

Barrierewirkung ausgewählter Kunststoffmaterialien gegen die Migration von Mineralölfractionen in Lebensmittel

BfR Workshop Mineralöle in Lebensmittelverpackungen –
Entwicklungen und Lösungsansätze- Berlin 22./23. September 2011

Agenda

Barrierewirkung ausgewählter Kunststoffmaterialien gegen die Migration von Mineralölfractionen in Lebensmittel



- ❑ Konzept der funktionellen Barriere
- ❑ Funktionelle Barrieren gegen Mineralölmigration – Auswahl und Prüfung geeigneter Materialien
- ❑ Semi-quantitativer Schnelltest zur Klassifizierung und Qualitätskontrolle von funktionellen Mineralölbarrieren

Warum funktionelle Barrieren ?

9. BfR-Forum Verbraucherschutz 2010:

“Lebensmittelverpackungen aus Recyclingmaterialien müssen sicher sein”

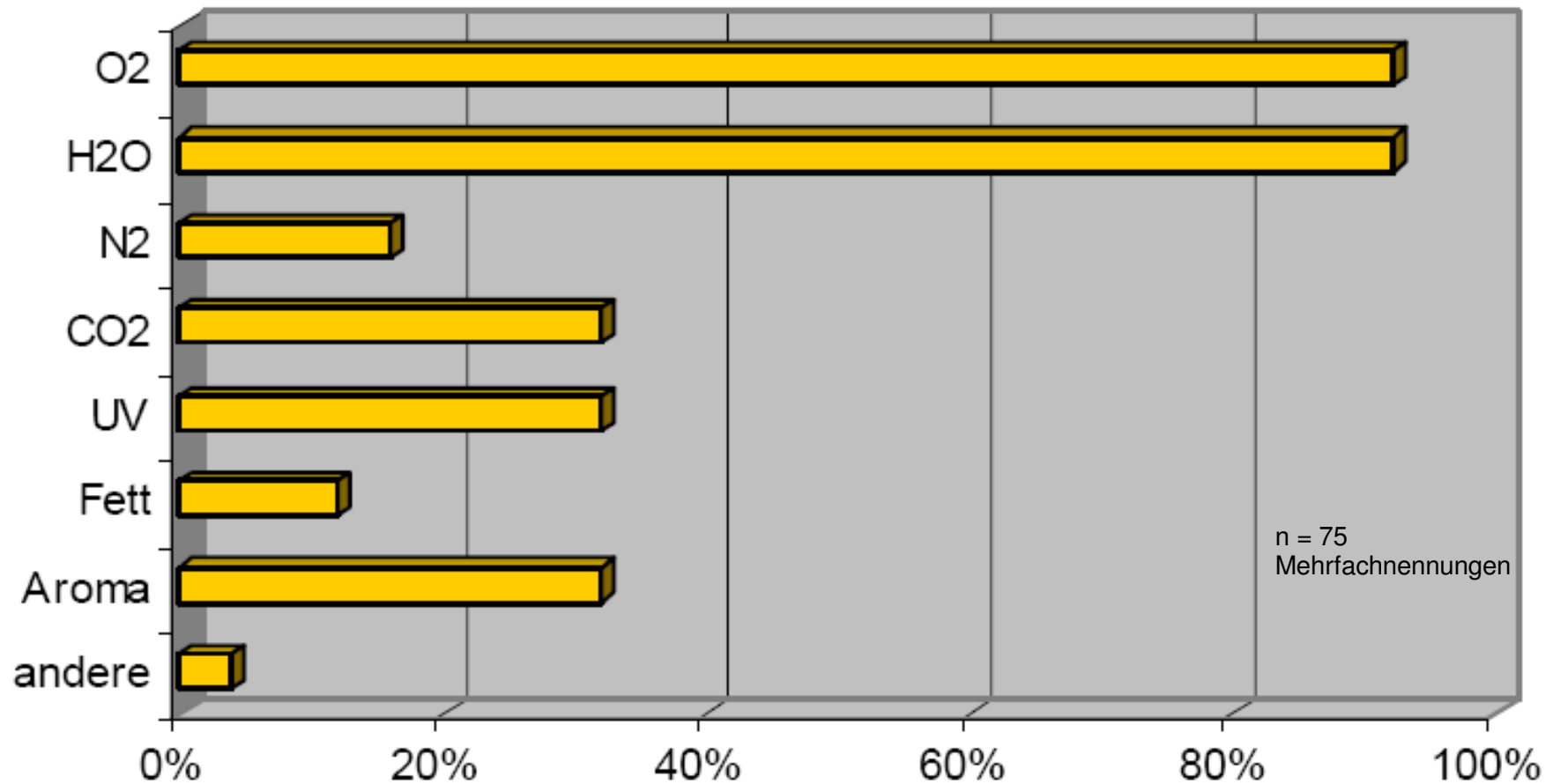
Kartonverpackungen aus Recyclingpapier sind in den letzten Monaten in die Diskussion geraten, nachdem darin Rückstände von z.B. Mineralölkomponenten nachgewiesen wurden

