusförmig modulierten Lichtes [88]

Stern-Volmer Gleichung:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot c(O_2) \quad (\text{Gleichung 3-2})$$

mit:

τ_0 : Lumineszenzhalbwertszeit in Abwesenheit von Sauerstoff = 52 ns

τ : Lumineszenzhalbwertszeit in Gegenwart von Sauerstoff

K_{SV} : Stern-Volmer Konstante (materialspezifisch, Maß für den Quenching-Effekt)

$c(O_2)$: Sauerstoffkonzentration

Messverfahren zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme einer sauerstoffzehrenden Probe

Die Sauerstoffpartialdruckabnahme in der O₂-Messzelle, welche durch die O₂-Aufnahme der Probe begründet ist, wird mit dem OXY 4 Trace-Messgerät messtechnisch erfasst. Um aus dieser zeitlichen Änderung des O₂-Partialdruckes die aufgenommene Sauerstoffmenge der O₂-zehrenden Probe bestimmen zu können, muss der O₂-Partialdruck zum Messbeginn und

das Kopfraumvolumen in der Messzelle bekannt sein. Aus diesem Grund müssen folgende Einzelschritte durchgeführt werden: 1. Die sauerstoffzehrende Probe wird in die O₂-Messzelle eingebracht. 2. Das Kopfraumvolumen der O₂-Messzelle wird ermittelt. 3. Einstellung eines definierten O₂-Partialdruckes in der O₂-Messzelle. 4. Messtechnische Erfassung des O₂-Partialdruckes als Funktion der Zeit.

Einlagerung der Probe in die O₂-Messzelle

Die sauerstoffzehrende Probe wird vor der Einlagerung in die O₂-Messzelle für mindestens 24 h bei annähernd Null Prozent Feuchte und dem gleichen O₂-Partialdruck, der später in der O₂-Messzelle eingestellt wird, konditioniert. Hierdurch soll eine Verfälschung der Messergebnisse durch eine ungewollte O₂-Absorption bzw. O₂-Desorption an der Probe verhindert werden.

Die auf dem Boden der O₂-Messzelle befindende Petrischale (gefüllt mit Glasperlen) wird mit der entsprechenden Mischung aus Tabelle 7-14/Anhang 7.2 beschickt, um in der später geschlossenen Messzelle eine definierte relative Feuchte einzustellen. Auf die Glasperlen wird die in der Tabelle 3-3 dargestellte Probenmenge platziert und die Messzelle mit dem Glasdeckel verschlossen. Die Menge der O₂-zehrenden Systeme wurde so ausgewählt, dass die Proben einen ähnlichen Anteil an der sauerstoffzehrenden Substanz enthalten.

Tabelle 3-3: Verwendete Menge an sauerstoffzehrender Probe für die Charakterisierung der O₂-Scavenger Systeme

Probennummer PN.	Verwendete Menge an sauerstoffzehrender Probe
A1.1 – A1.10	Entsprechend Tabelle 3-5
A2.1 – A2.13 + A3.1	1,25 g
B	Entsprechend Beschreibung in Kapitel 3.2.1.2
C1.1 – C1.11	Entsprechend Tabelle 3-10
C2.1 – C2.15	300 cm ²
D1.1 – D3.9	300 cm ²

Bestimmung des Kopfraumvolumens in der O₂-Messzelle

An der *Vorrichtung zur Bestimmung des Kopfraumvolumens* wird an der Druckdose ein Überdruck angelegt, welcher in einem zweiten Schritt in die O₂-Messzelle entspannt wird. Durch die Kenntnis des Überdruckes in der Druckdose, des Ausgangsdruckes in der O₂-Messzelle und des Enddruckes in dem kommunizierenden Gefäß *O₂-Messzelle + Druckdose* kann das Kopfraumvolumen der O₂-Messzelle berechnet werden.

Konditionierung der O₂-Messzelle

Wie erwähnt, muss vor Messbeginn ein definierter Sauerstoffpartialdruck im Kopfraum der O₂-Messzelle eingestellt werden. Der einzustellende O₂-Partialdruck ist von der jeweiligen Untersuchung abhängig und bewegt sich zwischen 0,51 und 202,6 mbar. Das Verfahren zum Einstellen des O₂-Partialdruckes ist für die sauerstoffzehrenden Systeme A, C und D im Vergleich zum sauerstoffzehrenden System B unterschiedlich. Der Grund hierfür ist, dass die Induktionszeit für die O₂-Aufnahme des Systems B deutlich kürzer ist als für die anderen Systeme. Die Systeme A, C und D weisen eine Induktionszeit von einigen Stunden auf. Die Sauerstoffzehrung des Systems B beginnt unmittelbar bei Kontakt mit dem Sauerstoff.

Um für die Systeme A, C und D den jeweiligen Sauerstoffpartialdruck in der O₂-Messzelle einzustellen, wird diese für 10 min mit der entsprechenden O₂/N₂-Gasmischung (siehe

Tabelle 7-5/Anhang 7.2) gespült. Die Charakterisierung der in der O₂-Messzelle befindenden Proben beginnt direkt nach dem Spülvorgang (t = 0).

Bei dem System B, wird die O₂-Messzelle für 10 min mit einer N₂/H₂-Gasmischung (95/5 Volumenteile) gespült. Im Anschluss wird ein definiertes Volumen an 100 %-igem Sauerstoff, welches von der jeweiligen Untersuchung abhängig ist, in die Messzelle injiziert, um den jeweiligen O₂-Partialdruck einzustellen. Die Sauerstoffmenge wird über eine gasdichte Spritze und ein Septum, welches sich an der Messzelle befindet (Messzelle nach Bild 3-7, jedoch mit einem Septum) eingebracht. Die Charakterisierung der in der O₂-Messzelle befindenden Proben beginnt mit der Injektion des definierten Sauerstoffvolumens (t = 0).

Ermittlung der Sauerstoffaufnahme einer sauerstoffzehrenden Proben

Die Abnahme des O₂-Partialdruckes in der Messzelle wird mit dem O₂-Messgeräte OXY 4 Trace, wie im Vorangegangenen beschrieben, in regelmäßigen Zeitintervallen messtechnisch erfasst. Das gewählte Zeitintervall wird in Abhängigkeit von der Zehrgeschwindigkeit der O₂-zehrenden Probe gewählt: Je schneller die Kinetik des O₂-Scavengers, desto kleiner das Zeitintervall. Bei den Systemen A, C und D wurde der O₂-Partialdruck zum Charakterisierungsbeginn (t = 0) und daraufhin in Zeitintervallen von 24 h ermittelt. Sofern einige Untersysteme zu Beginn des Untersuchungszeitraumes eine etwas schnellere Sauerstoffaufnahme geschwindigkeit zeigten, wurde der O₂-Partialdruck auch zum Zeitpunkt t = 3 h und 6 h erfasst. Bei dem System B wurde der O₂-Startpartialdruck ebenfalls zum Zeitpunkt t = 0 bestimmt. Jedoch wurde im Anschluss der O₂-Partialdruck in Zeitintervallen von 5 Sekunden erfasst, da dieses System im Vergleich zu den Systemen A, C und D eine deutlich schnellere Sauerstoffaufnahme geschwindigkeit aufweist.

Die Messung des Sauerstoffpartialdruckes wird in den angegebenen Zeitintervallen solange fortgeführt bis keine signifikante Sauerstoffabnahme mehr detektiert werden kann. In diesem Fall wird die Messzelle erneut mit dem Sauerstoffstartpartialdruck konditioniert (entsprechend *Konditionierung der O₂-Messzelle*). Daraufhin wird die Messung des O₂-Partialdruckes mit den gleichen Zeitintervallen fortgeführt. Die Charakterisierung ist beendet, wenn trotz erneuter Konditionierung der O₂-Messzelle keine signifikante Abnahme des O₂-Partialdruckes detektiert wird. Bild 3-9 zeigt den schematischen Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes in Abhängigkeit von der Zeit für das beschriebene Messverfahren.

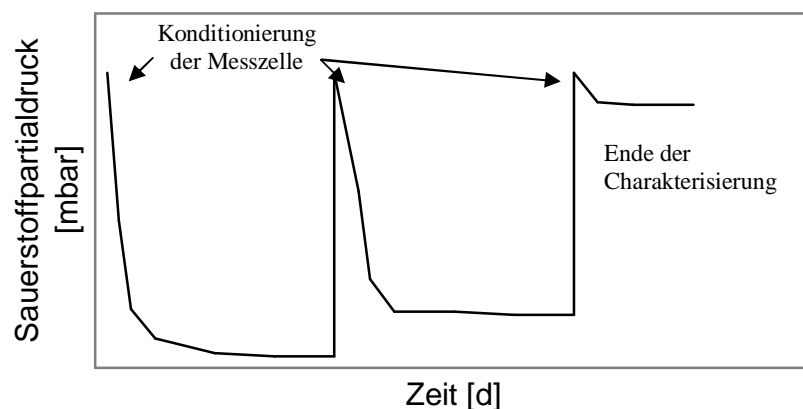


Bild 3-9: Schematische Darstellung des Sauerstoffpartialdruckes in der O₂-Messzelle in Abhängigkeit von der Zeit für das beschriebene Messverfahren

Um verschiedene O₂-zehrende Systeme miteinander besser vergleichen zu können, wird in dieser Arbeit die messtechnisch erfasste zeitliche Abnahme des Sauerstoffpartialdruckes als Sauerstoffaufnahme des O₂-zehrenden Systems, normiert auf die O₂-Scavengermasse, dargestellt. Gleichung 3-3 resultiert aus dem idealen Gasgesetz.

$$\frac{V_{O_2}}{m_{Scav}}(t) = \frac{[p_0(t) - p_x(t)] \cdot V_M \cdot M_{O_2}}{\rho_{O_2} \cdot R \cdot T_U \cdot m_{Scav}} \quad (\text{Gleichung 3-3})$$

mit:

- V_{O₂}: Von der O₂-zehrenden Probe aufgenommenes Sauerstoffvolumen (bei 25 °C und 1013 mbar)
- m_{Scav}: Masse der O₂-zehrenden Probe
- p₀: Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle zu Beginn der Messung (t = 0)
- p_x: Sauerstoffpartialdruck in der Messzelle zum Zeitpunkt t = x
- V_M: Kopfraumvolumen der O₂-Messzelle (bei 25 °C und 1013 mbar)
- M_{O₂}: Molare Masse von Sauerstoff: 32 g/mol
- R: Allgemeine Gaskonstante: 8,3145 J/(mol*K)
- ρ_{O₂}: Dichte von Sauerstoff bei 25°C und 1013 mbar: 1,31 g/l
- T_U: Umgebungstemperatur

Bild 3-10 zeigt die berechnete Sauerstoffaufnahme, normiert auf die Masse des O₂-Scavengers in Abhängigkeit von der Zeit. Der stufenweise Anstieg der Sauerstoffaufnahme ist wie im Vorangegangenen beschrieben durch die Konditionierungsschritte des Messverfahrens begründet.

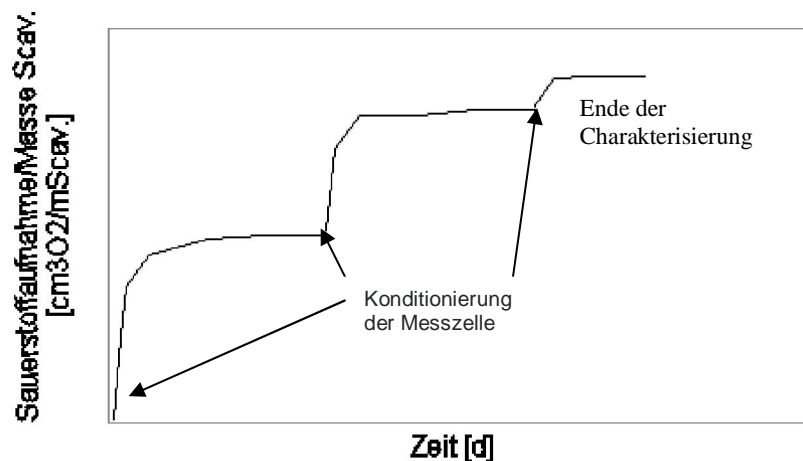


Bild 3-10: Schematischer Verlauf der Sauerstoffaufnahme eines O₂-Scavengers in Abhängigkeit von der Zeit; der stufenweise Anstieg ist durch das beschriebene Messverfahren begründet

3.1.3.2 Chromameter [90], [91], [92], [93]

Das Chromameter CR-300 der Firma Minolta wurde verwendet, um die Farbänderung von O₂-anzeigenden Systemen zu charakterisieren. Um eine Farbänderung darzustellen, ist es notwendig, dass die Ausgangs- und Endfarbe eindeutig definiert werden kann. Hierzu können verschiedene Farbmodelle verwendet werden. Diese bestehen aus einem Farbraum und dem zugehörigen Farbraumsystem, welches sich auf den Farbraum bezieht. In dieser Arbeit wird

das *CIE-L*a*b Farbmodell* verwendet, da durch dieses Modell die menschlich empfundenen Farbänderungen annähernd identisch nachgestellt werden können.

Der Farbraum des L*a*b*-Farbmodelles ist in Bild 3-11 dargestellt.

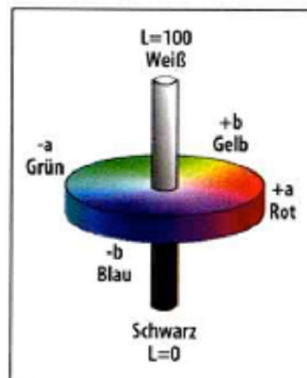


Bild 3-11: L*a*b*-Farbraum: L: Luminanzwert, a: Farbachse 1 (grün - rot), b: Farbachse 2 (blau - gelb)

In diesem Modell wird entsprechend der menschlichen Wahrnehmung die Helligkeit (Luminanz) einer Probe von der Farbigkeit (Chrominanz) getrennt dargestellt:

- Die a*- und die b*-Achse bilden eine Ebene. Die Skalen beider Achsen umfassen einen Bereich von -128 bis +127. Auf der a*-Achse liegen alle Grün- und Rottöne. Hierbei repräsentieren negative a*-Werte grüne und positive a*-Werte rote Farben. Auf der b*-Achse befinden sich im negativen Bereich alle Blau- und im positiven Bereich alle Gelbtöne. Diese Anordnung ist auf die Gegenfarbtheorie von Ewald Hering zurückzuführen.
- Vertikal zur a* / b*-Ebene verläuft die Helligkeitsachse (L: Luminanz). Ein L*- Wert von 0 erzeugt Schwarz und ein L*-Wert von 100 Weiß.
- Bei diesem zylindrischen bzw. kugelförmigen Farbraum handelt es sich um eine Vereinfachung, da gelbe Farben b*-Werte von über 100 erreichen können – blaue Farben dagegen nur b* Werte von ca. - 50. Der Farbraum ist somit nicht zylinder- bzw. kreisförmig sondern unregelmäßig.

Die Farbe einer Probe kann somit in dem L*a*b*-Farbraum eindeutig durch den L*a*b*-Wert (**Farbort**) dargestellt werden. Um die Farbänderung einer Probe zu beschreiben, wird die **Farbverschiebung** ΔE entsprechend ISO 12647 und ISO 13655 nach dem Satz des Pythagoras im dreidimensionalen Raum bestimmt:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (\text{Gleichung 3-4})$$

mit:

ΔL : L*-Wert vor Farbänderung (L_0^*) - L*-Wert nach Farbänderung (L_x^*)

Δa : a*-Wert vor Farbänderung (a_0^*) - a*-Wert nach Farbänderung (a_x^*)

Δb : b*-Wert vor Farbänderung (b_0^*) - b*-Wert nach Farbänderung (b_x^*)

Um die **Signifikanz** der Farbverschiebung bewerten zu können, wird der Farbort an zehn verschiedenen Stellen auf der O₂-anzeigenden Probe bestimmt. Die Standardabweichung $\Delta s(\Delta E)$ der Farbverschiebung ΔE wird durch die Gauss'sche Fehlerfortpflanzung berechnet.

$$s(\Delta E) = \sqrt{\left| \frac{\partial \Delta E}{\partial L_o} \right|^2 \cdot s(L_o)^2 + \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial L_x} \right|^2 \cdot s(L_x)^2 + \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial a_o} \right|^2 \cdot s(a_o)^2 + \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial a_x} \right|^2 \cdot s(a_x)^2 + \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial b_o} \right|^2 \cdot s(b_o)^2 + \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial b_x} \right|^2 \cdot s(b_x)^2}$$

mit:

$$\left| \frac{\partial \Delta E}{\partial L_o} \right|^2 \cdot s(L_o)^2 = \left| \frac{2 \cdot (L_o - L_x)}{2 \cdot \sqrt{(L_o - L_x)^2 + (a_o - a_x)^2 + (b_o - b_x)^2}} \right|^2 \cdot s(L_o)^2$$

$$\left| \frac{\partial \Delta E}{\partial L_x} \right|^2 \cdot s(L_x)^2 = \left| \frac{2 \cdot (-L_o + L_x)}{2 \cdot \sqrt{(L_o - L_x)^2 + (a_o - a_x)^2 + (b_o - b_x)^2}} \right|^2 \cdot s(L_x)^2$$

$$\left| \frac{\partial \Delta E}{\partial a_o} \right|^2 \cdot s(a_o)^2 = \left| \frac{2 \cdot (a_o - a_x)}{2 \cdot \sqrt{(L_o - L_x)^2 + (a_o - a_x)^2 + (b_o - b_x)^2}} \right|^2 \cdot s(a_o)^2$$

$$\left| \frac{\partial \Delta E}{\partial a_x} \right|^2 \cdot s(a_x)^2 = \left| \frac{2 \cdot (-a_o + a_x)}{2 \cdot \sqrt{(L_o - L_x)^2 + (a_o - a_x)^2 + (b_o - b_x)^2}} \right|^2 \cdot s(a_x)^2$$

$$\left| \frac{\partial \Delta E}{\partial b_o} \right|^2 \cdot s(b_o)^2 = \left| \frac{2 \cdot (b_o - b_x)}{2 \cdot \sqrt{(L_o - L_x)^2 + (a_o - a_x)^2 + (b_o - b_x)^2}} \right|^2 \cdot s(b_o)^2$$

$$\left| \frac{\partial \Delta E}{\partial b_x} \right|^2 \cdot s(b_x)^2 = \left| \frac{2 \cdot (-b_o + b_x)}{2 \cdot \sqrt{(L_o - L_x)^2 + (a_o - a_x)^2 + (b_o - b_x)^2}} \right|^2 \cdot s(b_x)^2$$

Für einige Untersuchungen wurde die Farbverschiebung, wie im Nachfolgenden noch näher beschrieben wird, an N Proben (*Mehrfachbestimmung*) ermittelt. In diesem Fall handelt es sich bei der dargestellten Farbverschiebung ΔE um den arithmetischen Mittelwert aus den N ermittelten Farbverschiebungen der N Proben. Die Standardabweichung $s(\Delta E)$ aus den N ΔE -Werten ist gegeben durch:

$$s(\Delta E) = \frac{1}{N} \cdot \sqrt{(f(\Delta E)_1)^2 + \dots + (f(\Delta E)_N)^2} \quad (\text{Gleichung 3-5})$$

Aufbau und Messprinzip

Die Optik des Messgerätes Chromameter CR-300 beinhaltet eine Xenon-Blitzlampe, sechs Silizium-Photodioden und eine kreisförmige Messfläche mit einem Durchmesser von 8 mm. Die Xenon-Blitzlichtlampe emittiert die Normallichtart C, mit welcher die zu charakterisierende Probe bestrahlt wird. Die spektrale Zusammensetzung und Intensität des emittierten Lichtes wird von drei der sechs Photodioden messtechnisch erfasst. Die restlichen drei Photodioden detektieren das von der Probeoberfläche reflektierte Licht. Aus der Charakteristik des von der Xenon-Blitzlichtlampe emittierten Lichtes und des von der Probenoberfläche reflektierten Lichtes bestimmt das Messgerät den Farbwert ($L^*a^*b^*$ -Wert) der Probe.

Um den Lab-Wert einer Probe zu ermitteln, wird das Farbmessgerät auf Normalweiß kalibriert. Daraufhin wird die zu charakterisierende sauerstoffanzeigende Probe auf eine spezielle Unterlage (Farbe: Normalweiß) gelegt und der Farbwert der Probe an zehn verschiedenen Stellen bestimmt. Die zehn ermittelten $L^*a^*b^*$ -Werte (Farborte) werden vom Messgerät als arithmetischer Mittelwert mit Standardabweichung ausgegeben. Mit Gleichung 3-4 wird die gesuchte Farbverschiebung ΔE errechnet.

Messverfahren

Messverfahren „O₂-Schwellenwert“

Bei dem O₂-Schwellenwert handelt es sich um den O₂-Partialdruck, bei dessen Überschreiten eine sauerstoffanzeigende Probe eine eindeutige Farbänderung ($\Delta E \geq 10$) zeigt. In dieser Arbeit werden nur $\Delta E \geq 10$ als eine visuell wahrnehmbare Farbänderung des O₂-Indikators gewertet.

Die zu charakterisierende Probe wird in eine O₂-Messzelle mit 100 % N₂ und 100 % relativer Feuchte eingebracht und für 48 h bei 25 °C konditioniert. Hierdurch wird sichergestellt, dass die O₂-anzeigende Funktionalität der Probe durch die Exposition mit 100 % relativer Feuchte aktiviert wurde. Im Anschluss werden jeweils 6 Muster (2 x 2 cm) der aktivierten Probe in O₂- Messzellen mit verschiedenen O₂-Partialdrücken (0 / 1,5 / 3,0 / 5,1 / 20,3 / 50,7 / 101,3 bzw. 202,6 mbar) eingebracht. Nach 7 Tagen wird die Verfärbung der Muster durch die Bestimmung der Farbverschiebungen bewertet. Der O₂-Schwellenwert der O₂-anzeigenden Probe ist der niedrigste O₂-Partialdruck bei dem die Muster die gewünschte Farbverschiebung $\Delta E \geq 10$ aufweisen.

Messverfahren „H₂O-Induktionszeit“ und „O₂-Induktionszeit“

Bei der **H₂O-Induktionszeit** handelt es sich um die Zeit, die notwendig ist, damit die O₂-anzeigende Funktionalität eines O₂-Indikators bei einer bestimmten relativen Feuchte und Temperatur aktiviert wird. Die **O₂-Induktionszeit** stellt die Zeit dar, die diese initialisierte sauerstoffanzeigende Probe benötigt, um die geforderte Farbverschiebung von $\Delta E = 10$ bei einem definierten O₂-Partialdruck, relativen Feuchte und Temperatur aufzuzeigen.

Um die O₂-Induktionszeit zu bestimmen, wird die zu charakterisierende Probe (6 Muster mit 2 x 2 cm) in eine O₂-Messzelle mit 100 % N₂ und 100 % relative Feuchte eingebracht und für 48 h bei 25 °C konditioniert. Hierdurch soll sichergestellt werden, dass die O₂-anzeigende Funktionalität der Probe durch die Exposition mit 100 % relativer Feuchte aktiviert wurde. Im Anschluss wird in der O₂-Messzelle der für die Untersuchung vorgegebene O₂-Partialdruck eingestellt. Nach z. B. 24 h wird die Farbverschiebung ΔE der Muster ermittelt. Ist die Farbverschiebung ΔE größer (kleiner) als 10, wird der Versuch wiederholt und die Farbverschiebung nach einer Zeitspanne kleiner (größer) als 24 h messtechnisch erfasst. Dieses iterative Verfahren wird solange wiederholt, bis eine Farbverschiebung $\Delta E = 10 \pm 0,5$ erreicht wird. Die Zeitspanne die nötig ist um die erwähnte Farbverschiebung zu erlangen ist die O₂-Induktionszeit.

Um die **H₂O-Induktionszeit** einer sauerstoffanzeigenden Probe zu ermitteln, wird der beschriebene Versuchsablauf, ohne die 48-stündige Konditionierung der Probe, bei 100 %-N₂, 100 % relative Feuchte und 25 °C, wiederholt. In diesem Fall ist die O₂-anzeigende Funktionalität der Probe zum Charakterisierungsbeginn nicht aktiviert. Die Differenz aus der hierdurch ermittelten Zeitspanne und der O₂-Induktionszeit ergibt die H₂O-Induktionszeit.

3.1.3.3 Elektromechanische Prüfmaschine

Die elektromechanische Prüfmaschine M 1602 der Firma Schenck Trebel (Aufbau nach DIN 51 221) wurde verwendet, um die **Verbundhaftung** von Mehrschichtpackstoffen zu bestimmen. Die Verbundhaftung wurde nach ISO 527-5: 1997 bestimmt.

Weiterhin wurden mit der Prüfmaschine die Proben A2.3 - A.2.9 von Kapitel 3.2.1.1 **monoaxial gereckt**. Hierzu wird der Proberaum der Prüfmaschine mit der Heizkammer TEE 52/RX der Firma Brabender auf 160 °C temperiert. Die zu reckende PP-Folie wurde für

4 s aufgeheizt und im Anschluss mit einer Reckgeschwindigkeit von 0,4 m/min um das Neunfache ihrer Länge monoaxial gereckt (Reckfaktor = 9).

3.1.3.4 O₂-Permeationsmessgeräte

Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Packstoffe wurde mit O₂-Permeationsmessgeräten der Firma Mocon nach DIN 53 380, Teil 3 ermittelt.

Die Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung an O₂-zehrenden Packstoffen wurde durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit der O₂-Scavengersysteme weiterführend zu charakterisieren. Ein O₂-zehrender Film sollte eine längere Durchbruchzeit und eine geringere Sauerstoffdurchlässigkeit als ein Packstoff ohne O₂-zehrende Funktion aufweisen. Die reduzierte Sauerstoffdurchlässigkeit ist jedoch nur bis zur Erschöpfung des O₂-Scavengers vorhanden. Nachdem die O₂-zehrende Funktionalität des Packstoffes erschöpft ist, weist der Verbund eine ähnliche Sauerstoffdurchlässigkeit auf, wie ein Packstoff ohne O₂-zehrende Schicht.

Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung: In die Messzellen der Geräte wird der zu charakterisierende Packstoff (Probe) eingelegt, welcher diese in zwei Kammern trennt (siehe Bild 3-12).

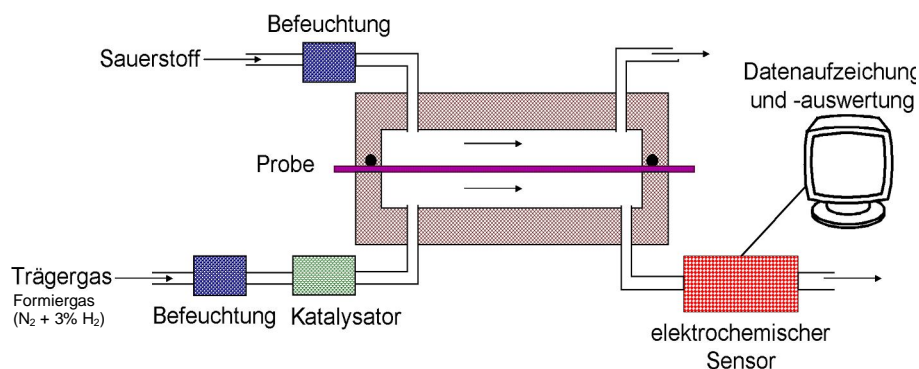


Bild 3-12: Schematischer Aufbau der verwendeten O₂-Permeationsmessgeräte der Firma Mocon

Durch die erste Kammer wird Sauerstoffgas (100 %-O₂) und durch die zweite Kammer ein Trägergas (Formiergas mit N₂/H₂ = 97/3 Vol.-%) geleitet, welches den durch den Packstoff permeierenden Sauerstoff aus der ersten Kammer aufnimmt. Das Trägergas wird über einen sauerstoffempfindlichen Detektor geleitet, welcher die Sauerstoffmenge im Trägergas durch ein elektrochemisches Verfahren quantifiziert: An der Cadmium-Anode bzw. Graphit-Kathode des Sensors findet folgende Redoxreaktion statt: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2 \text{OH}^-$, $\text{Cd} + 2 \text{OH}^- - 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$. Hierdurch wird die Sauerstoffmenge quantifiziert. Weiterhin kann der Feuchtegehalt des Sauerstoff- und des Trägergases je nach Messbedingung von 0 bis ca. 94 % eingestellt werden. Die Messzelle kann zwischen 10 und 40 °C temperiert werden. Der Messbereich der Geräte bewegt sich zwischen 0,05 und 1000 cm³/m²*d*bar.

3.1.3.5 Sonstige verwendete Geräte

In Tabelle 3-4 sind die Hersteller und die Spezifikationen von weiteren verwendeten Geräten dargestellt.

Tabelle 3-4: Sonstige verwendete Geräte

Bezeichnung	Typ	Hersteller	Spezifikation
Schichtdickenmessgerät	Millitron	Mahr Feinprüf	* Mechanische Abtastung, * Messbereich: 0,1 - 2 µm * Messwertabweichung: ± 0,01 µm
Partikelgrößenanalyse	Mastersizer 2000	Malvern	* Messung: Laserbeugung * Dispergiertmittel für Natriumchloridpulver: Butanol und Mazola-Maisöl * Dispergiertmittel für Eisenpulver: Mazola-Maisöl
Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy (ICP-MS)	Plasma Quartz 3	Thermo Electron	Messung nach DIN EN ISO 17294/2
IR-Spektroskopie	Spectrum One	Perkin Elmer	ATR (Attenuated Total Reflection) Messung, Golden-Gate, Einfachreflexion
UV-Lampe	Eversun L40W/79	Osram	* UVA-Strahlung: 320 - 400 µm, * Nennleistung: 40 W
Analysenwaage	1702 MP8	Sartorius AG	Genauigkeit ± 0,1 mg
Rakel (Spiral-Filmziehgerät)	358	Erichsen	* Rakeltiefe: 30 bzw. 60 µm * Rakelbreite: 220 mm
Auslaufbecher	Nach DIN 53 211	Bersch und Fratscher GmbH	Auslaufdüse: Ø 4 mm

3.2 Versuchsabläufe

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Arbeiten zur Entwicklung der sauerstoffzehrenden und/oder -anzeigenden Systeme beschrieben. Diese sind im Nachfolgenden entsprechend ihrer Funktionalität, Sauerstoffzehrung, Sauerstoffzehrung/-anzeige und Sauerstoffanzeige, dargestellt.

Die verwendeten Herstellungs-, Messverfahren und Materialien sind in Kapitel 3.1 beschrieben. Die *detaillierten* Herstellungsbeschreibungen der Systeme sind im Anhang 7.1 hinterlegt.

Die Partikelgrößen der verwendeten Substanzen werden durch den Partikeldurchmesser d_{50} bzw. d_{90} spezifiziert. Die Partikeldurchmesser wurden durch eine Partikelgrößenanalyse ermittelt (siehe Tabelle 3-4/Kapitel 3.1.3.5). Ein Partikeldurchmesser von beispielsweise $d_{50} = 91 \mu\text{m}$ bedeutet, dass 50 % aller Partikel einen Durchmesser kleiner oder gleich $91 \mu\text{m}$ haben.

Die Schichtdicken der Kaschierklebstoff- bzw. Lackschichten in den Mehrschichtpackstoffen ergeben sich aus dem Lösemittelanteilen der Kaschierklebstoffe bzw. Lacke (siehe Kapitel 3.1.1 *Materialien*) und dem Herstellverfahren (siehe Anhang 7.1.3 *Herstellbeschreibung*).

Bei allen hergestellten Mehrschichtpackstoffen wurden Siegelfolien mit möglichst hohen Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeiten verwendet, um einen möglichst optimalen Stofftransport zu dem sauerstoffzehrenden bzw. anzeigenden System zu gewährleisten.

3.2.1 Herstellung von sauerstoffzehrenden Packstoffen

3.2.1.1 System A: $Fe + NaCl$ – dispergiert in Polypropylen

Die Zielsetzung des Systems A war es, ein sauerstoffzehrendes Stoffsystem zu entwickeln, welches durch Extrusion in ein Polymer eingearbeitet – dispers verteilt – werden kann. Das System soll durch Feuchte aktiviert werden.

Die Entwicklung erfolgte in einem drei-stufigen Verfahren: Es wurden verschiedene pulverförmige Stoffsysteme auf ihre sauerstoffzehrende Funktionalität untersucht. Hieraus wurde das Stoffsystem $Fe + NaCl$ ausgewählt und durch Extrusion in die Matrix Polypropylen (PP) eingearbeitet. Die hierdurch hergestellten PP-Folien wurden im nächsten Schritt in Mehrschichtpackstoffe integriert.

A1: Voruntersuchungen: Pulverförmige Metalle mit und ohne NaCl

Es wurden die in Tabelle 3-5 dargestellten pulverförmigen Stoffsysteme hergestellt: *Metall* bzw. *Metall + NaCl*.

Die *Metalle* Eisen (Fe_{91}), Aluminium (Al), Zink (Zn), Magnesium (Mg) und Kupfer (Cu) wurden für diese Untersuchung ausgewählt, da diese Substanzen leicht von Sauerstoff oxidiert werden und einen relativ hohen Schmelzpunkt aufweisen. Hierdurch können sie, in einer späteren Entwicklungsstufe, problemlos durch Extrusion in eine polymere Matrix integriert werden. Die Stoffsysteme *Metall + NaCl* bestehen aus den erwähnten Metallen und der Aktivatorsubstanz NaCl. Das Natriumchlorid soll die Passivierungsschicht der Metalle auflösen und hierdurch die Oxidationsgeschwindigkeit beschleunigen (siehe Kapitel 2.2.1). Es wurde eine NaCl-Konzentration von 5 %-Gew (bezogen auf das Metall) verwendet, da diese Konzentration in orientierenden Voruntersuchungen die beste Sauerstoffaufnahmecharakteristik zeigte.

Tabelle 3-5: Hergestellte pulverförmige Stoffsysteme *Metall* bzw. *Metall + NaCl*, die Prozentangaben der Aktivatorsubstanz NaCl beziehen sich auf das zu oxidierende Metall; Fe_91: Eisen mit $d_{50}=91 \mu\text{m}$ (50 % der Eisenpartikel haben einen Partikeldurchmesser $\leq 91 \mu\text{m}$) [97]

PN.	Pulvermischung bestehend aus	
	dem zu oxidierenden Metall	Aktivatorsubstanz NaCl
A1.1	95 mg Fe_91	--
A1.2		+ 5 %-Gew.
A1.3	95 mg Al	--
A1.4		+ 5 %-Gew.
A1.5	95 mg Zn	--
A1.6		+ 5 %-Gew.
A1.7	95 mg Cu	--
A1.8		+ 5 %-Gew.
A1.9	95 mg Mg	--
A1.10		+ 5 %-Gew.

Um die Funktionalität der hergestellten Systeme bewerten zu können, wurde die Sauerstoffaufnahme der Stoffsysteme bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C charakterisiert. Für das Stoffsystem A1.2 wurde exemplarisch die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (53 und 100 % r. F.) untersucht.

A2: Sauerstoffzehrende Halbzeuge mit dem System Fe +NaCl

Das pulverförmige Stoffsystem *Fe + NaCl* wurde durch Extrusion in PP-Folien eingearbeitet – dispers verteilt (siehe Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Hergestellte *PP-Folien mit dispers verteiltem Fe und NaCl*, mit unterschiedlichen NaCl-Konzentration, Folien wurden unterschiedlich modifiziert: gepresst, monogereckt (Reckfaktor=9), biaxial gereckt (Reckfaktor=9x9), geschäumt (TM), TM: Treibmittel, Fe_91 bzw. Fe_45: Eisenpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser $d_{50}=91 \mu\text{m}$ bzw. $45 \mu\text{m}$ (50 % der Partikel haben einen Durchmesser ≤ 91 bzw. $45 \mu\text{m}$) [97]; die Prozentangaben (Gewichtsprozent) beziehen sich auf die Matrix Polypropylen (PP),

PN.	PP-Folie	Schichtdicke [μm]
A2.1	(PP + 30 % Fe_91 + 6 % NaCl) + gepresst	200 ± 36
A2.2	(PP + 30 % Fe_91 + 18 % NaCl) + gepresst	225 ± 23
A2.3	(PP + 30 % Fe_91 + 6 % NaCl) + monoaxial gereckt	198 ± 9
A2.4	(PP + 30 % Fe_91 + 18 % NaCl) + monoaxial gereckt	159 ± 18
A2.5	(PP + 30 % Fe_91 + 6 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt	319 ± 22
A2.6	(PP + 30 % Fe_91 + 18 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt	255 ± 19
A2.7	(PP + 30 % Fe_91 + 1,5 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt	212 ± 14
A2.8	(PP + 30 % Fe_91 + 3 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt	206 ± 8
A2.9	(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt	244 ± 26
A2.10	(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl) + biaxial gereckt	60,9 ± 5,6
A2.11	(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl + 0,5 % TM) + biaxial gereckt	53,8 ± 6,3
A2.12	(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl + 1 % TM) + biaxial gereckt	51,0 ± 3,1
A2.13	(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl + 2 % TM) + biaxial gereckt	83,3 ± 9,1

Die hergestellten PP-Folien unterscheiden sich in der *NaCl-Konzentration*, der verwendeten *Eisenpartikelgröße* (Fe₉₁ bzw. Fe₄₅), der *Treibmittelkonzentration* und der *weiterführenden Modifikation*: Die Nomenklatur *gepresst*, *monoaxial gereckt* und *biaxial gereckt* zeigt, dass die Folie nach ihrer Herstellung weiter modifiziert worden ist. Durch diese weitere Modifikation und das Schäumen der Folie mit einem Treibmittel (TM) sollen unterschiedliche Hohlraumvolumina in den Folien erzeugt werden. Hierdurch soll der Stofftransport der Reaktanden Sauerstoff und Wasserdampf zu dem sauerstoffzehrenden System beschleunigt werden.

Zum Schäumen der Folien wurde das Treibmittel Luvopor 9538 der Firma Lehmann&Voss&Co, welches Natriumhydrogencarbonat enthält, verwendet. Da die monoaxial gereckten Folien durch den Reckprozess verjüngt werden, wurden die nicht gereckten Folien nach der Extrusion gepresst, damit alle hergestellten Folien ähnliche Schichtdicken aufweisen (Näheres siehe Anhang 7.1.1 *Herstellungsbeschreibung*).

Um die verschiedenen Folien bewerten zu können, wurden die Sauerstoffaufnahmecharakteristika (bei p_{O2}= 202,6 mbar, 100 % r.F. und 25 °C) und die Hohlraumvolumina der Folien ermittelt. Das Hohlraumvolumen wurde folgendermaßen bestimmt: Hohlraumvolumen = 1 - Dichte 1 (Folie mit Hohlräumen) / Dichte 2 (Folie ohne Hohlräume) [100]. Die Dichte 1 wurde nach dem *Archimedischen Prinzip* ermittelt. Dichte 2 wurde aus Tabellenwerken entnommen.

A3: Siegelbarer Mehrschichtpackstoff mit einer sauerstoffzehrenden Einzelschicht

Der in Tabelle 3-7 dargestellte siegelbare Mehrschichtpackstoff wurde mit dem sauerstoffzehrenden Halbzeug A2.12 aus A2 hergestellt.

Hierzu wurde die PP-Folie A2.12 gegen eine Barrierefolie PET/SiO_x und gegen eine Siegelfolie PE_{geschäumt} kaschiert (Handkaschierung). Als Kaschierklebstoff KK1_E wurde der polyurethanbasierte, lösemittelhaltige 2-K-Klebstoff Liofol UK 3640/UK 6800 verwendet.

Tabelle 3-7: Hergestellter *Mehrschichtpackstoff* mit einer sauerstoffzehrenden PP-Einzelschicht mit dispers verteiltem Fe und NaCl; KK: Kaschierklebstoff, die Prozentangaben (Gewichtsprozent) beziehen sich auf die Matrix Polypropylen (PP)

PN.	Trägerschicht, Schichtdicke	KK, Schichtdicke	Sauerstoffzehrende Schicht, Schichtdicke	KK, Schichtdicke	Siegelschicht, Schichtdicke
A3.1	PET/SiO _x , 12 µm	KK1_E, 18 µm	(PP+30 % Fe ₄₅ + 6 % NaCl + 1 % TM) + biaxial gereckt, 51,0 ± 3,1µm	KK1_E, 18 µm	PE _{geschäumt} , 42 µm

Zur Charakterisierung der Packstofffunktionalität wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Sauerstoffaufnahmecharakteristik bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C
- Verbundhaftung zwischen der Trägerschicht und der O₂-zehrenden Schicht sowie zwischen der O₂-zehrenden Schicht und der Siegelschicht (vor und nach der Sauerstoffaufnahme der O₂-Scavengerschicht)

3.2.1.2 System B: *Palladium* – appliziert als nanoskaliger Film

In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines O₂-Scavengersystems beschrieben, welches den Sauerstoff durch eine katalytische Reaktion zu Wasser umsetzt: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Als Katalysator wird Palladium (Pd) verwendet. Durch die katalytische Reaktion soll ein O₂-Scavenger mit einer relativ schnellen O₂-Zehrrate entwickelt werden. Das O₂-zehrende System soll lediglich *einmal* den Restsauerstoff in einer Packung reduzieren.

Palladium ist ein relativ teures Edelmetall (ca. 11.000 €/kg). Aus diesem Grund wurde das Palladium durch Vakuumbedampfung als nanoskalige Schicht in Packstoffe integriert. Die maximale Schichtdicke des Katalysators Pd betrug 5 nm. Hierdurch werden nur wenige Milligramm (Flächengewicht: 0,06 g/m²) in einen Packstoff eingebracht, um die Mehrkosten in einem akzeptablen Bereich zu halten. Diese geringe Menge an Palladium ist ausreichend, da das Edelmetall wie erwähnt lediglich als Katalysator fungiert.

Der für die Reaktion benötigte Wasserstoff soll durch das Abpacken unter modifizierter Atmosphäre (MAP) in die Packung eingebracht werden. Durch die MAP-Maßnahme kann der Restsauerstoffgehalt zum Beispiel auf 0,5 % reduziert werden. In diesem Fall ist eine Wasserstoffkonzentration von 1 % ausreichend (siehe Reaktionsgleichung), um den Restsauerstoff abzubauen. Des Weiteren befindet man sich unterhalb der unteren Explosionsgrenze von Wasserstoff. In Luft bildet Wasserstoff zwischen 4 und 75 %-Vol. ein explosionsfähiges Gemisch. Weiterhin weisen die meisten Packstoffe eine relativ hohe Wasserstoffdurchlässigkeit auf. Eine EVOH-basierte Barrierefolie zeigt beispielsweise eine Wasserstoffdurchlässigkeit von 5,88 cm³/m²*d*bar (O₂: 0,044 cm³/m²*d*bar) bezogen auf 100 µm Schichtdicke. Dies bedeutet, dass der Wasserstoff relativ schnell aus der Packung heraus permeiert. Dies ist jedoch für diese Applikation unkritisch, da die Sauerstoffreduktion im Kopfraum der Verpackung wie erwähnt sofort nach dem Abpackprozess stattfinden soll.

Die Entwicklung des Systems wurde wie in drei Teilschritten durchgeführt: Im ersten Entwicklungsschritt wurde die Charakteristik von im Vakuum abgeschiedenem Palladium mit der von pulverförmigen Palladium verglichen. Daraufhin wurden Halbzeuge mit unterschiedlichen Palladiumschichtdicken hergestellt, welche im letzten Entwicklungsschritt in siegelbare Mehrschichtpackstoffe integriert wurden.

B1: Pulverförmiges Palladium gegen Halbzeuge mit einer nanoskaligen Palladiumschicht

Tabelle 3-8 zeigt die verwendeten Palladiumkatalysatoren: *Palladiumpulver* und *Halbzeuge* mit einer *nanoskaligen Palladiumschicht*.

Die Palladiumschichten der Halbzeuge B1.2 und B1.3 wurden mit der Laborbedampfungsanlage auf eine kommerziell erhältlich PET/SiO_x-Folie abgeschieden. Die Palladiumschichtdicken wurden rechnerisch, basierend auf der Quantifizierung des Palladiums durch ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) ermittelt (siehe Tabelle 3-4/Kapitel 3.1.3.5).