Als Lösungsmöglichkeiten auf dem 9. BfR-Forum wurden diskutiert:

- mineralölfreie Druckfarben sowohl für Lebensmittelverpackungen als auch für den Zeitungsdruck
- funktionelle Barrieren zwischen Verpackung und Lebensmittel

Aufgrund der Gasphasenmigration von z.B. Mineralölkomponenten, bieten funktionelle Barrieren sowohl einen effektiven als auch durch ihre Applikationsmöglichkeiten effizienten Schutz vor unerwünschter Kontamination der verpackten Lebensmittel

Bisherige Anforderungen an Barrierematerialien in der Verpackungsindustrie



Quelle: Bara, S., Untersuchung des Marktpotenzials einer Barrierebeschichtung für Verpackungsfolien, Bachelorarbeit BASF SE, 2008

Anforderungen an klassische und neue funktionelle Barrierematerialien in der Verpackungsindustrie

Barrierefunktion gegen die Permeation von Gasen wie:

- Sauerstoff
- Wasserdampf
- Kohlendioxid
- Stickstoff
- ...

Barrierefunktion gegen die Einwirkung von Strahlung wie:

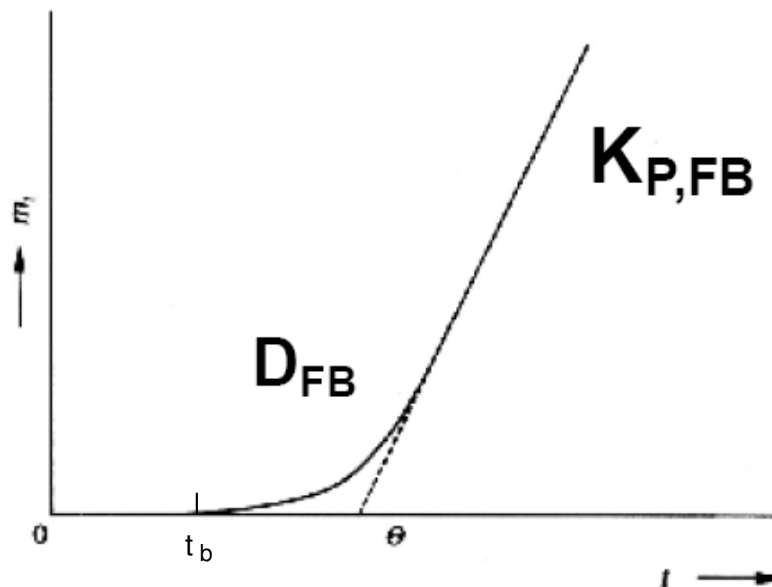
- sichtbares Licht
- ultraviolette Strahlung

Neu:

Barrierefunktion gegen die Permeation von Schadstoffen wie:

- Weichmacher
- Druckfarbenreste
- Mineralölreste
- ...