Tabelle 3-8: Verwendete Palladiumkatalysatoren, Pd: Palladium

PN.	Menge	Applikation
B1.1	100 mg	Palladiumpulver
B1.2	300 cm ² (=1,8 mg Pd)	PET/SiO _x /Pd (5 nm)
B1.3	300 cm ² (=1,8 mg Pd)	PET/SiO _x /Pd (1 nm)

Folgende Untersuchungen wurden mit den hergestellten Katalysatoren durchgeführt: 1. Die katalytische Funktionalität von pulverförmigen Palladium (B1.1) wurde mit der von im Vakuum abgeschiedenen Palladium (B1.2) verglichen. 2. Die katalytische Funktionalität des Katalysators (B1.2 und B1.3) wurde in Abhängigkeit von der Palladiumschichtdicke untersucht.

Um die Funktionalität der Katalysatoren zu bewerten, wurde die Sauerstoffabnahmegeschwindigkeit der palladiumkatalysierten Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ in einer O_2 -Messzelle bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 5,1 mbar, einem Wasserstoffstartpartialdruck von 50,1 mbar und einer Temperatur von 25 °C charakterisiert. Für die Untersuchung wurden die in Tabelle 3-8 dargestellten Katalysatormengen verwendet.

Darüber hinaus wurde die Probe B1.3 verwendet, um die Kinetik der sauerstoffzehrenden palladiumkatalysierten Reaktion in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur zu untersuchen und zu modellieren. Hierzu wurde die Sauerstoffabnahmegeschwindigkeit für Sauerstoffstartpartialdrücke von 20,3 / 5,1 / 0,51 mbar und Temperaturen von 4, 25, 40 und 60 °C charakterisiert.

B2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer nanoskaligen Palladiumschicht

Es wurden die in Tabelle 3-9 dargestellten siegelbaren Mehrschichtpackstoffe mit einer nanoskaligen Palladiumschicht hergestellt.

Hierzu wurde das Halbzeug (B1.2) PET/SiO_x/Pd (5 nm) gegen eine PE-Folie kaschiert (Handkaschierung).

Für die Kaschierung wurden verschiedene Standardkaschierklebstoffe verwendet, um die katalytische Funktionalität des Palladiums in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Kaschierklebstoffe (KK) zu untersuchen:

- Lösemittelhaltiger polyurethanbasierter 2-K-Klebstoff mit Aceton (KK1_A) bzw. mit Ethylacetat (KK1_E)
- Lösemittelfreier acrylatbasierter 1-K-Klebstoff (KK2)
- Lösemittelfreier epoxidbasierter 1-K-Klebstoff (KK3)
- Ethylen-Vinylacetat-basierter Heißklebstoff (KK4)

Die unterschiedlichen Kaschierklebstoffschichtdicken ergeben sich aus den Lösemittelanteilen der verwendeten Klebstoffe (siehe Kapitel 3.1.1 *Materialien*). Die Kaschierklebstoffschichtdicke des Kaschierklebstoffs KK4 ist deutlich dicker, da der Klebstoff mit einer Heißklebepistole aufgetragen wurde (näheres siehe Herstellungsbeschreibung Kapitel 7.1.2).

Tabelle 3-9: Hergestellte siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer nanoskaligen Palladiumschicht, Pd: Palladium

PN.	Trägerschicht, Schichtdicke	Katalysatorschicht, Schichtdicke	Kaschierklebstoff (KK), Schichtdicke	Siegelschicht, Schichtdicke
B2.1	PET/SiO _x , 12 µm	Pd, 5 nm	KK1_A, 18 µm	PE_1, 40 µm
B2.2			KK1_E, 18 µm	
B2.3			KK2, 30 µm	
B2.4			KK3, 30 µm	
B2.5			KK4, 125 µm	

Für die Bewertung der katalytischen Funktionalität der hergestellten Packstoffe wurde die Sauerstoffabnahmecharakteristik bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 5,1 mbar, einem Wasserstoffstartpartialdruck von 50,1 mbar und einer Temperatur von 25 °C charakterisiert. Für die Untersuchung wurde eine Packstofffläche von 300 cm² verwendet.

3.2.2 Herstellung von sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Packstoffen

3.2.2.1 System C: Gallussäure + CaO – integriert in Klebstoffsysteme

In diesem Kapitel soll ein System mit einer kombinierten sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Funktionalität hergestellt werden. Die O₂-Indikatorfunktion soll den Erschöpfungszustand des O₂-Scavengers anzeigen. Dies bedeutet, dass das Stoffsystem seine Farbe ändert, wenn der O₂-Scavenger erschöpft bzw. beinahe erschöpft ist. Weiterhin soll das System durch Feuchte aktiviert werden und durch einen Kaschierprozess in einen Mehrschichtpackstoff integrierbar sein.

Die Entwicklung dieses Systems wurde in einem zweistufigen Verfahren durchgeführt: In Voruntersuchungen wurden verschiedene pulverförmige Mischungen der Struktur *hydrochinoide Verbindung + Base* auf ihre sauerstoffzehrende/-anzeigende Funktionalität untersucht. Im nächsten Entwicklungsschritt wurden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit den entwickelten Stoffsystemen hergestellt.

C1: Voruntersuchungen: *Hydrochinoide Verbindung + Base in Pulverform*

Es wurden verschiedene pulverförmige Stoffsysteme, bestehend aus einer *hydrochinoiden Verbindung* und einer *Base* hergestellt.

Tabelle 3-10 gibt einen Überblick über die hergestellten Pulvermischungen, die sich wie folgt unterscheiden: 1. Pulvermischungen mit verschiedenen *hydrochinoiden Verbindungen* und der *gleichen Base (Na₂CO₃)*. 2. Stoffsysteme mit der *hydrochinoiden Verbindung Gallussäure* in Kombination mit *verschiedenen Basen*. Die verwendeten Basen weisen unterschiedliche Sättigungs-a_w-Werte auf, um die Abhängigkeit zwischen dem Sättigungs-a_w-Wert der Basen und der relativen Feuchte, die für die Aktivierung des Stoffsystems nötig ist, zu untersuchen.

Tabelle 3-10: Hergestellte Pulvermischungen: *Hydrochinoide Verbindung + Base*. Die Basen haben unterschiedliche Sättigungs-a_w-Werte, * Sättigungs-a_w-Wert von Ca(OH)₂

PN.	Pulvermischung bestehend aus		Sättigungs-a _w -Wert der Base
	hydrochinoider Verbindung	Base	
C1.1	10 mg Hydrochinon	+ 5,9 mg Na ₂ CO ₃	0,92 [100]
C1.2	10 mg Hydrochinon – Sulfonsäure, Kaliumsalz	+ 4,6 mg Na ₂ CO ₃	
C1.3	10 mg Hydrochinoncarbonsäure	+ 6,9 mg Na ₂ CO ₃	
C1.4	10 mg Gallussäure	+ 5,3 mg Na ₂ CO ₃	
C1.5	10 mg Gallussäure-Propylester	+ 5,0 mg Na ₂ CO ₃	
C1.6	10 mg Gallussäure-Dodecylester	+ 3,1 mg Na ₂ CO ₃	
C1.7	10 mg Gallussäure	+ 4,4 mg Na-Acetat	0,76 [53]
C1.8		+ 7,4 mg K ₂ CO ₃	0,43 [100]
C1.9		+ 5,3 mg Na ₂ CO ₃	0,92 [100]
C1.10		+ 3,0 mg CaO	0,98* [100]
C1.11		+ 5,3 mg CaCO ₃	--

Um die Leistungsfähigkeit der hergestellten Systeme bewerten zu können, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: 1. Sauerstoffaufnahmecharakteristik für einen Sauerstoffstartpartialdruck von 20,3 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C. 2. Sauerstoffaufnahmecharakteristik der Stoffsysteme C1.7 bis C1.11 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (0, 9, 29, 53, 75, 84, 92 und 100 %) für einen Sauerstoffstartpartialdruck von 20,3 mbar und einer Temperatur von 25 °C. 3. Farbänderung durch die Sauerstoffaufnahme. 4. Verifizierung des pH-Werts der wässrigen Pulvermischung nach beendeter Sauerstoffaufnahme (In Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die hydrochinoiden Verbindungen einen pH \geq 8 benötigen, um mit Sauerstoff zu reagieren).

C2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer sauerstoffzehrenden Einzelschicht

Tabelle 3-11 zeigt die hergestellten siegelbaren Mehrschichtpackstoffe mit dem entwickelten sauerstoffzehrenden Stoffsystem *Gallussäure + CaO*.

Die hergestellten Verbunde lassen sich folgendermaßen untergliedern: 1. Die Gallussäure und das CaO wurden in die Kaschierklebstoffschicht integriert. 2. Die Gallussäure wurde in die Kaschierklebstoffschicht und das CaO in die benachbarte PE-Schicht eingebracht. 3. Das Stoffsystem Gallussäure + CaO wurde in eine Lackschicht eingebracht. Die Gallussäure wurde jeweils in der jeweiligen Matrix gelöst, das CaO dispers verteilt.

Tabelle 3-11: Hergestellte *Mehrschichtpackstoffe* mit dem sauerstoffzehrenden Stoffsystem *Gallussäure + CaO*, die Prozentangaben (Gewichtsprozent) beziehen sich auf den Kaschierklebstoff KK1_E, KK1_A bzw. Lack L7, GS: Gallussäure

PN.	Trägerschicht Schichtdicke	Sauerstoffzehrende/-anzei- gende Lackschicht (L), Schichtdicke	Sauerstoffzehrende/ -anzei- gende Kaschierklebstoff- schicht (KK), Schichtdicke	Siegel- schicht, Schicht- dicke
C2.1	PET/SiO _x , 12 µm	--	KK1_E, 10 µm	Nucrel, 35 µm
C2.2			KK1_E (15 % GS + 2 % CaO), 10 µm	
C2.3			KK1_E (15 % GS + 5 % CaO), 10 µm	
C2.4			KK1_E (15 % GS + 10 % CaO), 10 µm	
C2.5			KK1_E (15 % GS + 20 % CaO), 10 µm	
C2.6	PET/SiO _x , 12 µm	L7, 11 µm	KK1_E, 18 µm	PE_1, 40 µm
C2.7		L7 (15 % GS), 11 µm		
C2.8		L7 (15 % GS + 2 % CaO), 11 µm		
C2.9		L7 (15 % GS + 5 % CaO), 11 µm		
C2.10	PE/EVOH/ PE(CaO), 73 µm	--	KK1_A, 6,0 µm	PEges- chäumt, 42 µm
C2.11			KK1_A (5 % GS), 6,7 µm	
C2.12			KK1_A (10 % GS), 7,5 µm	
C2.13			KK1_A (15 % GS), 4,2 µm	
C2.14			KK1_A (20 % GS), 8,1 µm	
C2.15			KK1_A (25 % GS), 7,0 µm	

Bei dem Kaschierklebstoff KK1_E und KK1_A handelt es sich um den polyurethanbasierten, lösemittelhaltigen 2-Komponenten Klebstoff Liofol UK 3640/UK 6800 der Firma Henkel. KK1_E und KK1_A unterscheiden sich durch das verwendete Lösemittel (KK1_E: Ethylacetat bzw. KK1_A: Aceton). Der Lack L7 ist ein kieselsäureesterbasierter Lack (ORMOCER RXO81-E) des Fraunhofer ISC.

Um die Funktionalität der hergestellten Packstoffe (C2.1 – C2.15) zu bewerten, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Sauerstoffaufnahmecharakteristik bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C
- Farbänderung der O₂-Scavengerschicht durch die Sauerstoffaufnahme
- Verbundhaftung zwischen der Trägerschicht und der Siegelschicht (vor und nach der Sauerstoffaufnahme)
- Lichtmikroskopische Aufnahme der sauerstoffzehrenden Schicht, um zu untersuchen, ob die Gallussäure in der ausgehärteten Kaschierklebstoffschicht gelöst oder dispers verteilt vorliegt.

Der Packstoff C2.13 wurde weiterführend charakterisiert:

- Sauerstoffaufnahmecharakteristik bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 20,3 mbar bzw. 202,6 mbar, relativen Feuchten von 0, 9, 29, 53, 75, 84, 92 bzw. 100 % und Temperaturen von 5 °C bzw. 25 °C
- O₂-Durchlässigkeit des Verbundes bei einer relativen Feuchte von 94 % / 50 % und 25 °C. Die Durchlässigkeit wurde während der Sauerstoffzehrung der O₂-Scavengerschicht und nach erschöpfter O₂-Scavengerfunktion untersucht: Die PEgeschäumt-Seite des Verbundes zeigte zur Seite des Stickstoffstromes (94 % r. F.) und das PE zur Seite des Sauerstoffstromes (50 % r. F.), innerhalb der Messkammer des Sauerstoffdurchlässigkeitsmessgerätes.

3.2.2.2 System D: Al-SiO – appliziert als nanoskalige Schicht

In diesem Kapitel soll ein kombinierter O₂-Scavenger/-Indikator hergestellt werden, welcher durch Vakuumbedampfung abgeschieden werden kann. Das System soll durch Feuchte aktiviert werden.

Die Entwicklung des Systems erfolgte in drei Stufen: In orientierenden Untersuchungen wurden verschiedene Metalle als nanoskalige Schicht abgeschieden. In den darauf folgenden Phasen wurden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit nanoskaligen Metallschichten hergestellt und hinsichtlich ihrer Funktionalität optimiert.

D1: Halbzeuge mit einer O₂-zehrenden/-anzeigenden nanoskaligen Al-, Zn- bzw. Fe-Schicht

Es wurden die in Tabelle 3-12 dargestellten Halbzeuge mit einer nanoskaligen Metallschicht hergestellt.

Hierzu wurden die Metalle Eisen (Fe), Aluminium (Al) und Zink (Zn) mit der Laborbedampfungsanlage auf eine PET/SiO_x-Folie abgeschieden. Es wurde versucht möglichst dicke Schichten abzuschneiden, damit die Metallschichten möglichst hohe Sauerstoffaufnahme haben.

Tabelle 3-12: Hergestellte *Halbzeuge* mit einer aufgedampften O₂-zehrenden/-anzeigenden *nanoskaligen Metallschicht*

PN.	Trägerschicht, Schichtdicke	Aufgedampfte O ₂ -zehrende/-anzeigende Schicht, Schichtdicke
D1.1	PET/SiO _x , 12 µm	Fe, 14 nm
D1.2		Al, 134 nm
D1.3		Zn, 227 nm

Um die Funktionalität der hergestellten Halbzeuge zu bewerten, wurde die Sauerstoffaufnahmecharakteristik und die Farbänderung der aufgedampften Schichten durch die Sauerstoffaufnahme charakterisiert. Die Untersuchungen wurden bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C durchgeführt.

D2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden *nanoskaligen Al-, Zn- bzw. Fe-Schicht* in Nachbarschaft zu einer *Aktivatorschicht*

Im nächsten Entwicklungsstadium wurden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden *nanoskaligen Metallschicht* in Nachbarschaft zu einer *Aktivatorschicht* hergestellt (siehe Tabelle 3-13).

Tabelle 3-13: Hergestellte *Mehrschichtpackstoffe* mit einer aufgedampften O₂-zehrenden *nanoskaligen Al-, Zn- bzw. Fe-Schicht* und einer *Aktivatorschicht (NaCl bzw. CaO)*, KK: Kaschierklebstoff, bei den Prozentangaben handelt es sich um Gewichtsprozent bezogen auf den Kaschierklebstoff

PN.	Trägerschicht, Schichtdicke	Aufgedampfte O ₂ -zehrende Schicht, Schichtdicke	Aufgedampfte Aktivator-schicht, Schichtdicke	KK, Schicht-dicke	Menge des Aktivators im KK	Siegel-schicht, Schicht -dicke
D2.1- D2.2	PET/SiO _x , 12 µm	Al, 64 nm	--	KK1_E bzw. KK2, 18 µm bzw. 30 µm	--	PA, 20 µm
D2.3- D2.6			--		5 % NaCl bzw. CaO	
D2.7- D2.10			--		10 % NaCl bzw. CaO	
D2.11- D2.14			--		20 % NaCl bzw. CaO	
D2.15- D2.16			NaCl, 10 nm	--		
D2.17	PET/SiO _x , 12 µm	Zn, 80 nm	--	KK2, 30 µm	--	PA, 20 µm
D2.18			--	KK2 mit 20 % NaCl, 30 µm		
D2.19			NaCl, 10 nm	KK2, 30 µm		
D2.20	PET/SiO _x , 12 µm	Fe ₉₁ , 130 nm	--	KK2, 30 µm	--	PA, 20 µm
D2.21			--	KK2 mit 5 % NaCl, 30 µm		
D2.22			NaCl, 8,2 nm	KK2, 30 µm		
D2.23				--		

Als Aktivatorsubstanz wurde Natriumchlorid (NaCl) und Kalziumoxid (CaO) verwendet. Hierdurch sollte die Sauerstoffaufnahmecharakteristik der O₂-zehrenden Schichten optimiert werden. Die Aktivatorsubstanzen wurden im Vakuum abgeschieden oder in den Kaschierklebstoff (KK) integriert.

Als Kaschierklebstoffe wurde der polyurethanbasierte lösemittelhaltige 2-Komponentenklebstoff Liofol UK3600/UK6800 der Firma Henkel (KK1_E) und der UV-härtende acrylatbasierte, lösemittelfreie 1-Komponentenklebstoff Photobond 4436 (KK2) verwendet.

Die Funktionalität der Packstoffe wurde durch folgende Untersuchungen bewertet:

- Sauerstoffaufnahmecharakteristik bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C
- Verbundhaftung zwischen der Trägerschicht und der Siegelschicht (vor und nach der Sauerstoffaufnahme der O₂-zehrenden Schicht)

D3: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

Es wurden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer sauerstoffzehrenden *nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht* in Nachbarschaft zu einer *Aktivatorschicht* hergestellt (siehe Tabelle 3-14). Das Aluminium stellt die sauerstoffzehrende Funktion dar. Das Siliziummonoxid fungiert als Matrix, um die Verbundhaftung zu den benachbarten Schichten sicherzustellen. Natriumchlorid und Kalziumoxid wird wie im Vorangegangenen als Aktivatorsubstanz verwendet.

Tabelle 3-14: Hergestellte *Mehrschichtpackstoffe* mit einer sauerstoffzehrenden *nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht* in Nachbarschaft zu einer *Aktivatorschicht* (NaCl bzw. CaO), KK: Kaschierklebstoff, bei den Prozentangaben handelt es sich um Gewichtsprozent bezogen auf den Kaschierklebstoff

PN.	Trägerschicht, Schichtdicke	KK, Schichtdicke	O ₂ -zehrende Schicht, Schichtdicke	Aufgedampfte Aktivatorschicht, Schichtdicke	KK, Schichtdicke	Menge des Aktivators im KK	Siegelschicht, Schichtdicke
D3.1	PET/SiO _x , 12 µm	KK1_E, 18 µm	PET/Al-SiO (155 nm), 12 µm/	--	KK1_E, 18 µm	--	PEgeschäumt, 42 µm
D3.2, D3.3				--		2 % NaCl bzw. CaO	
D3.4, D3.5				--		5 % NaCl bzw. CaO	
D3.6, D3.7				--		10 % NaCl bzw. CaO	
D3.8				NaCl, 10 nm		--	
D3.9				NaCl, 50 nm		--	

Die Al-SiO-Hybridschicht wurde durch Co-Verdampfung von dem Projektpartner Alcan Packaging Services in Neuhausen (Schweiz) hergestellt. Die Zusammensetzung des Aufdampfmaterials ist ein Firmengeheimnis des Projektpartners. Die Hybridschicht hat ein molares Verhältnis von Al/SiO = 0,1/1 [78].

Um die Leistungsfähigkeit der Packstoffe D3.1 - D3-9 bewerten zu können, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Sauerstoffaufnahmecharakteristik (für $p_{O_2}=202,6$ mbar, 100 % r. F. und 25 °C)
- Farbänderung der sauerstoffzehrenden Al-SiO-Schicht durch die Sauerstoffaufnahme
- Verbundhaftung zwischen der Trägerschicht und der sauerstoffzehrenden Schicht sowie zwischen der sauerstoffzehrenden Schicht und der Siegelschicht (vor und nach der Sauerstoffaufnahme der O₂-Scavengerschicht)

Der Packstoff D3.7 wurde weiterführend charakterisiert: Die Sauerstoffaufnahmecharakteristik wurde in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (0, 9, 29, 53, 75, 84, 92 und 100 %) für einen Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar und einer Temperatur von 25 °C untersucht.

3.2.3 Herstellung von sauerstoffanzeigenden Packstoffen

3.2.3.1 System E: *Gallussäure + Base* – integriert in Lacksysteme

Bei dem System E sollte ein O₂-Indikatorsystem hergestellt werden, welches das Überschreiten eines definierten O₂-Schwellenwertes durch eine Farbänderung anzeigt. Das System soll durch Feuchte aktiviert werden und durch einen Lackier- oder Druckprozess applizierbar sein. Ein druckbares O₂-anzeigendes System hat den Vorteil gegenüber einem Lackierbaren, dass der O₂-Indikator partiell (z.B. als Indikator-Punkt) aufgebracht werden kann.

Für die Entwicklung des O₂-Indikators wurde das Stoffsystem *Gallussäure + Base* verwendet. Dieses System zeigte in vorangegangenen Untersuchungen die intensivste Farbänderung bei Kontakt mit Sauerstoff (Tabelle 4-6/ Kapitel 4.2.1). Die Entwicklung wurde in zwei Phasen durchgeführt: Es wurden Halbzeuge hergestellt. Hierzu wurde die Gallussäure auf die basisch reagierende Trägerfolie PE(CaCO₃)_{gereckt} und auf Trägerfolien mit verschiedenen basisch reagierenden Lackschichten aufgebracht. In der zweiten Phase wurden diese Halbzeuge in siegelbare Mehrschichtpackstoffe integriert.

E1: Sauerstoffanzeigende Halbzeuge mit einer Gallussäure-enthaltenden Lackschicht in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

Es wurden Halbzeuge mit dem sauerstoffanzeigenden Stoffsystem *Gallussäure + Base* hergestellt. Die Packstoffe zeigen folgende Strukturen: PE(CaCO₃)_{gereckt}/Lack(*Gallussäure*) (siehe Tabelle 3-15) und PET/SiO_x/Lack(*Base*)/Lack(*Gallussäure*) – siehe Tabelle 3-16. Hierzu wurde die Gallussäure in unterschiedlichen Lacken gelöst und auf verschiedene basisch reagierende Aktivatorschichten appliziert (lackiert). Als Aktivatorschicht wurde eine PE(CaCO₃)_{gereckt}-Folie und PET/SiO_x-Folien mit basischen Lackschichten verwendet.

Bei der verwendeten kommerziell erhältlichen PE(CaCO₃)_{gereckt}-Folie handelt es sich um eine weiße, opake, gereckte PE-Folie, die dispers verteiltes Kalziumcarbonat (CaCO₃) enthält. Die Halbzeuge PET/SiO_x/Lack(*Base*) wurden durch Handlackierung hergestellt. Hierzu wurden kommerziell erhältliche Lacke mit Basen vermischt und auf eine PET/SiO_x-Folie appliziert.

Eine detaillierte Herstellungsbeschreibung der Halbzeuge ist im Anhang 7.1.5 hinterlegt. Die Spezifikationen der verwendeten Folien, Lacksysteme und Substanzen sind im Anhang 7.2 dargestellt.

Tabelle 3-15: Hergestellte sauerstoffanzeigende Halbzeuge $PE(CaCO_3)_{gerekkt}/Lack(Gallussäure)$

PN.	Basisch reagierende Aktivatorschicht, Schichtdicke	O ₂ -anzeigende Lackschicht	
		Lacksystem, Schichtdicke	Konzentration an Gallussäure im Lack [%-Gew.]
E1.1- E1.4	PE(CaCO ₃) _{gerekkt} , 20 µm	L1_M, 12 µm	5,0/8,3/11,6/15,0
E1.5		L2, 20 µm	3,3
E1.6		L3_E, 13 µm	5,5
E1.7- E1.11		L4_M_EA, 15 µm	1,6/3,8/6,0/8,0/9,6
E1.12- E1.15		L5, 33 µm	6,7/10,0/13,3/16,7
E1.16- E1.19		L6, 20 µm	3,3/6,7/10,0/13,3
E1.20		L7, 22 µm	3,3
E1.21- E1.24		L8_E, 4 µm	6,7/10,0/13,3/16,7
E1.25- E1.27		L9, 15 µm	0,7/3,3/6,7

Tabelle 3-16: Hergestellte O₂-anzeigende Halbzeuge $PET/SiO_x/Lack(Base)/Lack(Gallussäure)$

PN.	Trägerschicht, Schichtdicke	Basisch reagierende Aktivatorschicht (Lackschicht)		O ₂ -anzeigende Lackschicht	
		Lacksystem, Schichtdicke	Base, Konzentration an Base im Lack [%-Gew.]	Lacksystem, Schichtdicke	Konzentration an Gallussäure im Lack [%-Gew.]
E2.1- E2.4	PET/SiO _x , 12 µm	L1_M, 12 µm	KOH_1, 6,7/8,9/11,1/13,3	L1_M, 12 µm	5,0
E2.5- E2.8		L5, 33 µm	NaOH_2, 40	L5, 33 µm	6,7/10,0/13,3/16,7
E2.9- E2.12			KOH_1, 40	L5, 33 µm	
E2.13- E2.16			NaOH_2 40	L1_M, 12 µm	
E2.17- E2.20		L8_E, 4 µm	KOH_2, 1,7	L8_E, 4 µm	6,7/10,0/13,3/16,7
E2.21- E2.24				L1_M, 12 µm	0,7/2,0/4,0/6,0
E2.25- E2.28			KOH_2, 6,7	L8_E, 4 µm	6,7/10,0/13,3/16,7
E2.29- E2.32				L1_M, 12 µm	1,0/2,0/3,3/5,0
E2.33- E2.36		L9, 15 µm	NaOH_2, 6,7	L1_M, 12 µm	0,7/2,0/3,3/5,0
E2.37- E2.40			KOH_1, 6,7	L1_M, 12 µm	0,3/0,7/1,0/1,3
E2.41- E2.44					

Zur Bewertung der sauerstoffanzeigenden Funktionalität wurde die Farbänderung der hergestellten Halbzeuge bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C untersucht.

E2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einem O₂-anzeigenden Halbzeug

Es wurden verschiedene siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit den im Vorangegangenen entwickelten O₂-anzeigenden Halbzeugen hergestellt. Die Verbunde weisen folgende Struktur auf: *PET/SiO_x/KK/O₂-anzeigender Indikatorpunkt/KK/Siegelschicht*.

KK steht für Kaschierklebstoff. *O₂-anzeigender Indikatorpunkt* bedeutet, dass das O₂-anzeigende Halbzeug nur partiell (Quadrat, l=2 cm) in den Mehrschichtpackstoff integriert wurde. Bei den O₂-anzeigenden Halbzeugen aus Tabelle 3-17 zeigt die O₂-anzeigende Lackschicht zur Außenseite des Packstoffes. Bei den Verbunden in Tabelle 3-18 zur Innenseite des Packstoffes. Der Grund hierfür ist, dass die verwendete Aktivatorschicht PE(CaCO₃) wie im Vorangegangenen beschrieben *opak* ist. Die O₂-anzeigende Lackschicht ist für den Kunden nur sichtbar, wenn sie zur Packstoffaußenseite zeigt. Im Gegensatz dazu muss die O₂-anzeigende Lackschicht, welche auf die *transparente Barrierefolie* PET/SiO_x appliziert wurde, zur Packstoffinnenseite zeigen. Andernfalls würde die Barrierschicht (SiO_x) den Sauerstoffzutritt zur O₂-anzeigenden Lackschicht stark verlangsamen.

Tabelle 3-17: Hergestellte sauerstoffanzeigende Packstoffe *PET/SiO_x/KK/Indikatorpunkt-[O₂-anzeigende Lackschicht/ Aktivatorschicht]/KK/ Siegelschicht*; KK: Kaschierklebstoff, Indikatorpunkt: partiell integriert (2 x 2 cm)

PN.	Träger-schicht, Schicht-dicke	KK, Schicht-dicke	O ₂ -anzeigendes Halbzeug		KK, Schicht-dicke	Siegel-schicht, Schicht-dicke
			O ₂ -anzeigende Lackschicht	Aktivator-schicht, Schicht-dicke		
			Lack-system, Schicht-dicke	Konzentration an Gallussäure im Lack [%-Gew.]		
E3.1- E3.4	PET/SiO _x , 12 µm	KK1_E, 18 µm	L1_M, 12 µm	5,0/6,0/8,0/10,0	PE(CaCO ₃) _{gereckt} 20 µm	Nucrel, 35 µm
E3.5- E3.8				PE_1 40 µm		
E3.9			5,0	PEge-schäumt, 42 µm		
E3.10			L4_M_E A, 15 µm	5,0		Nucrel, 35 µm
E3.11- E3.12			L5, 30 µm	13,3 16,7		Nucrel, 35 µm
E3.13- E3.14						PEge-schäumt, 42 µm

Tabelle 3-18: Hergestellte sauerstoffanzeigende Packstoffe *PET/SiO_x/KK/Indikatorpunkt- [PET/SiO_x/Aktivatorschicht/ O₂-anzeigende Lackschicht)]/KK/Siegelschicht*, KK: Kaschierklebstoff, Indikatorpunkt: partiell integriert (2 x 2 cm)

PN.	Trägerschicht, Schichtdicke	KK, Schichtdicke	O ₂ -anzeigendes Halbzeug			KK, Schichtdicke	Siegel-schicht, Schicht-dicke
			Aktivator-schicht, Schicht-dicke	O ₂ -anzeigende Lackschicht Lack-system, Schicht-dicke	Konzentration an Gallussäure im Lack [%-Gew.]		
E3.15	PET/SiO _x , 12 µm	KK1_E 18 µm	PET/SiO _x /L9 (6,7 Gew.-% NaOH), 12 /15 µm	L1_M, 12 µm	5,0	KK1_E, 18 µm	PEge-schäumt, 42 µm

Die Funktionalität der Packstoffe wurde durch folgende Untersuchungen bewertet:
 1. Charakterisierung der Farbänderung in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck (0 / 5,1 / 20,3 / 101,3 und 202,6 mbar) und der Zeit (nach 24 und 48 h) bei einer Temperatur von 25 °C.
 2. Verbundhaftung zwischen der Trägerschicht und dem O₂-anzeigenden Halbzeug sowie zwischen dem O₂-anzeigenden Halbzeug und der Siegelschicht (vor und nach der Farbänderung des O₂-anzeigenden Halbzeuges).

Der Packstoff E3.1, E3.5 bzw. E3.9 wurde für weiterführende Charakterisierungen verwendet:

- Untersuchung des O₂-Schwellenwertes für die Farbänderung des O₂-Indikators
- Untersuchung der relativen Feuchte zur Aktivierung des O₂-Indikators
- Wasserdampf- und O₂-Induktionszeit für einen Farbumschlag (Definition siehe Kapitel 3.1.3.2)
- Lichtmikroskopische Aufnahme der sauerstoffanzeigenden Schicht, um zu untersuchen, ob die Gallussäure in der ausgehärteten Lackschicht gelöst oder dispers verteilt vorliegt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die entwickelten sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Systeme. Die Systeme können durch unterschiedliche Konvertierungsverfahren in einen Mehrschichtpackstoff integriert werden. Dies erlaubt eine möglichst einfache Integration in etablierte Packstoffstrukturen.

Tabelle 4-1: Überblick über die entwickelten Systeme; Funktionalitäten: OS (sauerstoffzehrende Funktion), OSI (sauerstoffzehrende/-anzeigende Funktion), OI (sauerstoffanzeigende Funktion)

Kapitel	System	Systemsubstanzen	Funktionalität	Matrix in welche die Systemsubstanzen integriert wurden	Konvertierungsverfahren
4.1.1	A	<i>Fe + NaCl</i>	OS	Polyethylen	Extrusion
4.1.2	B	<i>Pd</i>	OS	--	Vakuumbedampfung
4.2.1	C	<i>Gallussäure + CaO</i>	OSI	Kaschierklebstoffe	Kaschierung
4.2.2	D	<i>Al-SiO</i>	OS	--	Vakuumbedampfung
4.3.1	E	<i>Gallussäure + Base</i>	OI	Lacke	Lackier-/Druckprozess

Die Ergebnisdarstellung und Diskussion der entwickelten Systeme ist im Nachfolgenden entsprechend ihrer Funktionalität gegliedert: Sauerstoffzehrend (OS), sauerstoffzehrend/-anzeigend (OSI) und sauerstoffanzeigend (OI).

Für die Entwicklung und Bewertung der sauerstoffzehrenden Systeme wurde die Sauerstoffaufnahmecharakteristik der Systeme ermittelt: Ein O₂-Scavenger soll eine möglichst schnelle Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit und hohe maximale Sauerstoffaufnahme aufweisen. Die Messabweichung der Sauerstoffaufnahmecharakteristika wird in diesem Kapitel folgendermaßen dargestellt: Die Messabweichung (Messfehler) wird bei < 5 Einzelmesswerten durch die Min-/Max-Abweichung und bei ≥ 5 Einzelmesswerten durch die zweifache Standardabweichung beschrieben. Durch die zweifache Standardabweichung wird ein Erwartungsintervall wiedergeben, in dem sich potentielle Messwerte mit einer Wahrscheinlichkeit von 95,5 % befinden [95].

4.1 Funktionelle Charakterisierung und Bewertung der hergestellten sauerstoffzehrenden Packstoffe

4.1.1 System A: *Fe + NaCl* – dispergiert in Polypropylen

Bei dem System *Fe + NaCl* handelt es sich um ein O₂-Scavengersystem, welches durch *Extrusion* in eine Matrix integriert wird. Die O₂-zehrende Funktionalität beruht auf der Oxidation des Eisens (Fe) und wird durch Feuchte aktiviert (siehe Kapitel 2.2.1).

Die Entwicklung dieses Systems wurde in einem dreistufigen Verfahren durchgeführt: In A1 sind die Sauerstoffaufnahmecharakteristika von unterschiedlichen pulverförmigen Systemen dargestellt. A2 zeigt die Sauerstoffaufnahmecharakteristika von PP-Folien mit dem sauerstoffzehrenden Stoffsystem *Fe + NaCl*. Im der letzten Phase wurden siegelbare sauerstoffzehrende Mehrschichtpackstoffe untersucht (A3).

A1: Voruntersuchungen: Pulverförmige Metalle mit und ohne NaCl

In diesem Abschnitt werden die Sauerstoffaufnahmecharakteristika der pulverförmigen Metalle Eisen (*Fe₉₁*), Aluminium (*Al*), Zink (*Zn*), Magnesium (*Mg*) bzw. Kupfer (*Cu*) und der Pulvermischungen *Metall + 5 % NaCl* dargestellt. Die Aktivatorsubstanz NaCl wurde verwendet, um die Sauerstoffaufnahmecharakteristik der reinen Metalle zu verbessern.

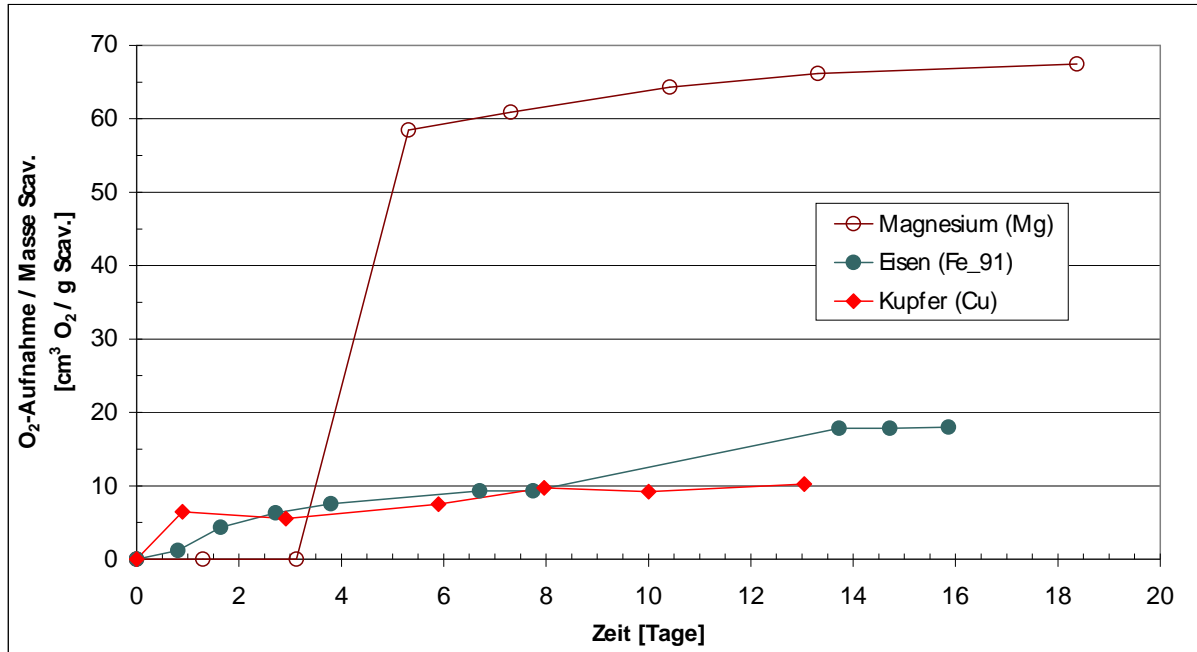


Bild 4-1: Sauerstoffaufnahme der pulverförmigen Metalle Magnesium, Eisen und Kupfer bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 ° (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), Messpunkte beruhen auf Einzelbestimmungen

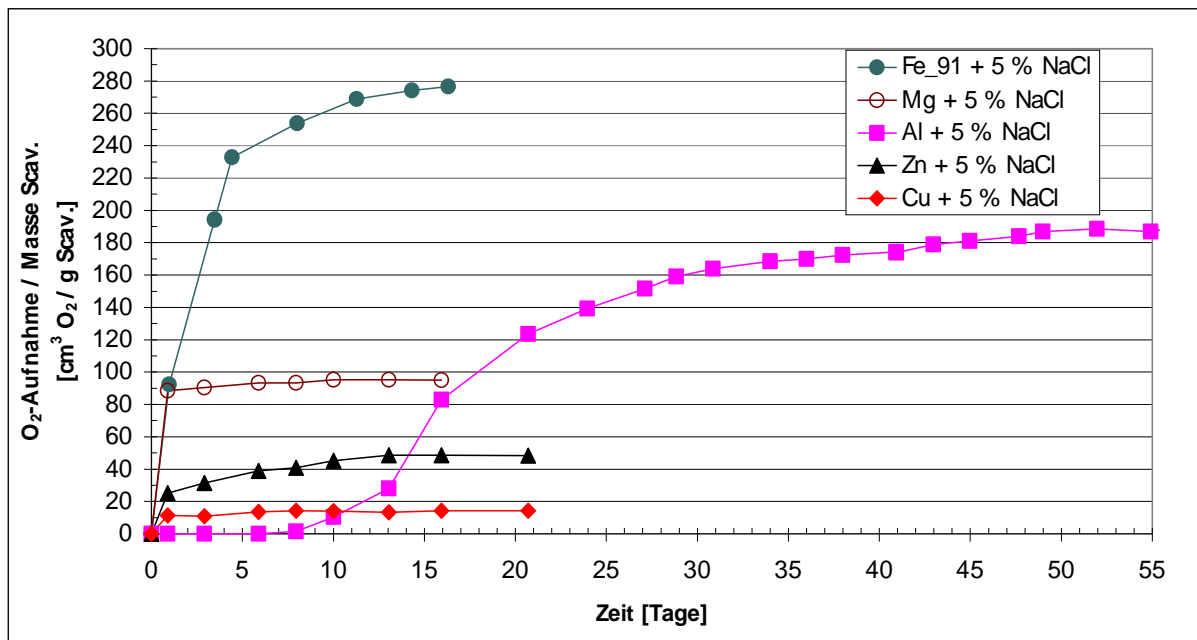


Bild 4-2: Sauerstoffaufnahme der Stoffsysteme *Metall + 5 % NaCl* bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), Messpunkte beruhen auf Einzelbestimmungen

Bild 4-1 und Bild 4-2 zeigen die Sauerstoffaufnahmecharakteristika der pulverförmigen *Metalle* und der Stoffsysteme *Metall + 5 % NaCl* bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C.

Die dargestellten Sauerstoffaufnahmecharakteristika unterscheiden sich in der Induktionszeit, der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und der maximalen Sauerstoffaufnahme. Die Induktionszeit gibt die Zeit an, die ein O₂-Scavenger benötigt, um eine Sauerstoffaufnahme zu zeigen. Aluminium und Zink wiesen während des Untersuchungszeitraums von 18 Tagen keine signifikante Sauerstoffaufnahme auf. Tabelle 4-2 fasst die maximalen Sauerstoffaufnahmen und die O₂-Zehrraten der O₂-Scavenger aus Bild 4-1 und Bild 4-2 zusammen.

Tabelle 4-2: Berechnete Kapazität der Metalle (laut Tabelle 2-4/Kapitel 2.2.1), messtechnisch erfasste maximale Sauerstoffaufnahme und O₂-Zehrrate (innerhalb der ersten 24 h) der *Metalle* und *Metalle + 5 % NaCl* bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C aus Bild 4-1 und Bild 4-2 (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt)

Metall	Berechnete Kapazität des Metalles [cm ³ O ₂ /gScav.]	Messtechnisch erfasste maximale Sauerstoffaufnahme [cm ³ O ₂ /gScav.]		Messtechnisch erfasste O ₂ -Zehrrate r (t = 0 - 1 d) bei p _{O2} = 202,6 mbar [cm ³ O ₂ /(gScav*d)]		Bemerkung [26]
		ohne NaCl	mit NaCl	ohne NaCl	mit NaCl	
		Fe	328	18	280 ± 22	
Al	679	--	187	--	0	
Zn	93	--	48	--	28	
Mg	251	67	95	0	99	
Cu	96	10	14	7,8	12	--

Es zeigen sich folgende Sachverhalte: 1. Die Stoffsysteme *Metall + NaCl* (Ausnahme Kupfer) weisen eine schnellere und höhere Sauerstoffaufnahme auf als die reinen Metalle. 2. Lediglich das Stoffsystem *Fe + NaCl* erreichte annähernd die errechnete maximale Sauerstoffaufnahme (Kapazität).

Die schnellere und höhere Sauerstoffaufnahme der Metalle mit NaCl gegenüber den reinen Metallen kann folgendermaßen erklärt werden. Natriumchlorid (Sättigungs-a_w-Wert = 0,75 [53]) bildet oberhalb von 75 % relativer Feuchte einen Elektrolyten. Hierdurch werden die wasserunlöslichen Metalloxide auf der Oberfläche des Metallpartikels zu wasserlöslichen Metallkomplexen umgesetzt und aus dem Metall herausgelöst. Ohne NaCl verbleiben die Metalloxide auf der Metalloberfläche und bilden eine Passivierungsschicht, welche die Oxidation des restlichen Metallpartikels limitiert. Weiterhin steigt durch das NaCl die Ionenstärke in dem Elektrolyten. Dies führt zu einem beschleunigten Stofftransport bzw. Sauerstoffaufnahme. (näheres siehe Kapitel 2.2.1 *Metalloxidation durch Sauerstoff im wässrigen Milieu*).

Dies erklärt auch die ähnliche Sauerstoffaufnahmecharakteristik von Kupfer mit und ohne NaCl: Kupfer weist keine Passivierungsschicht auf und folgt auf Grund dessen nicht dem beschriebenen Reaktionsmechanismus.

Der Unterschied zwischen der berechneten und messtechnisch erfassten Sauerstoffaufnahme der Metalle Al, Zn, Mg und Cu mit NaCl kann folgendermaßen erklärt werden: Die in Kapitel 2.2 zitierten Literaturstellen, sagen aus, dass die Passivierungsschichten der erwähnten Metalle nur in einem stark sauren oder stark basischen Milieu vollständig aufgelöst werden können. Dies bedeutet, dass die Passivierungsschichten durch das NaCl nicht vollständig aufgelöst wurden. Die Metalle konnten somit nicht vollständig vom Sauerstoff oxidiert werden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass das Stoffsystem $Fe_{91} + 5\% NaCl$ die schnellste und höchste Sauerstoffaufnahme zeigte. Die Passivierungsschicht des Eisens konnte durch das NaCl, ohne Verwendung einer weiteren Substanz, wie einer Säure oder einer Base, aufgelöst werden. Aus diesem Grund wurde dieses Stoffsystem für die Einarbeitung in die polymere Matrix Polypropylen (PP) ausgewählt.