„Eine funktionelle Barriere ist eine Mehrschichtverpackungsstruktur, bei der eine Schicht den Massentransferprozess einer migrierenden Substanz durch die Verpackung in das Lebensmittel verhindert oder verzögert.“



m: Massentransfer

D: Diffusionskoeffizient der migrierenden Substanz

K: Verteilungskoeffizient der migrierenden Substanz
„wie viel der Substanz ist im Lebensmittel?“

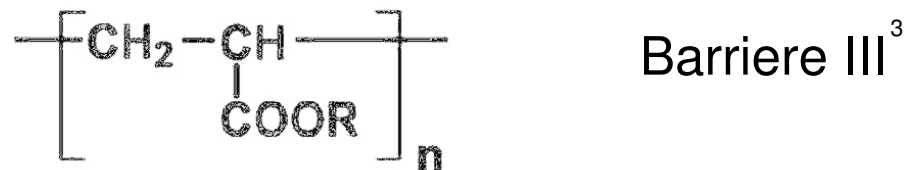
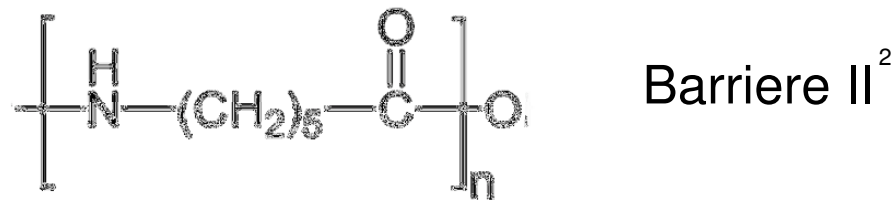
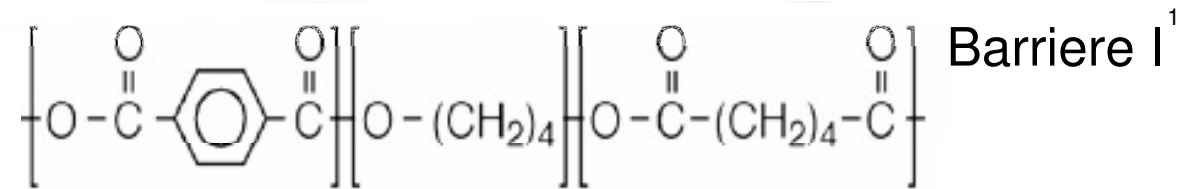
t_b: Durchbruchzeit, lag time

Anforderung an funktionelle Barriere erfüllt wenn: $t_b > t_{\text{Haltbarkeit Lebensmittel}}$

Die vier wichtigsten Anforderungen an Barriere-materialien

- Glasktemperatur der Barriere >> Lagertemperatur des Lebensmittels
- Polarität der Barriere << >> Polarität der migrierenden Substanz
- Hoher Grad an Kristallinität des Barrierematerials
- Störungsfreie Barrierschicht

Schematische Darstellung ausgewählter neuartiger Materialien mit funktionellen Barriereeigenschaften gegen Mineralölmigration

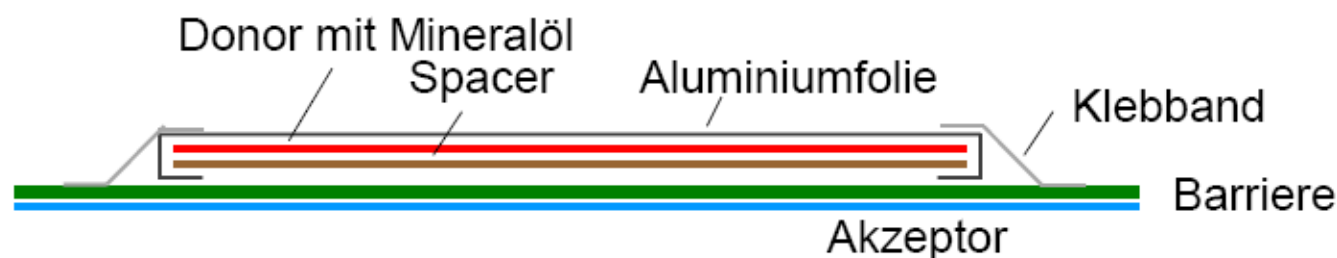


1: Besteht aus Polybutylenadipat-terephthalat (PBAT), Handelsname Ecoflex® im Blend mit Polymilchsäure, resultierend Barriere I, Ecovio® FS Paper

2: Polyamid 6 (PA6), Handelsname Ultramid®

3: Polyacrylat, Handelsname Epotal A 816®

Testaufbau und Durchführung im Kantonalen Labor Zürich, Dr. Grob



- Lagerung bei 60 °C (berechnete Beschleunigung gegenüber 22 °C Faktor 30)
- Periodische Entnahme von Probeschnitten der Rezeptorfolie
- Extraktion der Proben mit Hexan 2 h/RT
- On-line HPLC-GC
- Messung im Bereich 1-10 % Durchbruch

Testdurchführung bei erhöhter Temperatur

In Anlehnung an EU-Regulation 10/2011 (PIM)

■ **Testzeit $t_2 = t_1 * \text{Exp} ((-E_a/R) * (1/T_1 - 1/T_2))$**

→ **t_1 = Kontaktzeit**

→ **Aktivierungsenergie E_a , worst case 80 kJ/Mol**

→ **$R = 8.31$ J/Kelvin/Mol**

→ **T_1 = Kontakttemperatur in Kelvin (z.B. 298 = 25 °C)**

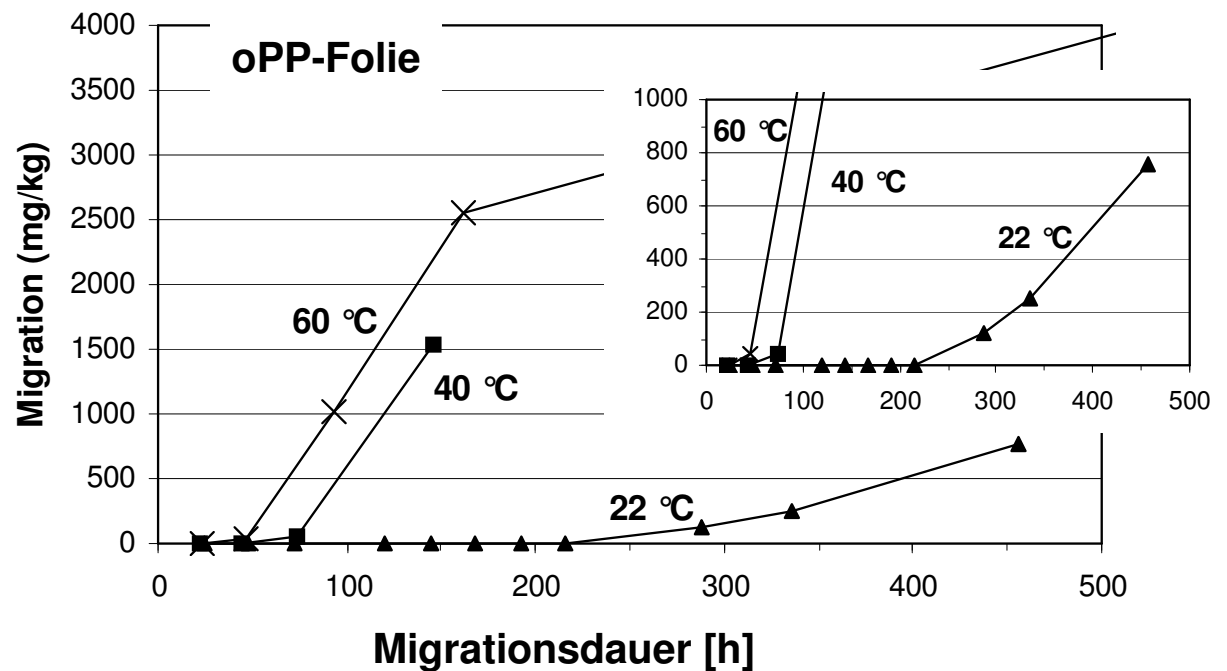
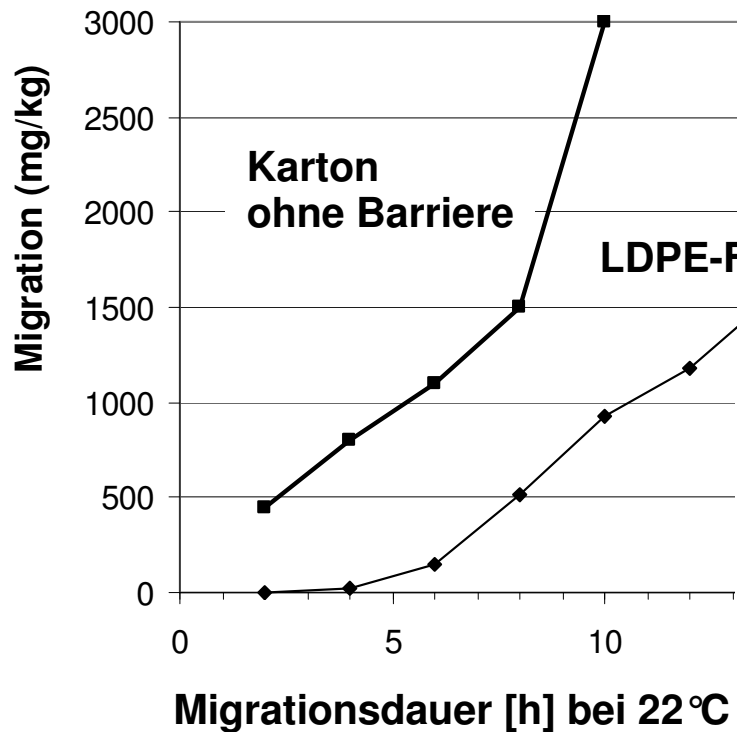
→ **T_2 = Testtemperatur in Kelvin**