A2: Sauerstoffzehrende Halbzeuge mit dem System Fe + NaCl

In diesem Kapitel sind die Sauerstoffaufnahmecharakteristika von PP-Folien, welche das dispers verteilte sauerstoffzehrende Stoffsystem $Fe + NaCl$ enthalten dargestellt.

Die PP-Folien unterscheiden sich in der *NaCl-Konzentration*, der verwendeten *Eisenpartikelgröße* (Fe_{91} bzw. Fe_{45}), der *Treibmittelkonzentration* (TM) und der *Modifikation* der Folie: Die Nomenklatur *gepresst*, *monoaxial gereckt* und *biaxial gereckt* bedeutet, dass die Folien nach ihrer Herstellung weiter modifiziert worden sind, um unterschiedliche Hohlraumvolumina in den Folien zu erzeugen. Hierdurch soll die Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahmecharakteristik von dem Stofftransport der Reaktanden Sauerstoff und Wasserdampf zu dem sauerstoffzehrenden System untersucht werden. Die Sauerstoffaufnahmecharakteristika der Folien sind in Bild 4-3 bis Bild 4-6 für einen Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C dargestellt.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik in Abhängigkeit von dem Hohlraumvolumen

Bild 4-3 zeigt die Sauerstoffaufnahme der PP-Folien in Abhängigkeit von dem Hohlraumvolumen der Folien und der NaCl-Konzentration.

Die untersuchten PP-Folien mit 6 % NaCl zeigen eine schnellere Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und eine höhere maximale Sauerstoffaufnahme als die Folien mit 18 % NaCl. Weiterhin weisen die Halbzeuge in Abhängigkeit von der Modifikation *gepresst*, *monoaxial gereckt* und *TM + monoaxial gereckt* eine in dieser Reihenfolge zunehmende schnellere und höhere Sauerstoffaufnahme auf. Um diesen Sachverhalt näher untersuchen zu können, wurden die Hohlraumvolumina der Packstoffe ermittelt (siehe Tabelle 7-15/Anhang 7.2) und den O_2 -Zehrraten bzw. maximalen Sauerstoffaufnahmen gegenübergestellt (siehe Bild 4-4). Es zeigt sich, dass sowohl die O_2 -Zehrrate als auch die maximale Sauerstoffaufnahme mit steigendem Hohlraumvolumen in der Matrix zunimmt.

Die Zunahme der O_2 -Zehrrate und maximalen Sauerstoffaufnahme mit steigendem Hohlraumvolumen kann folgendermaßen erklärt werden: 1. Mit zunehmendem Hohlraumvolumen nimmt die statistische Wahrscheinlichkeit zu, dass sich ein Eisen- und ein Natriumchlorid-Partikel in demselben Hohlraum befinden. 2. In den Hohlräumen kann sich ein Elektrolyt (Natriumchloridlösung) ausbilden. Wie im Vorangegangenen beschrieben, wird durch beide Sachverhalte die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und maximale Sauerstoffaufnahme gesteigert.

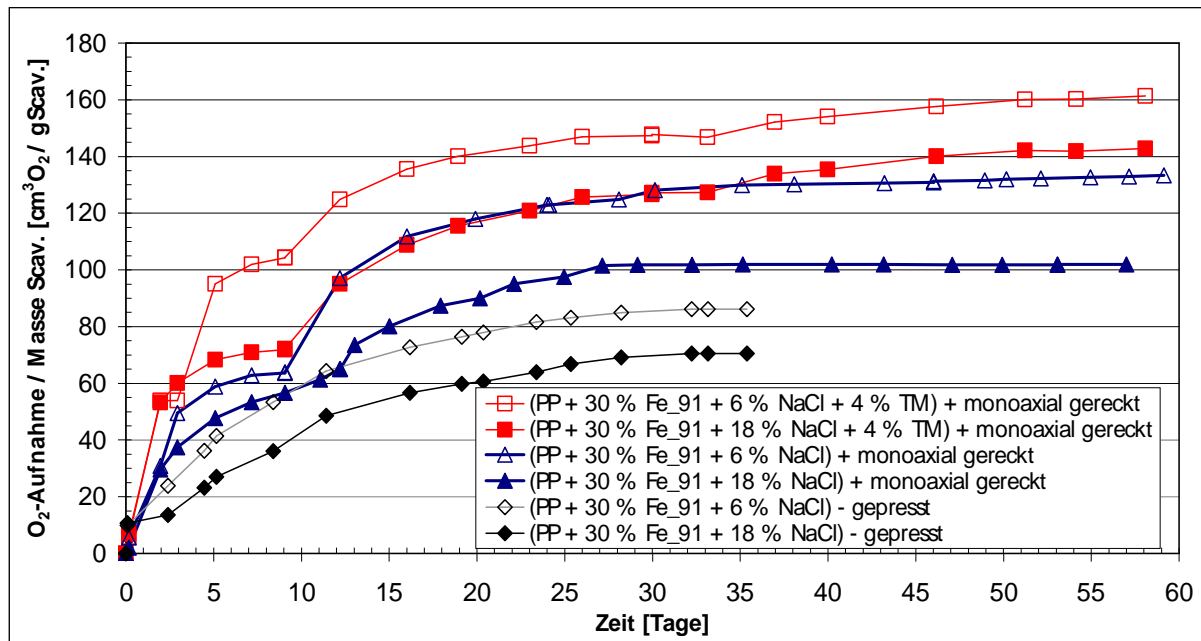


Bild 4-3: Sauerstoffaufnahme von PP-Folien mit dem sauerstoffzehrenden System $Fe_{91} + NaCl$ in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration und der Modifikation der Folie, bei einem O_2 -Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C. (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), Treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet, Messpunkte beruhen auf Einfachbestimmungen

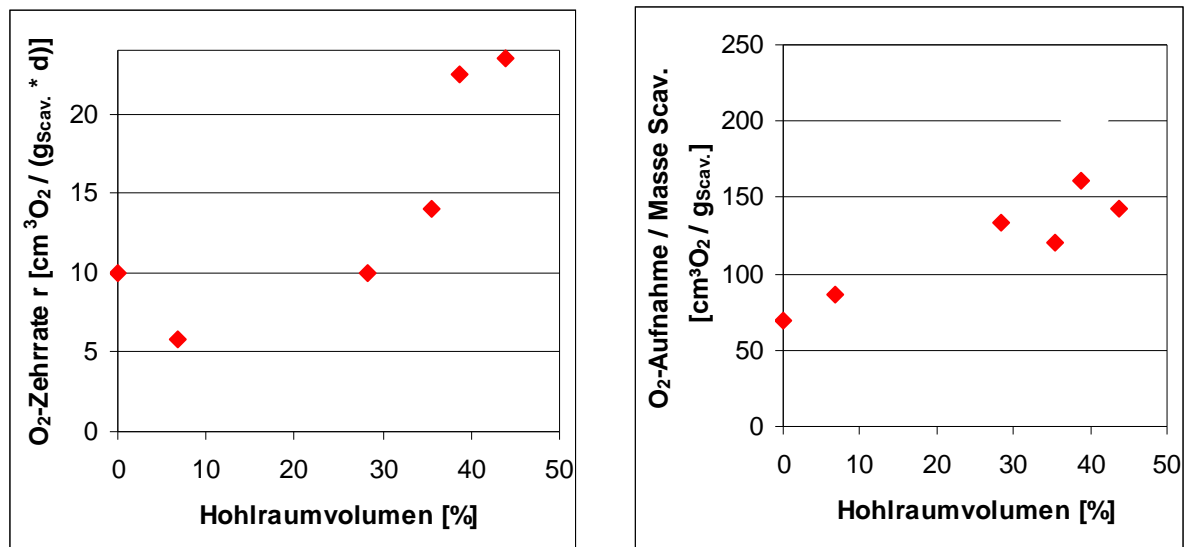


Bild 4-4: Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit r ($t = 0 - 2,4$ d) und maximale Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von dem Hohlraumvolumen der PP-Folie mit dem sauerstoffzehrenden System $Fe_{91} + NaCl$ bei einem O_2 -Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C aus Bild 4-3 (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt)

3. Die Zunahme der O_2 -Zehrtrate kann darüber hinaus durch den Stofftransport in den Hohlräumen der Folie erklärt werden: Der Sauerstoff und das Wasser müssen in die PP-Folie, zu dem sauerstoffzehrenden System $Fe + NaCl$, permeieren. Da der Permeationskoeffizient für Sauerstoff und Wasser in PP deutlich geringer ist als in Luft, die sich in den Hohlräumen befindet, weisen die Folien mit zunehmenden Hohlraumvolumen auch einen schnelleren Stofftransport auf. Der Permeationskoeffizient für Sauerstoff bzw. Wasser beträgt in Luft für 25 °C und 1013 mbar $1,4 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ [43] – in PP jedoch nur $2,2 \cdot 10^{-13}$ bzw. $6,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ [102].

Um diesen Erklärungsansatz zu verifizieren, wird die *Zunahme der Sauerstoffdurchlässigkeit* in Abhängigkeit von dem Hohlraumvolumen berechnet und mit der messtechnisch erfassten *Zunahme der O₂-Zehrrate* verglichen: Die Sauerstoffdurchlässigkeit wird für eine Folie mit 25 bzw. 50 % Hohlraumvolumen und einer Schichtdicke von 200 µm (durchschnittliche Foliendicke der untersuchten Folien gemäß Tabelle 3-6) berechnet. Dies entspricht einer Foliendicke von 150 bzw. 100 µm (ohne Hohlräume). Die Sauerstoffpartialdruckdifferenz beträgt 202,6 mbar und die Temperatur 25 °C. Hieraus ergibt sich nach Gleichung 2-33/Kapitel 2.2.3 für die Folie mit 25 bzw. 50 % Hohlraumvolumen eine *Sauerstoffdurchlässigkeit* von $3,0 \cdot 10^{-5}$ bzw. $5,5 \cdot 10^{-5}$ cm³(STP)/(m²*s). Die *O₂-Zehrrate* der Folie mit 25 bzw. 50 % Hohlraumvolumen beträgt 14 bzw. 22 cm³O₂/(gScav*d) – gemäß Bild 4-4. Es zeigt sich, dass die Folie mit 50 % Hohlraumvolumen im Vergleich zur Folie mit 25 % Hohlraumvolumen eine ca. 1,5-fach höhere Sauerstoffdurchlässigkeit und eine ca. 1,6-fach schnellere O₂-Zehrrate aufweist. Dieses Ergebnis bekräftigt den Erklärungsansatz, dass die Zunahme der Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit durch den Sauerstofftransport in den Hohlräumen der Folie begründet ist.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration und der Partikelgröße des Eisens

Die Sauerstoffaufnahmecharakteristik der PP-Folien wurde in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration und der Partikelgröße des Eisens untersucht (siehe Bild 4-5).

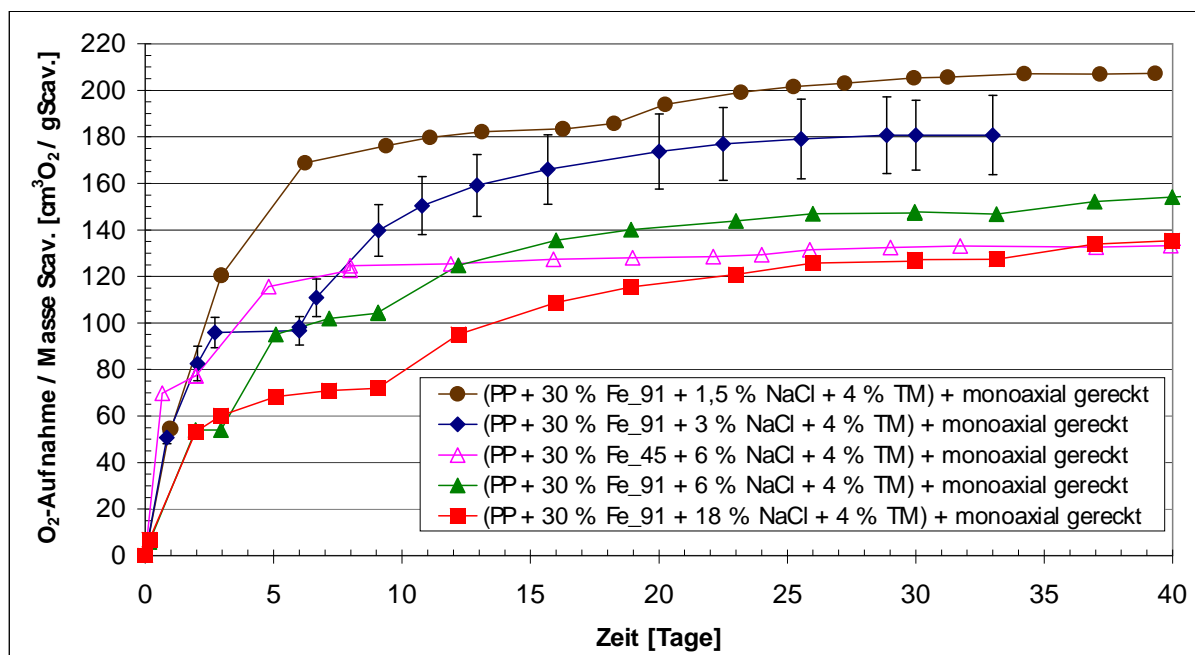


Bild 4-5: Sauerstoffaufnahme von PP-Folien mit dem sauerstoffzehrenden System *Fe₉₁ + NaCl*, in Abhängigkeit von der NaCl - Konzentration, bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), Bei der Folie mit *Fe₉₁ + 6 bzw. 18 % NaCl* handelt es sich um die Kurven aus Bild 4-3, Treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet, Messpunkte beruhen auf Einfachbestimmungen (Ausnahme: [(PP + 30 % *Fe₉₁* + 3 % *NaCl* + 4 % *TM*) + monoaxial gereckt]-Folie: Fünffachbestimmung, Fehlerbalken: ± 2xStandardabweichung)

Die Untersuchung zeigt folgende Ergebnisse: 1. Die Folien weisen mit sinkender NaCl-Konzentration (18 → 1,5 % NaCl) eine schnellere Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit und höhere maximale Sauerstoffaufnahme auf. 2. Die Folie mit Eisenpartikeln (*Fe₄₅*) eines mittleren Durchmessers von $d_{50} = 45$ µm (50 % der *Fe*-Partikel haben einen Durchmesser ≤ 45 µm) zeigt innerhalb der ersten Tage eine deutlich schnellere

Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit als die entsprechende Folie mit Eisenpartikeln (Fe_91, $d_{50} = 91 \mu\text{m}$) eines doppelt so großen mittleren Durchmessers. Die maximale Sauerstoffaufnahme der Eisenpartikel Fe_45 und Fe_91 unterscheidet sich nicht signifikant voneinander.

Die Zunahme der O_2 -Zehrrate und maximalen Sauerstoffaufnahme mit sinkender NaCl-Konzentration kann folgendermaßen erklärt werden: Die Sauerstofflöslichkeit in wässrigen Systemen sinkt laut *Kaesche* [41] mit zunehmender NaCl-Konzentration. Dies bedeutet, dass die Oxidationsgeschwindigkeit des Eisens durch die Sauerstoffdiffusion zum Eisen limitiert wird. Jedoch weist *Kaesche* auch auf eine beschleunigte Metallauflösung (Metalloxidation) mit zunehmender Salzkonzentration hin. Dieses gegenläufige Phänomen lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Oxidationsgeschwindigkeit des Eisens bei einer definierten NaCl-Konzentration ein Maximum haben muss. Diese Überlegung wird von *Floros und Farkas* bestätigt [96]. Sie ermittelten für eine NaCl-Konzentration von 2 % ein lokales Maximum für die Oxidationsrate des Eisens.

Der beschriebene Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und der Partikelgröße des Eisens kann durch die Phasengrenzfläche begründet werden. Für nachstehende Überlegungen wird von kugelförmigen Eisenpartikeln ausgegangen. Die Oxidation beginnt an der Phasengrenzfläche des Partikels. Die Phasengrenzfläche ist bei gleicher Masse bei kugelförmigen Eisenpartikeln Fe_45 mit einem Durchmesser von $d_{50} = 45 \mu\text{m}$ etwa um das Zweifache größer als bei kugelförmigen Eisenpartikeln Fe_91 mit einem Durchmesser von $d_{50} = 91 \mu\text{m}$. Dieser Sachverhalt untermauert den Erklärungsansatz, dass die messtechnisch erfasste 1,8-fach höhere Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit der Partikel Fe_45 im Vergleich zu den Partikeln Fe_91 in der zweifach größeren Phasengrenzfläche begründet liegt.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik in Abhängigkeit von der Treibmittelkonzentration

In Bild 4-6 ist die Sauerstoffaufnahme der PP-Folien in Abhängigkeit von der beim Schäumen der Folie verwendeten Treibmittelkonzentrationen TM dargestellt.

Die Untersuchung zeigt, dass sich die Sauerstoffaufnahmecharakteristika der PP-Folien mit unterschiedlichen Treibmittelkonzentrationen, unter Berücksichtigung der Fehlerbalken, nicht signifikant unterscheiden. Diese Aussage bezieht sich sowohl auf die O_2 -Zehrrate als auch auf die maximale Sauerstoffaufnahme.

Dieser Sachverhalt kann mit der in Bild 4-4 dargestellte Abhängigkeit, zwischen der Sauerstoffaufnahmecharakteristik und dem Hohlraumvolumen, erklärt werden: Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und die maximale Sauerstoffaufnahme nehmen mit zunehmenden Hohlraumvolumen zu. Die in Bild 4-6 dargestellten Packstoffe zeigen jedoch ähnliche Hohlraumvolumina zwischen 30,8 und 33,4 % (siehe Tabelle 7-16/Anhang 7.2). Aus diesem Grund weisen die Folien ähnliche O_2 -Zehrraten und maximalen Sauerstoffaufnahme auf.

Zusammenfassend sind folgende Ergebnisse festzuhalten: 1. Die O_2 -Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme der untersuchten PP-Folien kann durch das Erzeugen von Hohlräumen in der Folie gesteigert werden. 2. Folien mit Eisenpartikeln eines kleineren Partikeldurchmessers zeigen gegenüber größeren Eisenpartikeln eine schneller Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit. 3. Die Folien weisen bei einer NaCl-Konzentration von 1,5 % die beste Sauerstoffaufnahmecharakteristik auf.

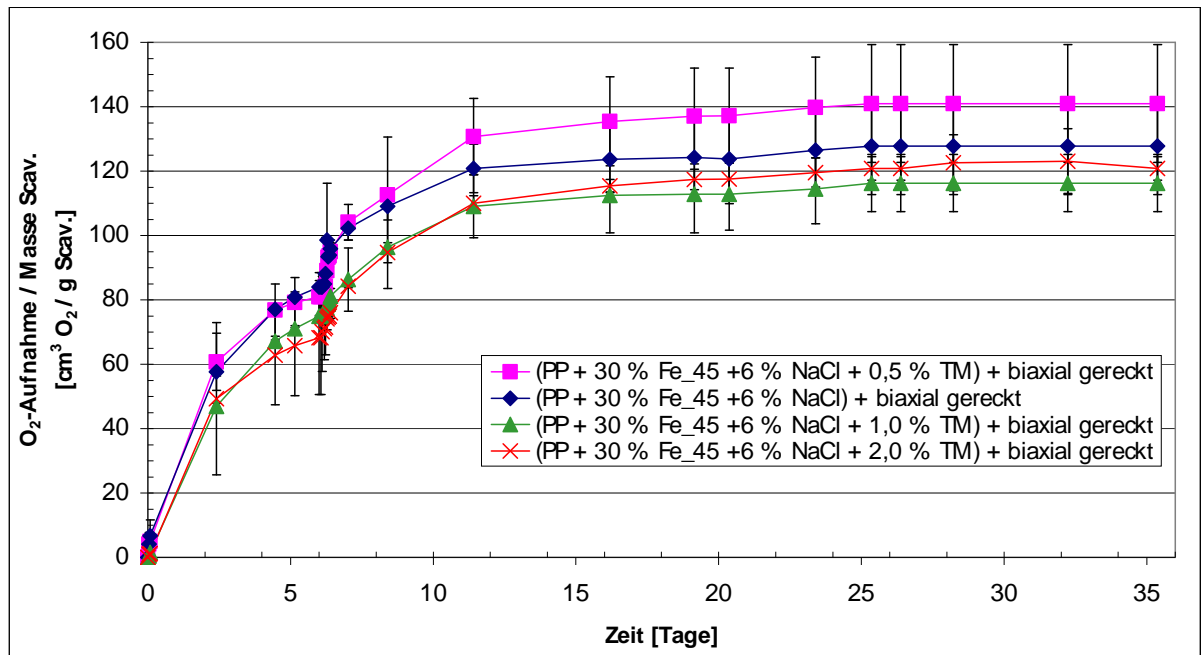


Bild 4-6: Sauerstoffaufnahme von PP-Folien mit dem sauerstoffzehrenden System $Fe_{45} + 6\% NaCl$ in Abhängigkeit von der Treibmittelkonzentration TM bei einem O_2 -Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), Treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet, Messpunkte beruhen auf Zweifachbestimmungen, Fehlerbalken geben die Min-/ Max-Abweichung vom Mittelwert wieder

Die [(30 % Fe_{45} + 6 % $NaCl$ + 1 % TM) + biaxial gereckt]-Folie wurde für den nächsten Entwicklungsschritt, Integration in einen siegelbaren Mehrschichtpackstoff, ausgewählt, weil nur diese Folie in Hinblick auf eine spätere kommerzielle Anwendung eine praxisnahe Schichtdicke von $51 \pm 3,1 \mu m$ zeigte. Alle anderen Folien wiesen zu hohe Schichtdicken von 159 bis 244 μm auf (siehe Tabelle 3-6/Kapitel 3.2.1.1).

A3: Siegelbarer Mehrschichtpackstoff mit einer sauerstoffzehrenden Einzelschicht

Bild 4-7 zeigt die Sauerstoffaufnahmecharakteristik eines siegelbaren Mehrschichtpackstoffes mit der im Vorangegangenen entwickelte sauerstoffzehrenden Einzelschicht $PP (30\% Fe_{45} + 6\% NaCl + 1\% TM) + biaxial gereckt$ und die Sauerstoffaufnahme der Einzelfolie.

Die Untersuchung wurde bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C durchgeführt. Die Sauerstoffaufnahme ist in der bislang verwendeten Einheit $cm^3 O_2 / g Scav$ dargestellt, um die Ergebnisse mit vorangegangenen Untersuchungen vergleichen zu können. Weiterhin wurde die Sauerstoffaufnahme in die Einheit $cm^3 O_2 / m^2 Packstoff$ umgerechnet, da hierdurch die Leistungsfähigkeit der entwickelten Packstoffe bezogen auf die Packstofffläche bewertet werden kann.

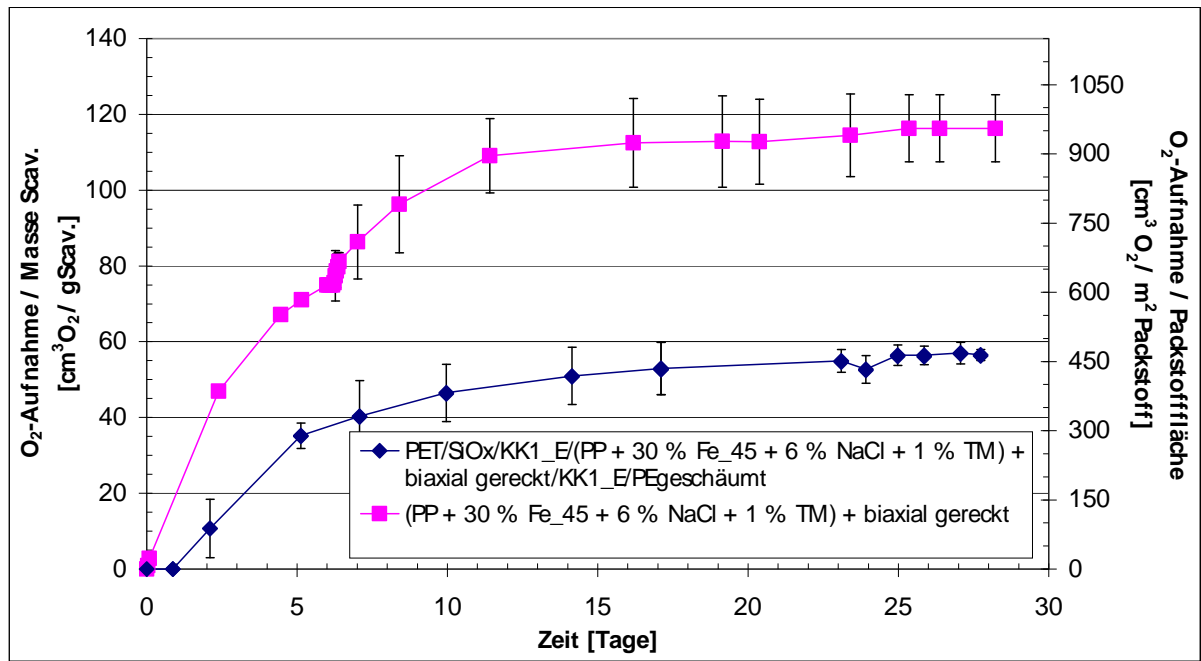


Bild 4-7: Sauerstoffaufnahme eines siegelbaren Mehrschichtpackstoff mit dem sauerstoffzehrenden Halbzeug *PP* (30 % *Fe₄₅* + 6 % *NaCl* + 1 % *TM*) + *biaxial gereckt* im Vergleich zu dem sauerstoffzehrenden Halbzeug (Einzelfolie) bei einem O_2 -Startpartialdruck von 202,6 bar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), der Mehrschichtpackstoff delaminierte während der Charakterisierung, bei der Folie *PP* (30 % *Fe₄₅* + 6 % *NaCl* + 1 % *TM*) + *biaxial gereckt* handelt es sich um die Kurve aus Bild 4-6, der treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet, Messpunkte beruhen auf Zweifachbestimmungen, Fehlerbalken geben die Min-/ Max-Abweichung vom Mittelwert in $cm^3O_2/gScav$ wieder

Um die Sauerstoffaufnahmecharakteristika der beiden Packstoffe besser vergleichen zu können, wurden die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten und die maximalen Sauerstoffaufnahmen in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: *Messtechnisch* erfasste O_2 -Zehrrate und maximale Sauerstoffaufnahme der Packstoffe aus Bild 4-7, *Berechnete* O_2 -Zehrrate und maximale Sauerstoffaufnahme wurde durch die Korrelation aus Bild 4-4 für ein Hohlraumvolumen von 0 ermittelt

Packstoff	O_2 -Zehrrate r (0 - 2,4 d) bei $p_{O_2}=202,6$ mbar [$cm^3O_2/(gScav*d)$]		Maximale Sauerstoffaufnahme [$cm^3O_2/gScav$]	
	messtechnisch erfasst	berechnet	messtechnisch erfasst	berechnet
Einzelfolie	20	17	116	120
Mehrschichtpackstoff	8	8	57	65

Es zeigt sich, dass die O_2 -Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme des siegelbaren Mehrschichtpackstoffs im Vergleich zur Einzelfolie nur annähernd halb so groß ist.

Dies lässt sich durch folgende Erklärungsansätze beschreiben:

1. Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit des Mehrschichtpackstoffs wurde durch die Barrierefolie PET/SiO_x , welche die sauerstoffzehrende Einzelfolie einseitig abdeckt, vermindert. Dies würde die annähernd zweifach langsamere O_2 -Zehrrate erklären. In diesem Fall müsste sich jedoch nach einer hinreichend langen Messzeit die gleiche maximale

Sauerstoffaufnahme wie bei der nicht kaschierten Folie ergeben, was im Gegensatz zu dem experimentellen Befund steht.

2. Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass das Hohlraumvolumen der Einzelfolie durch den Kaschierklebstoff verringert wurde:

Die *Einzelfolie* besitzt ein Hohlraumvolumen von 30,8 % (siehe Tabelle 7-16/Anhang 7.2). Eine Schichtdicke von $51,0 \pm 3,1 \mu\text{m}$ (siehe Tabelle 3-6/Kapitel 3.2.1.1). Die Hohlräume in der Folie haben eine Größe von $\geq 40 \times 40 \mu\text{m}$ (siehe Bild 7-3/Anhang 7.2). Dies bedeutet, dass die Hohlräume im Vergleich zur Foliendicke relativ groß sind. Die Folie weist eine offenporige, annähernd wabenartige Struktur auf.

Auf Grund dessen kann davon ausgegangen werden, dass der Kaschierklebstoff die Hohlräume, durch die beidseitige Kaschierung der Einzelfolie, annähernd vollständig ausgefüllt hat. Um diese Hypothese zu überprüfen, soll die O_2 -Zehrrate und maximale Sauerstoffaufnahme der Einzelfolie für das ursprüngliche Hohlraumvolumen (30,8 %) und für die Annahme eines Hohlraumvolumens von 0 ermittelt werden. Hierzu wird die in Bild 4-4 dargestellte Abhängigkeit verwendet. Die hieraus ermittelte O_2 -Zehrrate und maximale Sauerstoffaufnahme ist in Tabelle 4-3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die errechnete mit der messtechnisch erfasste O_2 -Zehrrate bzw. maximale Sauerstoffaufnahme übereinstimmt. Dies bekräftigt die Hypothese, dass die Minimierung der maximale Sauerstoffaufnahme und O_2 -Zehrrate des Mehrschichtpackstoffes durch die Verminderung des Hohlraumvolumens, erklärt werden kann.

A1 - A3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus A1 - A3

Es wurden verschiedene pulverförmige Systeme *Metall* bzw. *Metall + 5 % NaCl* auf ihre Sauerstoffaufnahme untersucht. Natriumchlorid wurde als Aktivatorssubstanz verwendet, um die O_2 -Zehrrate und maximale Sauerstoffaufnahme der Systeme zu steigern. Das System *Fe + NaCl* zeigte hierbei die beste Sauerstoffaufnahmecharakteristik.

Aus diesem Grund wurde dieses Stoffsystem für den nächsten Entwicklungsschritt, Integration in eine Polypropylen-Matrix, ausgewählt. Es wurden PP-Folien mit dem sauerstoffzehrenden Stoffsystem *Fe + NaCl* hergestellt. Die sauerstoffzehrenden PP-Folien zeigten jedoch eine deutlich langsamere O_2 -Zehrrate und *niedrigere* maximale Sauerstoffaufnahme als das pulverförmige Stoffsystem. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Die Fe- und NaCl-Partikel sind in der PP-Folie höchstwahrscheinlich in der Mehrzahl der Fälle voneinander räumlich separiert und von der Polypropylen-Matrix umschlossen. Aus diesem Grund kann sich kein Elektrolyt mit NaCl ausbilden. Dieser ist für eine vollständige Oxidation des Eisens notwendig.

Aus diesem Grund wurden in der nächsten Phase PP-Folien mit Hohlräumen hergestellt, um die Ausbildung eines Elektrolyten zu ermöglichen und um den Stofftransport zum O_2 -zehrenden Stoffsystem zu beschleunigen. Diesbezüglich konnte gezeigt werden, dass die O_2 -Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme mit steigendem Hohlraumvolumen zunimmt. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und die maximale Sauerstoffaufnahme von der NaCl-Konzentration und der Partikelgröße des Eisens abhängig ist.

Im letzten Entwicklungsschritt wurde eine sauerstoffzehrende PP-Folie (Halbzeug) in einen siegelbaren Barrierepackstoff integriert. Hierbei nahmen die O_2 -Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme des Halbzeuges weiter ab. Der Grund hierfür wurde im Vorangegangenen diskutiert. Der entwickelte Mehrschichtpackstoff zeigt eine Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von $8 \text{ cm}^2\text{O}_2/(\text{gScav} \cdot \text{d})$ und eine maximale

Sauerstoffaufnahme von $462 \text{ cm}^3 \text{O}_2/\text{m}^2$. Die Verbundhaftung des Mehrschichtpackstoffes ist jedoch zu gering und muss in weiterführenden Arbeiten optimiert werden.

4.1.2 System B: *Palladium* – appliziert als nanoskaliger Film

Bei dem *Palladium*-System handelt es sich um ein O_2 -Scavengersystem, welches durch Palladium (Pd) katalysiert wird. Der Sauerstoff wird in Gegenwart von Wasserstoff durch die palladiumkatalysierte Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ zu Wasser umgesetzt. (siehe Kapitel 2.2.1). Das Palladium wird durch Vakuumbedampfung als nanoskalige Schicht in die Packstoffe eingebracht.

Die Entwicklung des Systems erfolgte in zwei prinzipiellen Schritten: In Voruntersuchungen wurde die katalytische Funktionalität von im Vakuum abgeschiedenen Palladium mit der Charakteristik von pulverförmigen Palladium (Referenzmaterial) verglichen. Die katalytische Funktionalität des im Vakuum abgeschiedenen Palladiums wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke charakterisiert. Weiterhin wurde die Reaktionskinetik der Pd-katalysierten Reaktion in Abhängigkeit von dem Sauerstoffstartpartialdruck und der Temperatur untersucht. Im letzten Entwicklungsschritt wurden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer nanoskaligen Palladiumschicht charakterisiert.

B1: Pulverförmiges Palladium gegen Halbzeuge mit einer nanoskaligen Palladiumschicht

Untersuchung der katalytischen Funktionalität von pulverförmigem und im Vakuum abgeschiedenem Palladium

Bild 4-8 zeigt die Sauerstoffabnahme in einer O_2 -Messzelle durch die im Vorangegangenen beschriebene Pd-katalysierte sauerstoffzehrende Reaktion, katalysiert durch *pulverförmiges* bzw. *nanoskaliges Palladium*.

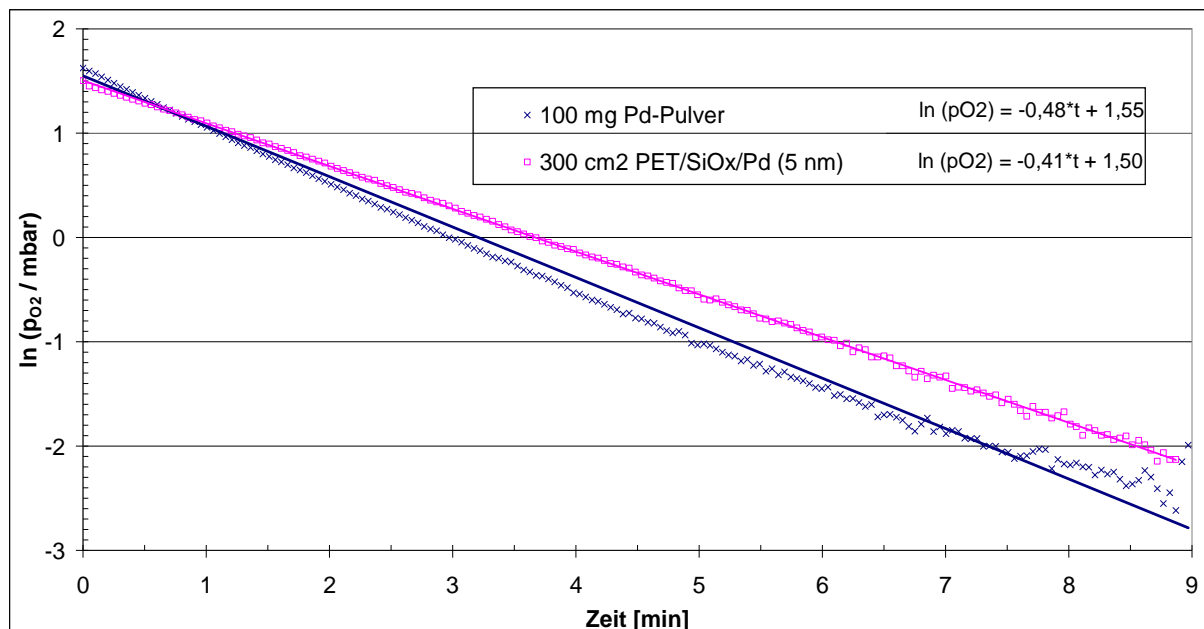


Bild 4-8: Sauerstoffabnahme in einer O_2 -Messzelle (150 ml) durch die palladiumkatalysierte Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$, katalysiert durch pulverförmiges und nanoskaliges Palladium, für einen O_2 - bzw. H_2 -Startpartialdruck von 5,1 bzw. 50,1 mbar und 25°C , Messpunkte beruhen auf Einfachbestimmungen

Die beiden Kurven zeigen in der logarithmischen Darstellung eine lineare Sauerstoffabnahme. Die Sauerstoffabnahmegeschwindigkeiten sind annähernd identisch. Dies wird auch von den dargestellten Geradengleichungen wiedergegeben. In beiden Fällen wurde der Sauerstoff innerhalb von 9 min fast vollständig verbraucht (< Messgrenze).

Die annähernd identische Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten pulverförmigen und nanoskaligen Palladiums kann durch eine ähnliche Phasengrenzfläche erklärt werden. Diese Hypothese soll durch die Berechnung der Oberflächen der beiden Proben verifiziert werden:

Die aufgedampfte Palladiumschicht der PET/SiO_x/Pd(5 nm)-Folie (Fläche: 300 cm²) mit einer nominalen Dicke von 5 nm entspricht einer Masse von 1,8 mg. Bei dem pulverförmigen Palladium wurde eine Masse von 100 mg verwendet. Das Pulver weist eine Partikelgrößenverteilung von $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$ (50 % der Partikel sind $\leq 1,5 \mu\text{m}$) auf. Die Partikelgröße bzw. Partikelgrößenverteilung der aufgedampften Palladiumschicht ist nicht bekannt. Aus diesem Grund wird auf die Untersuchungen von Wang zurückgegriffen. Er untersuchte auf Silizium abgeschiedene Palladiumschichten mit einer theoretischen Schichtdicke von 100 nm durch AFM (Atomic Force Microscope) und STM (Scanning Tunneling Microscope) und stellte fest, dass die Schichten nicht geschlossen aufwachsen, sondern dass sich kugelförmige Cluster mit einem Durchmesser von 20 bis 50 nm bilden [75]. Auf Grund dessen wird für die weiteren Überlegungen ein einheitlicher Partikeldurchmesser von 20 nm angenommen.

Die Oberfläche des Palladiumpulvers wird für einen einheitlichen Partikeldurchmesser von 1,5 μm berechnet. Somit ergibt sich für die 100 mg Palladiumpulver eine Phasengrenzfläche von 333 cm². Die Phasengrenzfläche der aufgedampften Palladiumschicht wird folgendermaßen modelliert. Die Palladiumschicht wird aus halbkugelförmigen Partikeln (Radius 10 nm) aufgebaut, die in einem einfachen quadratischen Gitter angeordnet sind. Hieraus ergibt sich für die Palladiumschicht mit der Masse von 1,8 mg eine Phasengrenzfläche von 449 cm². Dies bedeutet, dass die zur Verfügung stehende Reaktionsfläche der beiden Proben ähnlich groß ist, was die ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten erklärt.

Untersuchung der katalytischen Funktionalität in Abhängigkeit von der Palladiumschichtdicke

Bild 4-9 zeigt die Sauerstoffabnahme im Kopfraum einer O₂-Messzelle für eine 1 und 5 nm dicke Palladiumschicht.

Die Sauerstoffabnahme für das Halbzeug PET/SiO_x/Pd (1 nm) mit einer nominalen Pd-Schichtdicke von 1 nm ist um das 6-Fache langsamer als für den Packstoff PET/SiO_x/Pd (5 nm) mit einer nominalen Pd-Schichtdicke von 5 nm (siehe Geradengleichungen in Bild 4-9).

Dieses Phänomen kann ebenfalls durch die Oberfläche der Palladiumschicht erklärt werden. Hierzu wird das im Vorangegangenen verwendete Modell herangezogen: Es wird wieder von inkohärenten Schichten mit isolierten Inseln, die in einem einfach quadratischen Gitter angeordnet sind, ausgegangen. Die Inseln werden als halbkugelförmige Partikel mit einem Radius von 10 nm modelliert. Dies bedeutet, dass eine Palladiumschicht mit einer nominalen Schichtdicke von 5 nm eine fünffach größere Anzahl von Inseln und somit eine fünffach größere effektive Oberfläche aufweist, als eine Palladiumschicht mit einer nominalen Schichtdicke von 1 nm. Dies erklärt die sechsfach schnellere Sauerstoffabbaurate der 5 nm Schicht im Vergleich zur 1 nm Schicht.

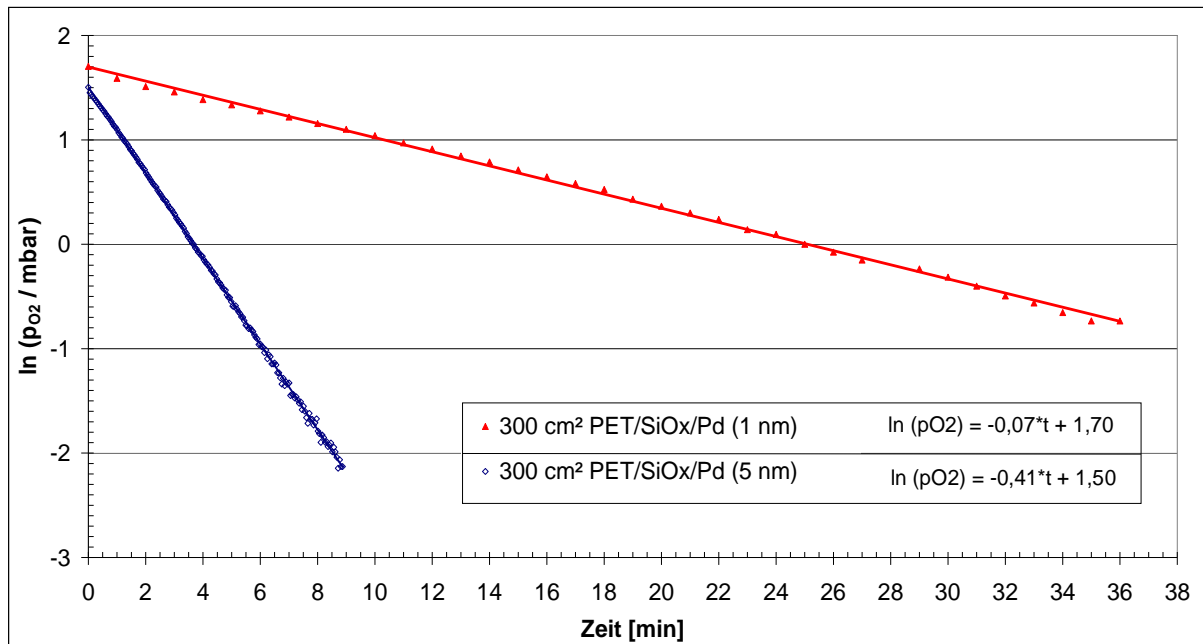


Bild 4-9: Sauerstoffabnahme in einer O₂-Messzelle (150 ml) durch die palladiumkatalysierte Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$, katalysiert durch eine 1 bzw. 5 nm dicke Pd-Schicht, für einen O₂- bzw. H₂-Startpartialdruck von 5,1 bzw. 50,1 mbar und 25 °C, Messpunkte beruhen auf Einfachbestimmungen

Untersuchung der Reaktionskinetik für verschiedene Sauerstoffstartpartialdrücke

In Bild 4-10 ist die Sauerstoffabnahme im Kopfraum einer O₂-Messzelle durch die Pd-katalysierte sauerstoffzehrende Reaktion in Abhängigkeit vom Sauerstoffstartpartialdruck dargestellt. Als Katalysator wurde das Halbzeug PET/SiO_x/Pd(5 nm) verwendet.

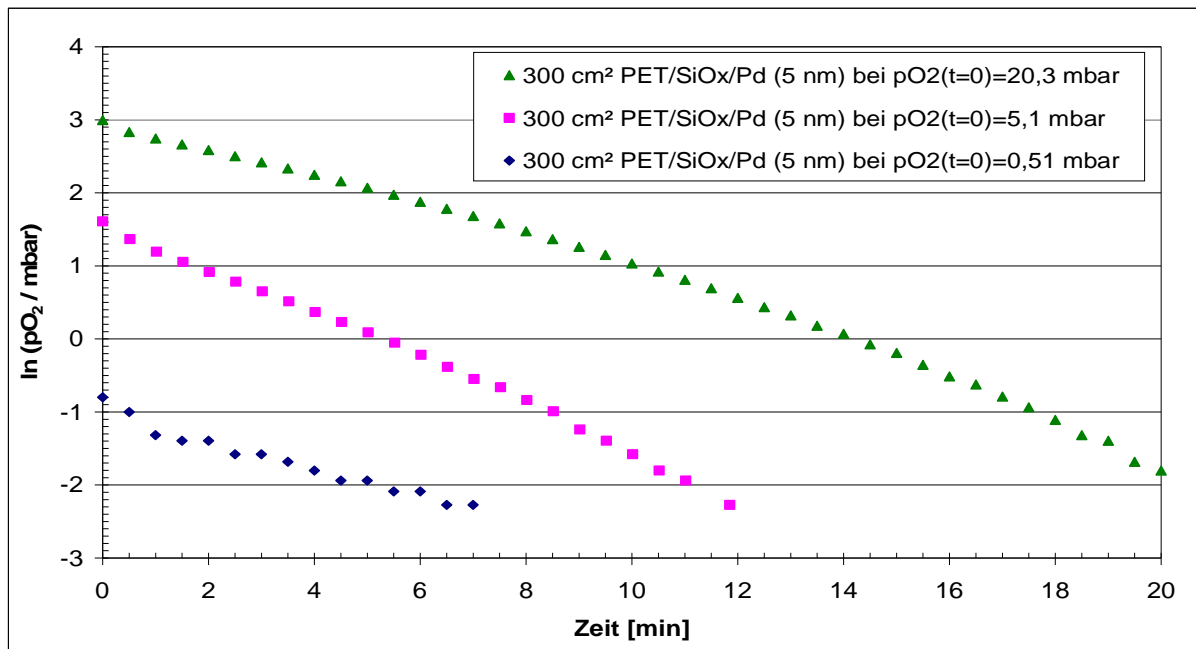


Bild 4-10: Sauerstoffabnahme in einer O₂-Messzelle (150 ml) durch die palladiumkatalysierte Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von dem O₂-Startpartialdruck für einen H₂-Startpartialdruck von 50,1 mbar und 25 °C, katalysiert durch den Packstoff PET/SiO_x/Pd(5 nm), Messpunkte beruhen auf Einfachbestimmungen

Die dargestellten Sauerstoffabbaukurven zeigen in der logarithmischen Darstellung, mit Ausnahme der Kurve mit einem O₂-Startpartialdruck von 20,3 mbar, eine lineare zeitliche Abhängigkeit. In Tabelle 4-4 sind die O₂-Zehrraten, zum Zeitpunkt des Reaktionsstarts, für die verschiedenen Sauerstoffstartpartialdrücke dargestellt. Die Abhängigkeit der O₂-Zehrrate von dem Sauerstoffstartpartialdruck soll mathematisch beschrieben werden.

Tabelle 4-4: O₂-Zehrrate r (t= 0 – 1 min) in Abhängigkeit von dem O₂-Startpartialdruck, für einen O₂-Startpartialdruck von 50,1 mbar und 25 °C aus Bild 4-10

O ₂ -Startpartialdruck [mbar]	O ₂ -Zehrrate r (t= 0 – 1,0 min) [mbarO ₂ /min]
20,3	4,44
5,1	1,68
0,51	0,23

Hierfür wird der Langmuir-Hinshelwood-Ansatz [60] verwendet (siehe Gleichung 4-1). Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, ermöglicht der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus eine gute Beschreibung der palladiumkatalysierten Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

$$r = k * \frac{p_{\text{O}_2} * K_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2} * K_{\text{H}_2}}{(1 + p_{\text{O}_2} * K_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2} * K_{\text{H}_2})^2} \quad (\text{Gleichung 4-1})$$

mit:

r: Reaktionsgeschwindigkeit [mbar/(min*m²_{Pd})]

k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [mbar/(min*m²_{Pd})]

K_{O2}: Gleichgewichtskonstante für die Absorption von Sauerstoff [mbar⁻¹]

K_{H2}: Gleichgewichtskonstante für die Absorption von Wasserstoff [mbar⁻¹]

Die kinetischen Parameter k, K_{O2} und K_{H2} des Langmuir-Hinshelwood-Modells wurden mit der Software „Gnuplot“ Version 4.0, durch die Methode der kleinsten Quadrate, an den experimentell ermittelten Datensatz aus Tabelle 4-4 angepasst: k = 528,47 mbar/(min*m²_{Pd}), K_{O2}=528,47 mbar⁻¹, K_{H2}=8138,98 mbar⁻¹. Die Reaktionsgeschwindigkeit r wurde auf die Katalysatoroberfläche normiert, um sie im Nachstehenden mit vergleichbaren publizierten Untersuchungen verifizieren zu können.

Bild 4-11 zeigt die mit dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz berechnete O₂-Zehrrate (Kurve) und die experimentell ermittelten Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten (Messpunkte) aus Tabelle 4-4. Wie im Vorangegangenen beschrieben handelt es sich bei den dargestellten O₂-Zehrraten r (t = 0 - 1 min) um die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten zum Anfang der Reaktion für einen Wasserstoffstartpartialdruck von 50,1 mbar und 25 °C.

Es zeigt sich, dass die messtechnisch erfassten O₂-Zehrraten mit dem für den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz ermittelten Parametersatz sehr gut wiedergegeben werden können. Das Abweichungsintervall, Differenz zwischen den messtechnisch erfassten und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten, liegt zwischen 0,01 - 0,79 mbar/(min*m²_{Pd}).

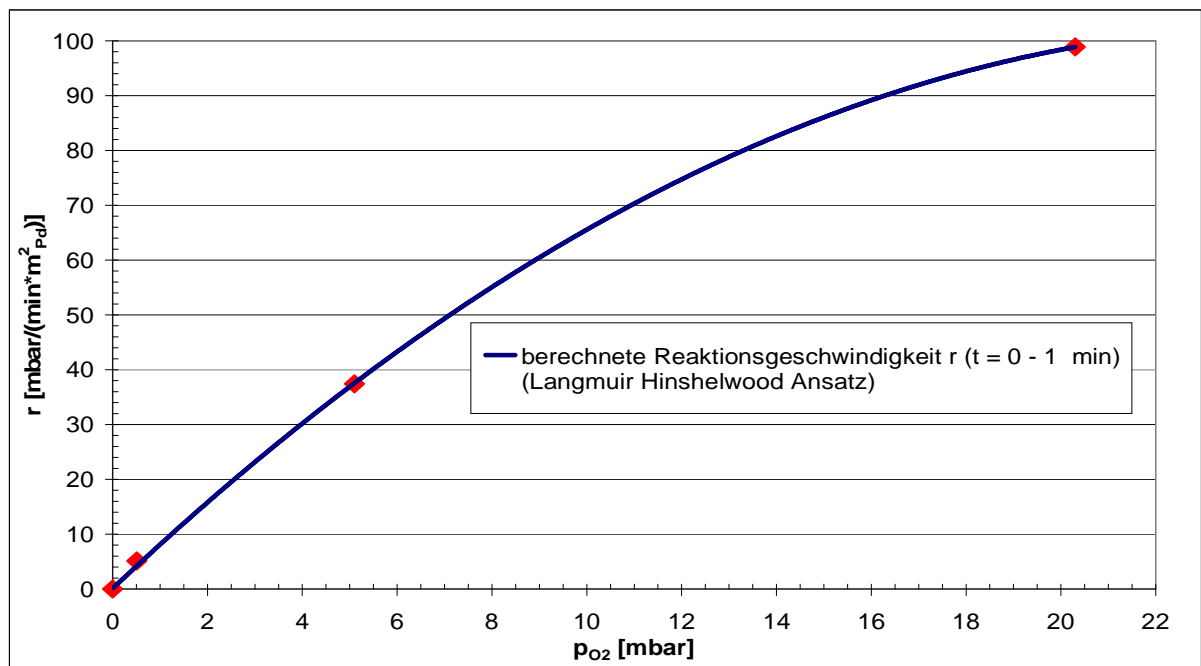


Bild 4-11: O_2 -Zehrrate r ($t = 0 - 1$ min), zum Anfang der Reaktion, in Abhängigkeit von dem Sauerstoffstartpartialdruck für einen Wasserstoffstartpartialdruck von 50,1 mbar und 25 °C: Messpunkte (rot) stellen die messtechnisch erfassten O_2 -Zehrraten aus Tabelle 4-4 dar. Die Kurve zeigt die mit dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz berechnete Reaktionsgeschwindigkeit.

Die ermittelten Sauerstoffabbaugeschwindigkeiten sollen im Nachstehenden mit vergleichbaren publizierten Untersuchungen verifiziert werden:

Die Mehrzahl der publizierten Forschungsvorhaben befasst sich mit der katalytischen Zündung von Sauerstoff/Wasserstoff-Gemischen an Palladiumoberflächen [55], [61], [62], [63]. Die Reaktionskinetik wurde somit für völlig andere Reaktionsbedingungen – Temperaturen von 900 - 1300 K, Drücke von 10^{-6} - 1 bar und Wasserstoffkonzentrationen bis zu 100 % – dargestellt. Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten wieder. Diese sind im Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten Sauerstoffzehrraten um den Faktor 10^5 höher [61].

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit Bezug zu den Untersuchungen von *Brehm* und *Antons* [59], [60] genommen. Sie ermittelten die Reaktionskinetik in einem Suspensions-Fließbettreaktor. Dies bedeutet, dass der Sauerstoff und der Wasserstoff im Wasser gelöst sind. Der Katalysator (Pd-beschichtetes Aluminiumoxid) ist dispergiert. Der Systemdruck beträgt 4 bar. Die Sauerstoff-, Wasserstoffkonzentration, Temperatur und Menge an Katalysator weisen ähnliche Werte auf, wie in dieser Arbeit. Für die Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendeten *Brehm* und *Antons* den Exponentialansatz, den Eley-Rideal-Ansatz und den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz. Durch den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz konnten die experimentell ermittelten Datensätze am besten beschrieben werden.

Darum wird dieser Ansatz für die Verifizierung der in dieser Arbeit ermittelten O_2 -Zehrraten herangezogen. *Brehm* und *Antons* ermittelten für den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz folgende kinetische Parameter: $k = 7,11 \cdot 10^5$ (dm³)/(mol*min*m² Pd), $K_{O_2} = 3,30 \cdot 10^4$ dm³/mol, $K_{H_2} = 3,20 \cdot 10^4$ dm³/mol. Durch diesen Parametersatz konnten sie ihre messtechnisch erfassten Daten mit einem mittleren Fehler von 2,6 % wiedergeben.

Bild 4-12 zeigt die mit dem Parametersatz von *Brehm* und *Antons* berechnete O_2 -Zehrrate (Kurve) und die in dieser Arbeit experimentell ermittelten

Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten (Messpunkte) für einen Wasserstoffstartpartialdruck von 50,1 mbar ($2,05 \cdot 10^3 \text{ mol/dm}^3$) und 25°C . Die in dieser Arbeit messtechnisch erfassten O_2 -Zehrraten von Tabelle 4-4 wurden von der Einheit [mbar/min] in die Einheit [$\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{m}^2_{\text{Pd}})$] umgerechnet, um sie mit den Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten von *Brehm* und *Antons* vergleichen zu können. Die messtechnisch erfassten O_2 -Zehrraten von *Brehm* und *Anton* können nicht dargestellt werden, da sie in den Publikationen [59], [60] nicht hinterlegt wurden.

Es zeigt sich, dass die in dieser Arbeit messtechnisch erfassten Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten zufrieden stellend mit dem von *Brehm* und *Anton* ermittelten Parametersatz wiedergegeben und bekräftigt werden können. Das Abweichungsintervall, Differenz zwischen den messtechnisch erfassten und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten, liegt zwischen $2,57 \cdot 10^{-6} - 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{m}^2_{\text{Pd}})$

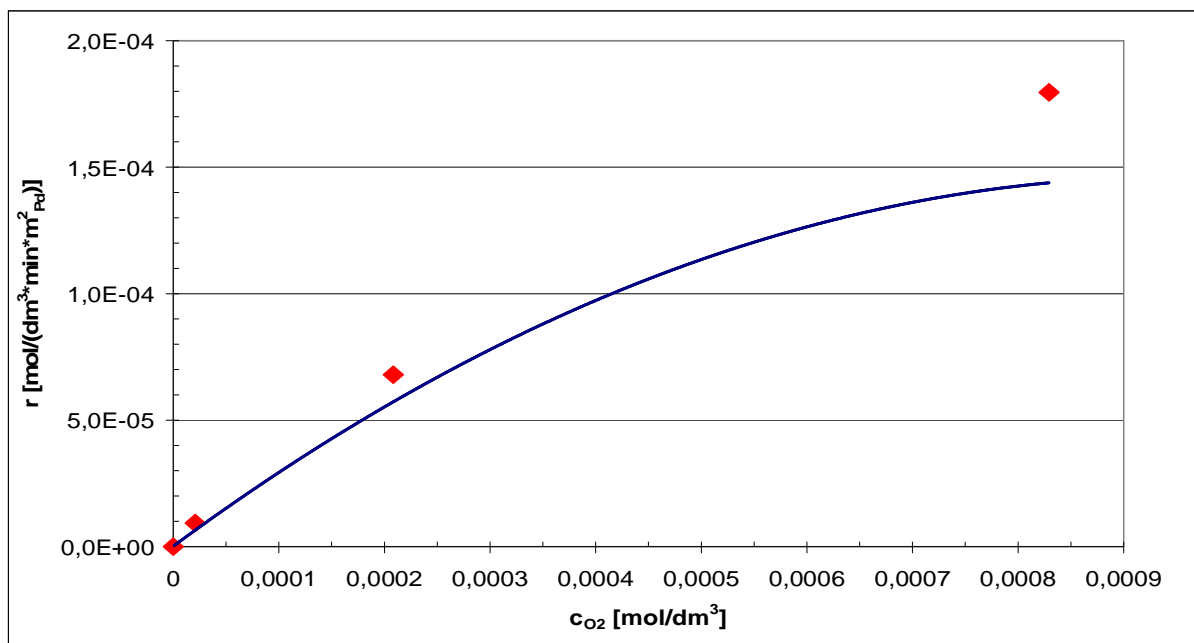


Bild 4-12: O_2 -Zehrrate r ($t = 0 - 1 \text{ min}$), zum Anfang der Reaktion, in Abhängigkeit von der Sauerstoffstartkonzentration für eine Wasserstoffstartkonzentration von $2,05 \cdot 10^3 \text{ mol/dm}^3$ (50,1 mbar) und 25°C : Messpunkte (rot) stellen die in dieser Arbeit messtechnisch erfassten O_2 -Zehrraten ($r = 0 - 1 \text{ min}$) aus Tabelle 4-4 in der Einheit $\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{m}^2_{\text{Pd}})$ dar. Die Kurve zeigt die mit dem von *Brehm* und *Anton* ermittelten Parametersatz berechnete Reaktionsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der palladiumkatalysierten sauerstoffzehrenden Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck abnimmt. Diese Abhängigkeit kann mit dem numerisch ermittelten Parametersatz für das Langmuir-Hinshelwood-Modell, sehr gut wiedergegeben werden. Weiterhin konnten die ermittelten Sauerstoffabbaugeschwindigkeiten mit Untersuchungsergebnissen aus der Literatur untermauert werden, obwohl letztere bei einem anderen Systemdruck gemessen wurden.

Untersuchung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit von der Temperatur

In Bild 4-13 ist die Sauerstoffabnahme im Kopfraum einer O_2 -Messzelle, durch die Pd-katalysierte sauerstoffzehrende Reaktion, in Abhängigkeit von der Temperatur (4, 25, 40, 60°C) für einen Sauerstoffstartpartialdruck von 5,1 mbar und einem Wasserstoffstartpartialdruck 50,1 mbar dargestellt. Als Katalysator wurde das Halbzeug PET/ SiO_x /Pd(5 nm) verwendet.

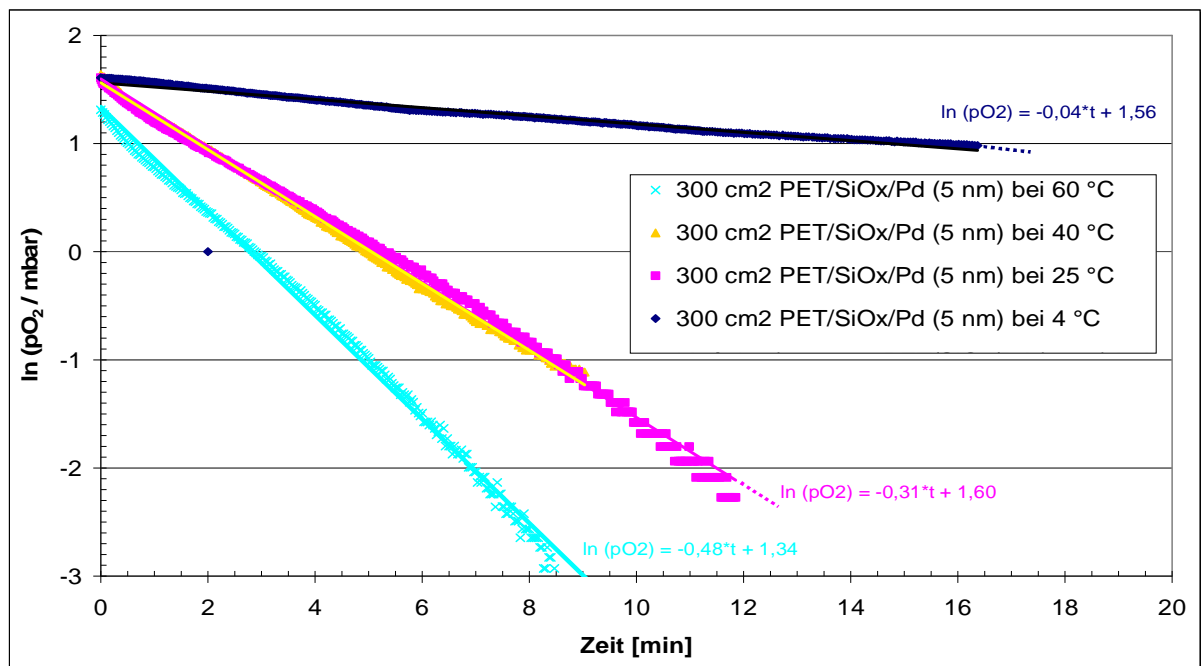


Bild 4-13: Sauerstoffabnahme in einer O₂-Messzelle (150 ml) durch die palladiumkatalysierte Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperaturen für einen O₂- bzw. H₂ - Startpartialdruck von 5,1 bzw. 50,1 mbar, katalysiert durch den Packstoff PET/SiO_x/Pd (5 nm), Messpunkte beruhen auf Zweifachbestimmungen

Die Untersuchung zeigt, dass die Sauerstoffabnahmegeschwindigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt. Die Sauerstoffabnahmekurven für 25 und 40 °C unterscheiden sich jedoch nicht signifikant voneinander.

Tabelle 4-5 gibt die O₂-Zehrraten r ($t = 0 - 1,0$ min) zum Zeitpunkt des Reaktionsstarts in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

Tabelle 4-5: O₂-Zehrraten r ($t = 0 - 1$ min) aus Bild 4-13 für die jeweiligen Messtemperaturen.

Temperatur [°C]	O ₂ -Zehrrate r ($t= 0 - 1,0$ min) bei $p_{\text{O}_2} = 5,1$ mbar [mbarO ₂ /min]
60	2,74
40	1,46
25	1,68
4	0,39

Mit Hilfe dieser Daten soll die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k der Gleichung 4-1 in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen werden: Mit der Gleichung 4-1 wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für die jeweiligen Temperaturen berechnet und gemäß Arrhenius in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (siehe Bild 4-14).

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k , kann in dem betrachteten Temperaturintervall von 60 °C bis 4 °C, mit der Gleichung $\ln(k) = -2997,4 * 1/T + 15,9$ berechnet werden. Das Abweichungsintervall, Differenz zwischen der messtechnisch erfassten und berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, liegt zwischen 0,10 und 0,47 mbar/(min*m²_{Pd}) und stellt für diese Korrelation ein zufrieden stellendes Ergebnis dar. Gemäß der Arrheniusgleichung (Gleichung 2-21/Kapitel 2.2.2) ergibt sich für die Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ eine Aktivierungsenergie von 25 kJ/mol. Dieser Wert kann durch die in der Literatur publizierten Werte von 33, 25 bzw. 18 kJ/mol bekräftigt werden [63].

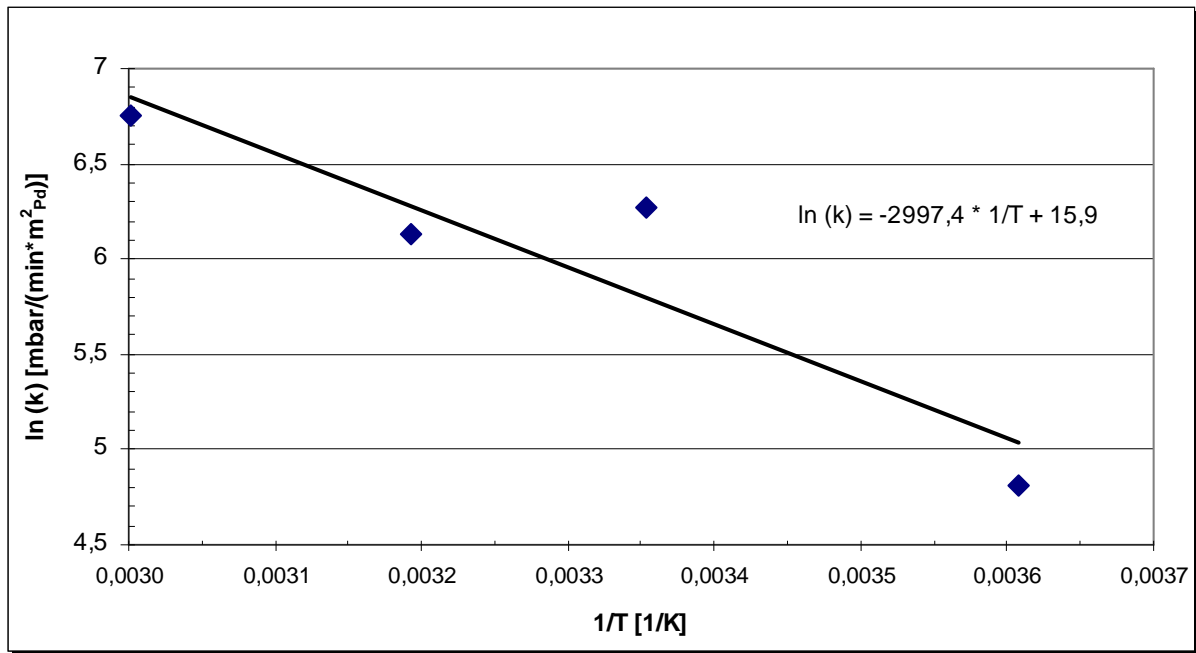


Bild 4-14: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Temperatur (60, 40, 25, 4 °C), berechnet mit den Daten aus Tabelle 4-5

B2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer nanoskaligen Palladiumschicht

Die katalytische Funktionalität der Mehrschichtpackstoffe $PET/SiO_x/Pd$ (5 nm)/KK/PE_1, mit verschiedenen Kaschierklebstoffen (KK), wurde bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 5,1 mbar, einem Wasserstoffstartpartialdruck von 50,1 mbar und 25 °C untersucht. Es wurden jeweils Zweifachbestimmungen durchgeführt.

Keiner der Packstoffe zeigte innerhalb des Untersuchungszeitraumes von einer Stunde eine katalytische Wirkung.

Der Grund für dieses Ergebnis ist, dass der Kaschierklebstoff die katalytische Wirkung des Palladiums deaktiviert: Der Kaschierklebstoff bedeckt die Palladiumschicht. Auf Grund dessen sind keine freien Absorptionsplätze mehr vorhanden, welche für die katalytische Umsetzung des Sauerstoffs notwendig sind.

B1 – B2: Zusammenfassung der Ergebnisse aus B1 – B2

Die hergestellten Halbzeuge $PET/SiO_x/Pd$, mit einer nanoskaligen Palladiumschicht, zeigten eine ähnliche katalytische Funktionalität wie reines Palladiumpulver. Die O_2 -Zehrrate der Reaktion $\frac{1}{2} O_2 + H_2 \Rightarrow H_2O$ nahm mit zunehmender Palladiumschichtdicke ($1 \Rightarrow 5$ nm) zu, da es sich bei den abgeschiedenen Palladiumschichten um nicht geschlossene Schichten handelte. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit durch eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur gesteigert werden kann. Die Abhängigkeit der O_2 -Zehrrate von dem Sauerstoffpartialdruck konnte durch den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben werden.

4.2 Funktionelle Charakterisierung und Bewertung der hergestellten sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Packstoffe

4.2.1 System C: *Gallussäure* + *CaO* – integriert in Klebstoffsysteme

Bei dem System *Gallussäure* + *CaO* handelt es sich um ein kombiniertes O₂-Scavenger/-Indikatorsystem. Die O₂-anzeigende Funktion zeigt den Erschöpfungszustand des O₂-Scavengers durch eine Farbänderung an. Das System wird durch Feuchte aktiviert und durch einen Kaschierprozess in Mehrschichtpackstoffe integriert.

Die Entwicklung dieses Systems wurde in einem zwei-stufigen Verfahren durchgeführt: In Voruntersuchungen wurde die Sauerstoffaufnahmecharakteristik von pulverförmigen Stoffsystemen *hydrochinoider Verbindung* + *Base* untersucht. Hieraus wurde das System mit der besten Funktionalität ausgewählt, in verschiedene Mehrschichtpackstoffe integriert und charakterisiert.

C1: Voruntersuchungen: *Hydrochinoider Verbindung* + *Base* in Pulverform

Die Sauerstoffaufnahmecharakteristik und die Farbänderung des pulverförmigen Stoffsystems *hydrochinoider Verbindung* + *Base* wurde in Abhängigkeit von

- verschiedenen hydrochinoiden Verbindungen (hydrochinoider Verbindung + Na₂CO₃),
- verschiedenen Basen (*Gallussäure* + *Base*),
- Basen mit verschiedenen Sättigungs-a_w-Werten (*Gallussäure* + *Base*)

untersucht.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik und Farbänderung von verschiedenen hydrochinoiden Verbindungen

Bild 4-15 zeigt die Sauerstoffaufnahmecharakteristik von verschiedenen pulverförmigen *hydrochinoiden Verbindungen* in Kombination mit der Base Na₂CO₃ bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 20,3 mbar, 100 % relativer Feuchte und 25 °C.

Die O₂-Zehrrate innerhalb der ersten 24 Stunden und die maximale Sauerstoffaufnahme der sauerstoffzehrenden Systeme aus Bild 4-15 sowie die Farbänderung der Systeme wurde zur besseren Vergleichbarkeit in Tabelle 4-6 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die untersuchten Systeme verschiedene O₂-Zehrraten, maximale Sauerstoffaufnahmen und Farbänderungen aufweisen.

Dieser Sachverhalt deutet daraufhin, dass die hydrochinoiden Verbindungen nach unterschiedlichen Mechanismen mit dem Sauerstoff reagieren: 1. Dieser Erklärungsansatz wird durch die Tatsache bekräftigt, dass die in Tabelle 4-6 dargestellten O₂-Zehrraten und maximalen Sauerstoffaufnahmen (normiert auf die Scavengermasse) auch normiert auf ein Mol der hydrochinoiden Verbindung unterschiedliche Werte aufweisen. 2. Die verschiedenen Farbänderungen, welche durch unterschiedliche Reaktionsprodukte begründet sind, unterstreichen dies weiter.

Für weiterführende Untersuchungen wurde die *Gallussäure* ausgewählt, da sie eine hohe maximale Sauerstoffaufnahme und O₂-Zehrrate bei einer intensiven Farbänderung, welche für einen O₂-Indikator notwendig ist, zeigte. Das *Hydrochinon* wies eine doppelt so hohe maximale Sauerstoffaufnahme und O₂-Zehrrate auf, hatte aber im Vergleich dazu nur eine schwache Farbänderung.

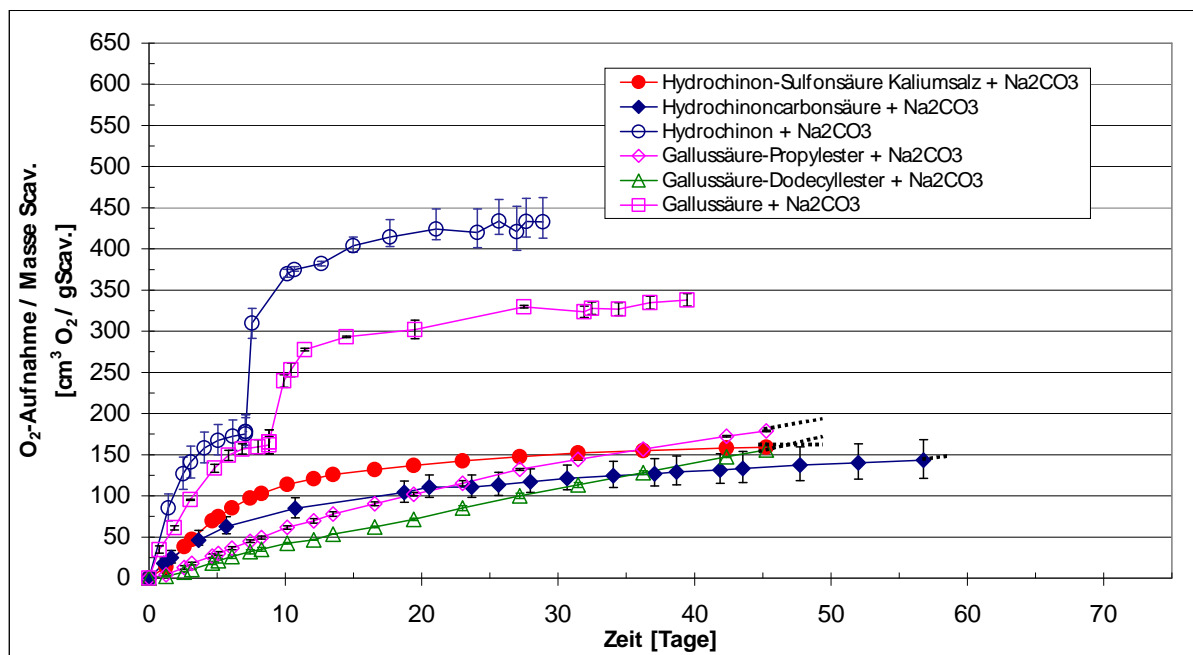


Bild 4-15: Sauerstoffaufnahme von verschiedenen pulverförmigen *hydrochinoiden Verbindungen* + Na_2CO_3 bei einem O_2 -Startpartialdruck von 20,3 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet: Nachdem der O_2 -Partialdruck in der Messzelle auf null ($<$ Messgrenze) reduziert wurde, wurde die Messung mit einem höheren Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar fortgesetzt, um die Sauerstoffaufnahme der Stoffsysteme zu beschleunigen; Messpunkte beruhen auf Dreifachbestimmungen, Fehlerbalken geben die Min-/Max-Abweichung vom Mittelwert wieder

Tabelle 4-6: O_2 -Aufnahmecharakteristik und Farbänderung der pulverförmigen *hydrochinoiden Verbindungen* + Na_2CO_3 aus Bild 4-15 für einem O_2 -Startpartialdruck von 20,3 mbar, 100 % relative Feuchte und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), * maximale Sauerstoffaufnahme wurde nicht ermittelt, da die Untersuchung vorzeitig beendet wurde (siehe Bild 4-15), der pH-Wert der wässrigen Pulvermischungen, die während der Charakterisierung Wasser aufgenommen haben lag am Ende der Sauerstoffaufnahme zwischen 8 und 9 (pH- Wert \geq 8 ist notwendig um die O_2 -zehrende/-anzeigende Funktionalität der Gallussäure zu aktivieren)

Pulverförmiges Stoffsystem		Maximale Sauerstoffaufnahme [$\text{cm}^3\text{O}_2/\text{gScav}$]	O_2 -Zehrrate r ($t=0-1$ d) bei $p_{\text{O}_2}=20,3$ mbar [$\text{cm}^3\text{O}_2/(\text{gScav}\cdot\text{d})$]	Farbänderung
Hydrochinon	+ Na_2CO_3	433 + 29/- 20	60,8 + 12,2/- 11,0	weiß → hellbraun
Hydrochinon-Sulfonsäure, Kaliumsalz		(159 + 6/- 7)*	11,0 + 2,3/- 3,6	hellgrau → hellbraun
Hydrochinoncarbonsäure		(143 + 25/- 22)*	16,5 + 6,1/- 4,2	weiß → hellbraun
Gallussäure		340 ± 7	32,9 ± 1,3	weiß → dunkelbraun
Gallussäure-Propylester		(179 ± 1)*	3,2 ± 1,3	weiß → gelbgrün
Gallussäure-Dodecylester		(156 ± 1) *	1,9 ± 0,5	weiß → gelb-grün- braun

Sauerstoffaufnahmecharakteristik und Farbänderung der Gallussäure in Abhängigkeit von verschiedenen Basen

Die Sauerstoffaufnahmecharakteristik der *Gallussäure* in Abhängigkeit von der *Base* ist in Bild 4-16 für einen O₂-Startpartialdruck von 20,3 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C dargestellt. Um die einzelnen Systeme besser miteinander vergleichen zu können, wurde die maximale Sauerstoffaufnahme und die O₂-Zehrrate innerhalb der ersten 24 h sowie die Farbänderung der Pulvermischungen in Tabelle 4-7 dargestellt.

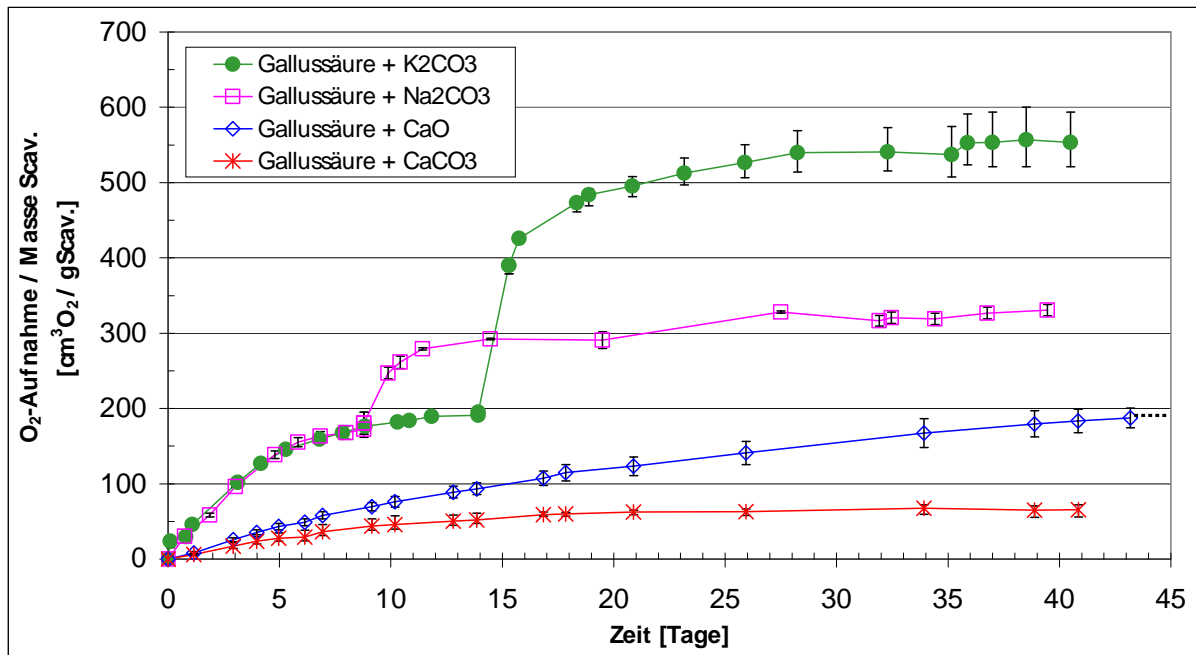


Bild 4-16: Sauerstoffaufnahme verschiedener Pulvermischungen *Gallussäure* + *Base* bei einem O₂-Startpartialdruck von 20,3 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet: Nachdem der O₂-Partialdruck in der Messzelle auf null (< Messgrenze) reduziert wurde, wurde die Messung mit einem höheren Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar fortgesetzt, um die Sauerstoffaufnahme der Stoffsysteme zu beschleunigen; Messpunkte beruhen auf Dreifachbestimmungen, Fehlerbalken geben die Min-/Max-Abweichung vom Mittelwert wieder

Tabelle 4-7: O₂-Aufnahmecharakteristik und Farbänderung der Pulvermischungen *Gallussäure* + *Base* aus Bild 4-16 bei einem O₂-Startpartialdruck von 20,3 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), *= maximale Sauerstoffaufnahme wurde nicht ermittelt, da die Untersuchung vorzeitig beendet wurde (siehe Bild 4-16), der pH-Wert der wässrigen Pulvermischungen, die während der Charakterisierung Wasser aufgenommen haben lag am Ende der Sauerstoffaufnahme zwischen 8 und 9 (pH- Wert ≥ 8 ist notwendig um die O₂-zehrende/-anzeigende Funktionalität der Gallussäure zu aktivieren)

Pulverförmiges Stoffsystem		Maximale Sauerstoffaufnahme [cm ³ O ₂ /gScav]	O ₂ -Zehrrate (t= 0-1 d) bei p _{O2} =20,3 mbar [cm ³ O ₂ /(gScav*d)]	Farbänderung
Gallussäure	+ K ₂ CO ₃	553 +40/-32	42,5 + 0,8/- 0,6	weiß→ dunkelbraun
	+ Na ₂ CO ₃	340 ± 7	32,9 + 1,3/- 1,3	weiß→ dunkelbraun
	+ CaO	(188 ± 13)*	6,9 + 2,0/- 2,0	weiß→ schwarz
	+ CaCO ₃	56 +5/-10	5,2 + 1,4/- 0,8	weiß→ dunkelgrün

Die Gegenüberstellung zeigt, dass die maximale Sauerstoffaufnahme, O₂-Zehrrate und Farbänderung der Gallussäure von der verwendeten Base abhängig ist.

Um sicherzustellen, dass die Sauerstoffaufnahme der Pulvermischungen nicht zum Erliegen gekommen ist, weil der pH-Wert der Pulvermischungen zu gering war, wurde nach beendeter Charakterisierung (O₂-Aufnahme) der pH-Wert erfasst. Der pH-Wert muss ≥ 8 sein (siehe Kapitel 3.2.2.1). Die wässrigen Pulvermischungen, die während des Untersuchungszeitraumes Wasser aufgenommen hatten, zeigten einen pH-Wert von 8 bis 9.

Hierdurch kann jedoch nicht sichergestellt werden, dass der pH-Wert während der Charakterisierung ebenfalls in dem für die Sauerstoffaufnahme notwendigen pH-Bereich von ≥ 8 gelegen ist: Ein Grund für die verschiedenen O₂-Zehrraten könnte sein, dass die Konzentration der Hydroxid-Ionen, begründet durch den Feuchtegehalt in der Pulvermischung, der Löslichkeit der Base und der Basenstärke, unterschiedlich war. Die unterschiedlichen maximalen Sauerstoffaufnahmen der untersuchten Systeme können durch die verschiedenen Kationen der Basen erklärt werden. Die Reaktionsprodukte (Salze) können in Abhängigkeit von den Kationen verschiedene Löslichkeitsprodukte aufweisen und somit das Gleichgewicht der Reaktion verändern. Die unterschiedlichen Farbänderungen der Pulvermischungen können, wie schon im Vorangegangenen erwähnt, durch verschiedene Reaktionsprodukte erklärt werden.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

Die Sauerstoffaufnahme des Stoffsystems *Gallussäure + Base* wurde in Abhängigkeit von der relativen Feuchte untersucht. Hierdurch sollte diejenige relative Feuchte ermittelt werden, welche überschritten werden muss, damit die Funktionalität des Systems aktiviert wird.

Tabelle 4-8: O₂-Aufnahme des pulverförmigen Stoffsystems *Gallussäure + Base* in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei einem O₂-Startpartialdruck von 20,6 mbar und 25 °C, * Sättigungs-a_w-Wert von Ca(OH)₂, *Ja* bzw. *Nein*: System zeigte *eine* bzw. *keine* O₂-Aufnahme, Ergebnisse beruhen auf Fünffachbestimmungen

Pulverförmiges Stoffsystem		Sättigungs-a _w -Wert der Base bei 20 °C [l]	O ₂ -Aufnahme bei verschiedenen relativen Feuchten							
			0 %	9 %	29 %	53 %	75 %	84 %	92 %	100 %
Gallussäure	+ CaO	0,98* [100]	Nein	-	Nein	-	-	-	Nein	Ja
	+ Na ₂ CO ₃	0,92 [100]	-	-	-	-	-	-	-	Ja
	+ Na-Acetat	0,76 [53]	Nein	-	Nein	-	-	Ja	-	Ja
	+ K ₂ CO ₃	0,43 [100]	-	Nein	-	Ja	Ja	-	-	Ja

Tabelle 4-8 zeigt, dass die relative Feuchte, welche für die Aktivierung des Systems notwendig ist, von dem Sättigungs-a_w-Wert der Base abhängig ist. Die Pulvermischung mit der Base Na-Acetat wies beispielsweise bei den relativen Feuchten 84 und 100 % eine Sauerstoffaufnahme auf. Bei den relativen Feuchten 0 und 29 % konnte keine signifikante O₂-Zehrung erfasst werden.

Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Na-Acetat (Sättigungs-a_w-Wert = 0,76) nimmt oberhalb der Gleichgewichtsfeuchte von 76 % Wasser auf. In dem absorbierten Wasser löst sich die Base und erzeugt ein basisches Milieu (pH ≥ 8), welches für die O₂-Aufnahme der Gallussäure notwendig ist (siehe Kapitel 2.2.1).

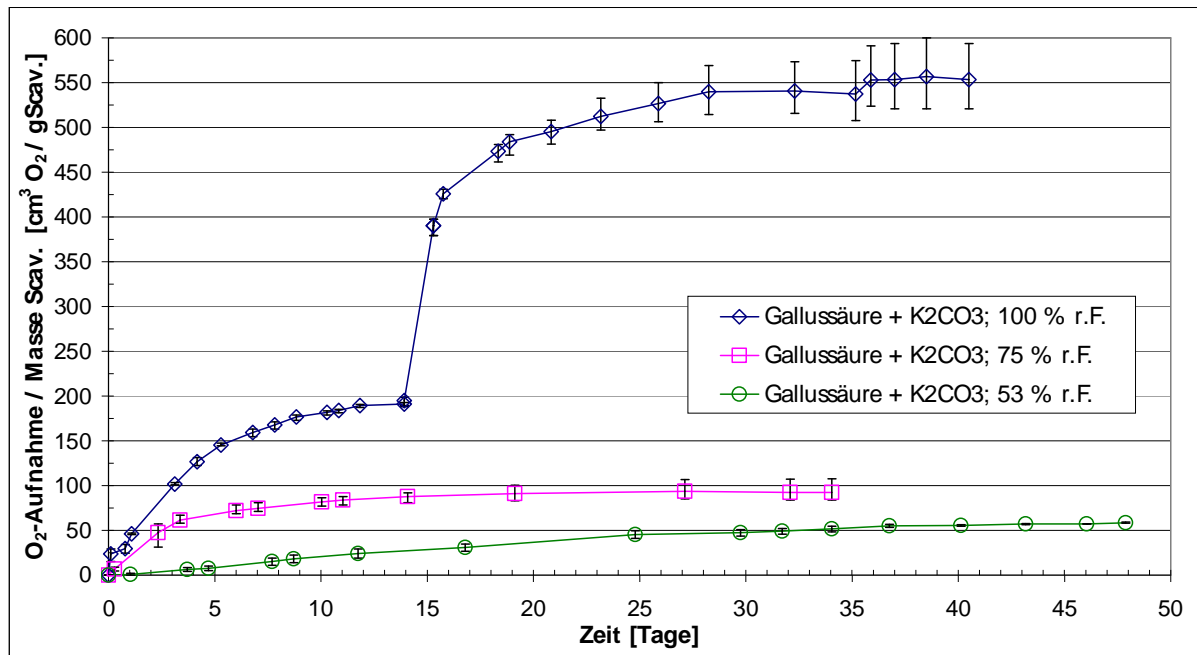


Bild 4-17: Sauerstoffaufnahme des pulverförmigen Stoffsystems *Gallussäure* + K_2CO_3 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte für einen O_2 -Startpartialdruck von 20,3 mbar und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet: Nachdem der O_2 -Partialdruck in der Messzelle auf null (< Messgrenze) reduziert wurde, wurde die Messung mit einem höheren Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar fortgesetzt, um die Sauerstoffaufnahme der Stoffsysteme zu beschleunigen, Messpunkte beruhen auf Fünffachbestimmungen, Fehlerbalken geben die Min-/Max-Abweichung vom Mittelwert wieder

Bild 4-17 zeigt exemplarisch für das System *Gallussäure* + K_2CO_3 die Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Kalziumcarbonat hat laut Tabelle 4-8 einen Sättigungs- a_w -Wert von 0,43. Dies bedeutet, dass das Stoffsystem durch relative Feuchten von > 43 % aktiviert wird.

Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und die maximale Sauerstoffaufnahme nehmen aber mit sinkender relativer Feuchte (100 => 53 %) ab.

Ein Erklärungsansatz für dieses Phänomen ist, dass die Basizität des O_2 -zehrenden Systems durch die sinkende relative Feuchte abnimmt und hierdurch die O_2 -Aufnahme verlangsamt bzw. vermindert wird: Die Menge an Wasser, welche von K_2CO_3 aufgenommen wird nimmt mit abnehmender Umgebungsfeuchte ab (H_2O -Sorptionsisotherme) [100]. Hierdurch geht weniger K_2CO_3 in Lösung. Somit wird nicht die komplette Menge an Gallussäure aktiviert. Dies erklärt die sinkende O_2 -Zehrrate und maximalen Sauerstoffaufnahme. Dieser *Erklärungsansatz* geht mit den messtechnisch erfassten pH-Werten von 8 bei 100 %, 6 bei 75 % und 5 bei 53 % relativer Feuchte konform. Der pH-Wert wurde jeweils nach beendeter Charakterisierung (O_2 -Aufnahme) bestimmt.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen gezeigt, dass die Aktivierung des Systems *Gallussäure* + *Base* durch den Sättigungs- a_w -Wert der verwendeten Base gesteuert werden kann. Die Leistungsfähigkeit des aktivierten Systems ist von der Umgebungsfeuchte abhängig: Mit zunehmender Umgebungsfeuchte steigt die O_2 -Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme des O_2 -zehrenden Systems.

Für den nächsten Entwicklungsschritt, Integration in siegelbare Mehrschichtpackstoffe wurde das Stoffsystem *Gallussäure* + CaO verwendet, obwohl die Gallussäure mit anderen Basen deutlich schnellere und höhere Sauerstoffaufnahme zeigte (siehe Tabelle 4-7). Begründet ist

dies, durch die in Tabelle 7-17/Anhang 7.2 dargestellte Massenzunahme der untersuchten Basen bei 100 % relative Feuchte und 25 °C. Die beiden Basen K_2CO_3 und Na_2CO_3 zeigten eine sehr hohe Massenzunahme von 1314 bzw. 2037 % nach 45 Tagen. Im Vergleich dazu wies CaO, welches im Zug der Wasseraufnahme zu $Ca(OH)_2$ reagiert eine deutlich geringere Massenzunahme von 57 % auf. Aus diesem Grund wurde CaO in Kombination mit der Gallussäure für die Integration in einen Mehrschichtpackstoff ausgewählt. Eine zu hohe Massenzunahme (Volumenzunahme) im Packstoff kann zu einer Delamination des Verbundes führen.

C2: Siegelbare Mehrschichtpackstoff mit einer sauerstoffzehrenden Einzelschicht

In diesem Abschnitt werden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit dem sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Stoffsystem *Gallussäure* + *CaO* untersucht.

Die Mehrschichtpackstoffe zeigen folgende Struktur:

Packstofftyp 1: PET/SiO_x/Lack (**Gallussäure** + **CaO**)/Kaschierklebstoff/PE_1

Packstofftyp 2: PET/SiO_x/Kaschierklebstoff (**Gallussäure** + **CaO**)/Nucrel

Packstofftyp 3: PE/EVOH/PE(**CaO**)/Kaschierklebstoff (**Gallussäure**)/PEgeschäumt

Verbundhaftung

Die Verbundhaftung der Packstoffe wurde vor und nach der Sauerstoffaufnahme (bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % relative Feuchte und 25 °C) der O₂-zehrenden Schicht ermittelt.

Die Verbundhaftung der Packstoffe ist in Tabelle 7-18/Anhang 7.2 dargestellt: Der Packstofftyp 1 und 2 zeigt vor und nach der Sauerstoffaufnahme keine Verbundhaftung. Lediglich der Packstofftyp 3 wies eine sehr gute Verbundhaftung zwischen 4,3 und 10,6 N/15mm auf. Aus diesem Grund wird lediglich dieser Packstofftyp im Nachstehenden weiter behandelt.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik

Bild 4-18 zeigt die Sauerstoffaufnahmecharakteristik des Packstofftyps 3 in Abhängigkeit von der Gallussäurekonzentration bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, einer relativen Feuchte von 100 % und 25 °C.

Die Sauerstoffaufnahmecharakteristika der Verbunde mit 25, 20 und 15 % Gallussäure unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Die Packstoffe mit 10 und 5 % Gallussäure zeigen jedoch, mit abnehmender Gallussäurekonzentration, eine schnellere O₂-Zehrrate und höhere maximale Sauerstoffaufnahme. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da die Gallussäure pro Gramm Gallussäure stets die gleiche Menge an Sauerstoff aufnehmen müsste.

Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, ist es notwendig die maximale Sauerstoffaufnahme bezogen auf die Packstoffstruktur zu diskutieren. Aus diesem Grund soll die maximale Sauerstoffaufnahme packstoffspezifisch, bezogen auf die Packstofffläche, dargestellt werden. Da die Verbunde stark unterschiedliche Klebstoffschichtdicken (4,2 bis 8,1 μm) aufweisen (siehe Tabelle 4-9), wurde die maximale Sauerstoffaufnahme auf die Packstofffläche und auf die Klebstoffschichtdicke normiert: Volumenspezifische maximale Sauerstoffaufnahme mit der Einheit cm³O₂/m²*μm.

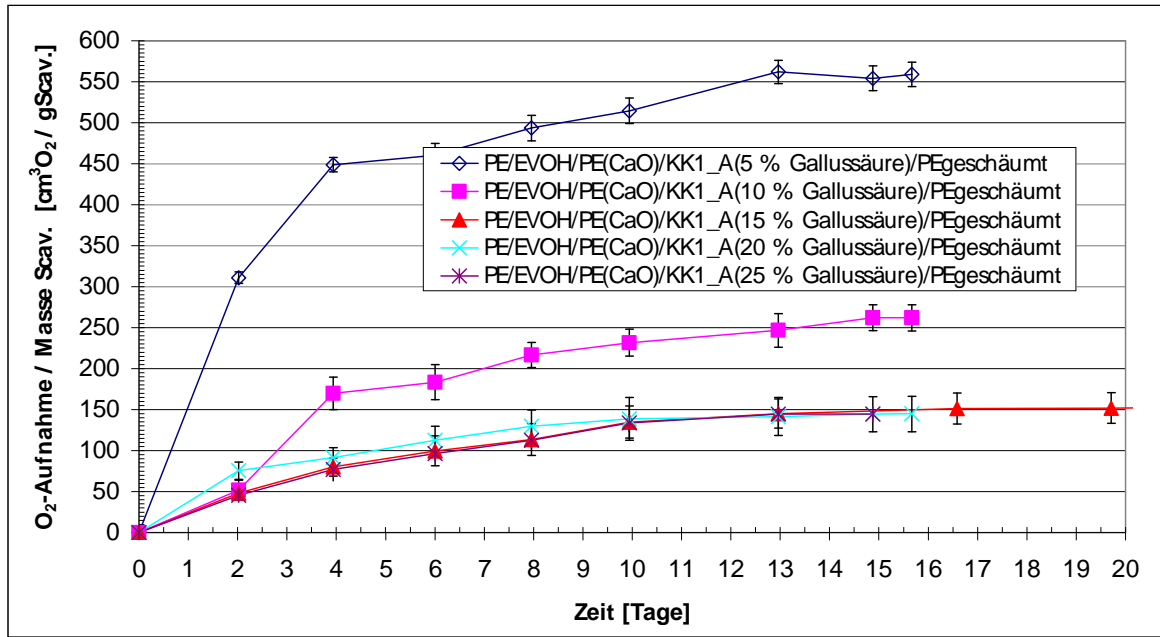


Bild 4-18: Sauerstoffaufnahme der Packstoffe *PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(Gallussäure)/PEgeschäumt* in Abhängigkeit von der Gallussäurekonzentration bei einem O_2 -Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % relativer Feuchte und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), KK1_A: Kaschierklebstoff, Messpunkte beruhen auf Zweifachbestimmungen, Fehlerbalken geben die Min-/Max-Abweichung vom Mittelwert wieder

Tabelle 4-9: Maximale Sauerstoffaufnahme der Packstoffe *PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(Gallussäure)/PEgeschäumt* in der Einheit $cm^3O_2/gScav$ (von Bild 4-18), cm^3O_2/m^2 und $cm^3O_2/(m^2*\mu m)$, KK1_A: Kaschierklebstoff, aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt

Packstoffstruktur	Schicht- dicke KK1_A [μm]	Maximale Sauerstoffaufnahme	
		[$cm^3O_2/gScav$]	[$cm^3O_2/m^2*\mu m$]
PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(5 % Galluss.)/PE _{geschäumt}	6,7	559 ± 15	30 ± 1
PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(10 % Galluss.)/PE _{geschäumt}	7,5	262 ± 16	24 ± 2
PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(15 % Galluss.)/PE _{geschäumt}	4,2	152 ± 19	29 ± 4
PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(20 % Galluss.)/PE _{geschäumt}	8,1	145 ± 21	36 ± 5
PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(25 % Galluss.)/PE _{geschäumt}	7,0	147 ± 4	37 ± 1

Die volumenspezifische maximale Sauerstoffaufnahme müsste mit steigender Gallussäurekonzentration zunehmen: Der Verbund mit 10 % Gallussäure sollte eine 2-fach höhere volumenspezifische maximale Sauerstoffaufnahme aufweisen als er Packstoff mit 5 % Gallussäure – und so weiter. Tabelle 4-9 zeigt jedoch, dass die volumenspezifische maximale Sauerstoffaufnahme der Packstoffe ähnlich ist.

Dieser Sachverhalt lässt sich mit der Packstoffstruktur des Verbundes erklären: Das sauerstoffzehrende System *Gallussäure + CaO* ist auf zwei Schichten aufgeteilt: Die Gallussäure befindet sich in der Klebstoffschicht und das CaO in der benachbarten PE(CaO)-Schicht. Die Gallussäure und das CaO bilden ein Säure-Base-Paar. Beide Stoffe müssen in Lösung gehen, damit ein Protonenaustausch zwischen der Gallussäure und dem

CaO stattfindet. Das CaO nimmt die Protonen der Gallussäure auf und stellt in der Kaschierklebstoffschicht, in welchem sich die Gallussäure befindet, einen $\text{pH} \geq 8$ ein. Dieser pH-Bereich ist notwendig damit die sauerstoffzehrende Funktionalität der Gallussäure aktiviert wird (siehe Kapitel 2.2.1). Ein Erklärungsansatz ist, dass bei Gallussäurekonzentrationen von $> 5\%$ die Basizität der PE(CaO)-Folie nicht mehr ausreichend ist, um die komplette Gallussäure zu aktivieren. Dies begründet, warum die volumenspezifische maximale Sauerstoffaufnahme durch Gallussäurekonzentrationen $> 5\%$ nicht signifikant gesteigert werden kann.

Farbänderung des Packstoffes durch die Sauerstoffaufnahme

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, sollen die Packstoffe der Struktur PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(Gallussäure)/PEgeschäumt aus Bild 4-18 eine kombinierte O₂-Scavenger/-Indikatorfunktionalität aufweisen: Die Verbunde sollen sich durch die Sauerstoffaufnahme verfärben. Die Packstoff zeigte jedoch keine signifikante Farbänderung (siehe Tabelle 7-19/Anhang 7.2). Die Verbunde wiesen lediglich eine leichte Vergrauung auf.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik in Abhängigkeit von dem Sauerstoffstartpartialdruck und der Temperatur

In Bild 4-19 ist die Sauerstoffaufnahmecharakteristik des Packstoffes PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(15 % Gallussäure)/PEgeschäumt in Abhängigkeit von dem Sauerstoffstartpartialdruck und der Temperatur bei einer relativen Feuchte von 100 % dargestellt.

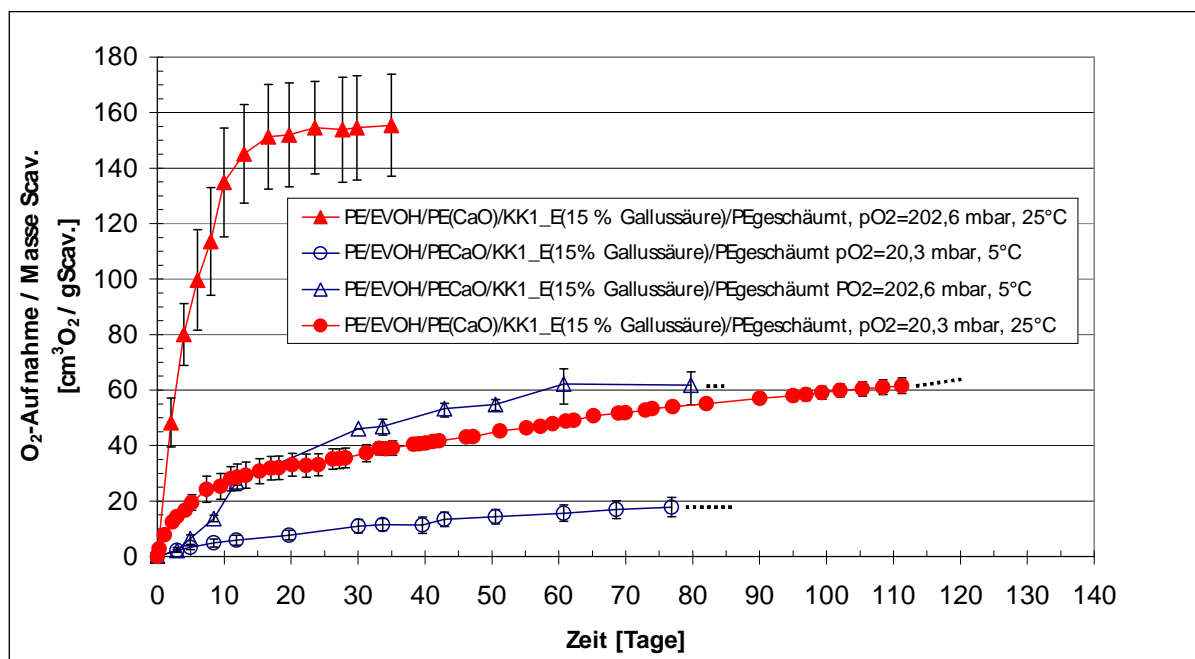


Bild 4-19: Sauerstoffaufnahme des Packstoffes PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(15 % Gallussäure)/PEgeschäumt bei einem O₂-Startpartialdruck von 20,3 bzw. 202,6 mbar, einer Temperatur von 5 bzw. 25 °C und 100 % relativer Feuchte (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), KK1_A: Kaschierklebstoff, bei der Kurve für p_{O2} = 202,6 mbar und 25 °C handelt es sich um die Kurve aus Bild 4-18, Messpunkte beruhen auf Zweifachbestimmungen, Fehlerbalken geben die Min-/Max-Abweichung vom Mittelwert wieder

Um die unterschiedlichen Sauerstoffaufnahmecharakteristika besser diskutieren zu können, wurden die O₂-Zehrraten $r(t = 0 - 1 \text{ d})$ innerhalb der ersten 24 h und die maximalen Sauerstoffaufnahmen der Kurven aus Bild 4-19 in Tabelle 4-10 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit des Packstoffes mit sinkendem Sauerstoffstartpartialdruck und Temperatur abnimmt: Bei einer Abnahme des Sauerstoffpartialdrucks von 202,6 auf 20,3 mbar wird die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit um das ca. 4,5-fache verlangsamt. Durch eine Temperatursenkung von 25 auf 5 °C sinkt die O₂-Zehrrate um das ca. 10-fache.

Tabelle 4-10: Maximale Sauerstoffaufnahmen und O₂-Zehrraten des Packstoffes PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(15 % Gallussäure)/PEgeschäumt aus Bild 4-19 (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt)

Charakterisierungsbedingung		O ₂ -Zehrrate r (t = 0 - 1 d) [cm ³ O ₂ /(gScav *d)]	Maximale Sauerstoffaufnahme [cm ³ O ₂ /gScav]
O ₂ -Startpartialdruck [mbar]	Temperatur [°C]		
202,6	25	20,3 ± 1,0	152 ± 19
	5	2,1 ± 0,1	nicht charakterisiert
20,3	25	4,4 ± 0,1	nicht charakterisiert
	5	0,5 ± 0,1	nicht charakterisiert

Die Abnahme der O₂-Zehrrate mit sinkender Temperatur kann durch folgende Erklärungsansätze beschrieben werden:

1. Wie im Vorangegangenen diskutiert stellt die Gallussäure und das CaO ein Säure-Base-Paar dar. Beide Substanzen müssen in Lösung gehen, damit ein Protonenaustausch zwischen der Gallussäure und dem CaO stattfindet und sich ein pH ≥ 8 einstellt. Dieser pH-Bereich ist notwendig damit die sauerstoffzehrende Funktionalität der Gallussäure aktiviert wird (siehe Kapitel 2.2.1). Mit sinkender Temperatur von 25 auf 5 °C nimmt aber die Löslichkeit der Gallussäure in Wasser von 16 g/l auf 10 g/l ab [72]. Dies bedeutet, dass durch die Temperaturabnahme eine ca. 0,6-fach geringere Menge an gelöster Gallussäure zur Verfügung steht, die deprotoniert werden kann und zur Sauerstoffaufnahme zur Verfügung steht. Hierdurch kann aber die experimentell erfasste Abnahme der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit um den Faktor 10 nicht vollständig erklärt werden. Sie muss also noch durch einen weiteren Faktor beeinflusst werden.
2. Die Löslichkeit des CaO in Wasser nimmt, im Gegensatz zur Löslichkeit der Gallussäure, mit sinkender Temperatur zunimmt [73]. Hiermit kann eine weitere Abnahme der Sauerstoffzehrrate nicht begründet werden.
3. Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ist weiterhin von dem Stofftransport der Reaktanden Sauerstoff und Wasserdampf zu dem O₂-zehrenden System abhängig: Der Permeationskoeffizient von Sauerstoff bzw. Wasserdampf nimmt von 25 auf 5 °C um den Faktor 3,69 bzw. 2,78 [43] ab. Dies begründet eine weitere Abnahme der Sauerstoffzehrrate.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik in Abhängigkeit der relativen Feuchten

Weiterhin wurde die Sauerstoffaufnahme des Packstoffes in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (0, 9, 29, 53, 75, 84, 92 und 100 %,) bei einem O₂-Startpartialdruck von 20,3 mbar und 25 °C untersucht, um die relative Feuchte zu ermitteln, welche für die Aktivierung der sauerstoffzehrenden Funktion notwendig ist. Es wurden jeweils Fünffachbestimmungen durchgeführt. Der Packstoff zeigte innerhalb des Untersuchungszeitraums von 30 Tagen nur bei einer relativen Feuchte von 100 % eine signifikante Sauerstoffaufnahme.

Der Grund für diesen Sachverhalt ist in dem Sättigungs-a_w-Wert von 0,98 für Ca(OH)₂ – Reaktionsprodukt von CaO mit Wasser – begründet (siehe Tabelle 4-8) und wurde bei den Systemen C1 in Kapitel 4.2.1 diskutiert.

Sauerstoffdurchlässigkeit des Packstoffes bei aktivierter und erschöpfter O₂-Scavengerfunktionalität

Die Sauerstoffdurchlässigkeit des Packstoff *PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(15 % Gallussäure)/PEgeschäumt* wurde bei aktiver und erschöpfter O₂-Scavengerfunktion charakterisiert, um zu untersuchen, in wie weit die wirksame Sauerstoffbarriere dieses Verbundes durch die O₂-zehrende Schicht verbessert wird.

Die PEgeschäumt-Folie war während der Messung dem Stickstoffstrom (94 % r. F.) und die PE-Folie dem Sauerstoffstrom (50 % r. F.) zugewandt (siehe Kapitel 3.2.2.1). Die Untersuchungstemperatur betrug 25 °C. Es wurden jeweils Vierfachbestimmungen durchgeführt.

Der Packstoff mit erschöpfter O₂-Scavengerschicht wies eine Sauerstoffdurchlässigkeit von $8,4 +1,18/-1,11 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ auf. Hingegen zeigte der Verbund während der O₂-Aufnahme der O₂-zehrenden Schicht eine deutlich geringere O₂-Permeabilität von $3,04 +0,29/-0,18 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$. Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde durch die O₂-zehrende Schicht *nur* um das 2,8-Fache verringert, da die Sauerstoffdurchlässigkeit bei einer Aktivierungsfeuchte von 94 % relativer Feuchte ermittelt wurde. In Vorangegangenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Leistungsfähigkeit mit steigender Feuchte zunimmt. Das O₂-Scangersystem besaß somit bei den gewählten Messbedingungen, welche durch das Messverfahren bedingt waren, nicht seine maximale Leistungsfähigkeit.

Lichtmikroskopische Untersuchung

Der Packstoffe *PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(Gallussäure)/PEgeschäumt* wurde mit einem Lichtmikroskop untersucht. Hierdurch sollte überprüft werden, ob die Gallussäure in der ausgehärteten Kaschierklebstoffschicht KK1_A, mit Gallussäurekonzentrationen von 5 bis 25 %, in gelöster oder disperser Form vorliegt.

Hierzu wurde der Kaschierklebstoff KK1_A mit den erwähnten Gallussäurekonzentrationen auf einen Objektträger (OT) appliziert und mit dem Lichtmikroskop untersucht. Mit der lichtmikroskopischen Untersuchung der Schichtsysteme mit 0 bis 25 % Gallussäure konnten keine Gallussäurekristalle nachgewiesen werden (siehe Tabelle 4-11).

Tabelle 4-11: Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung der Schichtsysteme OT/KK1_A(Gallussäure), mit verschiedenen Konzentrationen an Gallussäure nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 50 % relativer Feuchte und 25 °C, OT: Objektträger, Ergebnisse beruhen auf Zweifachbestimmungen

Schichtaufbau	Ergebnisse der lichtmikroskopische Untersuchung
OT/KK1_A(0 % Gallussäure)	Referenz (siehe Bild 7-4/Anhang 7.2)
OT/KK1_A(5 % Gallussäure)	keine Gallussäurekristalle (siehe Bild 7-5 /Anhang 7.2)
OT/KK1_A(10 % Gallussäure)	keine Gallussäurekristalle
OT/KK1_A(15 % Gallussäure)	keine Gallussäurekristalle
OT/KK1_A(20 % Gallussäure)	keine Gallussäurekristalle
OT/KK1_A(25 % Gallussäure)	keine Gallussäurekristalle (siehe Bild 7-6/Anhang 7.2)

C1 – C2: Zusammenfassung der Ergebnisse aus C1 bis C2

Es wurden verschiedene sauerstoffzehrende/-anzeigende Stoffsysteme der Struktur *hydrochinoide Verbindung + Base* entwickelt. Es zeigte sich, dass die O₂-Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme von der verwendeten hydrochinoiden Verbindung und der Base abhängig ist. Die Funktionalität der Stoffsysteme wird durch das Überschreiten einer definierten relativen Feuchte aktiviert. Der Schwellenwert, der für die Aktivierung des Systems überschritten werden muss, kann durch den Sättigungs-a_w-Wert der verwendeten Base eingestellt werden. Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit und die maximale Sauerstoffaufnahme nehmen mit steigender Umgebungsfeuchte zu.

In dem nächsten Entwicklungsschritt wurde das Stoffsystem *Gallussäure + CaO* in verschiedene Mehrschichtpackstoff integriert. Hierbei zeigte der Verbund *PE/EVOH/PE(CaO)/Kaschierklebstoff(Gallussäure)/PEgeschäumt* die beste Charakteristik: 1. Gute Sauerstoffaufnahmecharakteristik (O₂-Zehrrate = 20,3 cm³O₂/(gScav.*d), maximale Sauerstoffaufnahme = 294 cm³O₂/m² bei p_{O2} = 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C), 2. Hohe Verbundhaftung. 3. Verringerung der effektiven O₂-Permeabilität des Packstoffes durch die O₂-zehrende Schicht, 4. Aktivierung des Verbundes durch das Überschreiten einer relativen Feuchte zwischen 92 und 100 %, 5. Zunahme der Sauerstoffzehrrate mit steigender Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, 6. Der Packstoff zeigte im Vergleich zu dem pulverförmigen Stoffsystem keine O₂-anzeigende Funktionalität.

Die sauerstoffzehrende Funktionalität des entwickelten Packstoffes könnte in weiterführenden Arbeiten durch eine modifizierte PE(CaO)-Folie, die eine höhere Basizität aufweist, weiter optimiert werden (siehe Diskussion in C2).

4.2.2 System D: Al-SiO – appliziert als nanoskalige Schicht

In diesem Kapitel werden kombinierte O₂-Scavenger/-Indikatorsysteme beschrieben, welche durch Vakuumbedampfung als nanoskalige Schicht (10 – 100 nm) appliziert werden. Die nanoskaligen Schichtsysteme bestehen aus Aluminium (Al), Zink (Zn), Eisen (Fe) bzw. Al-SiO. Die sauerstoffzehrende/-anzeigende Funktionalität dieser Schichten wird durch Feuchte aktiviert. Die metallisch-farbigen Schichten sollen sich durch die Sauerstoffaufnahme verfärben und hierdurch den Erschöpfungszustand des O₂-Scavengers wiedergeben (siehe Kapitel 2.2.1).

Die Entwicklung eines siegelbaren Mehrschichtpackstoffes mit einer sauerstoffzehrenden nanoskaligen Schicht wurde in drei Phasen durchgeführt: Im ersten Entwicklungsschritt wurde die sauerstoffzehrende/-anzeigende Funktionalität von verschiedenen nanoskaligen Metallschichten untersucht. Diese wurden in der nächsten Phase mit Aktivatorsubstanzen kombiniert, um die O₂-zehrende Funktionalität dieser Schichten zu verbessern. In der letzten Phase wurden Mehrschicht-Folien mit einer integrierten sauerstoffzehrenden nanoskaligen Hybridschicht untersucht. Weiterhin wurde eine Hybridschicht hergestellt, in der ein sauerstoffzehrendes Metall in eine Matrix integriert wurde, um die Verbundhaftung im Vergleich zu einer reinen Metallschicht zu verbessern.

D1: Halbzeuge mit einer O₂-zehrenden/-anzeigenden nanoskaligen Al-, Zn- bzw. Fe-Schicht

Bild 4-20 zeigt die Sauerstoffaufnahmecharakteristika von *Halbzeugen* mit einer *nanoskaligen Metallschicht* bei einem Sauerstoffstartpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % relativer Feuchte und 25 °C.

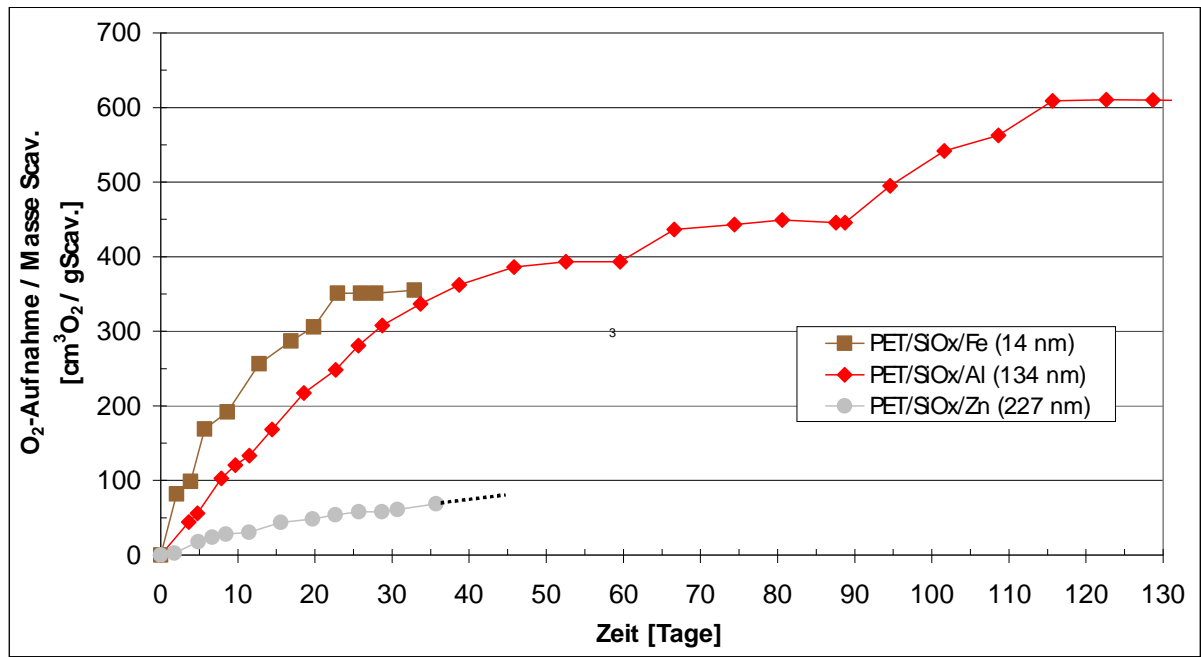


Bild 4-20: Sauerstoffaufnahme der Halbzeuge *PET/SiO_x/Metallschicht* bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), treppenförmiger Anstieg ist durch das Messverfahren begründet, Messpunkte beruhen auf Einfachbestimmungen

Tabelle 4-12 fasst die messtechnisch erfassten O₂-Zehrraten, maximalen Sauerstoffaufnahmen und Farbänderungen der Verbunde aus Bild 4-20 zusammen. Die O₂-Zehrrate wurde in der Einheit cm³O₂/d und nicht wie normalerweise in cm³O₂/(gScav*d), auf die Scavengermasse normiert, dargestellt. Dies ist folgendermaßen begründet: Die Metallschichten der Halbzeuge weisen sehr unterschiedliche Schichtdicken (14, 123 bzw. 227 nm) auf. Die Oxidation der Metallschichten beginnt an der Phasengrenzfläche. Die dahinterliegenden Atomschichten werden Anfangs nicht oxidiert und haben somit keinen Einfluss auf die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit. Dies bedeutet, dass eine Normierung der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit auf die O₂-Scavengermasse (Schichtdicke) die O₂-Zehrrate verfälschen würde.

Tabelle 4-12: Sauerstoffaufnahmekarakteristik, Farbänderung und berechnete maximale Sauerstoffaufnahme (Kapazität) der Halbzeuge *PET/SiO_x/Metallschicht* aus Bild 4-20 bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C, aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt, *= Sauerstoffaufnahme wurde vor Erreichen der maximalen Sauerstoffaufnahme beendet (siehe Bild 4-20), Ergebnisse beruhen auf Einfachbestimmungen

Halbzeug	Berechnete Kapazität laut Tabelle 2-4 [cm ³ O ₂ /gScav.]	Ermittelte maximale Sauerstoffaufnahme [cm ³ O ₂ /gScav.]	O ₂ -Zehrrate r (t= 0-3,5 d) bei p _{O2} =202,6 mbar [cm ³ O ₂ /d]	Farbänderung
PET/SiO _x /Fe	332	355	0,15	grau => grau-braun
PET/SiO _x /Al	667	610	0,27	silber => transparent
PET/SiO _x /Zn	92	(69)*	0,29	grau => bläulich-silber

Die untersuchten nanoskaligen Metallschichten weisen unterschiedliche Sauerstoffaufnahmekarakteristika und Farbänderungen auf. Die Schichten haben annähernd

die berechnete maximale Sauerstoffmenge aufgenommen. Weiterhin zeigen sie im Vergleich zu den in Tabelle 4-2/Kapitel 4.1.1 untersuchten pulverförmigen Metallen eine vielfach höhere maximale Sauerstoffaufnahme.

Dieser Sachverhalt kann durch das Herstellungsverfahren erklärt werden: Die Metalle wurden im Vakuum, d. h. bei Drücken von $< 10^{-5}$ mbar abgeschieden. Hierdurch werden sie annähernd elementar auf die Trägerschicht appliziert. Im Anschluss wurden die Halbzeuge bei annähernd Null Prozent relativer Feuchte aufbewahrt. Dies bedeutet, dass die Metallschichten keine Passivierungsschicht ausbilden konnten [49]. Aus diesem Grund zeigen die Metalle eine annähernd stöchiometrische Sauerstoffaufnahme.

D2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden nanoskaligen Al-, Zn- bzw. Fe-Schicht in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

In diesem Abschnitt werden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer nanoskaligen sauerstoffzehrenden Metallschicht in Kombination mit einer Aktivatorschicht untersucht.

Die nanoskaligen Metallschichten wurden mit der Aktivatorsubstanz NaCl bzw. CaO kombiniert, um die O₂-Zehrraten der Schichten zu beschleunigen. Die Aktivatorsubstanzen wurden durch Vakuumbedampfung als nanoskalige Schicht oder in den Kaschierklebstoff (KK) integriert appliziert (siehe Kapitel 3.2.2.2):

1. PET/SiO_x/O₂-zehrende nanoskalige Metallschicht/nanoskalige Aktivatorschicht/KK/Siegelschicht
2. PET/SiO_x/O₂-zehrende nanoskalige Metallschicht/KK(Aktivatorsubstanz)/Siegelschicht

Um die Packstoffe zu bewerten, wurde die Sauerstoffaufnahmecharakteristik ($p_{O_2}=202,6$ mbar, 100 % r. F. und 25 °C) und die Verbundhaftung ermittelt.

Die untersuchten Packstoffe zeigten nach der Sauerstoffaufnahme keine Verbundhaftung mehr (Packstoffe waren delaminiert). Aus diesem Grund wird auf die Darstellung der Sauerstoffaufnahmecharakteristika verzichtet.

Um die Verbundhaftung optimieren zu können, wurden die Delaminationsstellen der Packstoffe näher untersucht. Die Untersuchungen wurden exemplarisch an den in Tabelle 4-13 dargestellten Verbunden durchgeführt.

Tabelle 4-13: Delaminationsstelle der Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden nanoskaligen Al-, Zn- bzw. Fe-Schicht: Ermittelt durch IR-Spektroskopie und ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy): Siehe Tabelle 3-4/Kapitel 3.1.3.5, Ergebnisse beruhen auf Zweifachbestimmungen

Packstoff	Delamination zwischen		IR-Spektrum
	Folie 1	Folie 2	
PET/SiO _x /Al/KK2(20 % CaO)/PA	PET/SiO _x /Al	Al/KK2(20 % CaO)/PA	siehe Bild 7-10/ Anhang 7.2
PET/SiO _x /Zn/KK2(20 % NaCl)/PA	PET/SiO _x /Zn	Zn/KK2(20 % NaCl)/PA	siehe Bild 7-11/ Anhang 7.2
PET/SiO _x /Fe/KK2(20 % NaCl)/PA	PET/SiO _x /Fe	Fe/KK2(20 % NaCl)/PA	siehe Bild 7-12/ Anhang 7.2

Die Mehrschichtpackstoffe zeigen jeweils eine Delamination innerhalb der O₂-zehrenden Metallschicht Al, Zn, bzw. Fe.

Dieses Ergebnis beruht auf folgenden Untersuchungen: 1. Auf der Innenseite der Folie 1 und Folie 2 konnten die jeweiligen Metalle in ähnlichen Mengen nachgewiesen werden

(ICP-MS-Analyse). 2. Die Innenseite der Folie 1 zeigte keine Spuren des Kaschierklebstoffes KK2 (IR-Spektroskopie).

Der Grund für die Delamination der Packstoffe innerhalb der O₂-zehrenden Schicht kann durch die Oxidation der Metallschicht erklärt werden: Durch den Oxidationsprozess wird die Metallschicht schrittweise aufgelöst und als Oxid wieder abgeschieden (siehe Kapitel 2.2.1). Durch diesen Mechanismus entstehen sehr poröse Oxidschichten [41], [47], welche eine verminderte Stabilität aufweisen.

Um die Stabilität der sauerstoffzehrenden nanoskaligen Metallschichten zu optimieren, wurde im nächsten Entwicklungsschritt das zu oxidierende Metall in eine Matrix eingebettet. Hierbei soll die Matrix die Stabilität der sauerstoffzehrenden Schicht, unabhängig von dem Oxidationszustand des Metalls, sicherstellen.

D3: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden *nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht* in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

Es wurden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer sauerstoffzehrenden *nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht* untersucht. Das sauerstoffzehrende Aluminium wurde in eine SiO-Matrix eingebettet, um die Verbundhaftung der Packstoffe zu optimieren. Als Aktivatorsubstanzen wurden, wie im Vorangegangenen, NaCl und CaO verwendet.

Die Mehrschichtpackstoffe weisen folgende Struktur auf:

Packstofftyp 1: PET/SiO_x/KK1_E/PET/*nanoskalige Al-SiO-Hybridschicht*/ KK1_E (Aktivatorsubstanz)/PEgeschäumt

Packstofftyp 2: PET/SiO_x/KK1_E/PET/*nanoskalige Al-SiO-Hybridschicht*/ *nanoskalige Aktivatorschicht* /KK1_E/PEgeschäumt

Um die Packstoffe zu bewerten, wurde die Sauerstoffaufnahmecharakteristik (p_{O2}=202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C), die Farbänderung durch die Sauerstoffaufnahme und die Verbundhaftung untersucht.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik

Der Packstofftyp 1 mit NaCl als Aktivatorsubstanz zeigte innerhalb von 40 Tagen keine signifikante Sauerstoffaufnahme. Der Packstofftyp 2 delaminierte während der Sauerstoffaufnahme. Aus diesem Grund wird in Bild 4-21 lediglich die Sauerstoffaufnahme des Packstofftyps 1, mit CaO als Aktivatorsubstanz, dargestellt.

Die Packstoffe zeigen unabhängig von der CaO-Konzentration eine Induktionszeit von 8 Tagen. Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit nimmt mit zunehmender CaO-Konzentration zu. Die große Messunsicherheit der dargestellten Verbunde ist durch die geringe O₂-Scavengermasse der Al-SiO-Schicht begründet.

Die zunehmende O₂-Zehrrate der Packstoffe mit steigender CaO-Konzentration kann durch das Vorhandensein einer Passivierungsschicht erklärt werden: Durch die zunehmende Menge an Kalziumoxid steigt die Menge an frei verfügbaren Hydroxid-Ionen, welche bei 100 % relativer Luftfeuchte durch die Reaktion vom CaO zum Ca(OH)₂ entstehen. Diese sind für die Auflösung der Passivierungsschicht notwendig (siehe Kapitel 2.2.1). Die Passivierungsschicht wird mit einer zunehmenden Menge an verfügbaren Hydroxid-Ionen schneller aufgelöst, welches sich in der steigenden O₂-Zehrrate widerspiegelt.

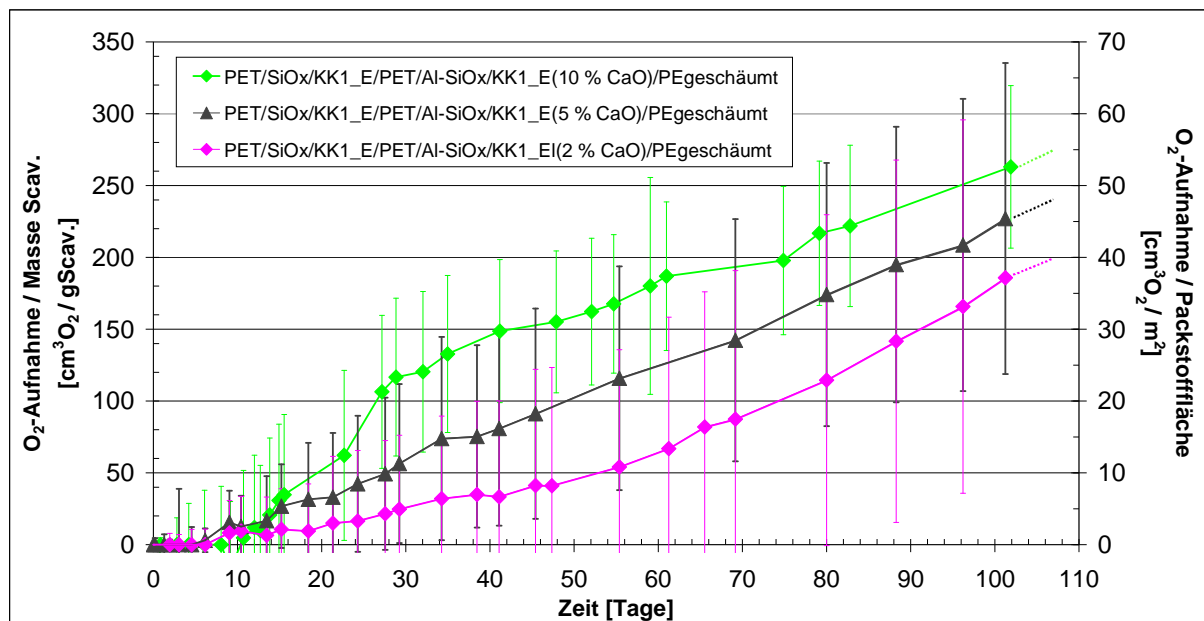


Bild 4-21: Sauerstoffaufnahme des Packstoffes *PET/SiO_x/KK1_E/PET/Al-SiO*, in Abhängigkeit von der CaO-Konzentration, bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % relativer Feuchte und 25 °C (aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt), Sauerstoffaufnahme pro gScav ist bezogen auf die gesamte Masse der Al-SiO-Schicht, Messpunkte beruhen auf Fünffachbestimmungen, Fehlerbalken stellen ein Intervall von ± 2xStandardabweichung bezogen auf die Einheit cm³O₂/gScav dar

Die Sauerstoffaufnahme pro Gramm Scavenger in Bild 4-21 wurde auf die Masse der gesamten Al-SiO-Schicht und nicht auf die Masse des Aluminiums bezogen, da das Aluminium bei einer vollständigen Oxidation zum Al(OH)₃ maximal 679 cm³O₂/gAl (für ρ_{O₂} = 1,31 g/l [25 °C]) aufnehmen kann (siehe Tabelle 2-4/Kapitel 2.2.1). Der Packstoff mit 10 % CaO hatte jedoch schon nach 101 Tagen eine Sauerstoffmenge von 263 ± 111 cm³O₂ pro Gramm Al-SiO-Schicht aufgenommen. Dies würde einer Sauerstoffaufnahme von ca. 3000 cm³O₂ pro Gramm Aluminium entsprechen (Al-SiO-Schicht: Al/SiO = 0,1/1 mol). Dies bedeutet, dass nicht nur das Aluminium sondern auch das SiO als O₂-Scavenger fungiert [78], [79]. Unter der Annahme, dass das Aluminium vollständig zum Al(OH)₃ und das SiO zum SiO₂ reagiert, beträgt die theoretische maximale Sauerstoffaufnahme (Kapazität) der Al-SiO-Schicht 316 cm³O₂/g Al-SiO.

Sauerstoffaufnahmecharakteristik in Abhängigkeit von der relativen Feuchte

Weiterhin wurde die Sauerstoffaufnahme des Packstoffes *PET/SiO_x/KK1_E/PET/Al-SiO/KK1_E(10 % CaO)/PEgeschäumt* in Abhängigkeit von der relativen Feuchte (0, 9, 29, 53, 75, 84, 92 und 100 %) bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar und 25 °C untersucht. Hierdurch soll die relative Feuchte ermittelt werden, welche für die Aktivierung der sauerstoffzehrenden Funktionalität überschritten werden muss. Es wurden jeweils Fünffachbestimmungen durchgeführt. Der Packstoff zeigte innerhalb des Untersuchungszeitraums von 30 Tagen nur bei einer relativen Feuchte von 100 % eine signifikante Sauerstoffaufnahme.

Der Grund für diesen Sachverhalt ist in dem Sättigungs-a_w-Wert von 0,98 für Ca(OH)₂ – Reaktionsprodukt von CaO mit Wasser – begründet (siehe Tabelle 4-8) und wurde bei den Systemen C1 in Kapitel 4.2.1 diskutiert.

Sauerstoffanzeigende Funktionalität

Wie zu Beginn dieses Unterkapitels beschrieben, sollte der entwickelte Packstoff eine kombinierte O₂-Scavenger/-Indikatorfunktionalität aufweisen. Die untersuchten Verbunde der Struktur *PET/SiO_x/KK1_E/PET/Al-SiO/KK1_E(CaO)/PEgeschäumt* zeigten jedoch keine sichtbaren Farbänderungen. Die transparenten Packstoffe wiesen vor und nach der Sauerstoffaufnahme von ca. 101 Tagen (entsprechend Bild 4-21) eine gelblich-braune Färbung auf. Dies bedeutet, dass der entwickelte Packstoff keine O₂-Indikatorfunktionalität darstellt.

Verbundhaftung

Die Verbundhaftung der Packstoffe *PET/SiO_x/KK1_E/PET/Al-SiO/KK1_E(CaO)/PEgeschäumt* wurde sowohl vor als auch nach einer Sauerstoffaufnahme von ca. 101 Tagen (entsprechend Bild 4-21) untersucht.

Die Verbunde zeigten vor und nach der Sauerstoffaufnahme eine ähnliche Verbundhaftung zwischen $2,1 \pm 0,8$ und $4,3 \pm 1,5$ N/15 mm (siehe

Tabelle 7-20/Anhang 7.2). Diese Werte stellen für die anvisierte Lebensmittelapplikation ein zufrieden stellendes Ergebnis dar.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der entwickelte siegelbare Mehrschichtpackstoff mit der sauerstoffzehrenden Al-SiO-Hybridschicht eine gute Verbundhaftung aufweist. Die Induktionszeit von 8 Tagen ist jedoch für die anvisierte Lebensmittelapplikation deutlich zu lang. Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ist ebenfalls zu langsam.

Um die Induktionszeit zu verkürzen und die maximale Sauerstoffaufnahme bzw. O₂-Zehrrate zu erhöhen, sollte in weiterführenden Arbeiten eine Al-SiO-Hybridschicht mit einem höheren Aluminiumanteil von beispielsweise 50 % hergestellt werden. Jedoch wird jede Erhöhung des Aluminiumanteils eine Verringerung der Verbundhaftung zur Folge haben.

Weiterhin wäre es vorstellbar, dass die O₂-Zehrrate durch die Verwendung einer Matrix, welche ein negativeres Normalpotential als Aluminium aufweist, gesteigert werden könnte. Die Matrix würde als Oxidationskeim fungieren [101]. Dies würde zu einem „anoxidieren“ des Aluminiums (Erzeugung von Fehlstellen im Metallgitter) führen und somit ebenfalls die Sauerstoffaufnahme beschleunigen.

D1 – D3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus D1 - D3

Es wurden *Halbzeuge* mit sauerstoffzehrenden/-anzeigenden *nanoskaligen Metallschichten* entwickelt. Die Metalle Aluminium, Zink und Eisen wurden durch Vakuumbedampfung appliziert. Die Metallschichten zeigten eine sehr hohe maximale Sauerstoffaufnahme, die annähernd der stöchiometrischen Sauerstoffaufnahme entspricht.

Im nächsten Entwicklungsschritt wurden die sauerstoffzehrenden/-anzeigenden Halbzeuge in *siegelbare Mehrschichtpackstoff* integriert. Die Verbunde delaminierten jedoch während der Sauerstoffaufnahme innerhalb der O₂-zehrenden Metallschicht – begründet durch die Oxidbildung.

Aus diesem Grund wurden in der nächsten Phase Mehrschichtpackstoffe mit einer sauerstoffzehrenden *nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht* hergestellt. Das Aluminium fungierte als O₂-Scavenger und das SiO stellte die Verbundhaftung des Packstoffes sicher. Die Verbunde haben folgende Charakteristik: 1. Die Packstoffe zeigen erst nach einer Induktionszeit von 8 Tagen eine signifikante Sauerstoffaufnahme, 2. Die sauerstoffzehrende

Funktionalität wird durch das Überschreiten einer relativen Feuchte zwischen 92 und 100 % aktiv. Dies bedeutet, dass der Verbund bei relativen Feuchten ≤ 92 % gelagert werden kann. 3. Die Al-SiO-Hybridschicht zeigt keine O₂-anzeigende Funktionalität – im Vergleich zu der reinen Aluminiumschicht, 4. Die Packstoffe haben vor und nach der Sauerstoffaufnahme eine gute Verbundhaftung.

Wie im Vorangegangenen erwähnt sollte in weiterführenden Arbeiten die Induktionszeit und die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit der Verbunde weiter optimiert werden.

4.3 Funktionelle Charakterisierung und Bewertung der hergestellten sauerstoffanzeigenden Systeme

4.3.1 System E: Gallussäure + Base – integriert in Lacksysteme

Bei dem System *Gallussäure + Base* handelt es sich um ein O₂-Indikatorsystem, welches das Überschreiten eines bestimmten O₂-Schwellenwertes durch einen Farbumschlag anzeigt. Die Funktionalität wird durch Feuchte aktiviert (siehe Kapitel 2.2.1). Das System soll durch einen Lackier- bzw. Druckprozess appliziert werden.

Die Entwicklung des Systems wurde in einem zweistufigen Verfahren durchgeführt: Im ersten Schritt wurde die O₂-anzeigende Funktionalität von unterschiedlichen Halbzeugen untersucht. In der nächsten Phase wurden siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit integrierten O₂-anzeigenden Halbzeugen charakterisiert.

E1: Sauerstoffanzeigende Halbzeuge mit einer Gallussäure-enthaltenden Lackschicht in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

Es wurde untersucht, ob die Halbzeuge *PE(CaCO₃)_{gereckt}/Lack(Gallussäure)* und *PET/SiO_x/Lack(Base)/Lack(Gallussäure)* bei Exposition mit Luftsauerstoff eine Farbänderung aufweisen. Die Untersuchung wurde bei einem Sauerstoffpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % relativer Feuchte und 25 °C durchgeführt.

Tabelle 4-14 zeigt diejenigen Halbzeuge, welche bei diesen Untersuchungsbedingungen eine Farbänderung aufwiesen.

Tabelle 4-14: Farbänderung der Halbzeuge *PE(CaCO₃)_{gereckt}/Lack(Gallussäure)* und *PET/SiO_x/Lack(Base)/Lack(Gallussäure)* bei einem O₂-Partialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25 °C (Die Halbzeuge wurden zum Zeitpunkt t=0 dem erwähnten p_{O2} und relativen Feuchte ausgesetzt: Systeme waren zu t=0 nicht aktiviert), Charakterisierungszeitpunkt: Zeitpunkt der Beobachtung (nicht Farbänderung), Ergebnisse beruhen auf Einfachbestimmungen

PN.	Halbzeug	Charakterisierungszeitpunkt, Farbänderung
E1.1	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L1_M (5,0 % Gallussäure)	23 h, weiß ⇒ dunkelgrau
E1.2	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L1_M (8,3 % Gallussäure)	
E1.3	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L1_M (11,6 % Gallussäure)	
E1.4	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L1_M (15,0 % Gallussäure)	
E1.7	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L4_M_EA (1,6 % Gallussäure)	19 h, weiß ⇒ hellgrau
E1.8	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L4_M_EA (3,8 % Gallussäure)	
E1.9	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L4_M_EA (6,0 % Gallussäure)	
E1.10	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L4_M_EA (8,0 % Gallussäure)	
E1.11	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L4_M_EA (9,6 % Gallussäure)	

Fortführung der Tabelle 4-14

E1.12	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L5 (6,7 % Gallussäure)	24 h, weiß ⇒ dunkelgrau
E1.13	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L5 (10,0 % Gallussäure)	
E1.14	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L5 (13,3 % Gallussäure)	
E1.15	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L5 (16,7 % Gallussäure)	
E1.21	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L8_E (6,7 % Gallussäure)	16 h, weiß ⇒ dunkelgrau
E1.22	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L8_E (10,0 % Gallussäure)	
E1.23	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L8_E (13,3 % Gallussäure)	
E1.24	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L8_E (16,7 % Gallussäure)	
E1.25	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L9 (0,7 % Gallussäure)	18 h, weiß ⇒ dunkelgrau
E1.26	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L9 (3,3 % Gallussäure)	
E1.27	PE(CaCO ₃) _{gereckt} / L9 (6,7 % Gallussäure)	
E2.1	PET/SiO _x /L1_M (6,7 % KOH_1)/L1_M (5,0 % Gallussäure)	25 h, transparent ⇒ hellorange
E2.2	PET/SiO _x /L1_M (8,9 % KOH_1)/L1_M (5,0 % Gallussäure)	
E2.3	PET/SiO _x /L1_M (11,1 % KOH_1)/L1_M (5,0 % Gallussäure)	
E2.4	PET/SiO _x /L1_M (13,3 % KOH_1)/L1_M (5,0 % Gallussäure)	
E2.33	PET/SiO _x /L9 (6,7 % NaOH_2)/L1_M (0,7 % Gallussäure)	20 h, keine Farbänderung 70 h, transparent ⇒ hellgrün
E2.37	PET/SiO _x /L9 (6,7 % KOH_1)/L1_M (0,3 % Gallussäure)	30 h, keine Farbänderung 70 h, transparent ⇒ hellgrün
E2.38	PET/SiO _x /L9 (6,7 % KOH_1)/L1_M (0,7 % Gallussäure)	
E2.39	PET/SiO _x /L9 (6,7 % KOH_1)/L1_M (1,0 % Gallussäure)	
E2.40	PET/SiO _x /L9 (6,7 % KOH_1)/L1_M (1,3 % Gallussäure)	
E2.41	PET/SiO _x /L9 (13,3 % KOH_2)/L1_M (0,3 % Gallussäure)	30 h, keine Farbänderung 70 h, transparent ⇒ hellgrün
E2.42	PET/SiO _x /L9 (13,3 % KOH_2)/L1_M (0,7 % Gallussäure)	
E2.43	PET/SiO _x /L9 (13,3 % KOH_2)/L1_M (1,0 % Gallussäure)	
E2.44	PET/SiO _x /L9 (13,3 % KOH_2)/L1_M (1,3 % Gallussäure)	

Die dargestellten Packstoffe zeigen unterschiedliche Farbänderungen. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: 1. Die Endfarbe ist von der verwendeten Base abhängig, da das Kation der Base mit der Carboxylatgruppe der Gallussäure interagiert. Diese Abhängigkeit wird auch von dem untersuchten pulverförmigen Stoffsystem *Gallussäure + Base* bestätigt (siehe Tabelle 4-7/Kapitel 3.2.2.1). 2. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Farbänderung durch eine Wechselwirkung der Lackbestandteile mit der Gallussäure beeinflusst wird.

E2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einem O₂-anzeigenden Halbzeug

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der untersuchten O₂-anzeigenden Mehrschichtpackstoffe mit der Struktur *PET/SiO_x/KK/O₂-anzeigender Indikatorpunkt/KK/Siegelschicht* behandelt. Indikatorpunkt bedeutet, dass das O₂-anzeigende System partiell als Quadrat in den Packstoff integriert ist. KK steht für Kaschierklebstoff. Das O₂-anzeigende System *PE(CaCO₃)_{gereckt}/Lack(Gallussäure)* bzw. *Lack(Base)/Lack(Gallussäure)* ist partiell, in Form eines Quadrates (Indikatorpunkt), in dem Packstoff integriert.

Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Farbänderung in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck und der Zeit
- Verbundhaftung
- O₂-Schwellenwert für die Farbänderung
- Relative Feuchte zur Aktivierung des O₂-Indikators
- Wasserdampf- und Sauerstoffinduktionszeit
- Lichtmikroskopische Untersuchung

Farbänderung

Die Farbänderung der O₂-anzeigenden Packstoffe wurde messtechnisch als Farbverschiebung ΔE erfasst. In Tabelle 7-21/Anhang 7.2 ist die Farbänderung der Verbunde in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck (0 / 5,1 / 20,3 / 101,3 bzw. 202,6 mbar), der Zeit (nach 24 und 48 h) für 100 % relative Feuchte und 25 °C dargestellt.

Die Mehrschichtpackstoffe mit dem O₂-anzeigenden Halbzeug *Lack(Base)/Lack(Gallussäure)*, E3.11 - E3.15, zeigten für die untersuchten Sauerstoffpartialdrücke innerhalb des Untersuchungszeitraums von 48 h keine signifikante Farbänderung.

Die Verbunde mit dem O₂-zeigenden System *PE(CaCO₃)_{gereckt}/Lack(Gallussäure)* wiesen folgende Abhängigkeiten auf: 1. Alle Packstoffe (E3.1 - E3.10) zeigten für Sauerstoffpartialdrücke $\geq 20,3$ mbar innerhalb von 24 h eine Farbänderung von weiß nach grau. 2. Bei Sauerstoffpartialdrücken $\geq 5,1$ mbar wiesen die Verbunde (E3.5 - E3.10) erst nach 48 h eine Farbänderung auf.

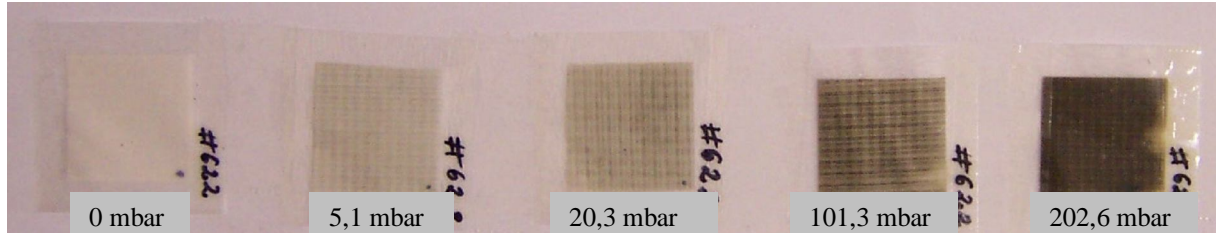


Bild 4-22: Farbe des Packstoffs E3.9 *PET/SiO_x/KK1_E/Indikatorpunkt-[L1_M (5,0 % Gallussäure)/PE(CaCO₃)gereckt]/KK1_E/PEgeschäumt*, nach einer Sauerstoffexposition von 48 h in Abhängigkeit von dem O₂-Partialdruck (0 / 5,1 / 20,3 / 101,3 / 202,6 mbar) bei 100 % relativer Feuchte und 25 °C, KK1_E: Kaschierklebstoff, L1_M: Lack

3. Die Ergebnisse zeigen keine signifikante Abhängigkeit zwischen der Intensität der Farbänderung und der verwendeten Gallussäurekonzentration in der Lackschicht. Dies bedeutet, dass die maximale Farbintensität, bei den applizierten Schichtdicken, bereits durch eine Gallussäurekonzentration von 5 % erreicht wird.

Verbundhaftung

Die Verbundhaftung der O₂-anzeigenden Packstoffe E3.1 - E3.10 ist in Tabelle 7-22/Anhang 7.2 dargestellt. Die Verbundhaftung wurde zwischen dem O₂-anzeigenden System und der Sperrschichtfolie PET/SiO_x (Trennstelle 1) bzw. der Siegelschicht (Trennstelle 2) vor und nach der Farbänderung erfasst.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verbundhaftungen an der Trennstelle 2 deutlich niedriger ist als an der Trennstelle 1. Darüber hinaus ist die Verbundhaftung nach der Farbänderung geringer als vor dem Farbumschlag. Die Verbundhaftungen bewegt sich zwischen 0,13 und 1,04 N/15 mm.

Dies bedeutet, dass die Verbundhaftung für die anvisierte Lebensmittelapplikation zu gering ist.

Sauerstoffschwellenwert für die Farbänderung

Der Packstoffe E3.9 wurde verwendet, um den Sauerstoffschwellenwert des O₂-anzeigenden Systems zu bestimmen. Der O₂-Schwellenwert ist derjenige Sauerstoffpartialdruck, bei dessen Überschreiten der O₂-Indikator eine Farbänderung zeigt.

Die Farbverschiebung ΔE des Verbundes wurde in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck (0 / 0,5 / 1,5 / 3,0 / 5,1 / 20,3 / 101,3 und 202,6 mbar) für 100 % relative Feuchte und 25 °C bestimmt (siehe Tabelle 7-23/Anhang 7.2). Der Packstoff zeigte bei Sauerstoffpartialdrücken ≥ 3 mbar eine Farbänderung. Bei Partialdrücken $\leq 1,5$ mbar konnte keine Farbänderung festgestellt werden. Dies bedeutet, dass der O₂-Schwellenwert des Systems zwischen 1,5 - 3,0 mbar liegt.

Relative Feuchte zur Aktivierung des O₂-Indikators

Um die relative Feuchte zu ermitteln, welche überschritten werden muss, damit die O₂-anzeigende Funktionalität aktiviert wird, wurde die Farbverschiebung des Packstoffes E3.9 für verschiedene relative Feuchten (0, 10, 31, 53, 84, 92 und 100 %), bei einem O₂-Partialdruck von 202,6 mbar und 25 °C bestimmt (siehe Tabelle 7-24/Anhang 7.2).

Der Packstoff zeigte bei den relativen Feuchten 100, 92 und 84 % eine signifikante Farbänderung. Bei relativen Feuchten ≤ 53 % konnte keine signifikante Farbänderung festgestellt werden. Dies bedeutet, dass eine relative Feuchte zwischen 53 und 84 % überschritten werden muss, damit die O₂-anzeigende Funktionalität des Systems aktiviert wird.

Wasserdampf- und Sauerstoff-Induktionszeit

Bei der *Wasserdampfinduktionszeit* handelt es sich um die Zeit, die notwendig ist damit die O₂-anzeigende Funktionalität eines Packstoffes aktiviert wird. Die *Sauerstoffinduktionszeit* gibt die Zeit wieder, die dieser initialisierte Packstoff benötigt, um eine signifikante Farbänderung ($\Delta E = 10$ siehe Kapitel 3.1.3.2) zu erreichen.

Die Wasserdampf- und Sauerstoffinduktionszeit soll für die O₂-anzeigenden Packstoffe E3.1, E3.5 und E3.9 bestimmt werden. Die Verbunde unterscheiden sich in den Siegelfolien, welche unterschiedliche Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten aufweisen (siehe Tabelle 4-15). Hierdurch sollen die Induktionszeiten des O₂-Indikators in Abhängigkeit von den Stofftransportvorgängen zum O₂-anzeigenden System untersucht werden.

Tabelle 4-15: Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeiten der Siegelfolien der O₂-anzeigenden Packstoffe E3.9, E3.5 und E3.1 (laut Tabelle 7-2/Anhang 7.2)

PN.	Siegelfolie	Dicke [μm]	OTR (25 °C/50 % r. F.) [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$]	WVTR (25 °C/85 % => 0% r. F.) [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$]
E3.9	PEgeschäumt	41,8 \pm 2,3	6880	11,1
E.3.5	Nucrel	35,0 \pm 6,4	3772	2,6
E3.1	PE_1	40,0 \pm 0,8	3591	6,7

Die Farbverschiebung ΔE der O₂-anzeigenden Packstoffe wurde in Abhängigkeit von der Zeit erfasst. Bild 4-23 zeigt die Farbverschiebung der Verbunde mit *aktivierter* und *nicht aktivierter* O₂-Indikatorfunktion (bei t=0). Die Kurvenverläufe der Packstoffe E3.1, E3.5 und E3.9 unterscheiden sich nicht signifikant. Aus diesem Grund wurden die ermittelten

Zeiten 1 und 2 als Mittelwerte der drei Packstoffe dargestellt. Bei der Zeit 1 und Zeit 2 handelt es sich um die Zeit, die der *aktivierte* bzw. *nicht aktivierte* Verbund benötigt, um eine signifikante Farbänderung ($\Delta E = 10$) aufzuweisen.

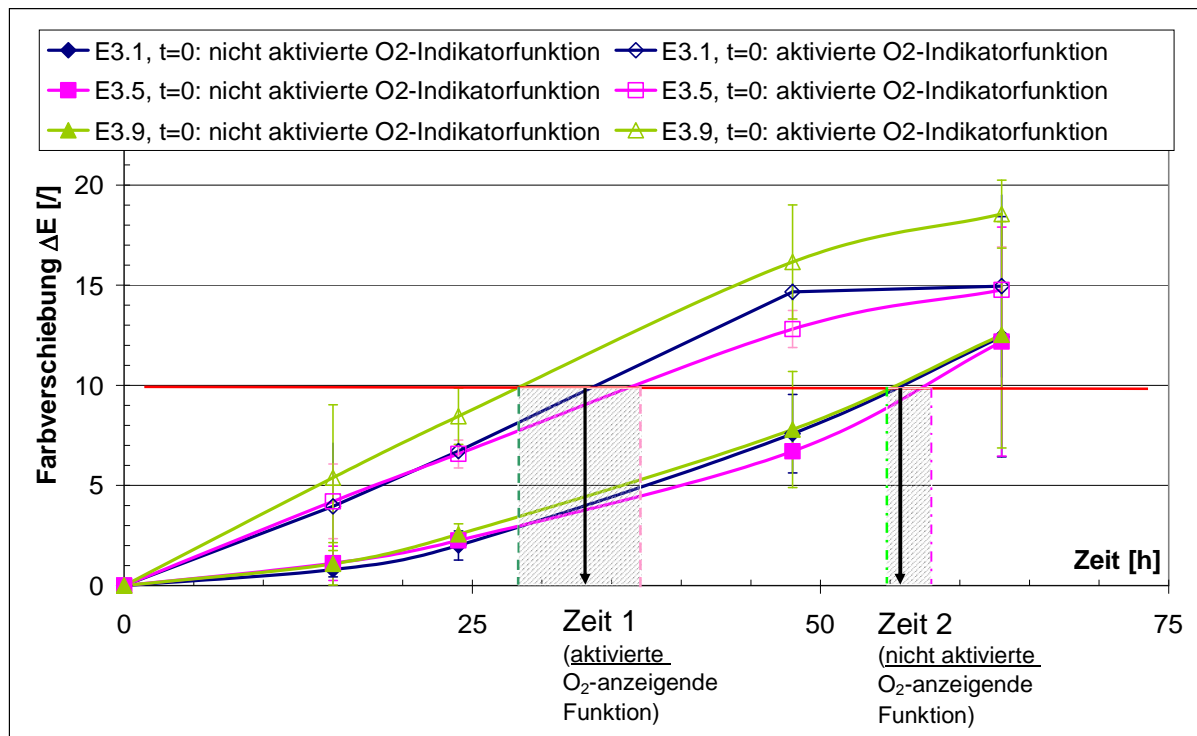


Bild 4-23: Farbverschiebung der Packstoffe E3.1, E3.5 und E3.9 in Abhängigkeit von der Zeit bei einem O_2 -Partialdruck von 3,0 mbar, 100 % r. F. und 25°C: Mit nicht aktivierter und aktivierter O_2 -Indikatorfunktion zum Zeitpunkt $t=0$, ΔE -Werte basieren auf drei Proben mit je zehn Messpunkten, Fehlerbalken stellen ein Intervall von $\pm 2 \times$ Standardabweichung dar

Die Zeit 1 entspricht der im Vorangegangenen beschriebenen Sauerstoffinduktionszeit. Die Wasserdampfinduktionszeit ist die Differenz aus der Zeit 2 und der Zeit 1. Dies ist die Zeit, die notwendig ist, um die O_2 -anzeigende Funktionalität des Packstoffes zu aktivieren (siehe Tabelle 4-15).

Tabelle 4-16: Ermittelte Zeit 1 (Sauerstoffinduktionszeit), Zeit 2 und errechnete Wasserdampfinduktionszeit der Packstoffe E3.1, E3.5 und E3.9 aus Bild 4-23 (für $p_{O_2} = 3,0$ mbar, 100 % r. F. und 25 °C)

Zeit 1 (Sauerstoffinduktionszeit) [h]	33,3 +3,9/-4,5
Zeit 2 [h]	56,6 +2,0/-1,0
Zeit 2 - Zeit 1 = Wasserdampfinduktionszeit [h]	23,5 +5,3/-4,9

Die Farbverschiebung der *nicht aktivierten* Packstoffe, *PET/SiO_x/KKI_E/Indikatorpunkt-L1_M (5,0 % Gallussäure)/PE(CaCO₃)_{gereckt}/KKI_E/Siegelfolie*, zeigt keine Abhängigkeit von der verwendeten Siegelfolie. Die Siegelfolien weisen Wasserdampfdurchlässigkeiten auf, die sich um den Faktor 4,3 unterscheiden. Dies sollte sich in der Geschwindigkeit der Farbverschiebung widerspiegeln. Ein Erklärungsansatz für die gegenläufige Beobachtung ist, dass die Farbverschiebung nicht durch die Wasserdampfpermeation durch die Siegelfolie limitiert ist, sondern durch die O_2 -anzeigende Reaktion: Wie in Kapitel 2.2.1 dargelegt, muss das $CaCO_3$ in der $PE(CaCO_3)_{gereckt}$ -Folie einen $pH \geq 8$ erzeugen, damit die O_2 -anzeigende

Funktionalität aktiviert wird. Es scheint, dass dieser Schritt langsamer von statten geht als der Stofftransport durch die Siegelfolie.

Die Farbverschiebung der *aktivierten* Verbunde zeigt, dass der Packstoff mit der PEgeschäumt-Folie tendenziell eine schnellere Farbverschiebung aufweist als die Verbunde mit einer Nucrel- bzw. PE_1-Folie. Dies korreliert mit der ca. zweifach höheren Sauerstoffdurchlässigkeit der PEgeschäumt-Folie gegenüber den beiden anderen Siegelfolien. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Farbverschiebung von dem Sauerstofftransport durch die Siegelfolie abhängig ist.

Lichtmikroskopische Untersuchung

Der Packstoff E3.9 wurde mit dem Lichtmikroskop untersucht. Hierdurch sollte überprüft werden, ob die in dem Lacksystem L1_M mit 5 % gelöste Gallussäure nach der Aushärtung des Lackes in gelöster oder disperser Form vorliegt. Hierzu wurde der Lack L1_M mit einer Gallussäurekonzentration von 0 und 5 % auf einen Objektträger (OT) appliziert und mit einem Lichtmikroskop untersucht. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in Bild 7-7 und Bild 7-8 im Anhang 7.2 dargestellt.

Die Lackschicht mit 5 % Gallussäure zeigt Kristalle mit einer Länge von ca. 1 µm. Aufgrund der sehr kleinen Kristallstruktur konnten diese Kristalle hinsichtlich der Kristallform nicht eindeutig als Gallussäurekristalle identifiziert werden. Die Kristallform der Gallussäure ist in Bild 7-9/Anhang 7.2 dargestellt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass es sich bei den kristallinen Formen um Gallussäurekristalle handelt, da die Gallussäure die einzige Substanz war, welche in dem Lacksystem nachträglich gelöst wurde. Die Lackschicht ohne Gallussäure zeigte keine kristallinen Formen.

E1 - E2: Zusammenfassung der Ergebnisse aus E1 - E2

In dem ersten Entwicklungsschritt wurden sauerstoffanzeigende **Halbzeuge** der Struktur $PE(CaCO_3)_{gereckt}/Lack(Gallussäure)$ und $PET/SiO_x/basischer\ Lack/Lack(Gallussäure)$ entwickelt. Die Verbunde zeigen bei einer Sauerstoffexposition mit einem O_2 -Partialdruck von 202,6 mbar, 100 % relativer Feuchte eine signifikante Farbänderung innerhalb von ≤ 48 h.

Im nächsten Entwicklungsschritt wurden die entwickelten Halbzeuge partiell in **siegelbare Mehrschichtpackstoffe** integriert und auf ihre O_2 -anzeigende Funktionalität charakterisiert. Die Mehrzahl der untersuchten O_2 -anzeigenden Mehrschichtpackstoffe verfärbte sich bei O_2 -Partialdrücken von $\geq 20,3$ mbar innerhalb von 24 h von weiß nach grau. Weiterhin zeigte sich, dass durch eine Gallussäurekonzentration von > 5 % die Intensität der Farbänderung in der Lackschicht nicht weiter gesteigert werden kann.

Aus den untersuchten Mehrschichtpackstoffen wurde der Packstoff $PET/SiO_x/KK1_E/Indikatorpunkt-[L1_M(5\% \text{ Gallussäure})/PE(CaCO_3)_{gereckt}]/KK1_E/Siegelschicht$ weiterführend untersucht. Dieser zeigt folgende Charakteristik: Die O_2 -anzeigende Funktionalität wird durch das Überschreiten von einer relativen Feuchte zwischen 53 - 84 % aktiviert. Dies erlaubt die Lagerung des Packstoffes bei relativen Feuchten von ≤ 53 %. Bei einer relativen Feuchte von 100 % benötigt der O_2 -Indikator 23,5 +5,3/-4,9 Stunden bis seine Funktionalität aktiviert ist. Das aktivierte System zeigt innerhalb von 33,3 +3,9/-4,5 Stunden eine Farbänderung von weiß nach grau, wenn der O_2 -Schwellenwert, der zwischen 1,5 - 3,0 mbar liegt, überschritten wird. Die Verbundhaftung des Packstoffes ist für die anvisierte Lebensmittelapplikation zu gering und muss in weiterführenden Arbeiten optimiert werden.

5 Ergebniszusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von sauerstoffzehrenden und -anzeigenden Packstoffen für Lebensmittel. Durch die sauerstoffzehrende Funktionalität soll die Sauerstoffexposition des Packgutes minimiert werden, um den Verderb des Füllgutes zu verlangsamen. Die Aufgabe des O₂-Indikators besteht darin, dem Verbraucher eine erhöhte Sauerstoffaufnahme des Packgutes, innerhalb der Mindesthaltbarkeit, anzuzeigen. Die entwickelten sauerstoffzehrenden und -anzeigenden Systeme können durch verschiedene Konvertierungsverfahren in Mehrschichtpackstoffe integriert werden, um unterschiedlichste Packstoffstrukturen mit diesen Funktionalitäten ausstatten zu können.

Aus diesem Grund wurden Stoffe aus der Gruppe der **Metalle** und **hydrochinoiden Verbindungen** auf ihre sauerstoffzehrenden und -anzeigenden Eigenschaften untersucht. Die Metalle sind temperaturunempfindlich. Sie können problemlos durch thermische Konvertierungsverfahren, wie Extrusion und Vakuumbedampfung in Mehrschichtpackstoffe integriert werden. Bei den hydrochinoiden Verbindungen handelt es sich um organische Verbindungen, die in Klebstoffsysteme und Lacksysteme gelöst und als transparente Schichten appliziert werden können.

Aus der Gruppe der Metalle wurden Eisen, Aluminium, Zink, Magnesium und Kupfer als O₂-Absorber verwendet. Diese Substanzen reagieren im wässrigen Milieu mit Sauerstoff. Dies bedeutet, dass die sauerstoffzehrende Funktionalität durch Feuchte, welche vom Lebensmittel kommen muss, aktiviert wird. Die Metalle wurden, durch Extrusion in polymere Matrices dispers verteilt, integriert.

Weiterhin wurden ausgewählte Metalle durch Vakuumbedampfung als nanoskalige Metallschicht abgeschieden. Diese sollen den Sauerstoff chemisch binden und durch die Sauerstoffaufnahme ihre Farbe ändern, um den Erschöpfungszustand des O₂-Absorbers anzuzeigen.

Das Edelmetall Palladium wurde ebenfalls durch Vakuumbedampfung appliziert, da nur dieses Verfahren eine kosteneffiziente Applikation, des sehr teuren Edelmetalls, gestattet. Palladium fungiert als Katalysator bei der Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser, in Gegenwart von Wasserstoff. Der Wasserstoff muss unmittelbar vor dem Verschließen der Packung eingebracht werden, um die sauerstoffzehrende Reaktion zu starten.

Aus der Gruppe der hydrochinoiden Verbindungen wurden Stoffsysteme entwickelt, die als O₂-Absorber oder als O₂-Indikator wirken. Der O₂-Absorber und der O₂-Indikator müssen durch die Feuchte des Lebensmittels aktiviert werden. Die Systeme wurden durch Kaschierung bzw. durch einen Druckprozess in die Packstoffe integriert.

Die **Entwicklung der Stoffsysteme** wurde jeweils in einem dreistufigen Verfahren durchgeführt: Die einzelnen pulverförmigen Stoffsysteme wurden im ersten Entwicklungsschritt auf ihre grundlegende O₂-zehrende bzw. -anzeigende Funktion untersucht. Daraufhin wurden die entwickelten Systeme durch die im Vorangegangenen erwähnten Konvertierungsverfahren appliziert und in der letzten Phase in siegelbare Packstoffe integriert. In allen drei Phasen wurde die Funktionalität der Systeme charakterisiert, um ihre Eigenschaften weiter zu verbessern.

Im nachstehenden sind die wichtigsten **Ergebnisse der entwickelten sauerstoffzehrenden bzw. -anzeigenden Packstoffe** dargestellt:

System A: Das sauerstoffzehrende Stoffsystem $Fe + NaCl$ wurde durch Extrusion in eine Polypropylenfolie mit Hohlräumen integriert. Das Natriumchlorid (NaCl) wurde als Aktivator

verwendet, um die O₂-Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme des Eisens (Fe) zu verbessern. Die beste Sauerstoffaufnahmecharakteristik konnte durch 5 %-Gew. NaCl bezogen auf das Eisen erreicht werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit durch die Reduzierung des Eisenpartikeldurchmessers und durch die erzeugten Hohlräume, welche den Stofftransport zu dem sauerstoffzehrenden Stoffsystem beschleunigen, gesteigert werden kann.

System B: Der Katalysator *Palladium (Pd)* der sauerstoffzehrenden palladiumkatalysierten Reaktion $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ wurde als nanoskalige Schicht (1 und 5 nm) auf eine Barrierefolie abgeschieden: *PET/SiO_x/Pd*. Dieses System zeichnet sich durch eine sehr schnelle Sauerstoffzehrrate aus. Es zeigte sich, dass die O₂-Zehrrate mit zunehmender Palladiumschichtdicke (1=> 5 nm) zunimmt, da es sich bei den abgeschiedenen Palladiumschichten um nicht geschlossene Schichten handelt. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit durch eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur gesteigert werden kann. Die Abhängigkeit der O₂-Zehrrate von dem Sauerstoffpartialdruck konnte durch den Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben werden.

System C: Die Untersuchungen zeigten, dass die O₂-Zehrrate und die maximale Sauerstoffaufnahme des O₂-Absorbers von der verwendeten *hydrochinoiden Verbindung* und der *Base* abhängig sind. Das sauerstoffzehrende System *Gallussäure + CaO* wurde exemplarisch in siegelbare Packstoffe integriert. Hierzu wurde die Gallussäure im Kaschierklebstoff gelöst und das CaO in die benachbarte Polyethylenfolie dispers verteilt: *PE/EVOH/PE(CaO)/Kaschierklebstoff(Gallussäure)/PEgeschäumt*. Der Verbund zeichnet sich durch eine gute Sauerstoffaufnahmecharakteristik und hohe Verbundhaftung aus. Die sauerstoffzehrende Funktionalität wird durch das Überschreiten einer relativen Feuchte zwischen 92 und 100 % aktiviert und kann durch den Sättigungs-a_w-Wert der verwendeten Base eingestellt werden.

System D: Es wurden siegelbare Packstoffe mit sauerstoffzehrenden/-anzeigenden *nanoskaligen Metallschichten*, Aluminium, Zink und Eisen hergestellt. Die Metallschichten zeigten eine sehr hohe maximale Sauerstoffaufnahme, die annähernd der stöchiometrischen Sauerstoffaufnahme der Metalle entspricht. Jedoch delaminierten die Verbunde während der Sauerstoffaufnahme innerhalb der Metallschichten. Aus diesem Grund wurde eine sauerstoffzehrenden *nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht* hergestellt. Hier fungiert das SiO als Matrix, die die Verbundhaftung des Packstoffes sicherstellt. Die Sauerstoffaufnahme der Packstoffe beginnt bei relativen Feuchten > 92 %. Die Al-SiO-Hybridschicht zeigt keine O₂-anzeigende Funktionalität – im Vergleich zu der reinen Aluminiumschicht

System E: Der O₂-Indikator *Gallussäure + Base* wurde in O₂-anzeigende Halbzeuge der Struktur *PE(CaCO₃)_{gereckt}/Lack(Gallussäure)* und *PET/SiO_x/basischer Lack/Lack (Gallussäure)* integriert. Das zuerst genannte Halbzeug wurde im Weiteren in siegelbare Packstoffe integriert. Diese zeigten folgende Charakteristika: Der Indikator verfärbt sich von weiß nach grau bei O₂-Partialdrücken > 3 mbar. Diese Funktionalität wird durch relative Feuchten > 53 % aktiviert.

Weiterhin konnten alle beschriebenen Systeme durch Internationale Schutzrechte geschützt werden [103] - [108].

6 Literatur

- [1] Sandmeier, D.: Welche Auswirkungen hat Sauerstoff auf Lebensmittel?. Konferenzbeitrag Jahrestagung 2004 des Fraunhofer IVV, Erding, Mai 2004
- [2] o.A.: Aktiver Schutz – Mit Sauerstoffabsorbieren zur besseren Produktqualität. Verpackungs-Rundschau, 5, 2003, 81 - 86
- [3] Langowski, H.-C., Goldhan, D.: Aktive Verpackungen – Trends für die Zukunft. Kunststoffe, 5, 2005, 70 - 74
- [4] Holley, W.: Verpackung aktiv. Mehr als Convenience. Verpackungs-Rundschau, 8, 2000, 35 - 37
- [5] Heiss, R., Eichner, K.: Verpackungen von Lebensmitteln: Anwendung der wissenschaftlichen Grundlagen in der Praxis. Springer-Verlag, Berlin, 1980
- [6] Langowski, H.-C.: Abfüll- und Verpackungstechnik. Vorlesungsskript, TU-München, 2004
- [7] Belitz, H.-D., Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 3. Auflage, Springer – Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1987
- [8] Rooney, M.: Active Food Packaging. Blackie's Academic & Professional, Glasgow, 1995
- [9] o.A.: Aktiver Schutz. Verpackungs-Rundschau, 5, 2005, 8
- [10] Goldhan, G., Wanner, T.: Enhancement and indication of food quality by combinations of oxygen scavenger and indicator systems. Conference Proceedings 3rd International Symposium on Food Packaging: Ensuring the Safety, Quality and Traceability of Foods, Barcelona, November 2004
- [11] Agulla, K.: Einmalig in Europa: Plattform für Sauerstoff zehrende Verpackungen. Getränkeherstellung Deutschland, 2003, 12 - 13
- [12] Wanner, T.: O₂-Scavenger und Indikatoren – eine Chance für den Markt!. Konferenzbeitrag 3. Inno-Meeting, Osnabrück, Februar 2005
- [13] Wanner, T.: Sperrschichtfolien mit O₂-zehrender und O₂-anzeigender Funktion. Konferenzbeitrag SKZ - Sperrschichtfolien für Verpackungen und technische Anwendungen, Würzburg, Dezember 2005
- [14] Bergmair, J.: MAP-Erkenntnisse aus der Supermarktstudie. Konferenzbeitrag Innoform-Meeting, Osnabrück, Juni 2005
- [15] o.A.: Explanatory Note: Legislation controlling materials and articles intended to be brought into contact with food. Food Standard Agency, London, August 2005

-
- [16] o.A.: Verordnung (EG) Nr. 450/2009. Europäisches Parlament und der Rat der Europäischen Union, 29.05.2009
- [17] o.A.: Verordnung (EG) No 1935/2004. Europäisches Parlament und der Rat der Europäischen Union, 27.10.2004
- [18] RPSystem™: Revolutionary Preservation System: Firmenschrift von Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.
- [19] Ageless®: Oxygen Absorber for preserving product freshness, purity and integrity. Firmenschrift von Mitsubishi Gas Chemical Company Inc.
- [20] o.A.: How to use Ageless-Eye® Oxygen Indicator. www.soybean.com/zpt20.htm, 29.11.2004
- [21] Andrew Mills, Universität Strathclyde, pers. Mitteilung 17.03.2005
- [22] Freemantle, M.: Latest News: Intelligent Ink Detects Oxygen. *Chemical & Engineering News* 82, 31, 2004, 11
- [23] Lee, S., Sheridan, M., Mills, A.: Novel UV-Activated Colorimetric Oxygen Indicator. *Chem. Mater.*, 2005, 2744 - 2751
- [24] Ver-Bruggen: Diagnostic packaging. www.pira.atalink.co.uk/packaging/142.html, 02.05.2005
- [25] Kaufmann, H.: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. 13. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, 1996
- [26] Holleman, A.F., Wiberg, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York, 1995
- [27] o.A.: *Lexikon der Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1998/99 (Online-Datenbank)
- [28] Atkins, P. W.: *Einführung in die Physikalische Chemie.*, VCH-Verlag, Weinheim, 1993
- [29] Langowski, H.-C.: Flexible Materialien mit hohen und ultrahohen Barriereigenschaften – Permeationsmechanismen, Materialien und Herstellungsprozesse. *Vakuum in Forschung und Praxis* 14, 2002, 297 – 302.
- [30] Langowski, H.-C.: Stofftransport durch polymere und anorganische Schichten. *Vakuum in Forschung und Praxis* 17, 2005, 6 - 13
- [31] Stannett, V.: The transport of gases in synthetic polymeric membranes – an historic perspective. *J. Membrane Sci.* 3, 1978, 97 - 115

-
- [32] Langowski, H.-C.: Permeation of gases and condensable substances through monolayer and multilayer structures. In: Baner, A.L., Piringer, O.G. (Hrsg.): Plastic Packaging Materials – Interactions with Food and Pharmaceuticals, 2nd Edition, Wiley-VCH-Verlag, 297 - 347
- [33] Vasko, K.: Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften. Dissertation, TU-München, 2006
- [34] Müller, K.: O₂-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge. Dissertation, TU-München, 2003
- [35] Brody, A., Marsh, L., Kenneth, S.: The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1997, 724 - 732
- [36] Hanika, M.: Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien. Dissertation, TU-München, 2003
- [37] Comyn, J.: Polymer Permeability. Chapman and Hall, London, 1994
- [38] EG-Sicherheitsdatenblatt, Hydrochinon. Stand 11.11.2004
- [39] EG-Sicherheitsdatenblatt, p-Benzochinon. Stand 11.11.2004
- [40] Setzer, J. M.: Korrosion der Metalle. Vorlesungsskript, Universität Essen, 1998
- [41] Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 168 - 196
- [42] Razumovskij, L. P., Zaikov, G. E.: Die Bestimmung der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten von Wasser in aliphatischen Polyamiden bei unterschiedlicher Feuchte. Acta Polymerica 37, 3, 1986, 146
- [43] Lide, D. R., Frederikse, H. P. R.: CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75th Edition, CRC Press, Boca Raton, 1994 – 1995
- [44] Bukowiecki, A.: Studien über die Korrosionsangriffe durch Vergasertreibstoffe, unter besonderer Berücksichtigung der Rolle ihrer Wasser- und Säuregehalte. Dissertation, Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 1948
- [45] Fafilek, F., Kronberger, H.: Metallelektroden und Korrosion. Vorlesungsskript TU Wien, 2003
- [46] Schulze, M., Schwenk, W.: Über den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und der NaCl-Konzentration auf die Sauerstoffkorrosion unlegierten Stahls in Wässern. Werkstoffe und Korrosion 31, Wiley Verlag, 1980, 611 - 619
- [47] Evans, L. J.: Chemistry of metal retention by soil. Environ. Sci Technol. 23, 1989, 1046 - 1056
- [48] o.A.: Korrosion/Korrosionsschutz. Fonds der Chemischen Industrie, Informationsserie Nr. 8, 1994

-
- [49] Maus, J. R. Davis: Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. ASM International, Materials Park (USA), 2001
- [50] Leygraf, C., Graedel, T. E.: Atmospheric Corrosion. John Wiley & Sons, New York, 2000
- [51] Tostmann, K.-H.: Korrosion: Ursachen und Vermeidung. Wiley-VCH, Weinheim, 2000
- [52] Foltynowicz, Z., Kozak, W., Fiedorow, R.: Studies of Oxygen Uptake on O₂-Scavengers prepared from different iron-containing parent substances. Packaging Technology and Science 15, 2002, 75 - 81
- [53] Römpp Online, www.roempp.com, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2005
- [54] Drossel, G., Friedrich, S.: Aluminium Taschenbuch. Band 2, Aluminium-Zentrale, Düsseldorf, 1999
- [55] Hellsing, B., Kasemo, B.: Kinetic Model Study of OH Desorption During H₂O Production on Pt. Chemical Physics Letters 148, 1988, 465 - 471
- [56] Nyberg, C., Tengstål, C. G.: Adsorption and reaction of water, oxygen and hydrogen on Pd(100): Identification of adsorbed hydroxyl and implications for the catalytic H₂-O₂ reaction. J. Chem. Phys. 80, 7, 1984, 3463 - 3488
- [57] Kibler, L. A.: Struktur und katalytische Eigenschaften dünner Palladium- und Rhodiumschichten auf Gold- und Platineinkristallelektroden. Dissertation, Universität Ulm, 2000, 21
- [58] Lischka, M., Groß, A.: Hydrogen on palladium: A model system for the interaction of atoms and molecules with metal surfaces. Dissertation, TU München, 2002, 9 - 16
- [59] Brehm, A., Antons, U.: Reduktion von im Wasser gelöstem Sauerstoff unter Verwendung eines Fließbettreaktors. Chemie Ingenieur Technik 70, 1998, 176
- [60] Brehm, A., Antons, U.: Zur Kinetik der Reduktion von gelöstem Sauerstoff mittels Wasserstoff. Chemie Ingenieur Technik 71, 1999, 1286 - 1290
- [61] Ljungström, S., Kasemo, B., Rosén, A., Wahnström, T., Fridell, E.: An experimental study of the kinetics of OH and H₂O formation on Pt in the H₂ + O₂ Reaction. Surface Science 216, North-Holland (USA), 1989, 63 - 92
- [62] Rinnemo, M., Deutschmann, O., Behrendt, F., Kasemo, B.: Experimental and numerical investigation of the catalytic ignition of mixtures of hydrogen and oxygen on palladium. Combustion and Flame 111, 1997, 312 - 326
- [63] Enomoto, H., Kato, H., Tsue, M., Kono, M.: Catalytic ignition of Hydrogen-Oxygen on Palladium. Conference Proceeding 27th Symposium on Combustion, 1998, 2259 - 2266

-
- [64] Gutmann, V., Hengge, E.: Anorganische Chemie. 5. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990, 218, 244 - 246
- [65] Schwetlick, K.: Organikum. 19. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig-Berlin-Heidelberg, 1993, 384 - 386
- [66] Bartholome, E.: Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie. Band 10, Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- [67] Grundmann, C.: Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie: O-Chinone durch Oxidation. Band 7/3b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, 3 - 89
- [68] Ulrich, H., Richter, R.: Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie: P-Chinone, Band 7/3a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977
- [69] Vollhard, C., Schore, E.: Organische Chemie. 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1995, 1011 - 1013
- [70] Walter, W.: Lehrbuch der Organischen Chemie. 22. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991, 515 - 523
- [71] Tulyathan, V., Boulton, R. B., Singleton, V. L.: Oxygen Uptake by Gallic Acid as a Model of Similar Reactions in Wines. *J. Agric. Food Chem.* 37, 1989, 844 - 849
- [72] Daneshfar, A., Ghaziaskar, H., Homayoun, N.: Solubility of Gallic Acid in Methanol, Ethanol, Water, and Ethyl Acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53, 2008
- [73] o.A.: Produkt-Sicherheitsdatenblatt für Kalziumoxid – CaO. Firma Fels, 30.10.2007
- [74] Michaelis, L., Schubert, M. P.: The Theory of Reversible Two-step Oxidation Involving Free Radicals. *Chem. Reviews* 22 (3), 1938, 437 - 470
- [75] Wang, L.: Chemical Vapor Deposition of Thin Films for ULSI Interconnect Metallization. Dissertation, Tianjin-University (China), 2005, 32 - 37
- [76] Synowietz, C.: D`Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band 2, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- [77] Utz, H.: Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststofffolien. Dissertation, TU-München, 1995, 11
- [78] Lohwasser, W: Alcan Packaging Services Neuhausen (Schweiz), pers. Mitteilung 07.07.2006
- [79] Pritchard, R. G., Werret, C. R.: Inelastic Electron Tunnelling Spectroscopy and XPS Study of the Oxides Grown on 3 Aluminium Alloys. *Surface and Interface Analysis* 23, 10, 1995, 705 - 711
- [80] Nalco Chemical Company: Fluorometric control of aromatic oxygen scavengers in a boiler system. United States Patent US 6,436,711, 13.12.2000

-
- [81] Hoffmann, U.: Chemische Reaktionstechnik I. Vorlesungsskript, TU-Clausthal-Zellerfeld, 1999
- [82] Baerns, M.: Chemische Reaktionstechnik. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987
- [83] John, G. T., Huber, C.: Instruction Manual OXY-4 TRACE. Precision Sensoring GmbH, Regensburg, 2004
- [84] Huber, C.: Optical Ingress Monitoring Using Optical Sensor Technology. Precision Sensoring GmbH, Regensburg, 2004
- [85] Huber, C.: Design and Characterization of Novel Anion-Selective Optical Sensors. Dissertation, Universität Regensburg, 2000
- [86] Lippitsch, M. E., Pusterhofer, J., Leiner, M. J. P., Wolfbeis, O. S.: Fibre Optic Oxygen Sensor with the Fluorescence Decay Time as Information Carrier. Anal. Chim. Acta. 205, 2005, 1 - 6
- [87] Bacon, J. R., Demas, J. N.: Determination of Oxygen Concentration by Luminescence Quenching of a Polymer-Immobilized Transition-Metal Complex. Anal. Chem. 59, 1987, 2780 - 2785
- [88] Christian Huber, Precision Sensoring GmbH, pers. Mitteilung 05.2005
- [89] Walcher, W.: Praktikum der Physik. 4. Auflage, Teubner-Verlag, 1979
- [90] o.A.: Handbuch: Chromo-Meter CR-300/Cr-310/CR331. Minolta GmbH, Ahrensburg, 1995
- [91] Loos, H.: Farbmessung – Grundlagen der Farbmeterik und ihre Anwendungsbereiche in der Druckindustrie. Band 4, Verlag Beruf und Schule, Itzehoe, 1988
- [92] o.A.: DIGIPIX 3: Leitfaden zur Digitalen Fotografie. Arbeitskreis Digitale Fotografie und European Colour Initiative
- [93] Schläpfer, K.: Farbmeterik in der grafischen Industrie. 3. Auflage, UGRA-Verlag, St. Gallen, 2002
- [94] Westphal, W. H.: Physikalisches Praktikum. 13. Auflage, Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 1971
- [95] Deutsche Normen DIN 1315, DIN 55302, 1991
- [96] Floros, J. D., Farkas, J. K.: Development and Optimization of Iron-Based Oxygen Absorbing Systems Used in Food Packaging and Preservation. Conference Proceedings 3th International Symposium on Food and Packaging, Barcelona, 2004
- [97] Schott, M.: Prüfauftrag zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung. Fraunhofer IVV, Freising, 2006
- [98] Vasko, K., Fraunhofer IVV, pers. Mitteilung 12.06.2006

-
- [99] Reichelt, K.: Nucleation and growth of thin films. Vacuum 38, 12, 1988, 1083 - 1099
- [100] Sangerlaub, S.: Durchgefuhrte Untersuchungen zu H₂O-Regulatoren. Fraunhofer IVV, Freising, 2005
- [101] Schwister, K.: Taschenbuch der Chemie. Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig, 1995
- [102] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A.: Polymer Handbook. 4th Edition, Wiley Interscience Publication, New York, 1999, VI - 568
- [103] Wanner T., Lohwasser W.: Verbundsystem und dessen Verwendung sowie Verfahren zum sauerstofffreien Verpacken von oxidationsempfindlichen Verpackungsgutern, Welt-Patent, WO002007059903A1, 31.05.2007
- [104] Langowski, H.-C., Wanner, T., Lohwasser, W.: Verbundsystem mit Sauerstoff-Scavenger / Indikator-Funktion und dessen Verwendung, Welt-Patent, WO002007059902A3, 12.07.2007
- [105] Langowski, H.-C., Wanner, T., Lohwasser, W.: Verbundsystem mit Sauerstoff-Scavenger / Indikator-Funktion und dessen Verwendung, Welt-Patent, WO002007059902A2, 31.05.2007
- [106] Wanner, T., Langowski, H.-C.: Organobasierter Sauerstoff-Scavenger/- Indikator, Welt-Patent, WO002007059901A1, 31.05.2007
- [107] Wanner, T., Langowski, H.-C.: Sauerstoff-Scavenger/-Indikator, Welt-Patent, WO002007059900A1, 31.05.2007
- [108] Langowski, H.-C., Wanner, T., Lohwasser, W.: Verbundsystem mit Sauerstoff-Scavenger / Indikator-Funktion und dessen Verwendung, Welt-Patent, WO002007059902A3, 12.07.2007

7 Anhang

7.1 Detaillierte Herstellungsbeschreibungen der entwickelten Systeme

7.1.1 System A: *Fe + NaCl* – dispergiert in Polypropylen

A1: Voruntersuchungen: Pulverförmige Metalle mit und ohne NaCl

Die in Tabelle 3-5/Kapitel 3.2.1.1 dargestellten zu oxidierenden *Metalle* Eisen (Fe₉₁), Aluminium (Al), Zink (Zn), Kupfer (Cu) und Magnesium (Mg) werden entsprechend den Mengenangaben abgewogen und in einem Mörser mit einem Pistill zerkleinert. Die Pulvermischungen *Metall + NaCl* werden ebenfalls mit einem Pistill zerkleinert und homogenisiert. Bei den Mengenangaben von NaCl handelt es sich um Gewichtsprozent bezogen auf die Masse des zu oxidierenden Metalles.

A2: Sauerstoffzehrende Halbzeuge mit dem System Fe + NaCl

Um die in Tabelle 3-6/Kapitel 3.2.1.1 dargestellten Folien herzustellen, werden die entsprechenden Mengen an NaCl und Fe₉₁ bzw. Fe₄₅ abgewogen und mit einem Pistill in einem Mörser zerkleinert und homogenisiert. Bei den Mengenangaben handelt es sich um Gewichtsprozent bezogen auf die Masse des Polypropylens PP. Die Pulvermischungen werden mit 125 g PP vermengt. Aus diesen Mischungen werden mit dem Laborextruder Masterbatches hergestellt. Diese Masterbatches werden am Laborextruder (A2.1 - A2.9) bzw. an der Flachfolienanlage (A2.10 - A2.13) mit den entsprechenden Massen an Treibmittel TM zu Folien weiterverarbeitet. Bei den Mengenangaben des Treibmittels TM handelt es sich ebenfalls um Gewichtsprozent bezogen auf die Masse des Polypropylens PP.

Die hergestellten Folien werden folgendermaßen weiterverarbeitet: Eine Fläche von 3,0 x 3,0 cm der Folie mit der Probennummer A2.1 und A2.2 wird durch eine Plattenpresse (Temperatur: 120 °C, Druck: 32 t, Presszeit: je 40 s) auf die angegebene Schichtdicke gepresst.

Die Folien mit der Probennummer A2.3 - A2.9 werden mit der elektromechanischen Prüfmaschine um das Neunfache ihrer Länge monoaxial gereckt (Reckfaktor = 9). Hierzu wird die Heizkammer der elektromechanischen Prüfmaschine auf 160 °C temperiert und die Proben (3 x 3 cm) nach einer Probenaufheizzeit von 4 s mit einer Reckgeschwindigkeit von 0,4 m/min gereckt.

Für die biaxiale Reckung (Reckfaktor = 9 x 9) der Folien mit den Probennummern A2.10 bis A2.13 wird der Laborreckrahmen KARO IV der Firma Brückner verwendet. Hierfür ist eine Folienfläche von 8,5 x 8,5 cm notwendig. Diese wird bei einer Recktemperatur von 160 °C, Probenaufheizzeit von 4 s mit einer Reckgeschwindigkeit von 1 m/min simultan biaxial gereckt.

A3: Siegelbarer Mehrschichtpackstoff mit einer sauerstoffzehrenden Einzelschicht

Um den in Tabelle 3-7/Kapitel 3.2.1.1 dargestellten Mehrschichtpackstoff (Fläche: 30 x 20 cm) herzustellen, wird eine PET/SiO_x-Folie mit einem 30-µm-Handrakel und dem Kaschierklebstoff KK1_E gegen das im Vorangegangenen hergestellte Halbzeug A2.12 kaschiert. Der ausgehärtete Verbund wird daraufhin mit der PP-Seite, mit einem 30-µm-Handrakel und dem Kaschierklebstoff KK1_E, gegen die Polyethylenfolie PEgeschäumt kaschiert.

7.1.2 System B: *Palladium* – appliziert als nanoskaliger Film

B2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer nanoskaligen Palladiumschicht

Um die in Tabelle 3-9/Kapitel 3.2.1.2 dargestellten Mehrschichtpackstoffe (Fläche: 30 x 20 cm) herzustellen, wird die PET/SiO_x/Pd (5 nm)-Folie B1.2 gegen eine PE_1-Folie kaschiert. Bei den herzustellenden Packstoffen B2.1 – B2.4 wird für die Kaschierung ein 30-µm-Handraketel verwendet. Im Gegensatz dazu wird bei dem Mehrschichtpackstoff B2.5 der Klebstoff KK4 mit einer Heißklebepistole gleichmäßig auf die PE_1-Folie aufgetragen. Auf die erstarrte Klebstoffschicht wird eine Teflonfolie gelegt und die Klebstoffschicht mit einer Plattenpresse (Temperatur: 120 °C, Druck: 32 t, Presszeit: je 40 s) verjüngt. Nach dem Pressprozess wird die Teflonfolie abgezogen, die PET/SiO_x/Pd-Folie mit der Palladiumseite auf die Heißklebstoffschicht der PE_1-Folie gelegt und durch Pressen mit der Plattenpresse (Temperatur: 120 °C, Druck: 32 t, Presszeit: je 40 s) vereinigt.

7.1.3 System C: *Gallussäure* + *CaO* – integriert in Klebstoffsysteme

C1: Voruntersuchungen: *Hydrochinoide Verbindung* + *Base* in Pulverform

Die in Tabelle 3-10/Kapitel 3.2.2.1 dargestellten Pulvermischungen *hydrochinoide Verbindung* + *Base* werden folgendermaßen hergestellt. Die hydrochinoide Verbindung und die Base wird entsprechend den Mengenangaben abgewogen und in einem Mörser mit einem Pistill zerkleinert und homogenisiert. Die dargestellten Mengenangaben geben ein äquimolares Mischungsverhältnis zwischen den beiden Systemsubstanzen wieder.

C2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer sauerstoffzehrenden Einzelschicht

Die in Tabelle 3-11 in Kapitel 3.2.2.1 dargestellten Mehrschichtpackstoffe werden folgendermaßen hergestellt: Die Mengenangaben (Gewichtsprozent) der Gallussäure und des Kalziumoxids beziehen sich auf die Komponente 1 des jeweiligen Kaschierklebstoffes (KK1_A, KK1_E) bzw. auf den Einkomponentenlack L7. Die Kaschierklebstoffe bestehen aus dem Kleber (Komponente 1), dem Lösemittel (Komponente 2) und dem Härter (Komponente 3). Der Lack L3 besteht nur aus einer Komponente.

Zur Herstellung der Verbunde werden die in der Tabelle angegebenen Mengen an Gallussäure und CaO abgewogen.

Die *Gallussäure* wird bei den Verbunden C2.1 - C2.5 in dem Lösemittel Ethylacetat dispergiert – sie kann nicht vollständig gelöst werden, da die Löslichkeit der Gallussäure in Ethylacetat nur 10 mg pro 1 g Ethylacetat beträgt. Bei den Packstoffen C2.11 - C2.15 bzw. C2.7 - C2.9 wird die Gallussäure in das Lösemittel Aceton bzw. in den Einkomponentenlack L7 eingebracht und unter stetigem Rühren vollständig gelöst. Die Menge an Ethylacetat bzw. Aceton ist von der Menge des Kaschierklebstoffes abhängig und steht mit diesem in einem Massenverhältnis von 1:1.

In dem nächsten Schritt wird das *CaO* unter stetigem Rühren in die jeweilige hergestellte Mischung gegeben und darin dispers verteilt. Die somit hergestellten Mischungen für die Packstoffe C2.1 - C2.5 und C2.10 - C2.15 werden mit inem Masseteil Härter – bezogen auf die 50 Masseanteile der Komponente 1 – versetzt.

Mit den hergestellten Kaschierklebstoffmischungen werden die Verbunde C2.1 - C2.5 mit der Technikumskaschieranlage des IVV und die Packstoffe C2.10 - C2.15 mit der Technikumskaschieranlage von Wipak Walsrode hergestellt. Die

Mehrschichtpackstoffe C2.6 - C2.9 werden durch Handkaschierung bzw. Handlackierung mit einem 30- μ m-Handrakel hergestellt.

Nach dem Aushärten der Kaschierklebstoffe (KK1_A und KK_E) bzw. des Lackes L7 weisen die Klebstoffschichten bzw. die Lackschicht entsprechend der Feststoffanteile (siehe Tabelle 7-3 und Tabelle 7-4) eine erhöhte Additivkonzentration auf.

7.1.4 System D: Al-SiO – appliziert als nanoskalige Schicht

D2: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden nanoskaligen Al-,Zn- bzw. Fe-Schicht in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

Die in Tabelle 3-13/ Kapitel 3.2.2.2 dargestellten Verbunde werden wie folgt hergestellt: Auf die PET/SiO_x-Folie wird mit der Technikumsbedampfungsanlage eine Al-Schicht (64 nm), eine Zn-Schicht (80 nm) bzw. eine Fe-Schicht (130 nm) abgeschieden. Die Proben D2.15, D2.16, D2.19, D2.22 und D2.23 werden in einem zweiten Bedampfungsschritt – mit der Laborbedampfungsanlage – mit einer 10 nm dicken NaCl-Schicht beschichtet. Von den beschichteten Folien wird jeweils eine Fläche von 30 x 20 cm verwendet und mit den Kaschierklebstoffen KK1_E bzw. KK2 und einem 30- μ m-Handrakel gegen eine PA-Folie kaschiert.

Bei den Packstoffen D2.3 - D2.14, D2.18 und D2.21 wird die Aktivatorsubstanz NaCl bzw. CaO in die Kaschierklebstoffe eingebracht: Es werden die entsprechenden Mengen an Aktivatorsubstanz abgewogen und unter stetigem Rühren in die Komponente 1 des Kaschierklebstoffes KK1_E bzw. in den Kaschierklebstoff KK2 eingebracht und dispers verteilt. Bei den Prozentangaben der Aktivatorsubstanzen handelt es sich um Gewichtsprozent, welche sich auf die Komponente 1 des Kaschierklebstoffes KK1 bzw. auf den Einkomponentenkaschierklebstoff KK2 beziehen. In einem nächsten Schritt wird die Komponente 1 des Kaschierklebstoffes KK1_E mit dem Lösemittel Ethylacetat in einem Verhältnis von 1:1 verdünnt und ein Masseanteil Härter – bezogen auf 50 Masseanteile der Komponente 1 – zugegeben. Nach dem Aushärten der Kaschierklebstoffe weisen die Klebstoffschichten entsprechend der Feststoffanteile eine erhöhte Additivkonzentration auf.

D3: Siegelbare Mehrschichtpackstoffe mit einer O₂-zehrenden nanoskaligen Al-SiO-Hybridschicht in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

Die in Tabelle 3-14 / Kapitel 3.2.2.2 dargestellten Packstoffe werden wie folgt hergestellt. Das Halbzeug PET/Al-SiO wurde von dem Projektpartner Alcan Packaging Services in Neuhausen mit einer Technikumsbedampfungsanlage hergestellt. Bei den Mehrschichtpackstoffen D3.8 - D3.9 wird auf diese PET/Al-SiO-Folie (Fläche von 30 x 20 cm) mit der Laborbedampfungsanlage eine 10 bzw. 50 nm dicke NaCl-Schicht abgeschieden.

Die hergestellten Halbzeuge werden mit der Technikumskaschieranlage des Fraunhofer IVV (Packstoffe D3.1 - D3.7) bzw. durch Handkaschierung (Packstoffe D3.8 - D3.9) gegen die Trägerfolie PET/SiO_x und die Siegelfolie PEgeschäumt kaschiert (Schichtaufbau siehe Tabelle 3-14).

Für die erwähnte Kaschierung der Packstoffe D3.1 - D3.7 wird der Aktivator NaCl bzw. CaO in den Kaschierklebstoff KK1_E wie folgt eingebracht. Es werden die entsprechenden Mengen an Aktivator abgewogen und unter stetigem Rühren in die Komponente 1 des Kaschierklebstoffes KK1_E eingebracht und dispers verteilt. Bei den Prozentangaben des Aktivators handelt es sich um Gewichtsprozent, welche sich auf die Komponente 1 des Kaschierklebstoffes KK1_E beziehen. Weiterhin wird die Komponente 1 des

Kaschierklebstoffes KK1_E mit dem Lösemittel Ethylacetat in einem Verhältnis von 1:1 verdünnt und ein Masseanteil Härter – bezogen auf 50 Masseanteile der Komponente 1– zugegeben. Nach dem Aushärten der Kaschierklebstoffe weisen die Klebstoffschichten entsprechend der Feststoffanteile eine erhöhte Additivkonzentration auf.

7.1.5 System E: *Gallussäure + Base* – integriert in Lacksysteme

E1: Sauerstoffanzeigende Halbzeuge mit einer Gallussäure-enthaltenden Lackschicht in Nachbarschaft zu einer Aktivatorschicht

Herstellungsbeschreibung 1:

Um die in Tabelle 3-15/Kapitel 3.2.3.1 dargestellten Packstoffe herzustellen, werden die entsprechenden Mengen an Gallussäure abgewogen. Die Mengenangaben der Gallussäure beziehen sich auf den Lack. Die abgewogene Menge an Gallussäure wird unter stetigem Rühren in 1,5 g Lack (Komponente 2 des Lacks) eingebracht und vollständig gelöst. Diese Lösung wird nun ebenfalls unter stetigem Rühren in der Komponente 1 des jeweiligen Lackes gelöst. Das Verhältnis von Komponente 1 zu Komponente 2, der Lacke, ist in Tabelle 7-4/Anhang 7.2 dargestellt. Die hergestellten Gallussäurelösungen werden auf eine PE(CaCO₃)_{gereckt}-Folie mit einer Fläche von 20 x 30 cm durch Handlackierung appliziert. Für die Lackierung wird ein 60-µm-Handraker verwendet. Die Trocknungsbedingungen der Lacke sind in Tabelle 7-11/Anhang 7.2 dargestellt. Nach dem Aushärten der Lacke weisen die Lackschichten entsprechend des Feststoffanteiles der Lacke eine erhöhte Additivkonzentration auf.

Herstellungsbeschreibung 2:

Die in Tabelle 3-16/Kapitel 3.2.3.1 dargestellten Mengenangaben der *Basen* werden abgewogen und in 1,5 g der Komponente 2 der entsprechenden Lacke unter stetigem Rühren eingebracht und vollständig gelöst. Diese Lösungen werden nun ebenfalls unter stetigem Rühren in der Komponente 1 der jeweiligen Lacke eingebracht und gelöst. Das Verhältnis von Komponente 1 zu Komponente 2 ist in Tabelle 7-4/Anhang 7.2 dargestellt.

Mit den hergestellten basischen Lacken werden jeweils PET/SiO_x-Folien der Fläche 20 x 30 cm durch Handlackierung mit einem 60-µm-Handraker beschichtet. Die lackierten Folien werden entsprechend den Trocknungsbedingungen der Lacke in Tabelle 7-11/Anhang 7.2 ausgehärtet. Nach der Trocknung werden die Proben bei 25 °C für eine Stunde akklimatisiert.

Im nächsten Schritt wird die Gallussäuren in den entsprechenden Lacken gelöst: Entsprechend der *Herstellbeschreibung 1*. Mit den hergestellten Gallussäure-Lacklösungen werden nun die *basischen Lackschichten* der zuvor hergestellten PET/SiO_x/basische Lackschicht-Folien (Fläche: 20 x 30 cm) mit einem 60-µm-Handraker beschichtet. Die Trocknungsbedingungen der Lacke sind Tabelle 7-11/Anhang 7.2 dargestellt. Nach dem Aushärten der Lacke weisen die Lackschichten entsprechend des Feststoffanteiles der Lacke eine erhöhte Additivkonzentration auf.

E2: Siegelbare Mehrsichtpackstoffe mit einem O₂-anzeigenden Halbzeug

Die Packstoffe in Tabelle 3-17 und Tabelle 3-18 in Kapitel 3.2.3.1 werden, wie folgt, hergestellt: Die O₂-zehrenden Halbzeuge der Struktur O₂-anzeigende Lackschicht/Aktivatorschicht bzw. PET/SiO_x/Aktivatorschicht/O₂-anzeigende Lackschicht werden wie bei E1 beschrieben hergestellt. Aus diesen Verbunden werden 2 cm x 2 cm große Quadrate ausgeschnitten.

Weiterhin wird mit einem 30- μ m-Handrakel der Kaschierklebstoff KK1_E auf die Trägerfolie PET/SiO_x (Fläche 10 x 10 cm) und auf die entsprechende Siegelfolie (Fläche 12 x 12 cm) aufgetragen. Das zuvor hergestellte 2 x 2 cm große Halbzeug *O₂-anzeigende Lackschicht/Aktivatorschicht* bzw. *PET/SiO_x/Aktivatorschicht/O₂-anzeigende Lackschicht* wird in der Mitte der PET/SiO_x-Folie – entsprechend dem in den Tabellen dargestellten Schichtaufbau – platziert. Die Siegelfolie wird dann gegen die PET/SiO_x-Folie kaschiert. Die Trocknungsbedingungen der Kaschierklebstoffe sind in Tabelle 7-10/Anhang 7.2 dargestellt. Nach dem Aushärten der Kaschierklebstoffe weisen die Kaschierklebstoffschichten entsprechend des Feststoffanteiles der Kaschierklebstoffe eine erhöhte Additivkonzentration auf.

Die hergestellten Proben werden auf eine Fläche von 4 x 4 cm zugeschnitten, so dass das O₂-anzeigende Schichtsystem (Fläche 2 x 2 cm) von einem 1 cm breiten Rand – bestehend aus dem Verbund PET/SiO_x/KK/Siegelfolie – umrandet wird.

7.2 Bilder und Tabellen

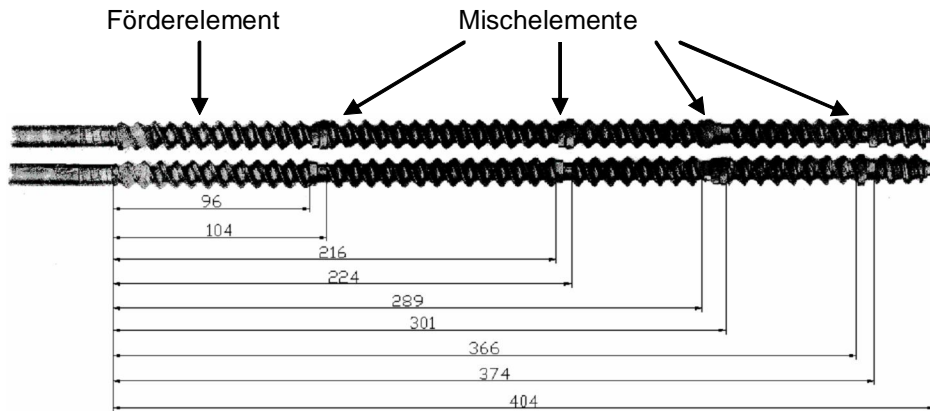


Bild 7-1: Verwendete Konfiguration der Doppelschnecken (Förder- und Mischelemente) für den Laborextruder; Angaben in mm; Schneckendurchmesser: 25 mm

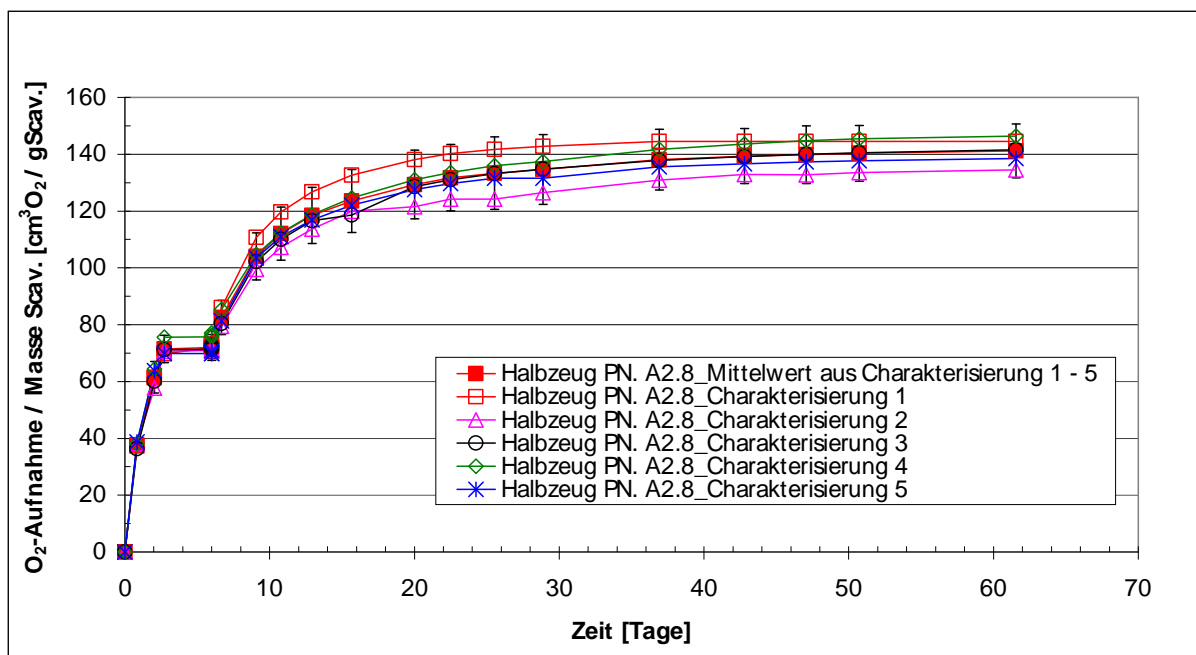


Bild 7-2: Sauerstoffaufnahme des Halbzeuges A2.8 [(PP + 30 % Fe₉₁ + 3 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt] bei einem O₂-Startpartialdruck von 202,6 mbar, 100 % r. F. und 25°C um exemplarisch die Messunsicherheit darzustellen, TM: Treibmittel, Fünffachbestimmung aufgenommenes Sauerstoffvolumen ist für 25 °C und 1013 mbar dargestellt

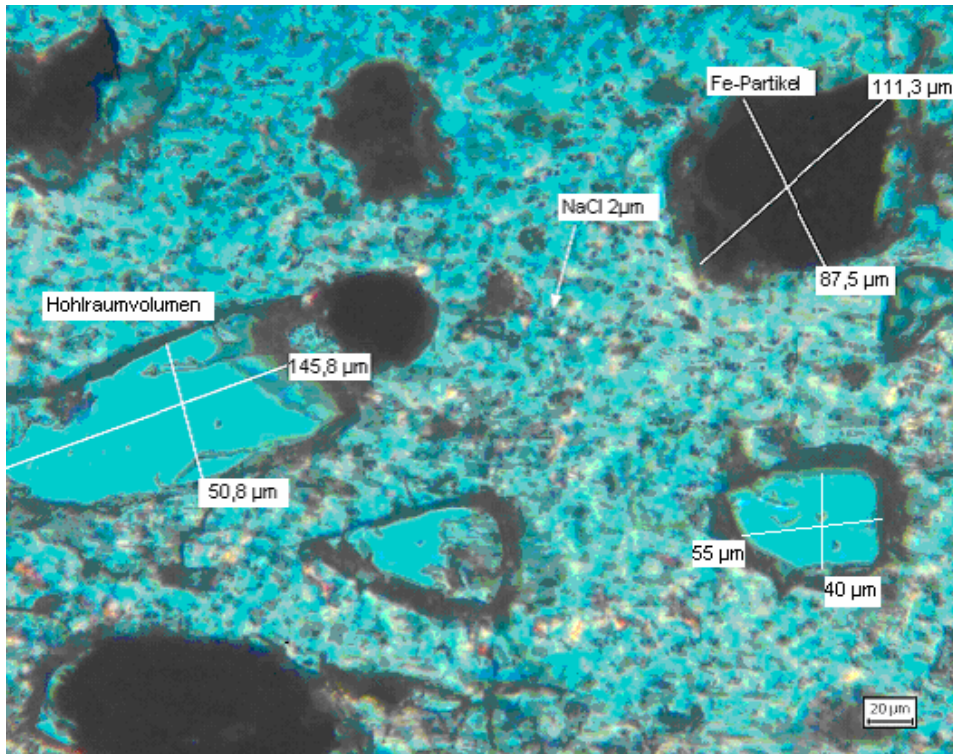


Bild 7-3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe A2.12: (PP + 30 % Fe₄₅ + 6 % NaCl + 1 % TM) + monoaxial gereckt, TM: Treibmittel, Hohlräume, Fe- und NaCl-Partikel sind gekennzeichnet

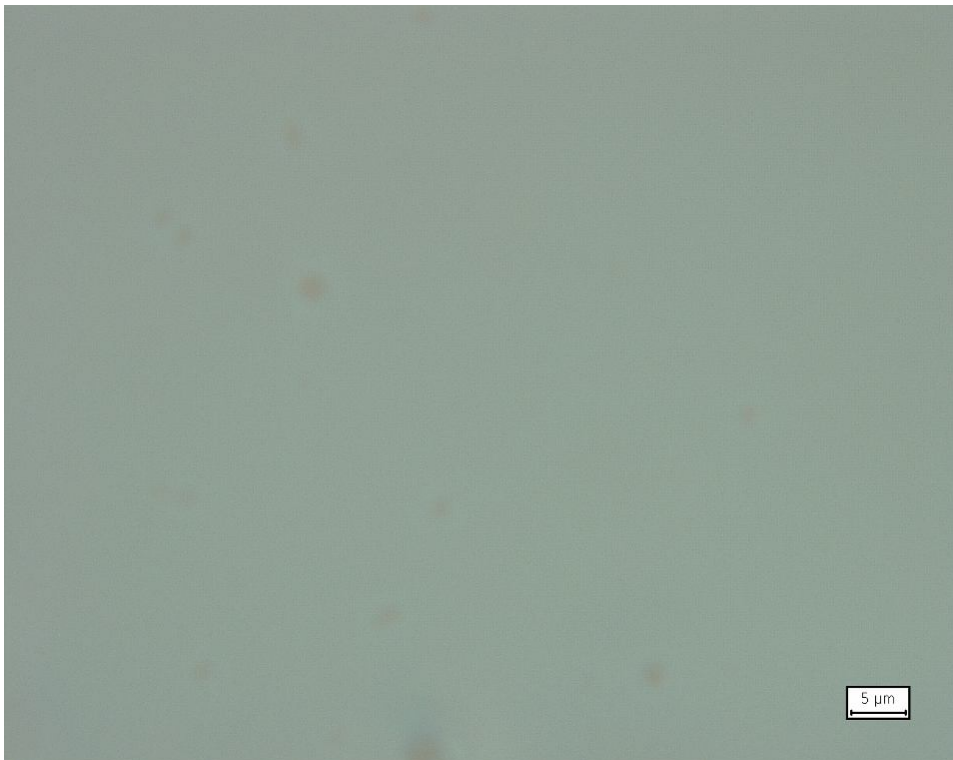


Bild 7-4: Lichtmikroskopische Aufnahme: Objektträger mit einer 18 μm Kaschierklebstoffschicht (Klebstoff KK1_A), Schichtsystem wurde zuvor für 7 Tage bei 50 % relativer Feuchte und 25 °C gelagert; (Untersuchung wurde verifiziert: Doppelbestimmung)

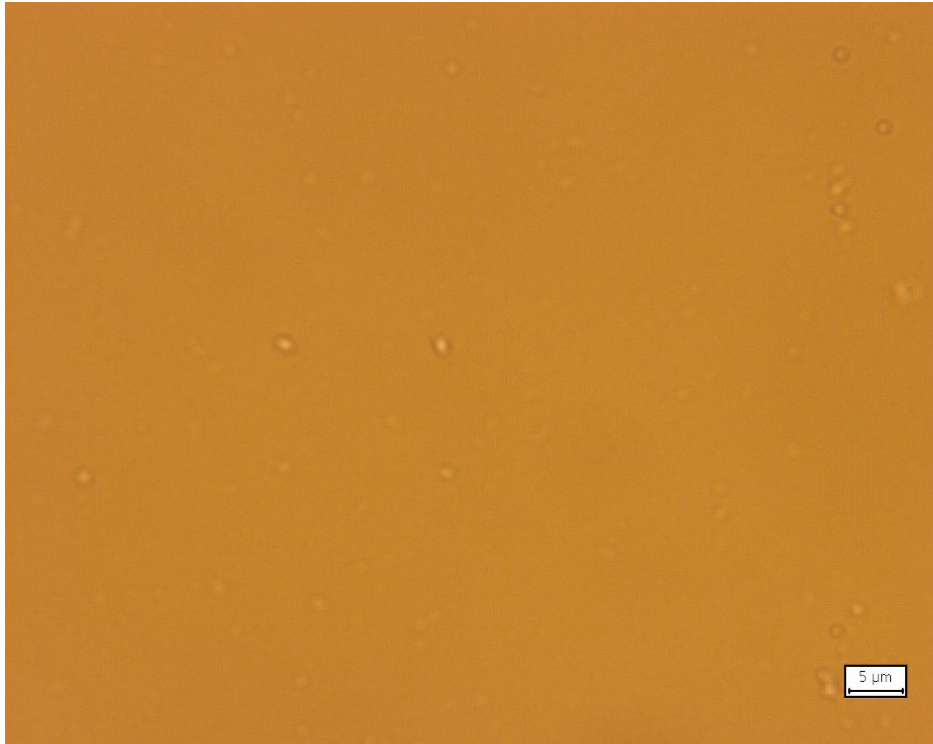


Bild 7-5. Lichtmikroskopische Aufnahme: Objektträger mit einer 18 µm Kaschierklebstoffschicht (Klebstoff KK1_A mit 5 % Gallussäure), Schichtsystem wurde zuvor für 7 Tage bei 50 % relativer Feuchte und 25 °C gelagert (Untersuchung wurde verifiziert: Doppelbestimmung)

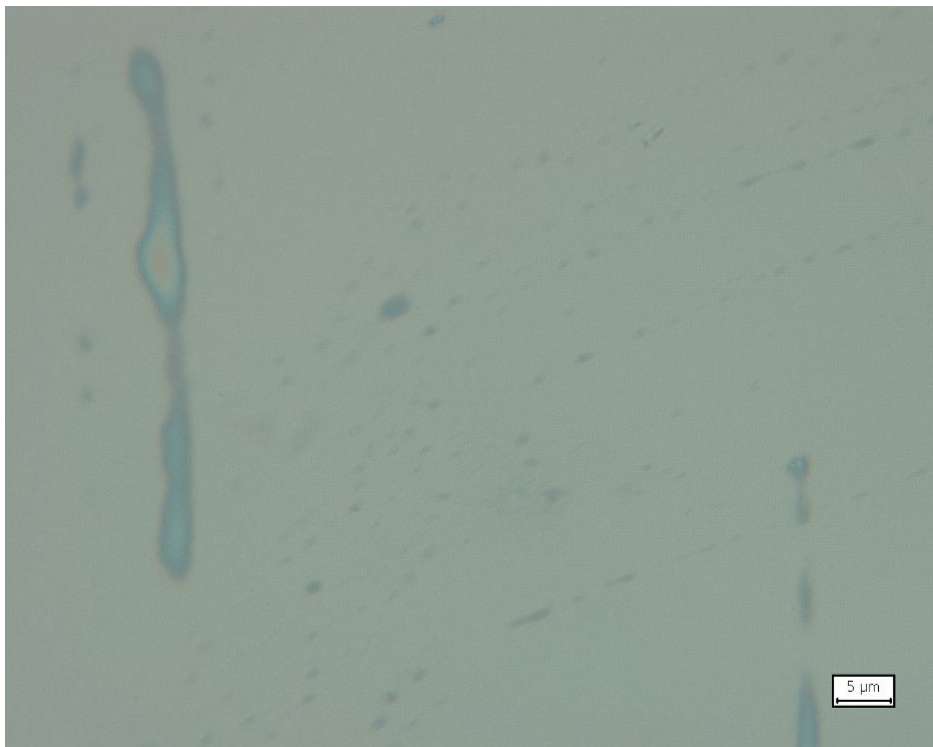


Bild 7-6: Lichtmikroskopische Aufnahme: Objektträger mit einer 18 µm Kaschierklebstoffschicht (Klebstoff KK1_A mit 25 % Gallussäure), Schichtsystem wurde zuvor für 7 Tage bei 50 % relativer Feuchte und 25 °C gelagert (Untersuchung wurde verifiziert: Doppelbestimmung)

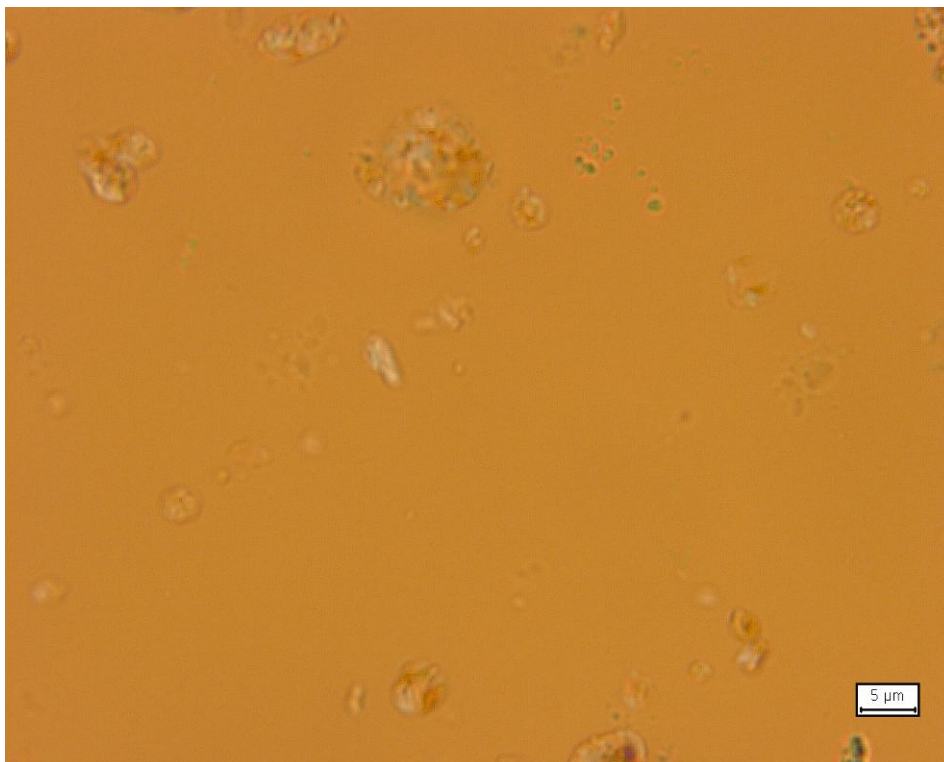


Bild 7-7: Lichtmikroskopische Aufnahme: Objektträger mit einer 12 µm Lackschicht (Lack L1_M), Schichtsystem wurde zuvor für 7 Tage bei 50 % relativer Feuchte und 25 °C gelagert (Untersuchung wurde verifiziert: Doppelbestimmung)

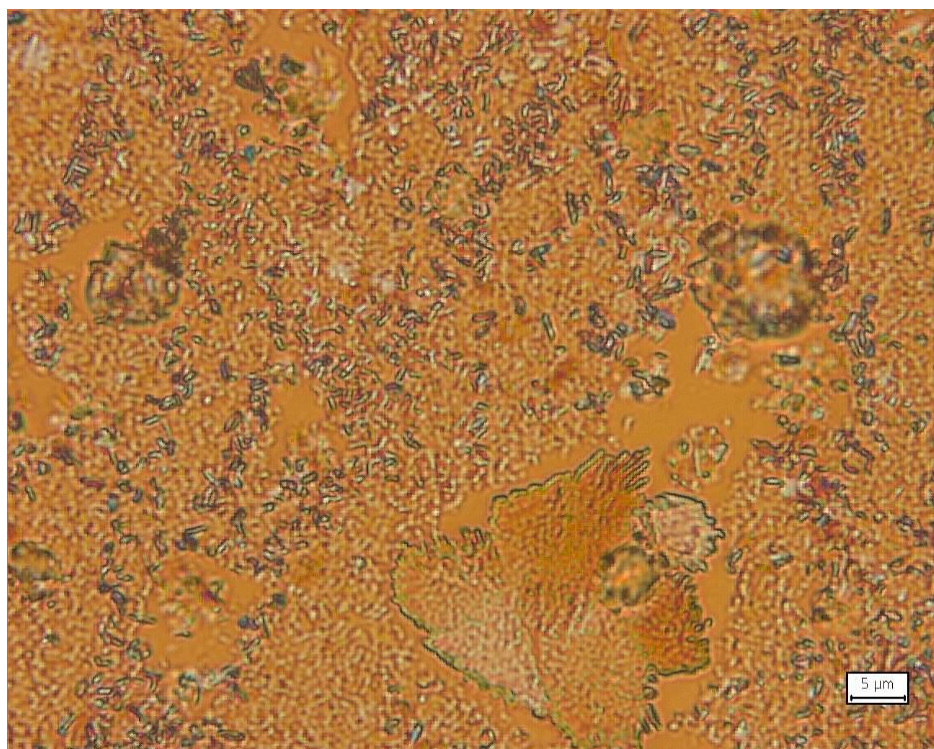


Bild 7-8: Lichtmikroskopische Aufnahme: Objektträger mit einer 12 µm Lackschicht (Lack L1_M mit 5 % Gallussäure), Schichtsystem wurde zuvor für 7 Tage bei 50 % relativer Feuchte und 25 °C gelagert: Lackschicht enthält Kristalle (Untersuchung wurde verifiziert: Doppelbestimmung)

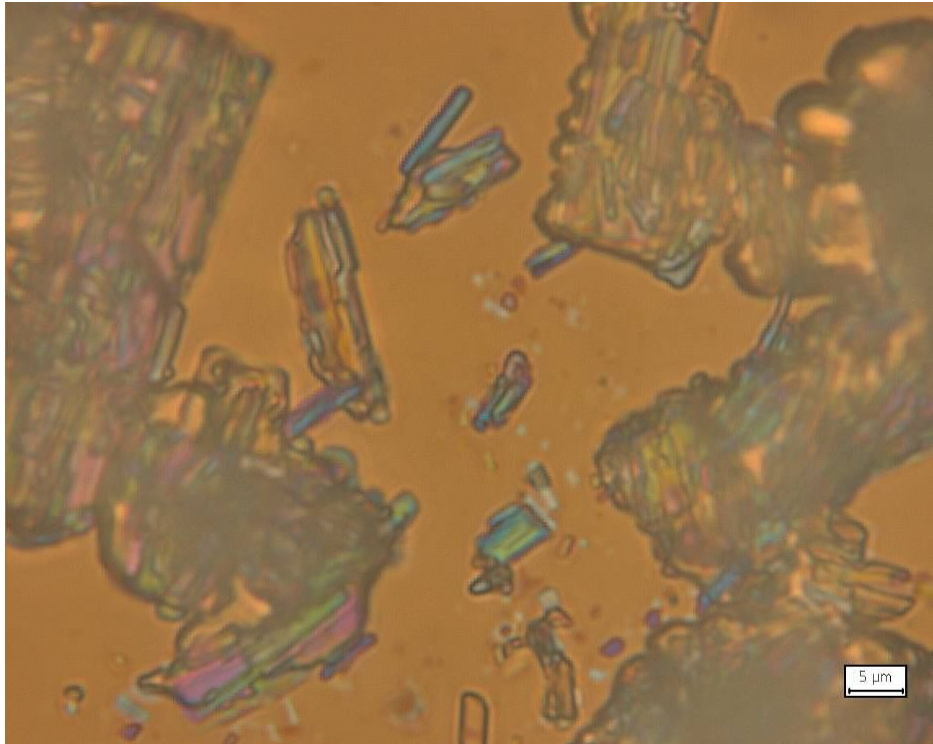


Bild 7-9: Lichtmikroskopische Aufnahme: Objektträger mit Gallussäurepulver (Untersuchung wurde verifiziert: Doppelbestimmung)

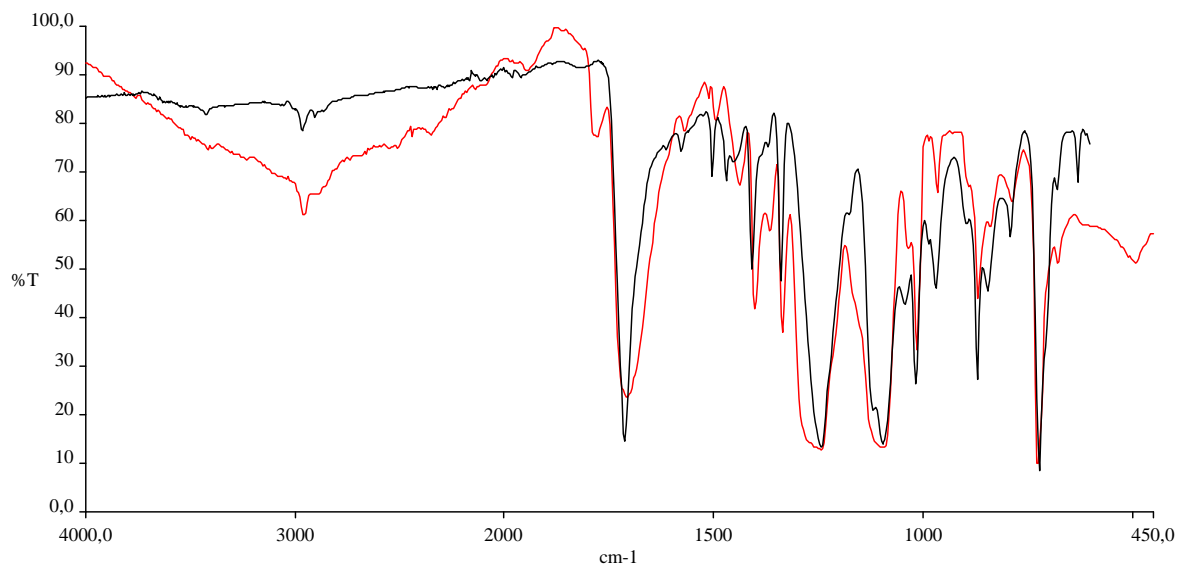


Bild 7-10: Verbund D2.14: **PET/SiO_x/Al/KK2** (20 % CaO)/PA; IR-Spektrum der delaminierten Seite der **PET/SiO_x-Folie** (schwarze Linie), Referenzspektrum eines Polyesters (rote Linie), KK2: Kaschierklebstoff

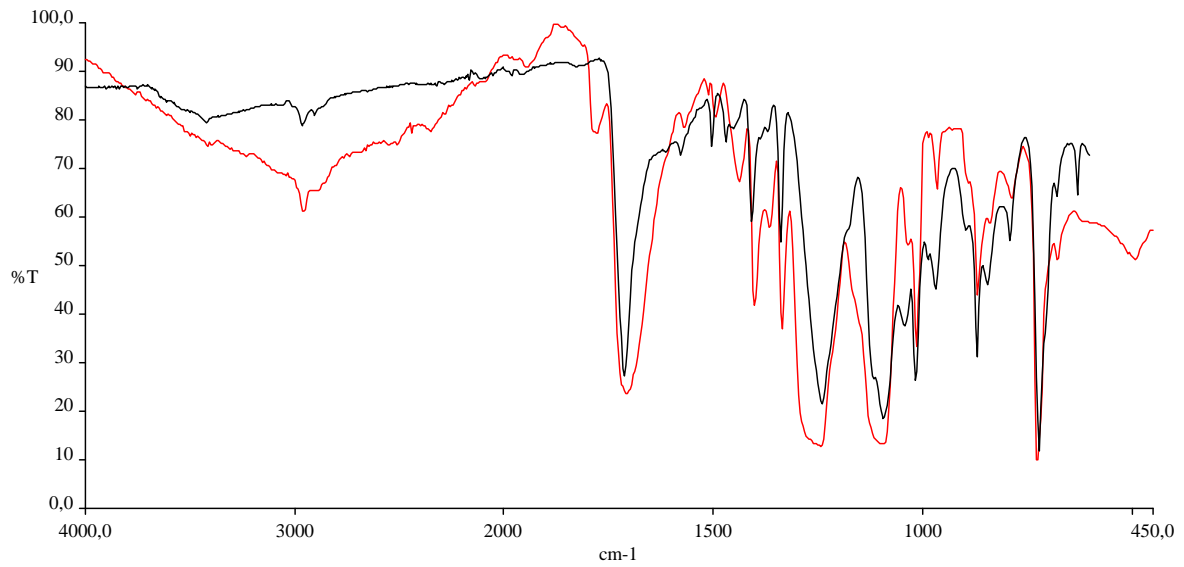


Bild 7-11: Verbund D2.18: **PET/SiO_x/Zn/KK2(20% NaCl)/PA**; IR-Spektrum der delaminierten Seite der **PET/SiO_x-Folie** (schwarze Linie), Referenzspektrum eines Polyesters (rote Linie), KK2: Kaschierklebstoff

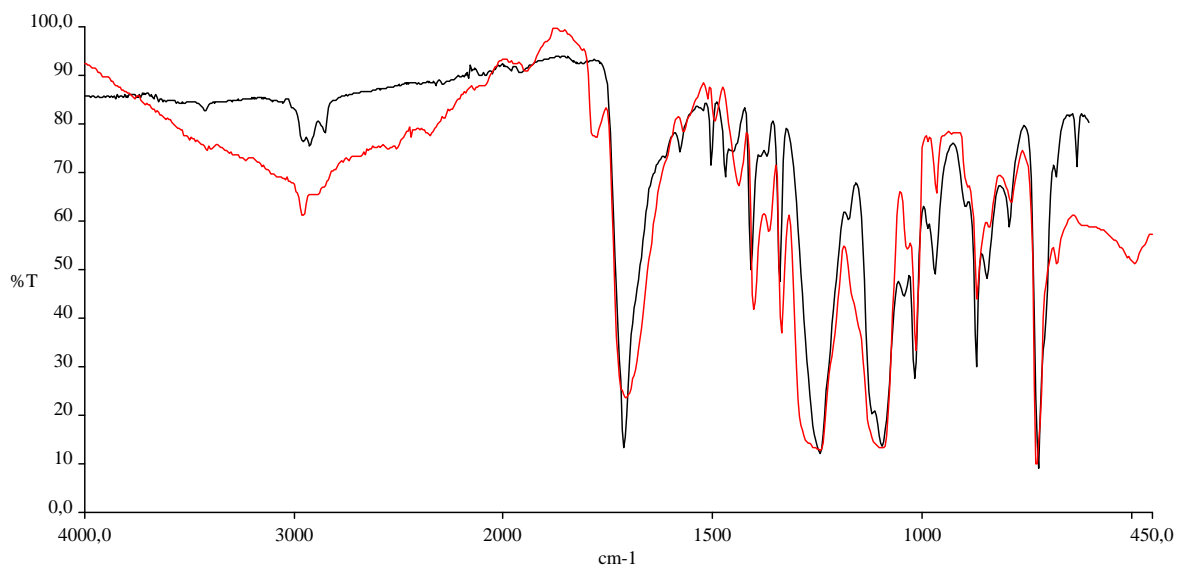


Bild 7-12: Verbund D2.21: **PET/SiO_x/Fe/KK2 (20 % NaCl)/PA**; IR-Spektrum der delaminierten Seite der **PET/SiO_x-Folie** (schwarze Linie), Referenzspektrum eines Polyesters (rote Linie), KK2: Kaschierklebstoff

Tabelle 7-1: Verwendete Chemikalien: Angebotsform, Lieferant und Produktspezifikationen

Stoffname	Angebotsform	Lieferant	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nr.	Allgemein
Ag	Pulver	Riedel-de Haën	107,9	7440-22-4	--
Al		Riedel-de Haën	26,98	7429-90-5	--
Cu		Fluka	63,55	7440-50-8	--
Fe_91		Riedel-de Haën	55,85	7439-89-6	d ₅₀ = 91 µm [97]
Fe_45		QMP Metall Powders	55,85	7439-89-6	Typ: Atomet 95, d ₅₀ = 45 µm [97]
Mg		Riedel-de Haën	24,31	7439-95-4	--
Pd		Cempur	106,4	7440-05-3	--
Zn		Riedel-de Haën	65,38	7440-66-6	--
Gallussäure		Riedel-de Haën	188,14	5995-86-8	Gallussäure Monohydrat
Gallussäure-Dodecylester		Sigma-Aldrich	338,45	1166-52-5	--
Gallussäure-Propylester		Sigma-Aldrich	212,2	121-79-9	--
Hydrochinon		Sigma-Aldrich	110,11	123-31-9	--
Hydrochinon-carbonsäure		Sigma-Aldrich	154,12	490-79-9	--
Hydrochinon-Sulfonsäure Kaliumsalz		Sigma-Aldrich	228,27	21799-87-1	--
p-Arbutin		Sigma-Aldrich	272,26	497-76-7	--
CaCl ₂		Sigma-Aldrich	147,02	10035-04-8	--
CaCO ₃		Sigma-Aldrich	100,09	471-34-1	--
CaO		Riedel-de Haën	56,08	1305-78-8	Gemahlen: d ₅₀ = 1,08 µm, d ₉₀ = 2,32 µm
KCl		Merck	74,56	7447-40-7	--
K ₂ CO ₃		Sigma-Aldrich	138,21	584-08-7	--
KNO ₃		Merck	101,11	7757-79-1	--
KOH		Sigma-Aldrich	56,11	1310-58-3	--
Na-Acetat		Sigma-Aldrich	82,03	127-09-3	--
NaCl	Südsalz	58,44	7647-14-5	Typ: Salta 01, gemahlen: d ₅₀ = 1,2 µm, d ₉₀ = 2,4 µm	
Na ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	105,99	497-19-8	--	
NaHSO ₄	Merck	138,07	10034-88-5	--	
NaOH_1	Merck	39,98	1310-73-2	--	
Molekularsieb	Merck	--	--	Perlform, Durchmesser: 3 nm	
TM	Granulat	Lehmann&Voss &Co.	--	--	Typ: Luvopor 9538; (Natriumhydrogencarbonat)

Fortführung der Tabelle 7-1

Stoffname	Angebotsform	Lieferant	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nr.	Allgemein
Aceton	Flüssigkeit	Merck	58,08	67-64-1	--
Deionisiertes H ₂ O		Fraunhofer IVV	--	--	--
Ethanol	Flüssigkeit	Merck	46,07	64-17-5	--
Ethylacetat		Merck	88,11	141-78-6	--
Isopropanol		Merck	60,10	67-63-0	--
KOH_1		Merck	--	--	1 molare wässrige Lösung
KOH_2		Merck	--	--	0,5 molar ethanolische Lösung
Metylethylketon		Sigma-Aldrich	72,11	78-93-3	--
NaOH_2		Merck	--	--	1 molare wässrige Lösung

Tabelle 7-2: Verwendete polymere Folien: Lieferant, Veredler und Folienspezifikation: Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) und Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR) ist auf die angegebene Foliendicke bezogen

Folie bzw. Trägerschicht	Lieferant	Veredler	Folien Spezifikation			Allgemein
			Dicke [µm]	OTR (25°C/50 % r. F.) [cm ³ /m ² *d*bar]	WVTR (25°C/ 85%=>0% r.F.) [g/m ² *d]	
PET/SiO _x	Alcan Packaging Services AG		12/0,040	0,32	--	x=1,4
PE/EVOH/PE(CaO)	Amtor Flexibles Helio Folien GmbH		PE/HV/ EVOH/HV/ PE(CaO)= 10/2/5/3/53	--	--	PE(CaO): 4 Gew.- % CaO
PET/Al-SiO	Alcan Packaging Services AG		12/0,155	1,23	--	Al-SiO: Molverhältnis: Al:Si = 0,16:1
PE_1			40,0 ± 0,8	3772	2,6	--
PE_2	Basell (Granulat: Lupolen 1806 H)		36 ± 4,0	5248	4,3	--
PEgeschäumt	Basell (Granulat: Lupolen 1806H), Lehmann& Voss&Co. (Treib-mittel: Luvopor 9538)	Fraunhofer IVV (Extrusion)	41,8 ± 2,3	6880	11,1	Extrusion: Gewichtsteile Lupolen 1806 H zu Luvopor 9538 = 100 : 1, Dichte: 0,85 ± 0,01 g/cm ³ ,
PE(CaCO ₃) gereckt	RKW AG	--	18,1 ± 1,0	>10000	749	HD-PE, weiß, mikroporös, 28g/m ² (Porengröße: 1,6 µm, Hohlraum- volumen: 16 %- Vol.; Füllstoffe: 63,1 Gew.-% CaCO ₃ ;))
Nucrel	DuPont (Granulat: Nucrel 1001)	Fraunhofer IVV (Extrusion)	35,0 ± 6,4	3591	6,7	--
PP	Basell (Granulat: Moplen HP 522J)	--	--	--	--	--
PA	EK-Pack		15 ± 0,3	9	40	
PLA	Treofan		40,3 ± 0,8	390	52,6	PLA-Typ: Biophan,

Tabelle 7-3: Verwendete Kaschierklebstoffe: Produktbezeichnung, Lieferant, Komponenten des Produktes und allgemeine Spezifikationen

Kaschierklebstoff KK	Produktbezeichnung, Typ	Lieferant	Komponentenbezeichnung, Gewichts-/Mischungsanteile der Komponenten K, (Feststoffgehalt [%-Gew.])			Allgemeine Spezifikationen
			K1	K2	K3	
KK1_A	Liofol, UK 3640/UK 6800	Henkel KGaA	Basisk., 50, (60 ± 2)	Aceton, 51, (-)	Härter, 1, (99,5 ± 0,5)	Polyurethan- basierter, lösemittelhaltiger 2-K-Klebstoff
KK1_E				Ethylacetat, 51, (-)		
KK2	Photobond, 4436	DELO Industrie Klebstoffe	Klebstoff, 100, (100)	--	--	Modifizierter acrylatbasierter, lösemittelfreier 1-K-Klebstoff
KK3	Araldite, 2011 (AW 106/HV 953U)	Vantico GmbH & Co KG	Basisk., 100, (100)	--	Härter, 80, (100)	Epoxidbasierter, lösemittelfreier 2-K-Klebstoff
KK4	Pattex Hot Stick	Henkel KGaA	Klebstoff, 100, (100)	--	--	Ethylen- Vinylacetat- Copolymer (EVA)
KK5	Rohbond, L100 E - mit Borax, (nicht kommerziell erhältlich)	Rohm & Haas GmbH	Klebstoff, 100, (44 %)	--	--	wasserhaltiger 1-K-Klebstoff mit dispers verteiltem Borax (3 Gew.-%)

Tabelle 7-4: Verwendete Lacksysteme: Produktbezeichnung, Lieferant, Komponenten des Produktes und allgemeine Spezifikationen

Lacke L	Produktbezeichnung, Typ	Lieferant	Komponentenbezeichnung, Gewichts-/Mischungsanteile der Komponenten K, (Feststoffgehalt [%])		Allgemeine Spezifikationen (Auslaufzeiten beziehen sich auf DIN-Becher 53 221)
			K1	K2	
L1_M	PV, 53	Siegwerk Druckfarben GmbH & Co. KG	Lack, 60, (20)	Methylethylketon, 40 (-)	Polyvinylchlorid-basierter Lack, Auslaufzeit: 13,3 s
L2	Rotoflex, 17 SF-52	Rotoflex AG	Lack, 100, (34)	--	Wasserbasierter Lack, Auslaufzeit: (-)
L3_E	MX, 31-2	Siegwerk Druckfarben GmbH & Co. KG	Lack, 60, (22)	Ethanol, 40 (-)	Aliphatisch-polyaminbasierter Lack, Auslaufzeit: 15 s
L4_M_EA	WorléeCryl, L 1870	Worlée-Chemie GmbH	Lack, 45, (55)	Methylethylketon/Ethylacetat, 27,5/27,5 (-)	Acrylatbasierter Lack, Auslaufzeit: 15 s
L5	Ormocer, OTA	Fraunhofer Institut Silikat-Forschung	Lack, 100, (55)	--	Kieselsäureester-basierter Lack, Auslaufzeit: (-)
L6	Ormocer, OS7		Lack, 100, (33)	--	
L7	Ormocer, RX081-E		Lack, 100, (37)	--	
L8_E	Mowital, 60 HH	Clariant GmbH	Lackpulver, 6, (6)	Ethanol 94, (-)	Polyvinyl-acetalbasierter Lack, Auslaufzeit: 15 s
L8_B				KOH_2, 1 (-)	pH-Wert: 11 Auslaufzeit: (-)
L9	Polyviol, LL 2960	Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG	Lösung, 100, (25 ± 0,5)	--	Polyvinylalkohl-basierte Lösung Auslaufzeit: (-)

Tabelle 7-5: Verwendete Gase: Sauerstoffpartialdruck (wurde von der O₂-Konzentration für einen Gesamtdruck von 1013 mbar in den Sauerstoffpartialdruck umgerechnet), Gaszusammensetzung und Lieferanten

Sauerstoffpartialdruck	Volumenanteile an			Lieferant
	O ₂ [%]	N ₂ [%]	H ₂ [%]	
0,010	0,001	99,999	--	Linde AG
0,51	0,05	99,95	--	
1,0	0,15	99,85	--	
3,0	0,30	99,70	--	Fraunhofer IVV
5,1	0,5	99,5	--	Linde AG
20,3	2	98	--	
101,3	10	90	--	
202,6	20	80	--	
1013	99,9995	0,0005	--	
--	--	95	5	

Tabelle 7-6: Prozessparameter des Laborextruders des IVV für die Herstellung von PP-Masterbatches und PP-Folien

Bauteil	Prozessparameter
Drehzahl Extruderschnecken	15 min ⁻¹
Drehzahl Schnecken der Dosiereinheit	5 min ⁻¹
Heizzone HR1 (Extruderrohr)	160 °C
Heizzone HR2 (Extruderrohr)	160 °C
Heizzone HR3 (Extruderrohr)	180 °C
Heizzone HR4 (Extruderrohr)	180 °C
Heizzone HD1 (Extruderdüse)	180 °C
Heizzone HD2 (Extruderdüse)	180 °C

Tabelle 7-7: Prozessparameter der Flachfolienanlage des IVV für die Herstellung von PP-Folien

Bauteil	Prozessparameter	Ist-Werte
Extruder A	Heizzone HA1	210 °C
	Heizzone HA2	180 °C
	Heizzone HA3	180 °C
	Heizzone HA4	205 °C
	Heizzone HA5	205 °C
Siebeinheit	Heizzone HS	220 °C
	Druck vor/im/nach Sieb	18 bar/21 bar/28 bar
Zahnradpumpe	Heizzone HZ1 (vor Pumpe)	220 °C
	Heizzone HZ2 (nach Pumpe)	224 °C
	Stromaufnahme	4,8 A
	Drehzahl	14,5 U*min ⁻¹
Laminarverteiler	Heizzone L	217 °C
Düse	Heizzone HD1	220 °C
	Heizzone HD2	220 °C
	Heizzone HD3	220 °C
	Heizzone HD4	220 °C
	Heizzone HD5	220 °C
Abzugseinheit	Temperatur der Glättwalze	-- (keine Glättwalze verwendet)
	Abzugsgeschwindigkeit der Abzugwalze	0,8 m/min

Tabelle 7-8: Prozessparameter der Laborbedampfungsanlage des IVV zur Abscheidung von Metallen

Aufdampfmaterial	Stromstärke I [A]	Spannung U [V]
Fe_91	300	4,0
Al	300	4,6
Zn	300	4,2
Pd	200	6,0
NaCl	250	4,4

Tabelle 7-9: Prozessparameter der Technikumsbedampfungsanlage der Firma Alcan Packaging Services in Neuhausen zur Abscheidung von *nanoskaligen Al, Zn-, Fe- und Al-SiO*-Schichten

Aufdampfmaterial	Druck in der Verdampfungskammer [bar]	Bahngeschwindigkeit [m/min]	Emissionstrom der Elektronenstrahlkanon [A]
Al	1,2*10 ⁻⁶	111	0,9
Zn	6,1*10 ⁻⁷	197	1,3
Fe	6,0*10 ⁻⁷	216	1,8
Mischung aus Al und Si	7,4*10 ⁻⁷	110	1,8

Tabelle 7-10: Trocknungstemperaturen und –zeiten für die verwendeten Kaschierklebstoffe

Kaschierklebstoff KK	Trocknungstemperatur [°C]	Trocknungszeit
KK1_A	50	4 d
KK1_E		
KK2	--	2 Minuten mit 2 x 40 W Lampen (380-430 nm)
KK3	60	1 d
KK4	23	5 min
KK5	50	4

Tabelle 7-11: Trocknungstemperaturen und –zeiten für die verwendeten Lacksysteme

Lacke L	Trocknungstemperatur [°C]	Trocknungszeit [min]
L1_M	75	10
L2		20
L3_E		10
L4_M_EA		10
L5	130	10
L6		60
L7	80	30
L8_E	50	10
L8_B		10
L9	75	10

Tabelle 7-12: Prozessparameter der Lackier-/Kaschieranlage des Fraunhofer IVV

Bauteil	Prozessparameter
Abwickereinheit 1	Wickelkraft: 20 N
Abwickereinheit 2	Wickelkraft: 20 N
Aufwickereinheit	Wickelkraft: 40 N
	Bahngeschwindigkeit: 4,3 m/min
Auftragswerk	Glattwalze
	Walzentemperatur: 23 °C
Kaschierwerk	0,5 bar (Kaschierdruck)
	Walzentemperatur: 23 °C
Coronaeinheit	250 W/500 mm
Konvektionstrockner	8000 m ³ /h, 50 °C

Tabelle 7-13: Prozessparameter der Technikums-Lackier-/Kaschieranlage der Firma Wipak Walsrode

Bauteil	Prozessparameter
Wickeleinheit	Bahngeschwindigkeit: 10 m/min
Konvektionstrockner	Temperaturprofil: 55 / 59 / 70 / 55 °C

Tabelle 7-14: Einstellung einer definierten relative Feuchten im Kopfraum einer geschlossenen O₂-Messzelle durch übersättigte Lösungen

Relative Luftfeuchte bei 25 °C [%]	Substanz	Hergestellte übersättigte Lösung [g / 10 g H ₂ O]	Löslichkeit [43] bei 20 °C [g / 10 g H ₂ O]
0	Molekularsieb	--	--
9	KOH	34	11,4
29	CaCl ₂	22	7,4
53	NaHSO ₄	32	10,8
84	KCl	10	3,4
92	KNO ₃	10	3,2
100	Deionisiertes H ₂ O	--	--

Tabelle 7-15: Hohlraumvolumina der PP-Folien mit dem sauerstoffzehrenden System *Fe_91 + 6 % NaCl* bzw. *Fe+18 % NaCl*“ aus Bild 4-3, TM: Treibmittel

Packstoff	Hohlraumvolumen [%]
(PP + 30 % Fe_91 + 6 % NaCl) – nicht modifiziert	6,7
(PP + 30 % Fe_91 + 18 % NaCl) – nicht modifiziert	0,0
(PP + 30 % Fe_91 + 6 % NaCl) + monoaxial gereckt	28,3
(PP + 30 % Fe_91 + 18 % NaCl) + monoaxial gereckt	35,5
(PP + 30 % Fe_91 + 6 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt	38,8
(PP + 30 % Fe_91 + 18 % NaCl + 4 % TM) + monoaxial gereckt	43,7

Tabelle 7-16: Hohlraumvolumina der PP-Folien mit dem sauerstoffzehrenden System *Fe_45+6 % NaCl+TM* aus Bild 4-6, TM: Treibmittel

Packstoff	Hohlraumvolumen [%]
(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl) + gepresst	33,4
(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl + 0,5 % TM) + biaxial gereckt	33,4
(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl + 1,0 % TM) + biaxial gereckt	30,8
(PP + 30 % Fe_45 + 6 % NaCl + 2,0 % TM) + biaxial gereckt	31,6

Tabelle 7-17: Massenzunahme von Basen bei 100 % relativer Feuchte, 25 °C und p_{O2}=202,6 mbar, Messwerte beruhen auf Vierfachbestimmung; * Messung wurde nach 45 Tagen beendet

Substanz	Massenzunahme [%-Gew.]
CaCO ₃	0,4
CaO	57
K ₂ CO ₃	(1364)*
Na-Acetat	(1582)*
Na ₂ CO ₃	(2037)*

Tabelle 7-18: Verbundhaftung der Mehrschichtpackstoffe C2.1 bis C2.15 mit dem sauerstoffzehrenden System *Gallussäure* + *CaO*; k. Vh.: keine Verbundhaftung – Packstoff war delaminiert; n.t: nicht trennbar, Messwerte beruhen auf Vierfachbestimmungen, Messwertabweichung ist als Standardabweichung wiedergegeben, KK1_E und KK1_A: Kaschierklebstoff, L7: Lack

PN:	Packstoff	Verbundhaftung [N/15 mm]	
		vor der O ₂ -Aufnahme	nach der O ₂ -Aufnahme
C2.1	PET/SiO _x / KK1_E/PEgeschäumt (Referenz)	n.t.	3,2 ± 1,3
C2.2	PET/SiO _x /KK1_E(15 % Gallussäure + 2 % CaO)/PEgeschäumt	n.t.	k. Vh.
C2.3	PET/SiO _x /KK1_E(15 % Gallussäure + 5 % CaO)/PEgeschäumt	n.t.	k. Vh.
C2.4	PET/SiO _x /KK1_E(15 % Gallussäure + 10 % CaO)/PEgeschäumt	n.t.	k. Vh.
C2.5	PET/SiO _x /KK1_E(15 % Gallussäure + 20 % CaO)/PEgeschäumt	n.t.	k. Vh.
C2.6	PET/SiO _x /L7/KK1_E/PE_1 (Referenz)	0,2 ± 0,07	0,099 ± 0,015
C2.7	PET/SiO _x /L7(15 % Gallussäure)/KK1_E/PE_1	0,2 ± 0,09	k. Vh.
C2.8	PET/SiO _x /L7(15 % Gallussäure + 2 % CaO)/KK1_E/PE_1	0,03 ± 0,01	k. Vh.
C2.9	PET/SiO _x /L7(15 % Gallussäure + 5 % CaO)/KK1_E/PE_1	0,03 ± 0,01	k. Vh.
C2.10	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A/PEgeschäumt (Referenz)	10,6 ± 1,4	n.t
C2.11	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(5 % Gallussäure)/PEgeschäumt	8,6 ± 0,4	7,3 ± 1,3
C2.12	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(10 % Gallussäure)/PEgeschäumt	n.t	5,7 ± 1,1
C2.13	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(15 % Gallussäure)/PEgeschäumt	5,6 ± 1,5	4,3 ± 0,6
C2.14	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(20 % Gallussäure)/PEgeschäumt	7,9 ± 0,5	5,6 ± 2,3
C2.15	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(25 % Gallussäure)/PEgeschäumt	8,0 ± 2,3	5,5 ± 0,5

Tabelle 7-19: Farbverschiebung ΔE der Packstoffe PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A(Gallussäure)/PEgeschäumt in Abhängigkeit von der Gallussäurekonzentration; Messwerte beruhen auf Fünffachbestimmungen, Messwertabweichung ist als Standardabweichung wiedergegeben, KK1_A: Kaschierklebstoff

PN.	Packstoffstruktur	Farbdifferenz ΔE
C2.11	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A (5 % Galluss.)/PE _{geschäumt}	8,01 ± 0,08
C2.12	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A (10 % Galluss.)/ PE _{geschäumt}	9,34 ± 0,05
C2.13	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A (15 % Galluss.)/ PE _{geschäumt}	8,31 ± 0,05
C2.14	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A (20 % Galluss.)/ PE _{geschäumt}	4,94 ± 0,06
C2.15	PE/EVOH/PE(CaO)/KK1_A (25 % Galluss.)/ PE _{geschäumt}	4,65 ± 0,07

Tabelle 7-20: Verbundhaftung der hergestellten Mehrschichtpackstoffe *PET/SiO_x/KK1_E/PET/Al-SiO/* *KK1_E(CaO)/PEgeschäumt* vor und nach der Sauerstoffaufnahme von 101 Tagen (entsprechend Bild 4-21), KK1_E: Kaschierklebstoff, Messwerte beruhen auf Vierfachbestimmungen, Messwertabweichung ist als Standardabweichung wiedergegeben

Packstoff	Verbundhaftung [N / 15 mm]	
	vor der O ₂ - Aufnahme	nach* der O ₂ - Aufnahme
PET/SiO _x /KK1_E/PET/Al-SiO/KK1_E/PEgeschäumt	3,8 ± 1,3	4,3 ± 1,5
PET/SiO _x /KK1_E/PET/Al-SiO/KK1_E(2 % CaO)/PEgeschäumt	4,0 ± 1,2	4,0 ± 0,4
PET/SiO _x /KK1_E/PET/Al-SiO/KK1_E(5 % CaO)/PEgeschäumt	2,6 ± 0,3	2,2 ± 1,0
PET/SiO _x /KK1_E/PET/Al-SiO/KK1_E(10 % CaO)/PEgeschäumt	3,6 ± 0,0	2,1 ± 0,8

Tabelle 7-21: Farbverschiebung ΔE der O₂-anzeigenden Packstoffe *PET/SiO_x/KK/Indikatorpunkt-[O₂-anzeigendes System]/KK/Siegelschicht* in Abhängigkeit von dem O₂-Partialdruck, der Zeit bei 100 % r. F. und 25 °C, KK: Kaschierklebstoff, (Die Halbzeuge wurden zum Zeitpunkt t=0 dem erwähnten p_{O2} und relativen Feuchte ausgesetzt: Systeme waren zu t=0 nicht aktiviert), Charakterisierungszeitpunkt: Zeitpunkt der Beobachtung (nicht der Farbänderung); Farbänderung wurde basierend auf den messtechnisch erfassten ΔE -Werten definiert: $\Delta E < 5$: weiß, $5,1 < \Delta E < 17,5$: hellgrau, $17,6 < \Delta E < 30$: grau, $\Delta E > 30$: dunkelgrau, Die dargestellten ΔE -Werte beruhen auf zehn Messpunkten an einer Probe, Messwertabweichung ist als Standardabweichung wiedergegeben, "*" konnte aufgrund messtechnischer Gründe nicht ausgewertet werden

PN.	Charakterisierungszeitpunkt [h]	Farbe (Farbverschiebung ΔE) bei verschiedenen O ₂ -Partialdrücken				
		0 mbar	5,1 mbar	20,3 mbar	101,3 mbar	202,6 mbar
E3.1	24	weiß (1,4 ± 0,4)	weiß (4,6 ± 0,5)	hellgrau (8,4 ± 0,4)	dunkelgrau (35,1 ± 0,5)	dunkelgrau (36,9 ± 0,8)
	48	weiß (1,5 ± 0,5)	weiß (0,9 ± 0,2)	grau (28,2 ± 0,2)	dunkelgrau (43,5 ± 0,6)	dunkelgrau (37,8 ± 0,4)
E3.2	24	weiß (0,4 ± 0,5)	weiß (2,2 ± 0,4)	hellgrau (15,5 ± 0,6)	dunkelgrau (33,8 ± 0,5)	dunkelgrau (43,1 ± 0,6)
	48	weiß (1,7 ± 0,7)	weiß (0,2 ± 0,3)	grau (27,7 ± 0,5)	dunkelgrau (36,6 ± 0,4)	dunkelgrau (45,0 ± 0,4)
E3.3	24	weiß (1,3 ± 0,1)	weiß (3,8 ± 0,8)	hellgrau (10,8 ± 0,8)	grau (26,1 ± 0,8)	dunkelgrau (32,8 ± 1,0)
	48	weiß (3,5 ± 0,8)	weiß (1,0 ± 0,7)	grau (19,5 ± 0,8)	dunkelgrau (40,2 ± 0,8)	dunkelgrau (37,3 ± 0,9)
E3.4	24	weiß (1,1 ± 0,6)	weiß (2,0 ± 0,8)	hellgrau (13,8 ± 0,7)	grau (29,2 ± 0,6)	dunkelgrau (35,8 ± 1,0)
	48	weiß (2,3 ± 0,8)	weiß (1,3 ± 0,6)	grau (27,4 ± 0,6)	dunkelgrau (32,2 ± 0,6)	dunkelgrau (46,4 ± 0,6)
E3.5	24	weiß (1,2 ± 0,4)	--*	hellgrau (6,5 ± 0,6)	dunkelgrau (31,0 ± 0,6)	grau (29,8 ± 0,6)
	48	weiß (0,3 ± 0,1)	hellgrau (9,0 ± 1,1)	grau (27,5 ± 0,7)	dunkelgrau (42,8 ± 0,5)	dunkelgrau (48,3 ± 0,5)

Fortführung der Tabelle 7-21

PN.	Charakterisierungszeitpunkt [h]	Farbe (Farbverschiebung ΔE) bei verschiedenen O ₂ -Partialdrücken				
		0 mbar	5,1 mbar	20,3 mbar	101,3 mbar	202,6 mbar
E3.6	24	weiß (0,6 ± 0,5)	--*	hellgrau (8,0 ± 0,6)	grau (22,4 ± 0,8)	dunkelgrau (31,2 ± 0,6)
	48	weiß (0,3 ± 0,6)	hellgrau (8,0 ± 1,2)	grau (18,6 ± 0,7)	dunkelgrau (43,5 ± 1,8)	dunkelgrau (45,5 ± 0,9)
E3.7	24	weiß (0,7 ± 0,7)	--*	hellgrau (6,8 ± 0,4)	grau (23,1 ± 0,6)	grau (29,3 ± 0,3)
	48	weiß (0,3 ± 0,3)	hellgrau (6,6 ± 0,3)	dunkelgrau (30,7 ± 5,2)	dunkelgrau (32,2 ± 1,4)	dunkelgrau (39,6 ± 0,9)
E3.8	24	weiß (0,9 ± 0,2)	--*	hellgrau (7,2 ± 0,3)	dunkelgrau (32,6 ± 1,4)	grau (29,4 ± 0,6)
	48	weiß (0,9 ± 0,5)	hellgrau (7,6 ± 0,5)	grau (19,1 ± 0,7)	dunkelgrau (37,6 ± 1,0)	dunkelgrau (38,3 ± 1,4)
E3.9	24	weiß (1,6 ± 0,3)	weiß (2,9 ± 0,2)	hellgrau (11,9 ± 0,3)	hellgrau (13,7 ± 0,6)	grau (29,1 ± 0,2)
	48	weiß (1,2 ± 0,3)	hellgrau (9,5 ± 0,3)	grau (19,2 ± 1,7)	dunkelgrau (34,7 ± 0,9)	dunkelgrau (50,1 ± 0,4)
E3.10	24	weiß (0,8 ± 0,2)	hellgrau (7,4 ± 0,3)	grau (18,5 ± 0,3)	grau (24,8 ± 0,4)	grau (23,3 ± 0,5)
	48	weiß (4,9 ± 0,2)	grau (19,6 ± 0,4)	grau (21,4 ± 0,8)	grau (23,5 ± 0,3)	grau (25,5 ± 0,3)
E3.11- E3.15	24 / 48	weiß (--)	weiß (--)	weiß (--)	weiß (--)	weiß (--)

Tabelle 7-22: Verbundhaftung der Packstoffe PET/SiO_x/KK/Indikatorpunkt-[O₂-anzeigendes System]/KK/Siegelschicht, KK: Kaschierklebstoff, Messwerte beruhen auf Zweifachbestimmungen, Messabweichung ist als Min/Max-Abweichung wiedergegeben

PN.	Verbundhaftung [N/15 mm]			
	vor dem Farbänderung		nach der Farbänderung	
	Trennstelle 1 (PET/SiO _x ↓ Lack(Gallussäure)/PE(CaCO ₃)gereckt)	Trennstelle 2 (PE(CaCO ₃)gereckt ↓ Siegelschicht)	Trennstelle 1 (PET/SiO _x ↓ Lack(Gallussäure)/PE(CaCO ₃)gereckt)	Trennstelle 2 (PE(CaCO ₃)gereckt ↓ Siegelschicht)
E3.1	0,61 ± 0,04	0,19 ± 0,06		
E3.2	0,66 ± 0,01	0,13 ± 0,00		
E3.3	0,59 ± 0,04	0,20 ± 0,01	--	--
E3.4	1,40 ± 0,35	0,22 ± 0,01		
E3.5	1,04 ± 0,04	0,25 ± 0,03	0,62 ± 0,02	0,15 ± 0,02
E3.6	0,58 ± 0,02	0,25 ± 0,02	--	--
E3.7	0,54 ± 0,01	0,26 ± 0,01	--	--
E3.8	0,57 ± 0,02	0,25 ± 0,01	--	--
E3.9	--	1,23	0,15 ± 0,01	0,42 ± 0,04
E3.10	0,24 ± 0,03	--	--	--

Tabelle 7-23: Farbverschiebung ΔE des Mehrschichtpackstoffe E3.9 in Abhängigkeit von dem O_2 -Partialdruck bei 100 % r. F. und 25 °C, die ΔE -Werte wurden nach 48 h bestimmt (Ausnahme für 0,5 / 1,5 und 3,0 mbar: nach 88 h), Farbänderung ist definiert als eine Farbverschiebung von $\Delta E \geq 10$ (siehe Kapitel 3.1.3.2), jeder dargestellte ΔE -Werte beruhen auf *neun* Probe mit je zehn Messpunkten, Messwertabweichung ist als Standardabweichung wiedergegeben

O_2 - Partialdruck [mbar]	Farbverschiebung ΔE
0	$1,0 \pm 0,3$
0,5	$1,3 \pm 0,2$
1,5	$1,2 \pm 0,3$
3,0	$18,4 \pm 0,5$
5,1	$9,3 \pm 0,7$
20,3	$25,0 \pm 0,9$
101,3	$40,3 \pm 0,7$
202,6	$45,4 \pm 0,4$

Tabelle 7-24: Farbverschiebung ΔE des Mehrschichtpackstoffe E3.9 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei $p_{O_2}=202,6$ mbar und 25 °C (Die Halbzeuge wurden zum Zeitpunkt $t=0$ dem erwähnten p_{O_2} und relativen Feuchte ausgesetzt: Systeme waren zu $t=0$ nicht aktiviert), die ΔE -Werte wurden nach 230 h (0 bis 53 % r.F.) und 24 h (84 bis 100 % r.F.) bestimmt, Farbänderung ist definiert als eine Farbverschiebung von $\Delta E \geq 10$ (siehe Kapitel 3.1.3.2), jeder dargestellte ΔE -Werte beruhen auf *drei* Probe mit je zehn Messpunkten, Messwertabweichung ist als Standardabweichung wiedergegeben

Relative Feuchte [%]	Farbverschiebung ΔE
0	$0,52 \pm 0,2$
9	$1,57 \pm 0,4$
29	$0,7 \pm 0,5$
53	$0,35 \pm 0,1$
84	$13,27 \pm 0,8$
92	$16,89 \pm 1,5,$
100	$22,14 \pm 2,6$