Testtemperatur zur Simulation von 3 Jahren Lagerzeit bei Raumtemperatur

→ **bei 60 °C: 36 Tage**

→ **bei 40 °C: 7.7 Monate = 232 Tage**

Test- temperatur	Beschleunigungsfaktor		
	22 °C	25 °C	40 °C
40 °C	7.3	4.7	
60 °C	46.3	30	6.3



Durchbruchzeit (Lag Time), Lagerung bei 60°C, zurückgerechnet auf 22°C

Substrat	Barriere-Material	Auftragsgewicht [g/m ²]	Lag Time @ 22°C
100 µm Polyethylen (LDPE)	-	-	< 10 Stunden
30 µm Polypropylen	-	-	2,1 Tage
Frischfaser Karton; 210g/m ²	Barriere I	16	> 9 Jahre
Transparentpapier; 92g/m ²	Barriere I	16	> 9 Jahre
Karton, rezyklierte Fasern; 290g/m ²	Barriere I	29	> 6,8 Jahre
-	Barriere II, Castfolie	18	> 9 Jahre
-	Barriere II, bi-orientierte Folie	15	> 9 Jahre
100 µm LDPE	Barriere III *	10	2,3 Jahre

*Dreifachbeschichtung

$$\text{Durchbruchzeit } t_b, \text{ lag time: } t_b = \frac{1}{6} \frac{x^2}{D}$$

	10µm	15 µm	20µm	25µm	100µm	600µm
LDPE	6 min	14 min	24 min	38 min	10h	360d
oPP	5,6h	13h	22h	35h	23d	840d
Barriere I	> 3 Jahre	> 9 Jahre				
Barriere II	> 3 Jahre	> 9 Jahre				
Barriere III	2, 3 Jahre	5 Jahre	9 Jahre			

Mindesthaltbarkeit Beispiel:

Cerealien, Cornflakes Faltschachtel mit PE-Inliner: bis ca. 15 Monate

Semmelbrösel in Faltschachtel bis ca. 12 Monate

Gebäck in oPP-Folie bis ca. 12 Monate

Pasta, Nudeln in Karton bis ca. 3 Jahre

Methodenentwicklung: Testen funktioneller Mineralöl-Barriereschichten **Semi-quantitativer Schnelltest**

Entwicklungsziele:

Pre-Screening-Methode zur Eignungsprüfung und Klassifizierung von

- neuen Barrierematerialien
- Produktionsmustern (Qualitätskontrolle)

Konzept:

Suche nach einem Mineralölsimulans, das bei vergleichbarer Polarität zu $C_{16}-C_{24}$ einen höheren Diffusionskoeffizienten bei Raumtemperatur hat.

Die Permeation des Simulans durch das Barrierematerial wird Gravimetrisch bestimmt und mit dessen Durchbruchzeit von Mineralöl verglichen

Testen funktioneller Mineralöl-Barriereschichten

Einfluß der Molekülgrösse der migrierenden Substanz auf die Diffusion in Polymeren

Diffusion von n-Alkanen
in LDPE

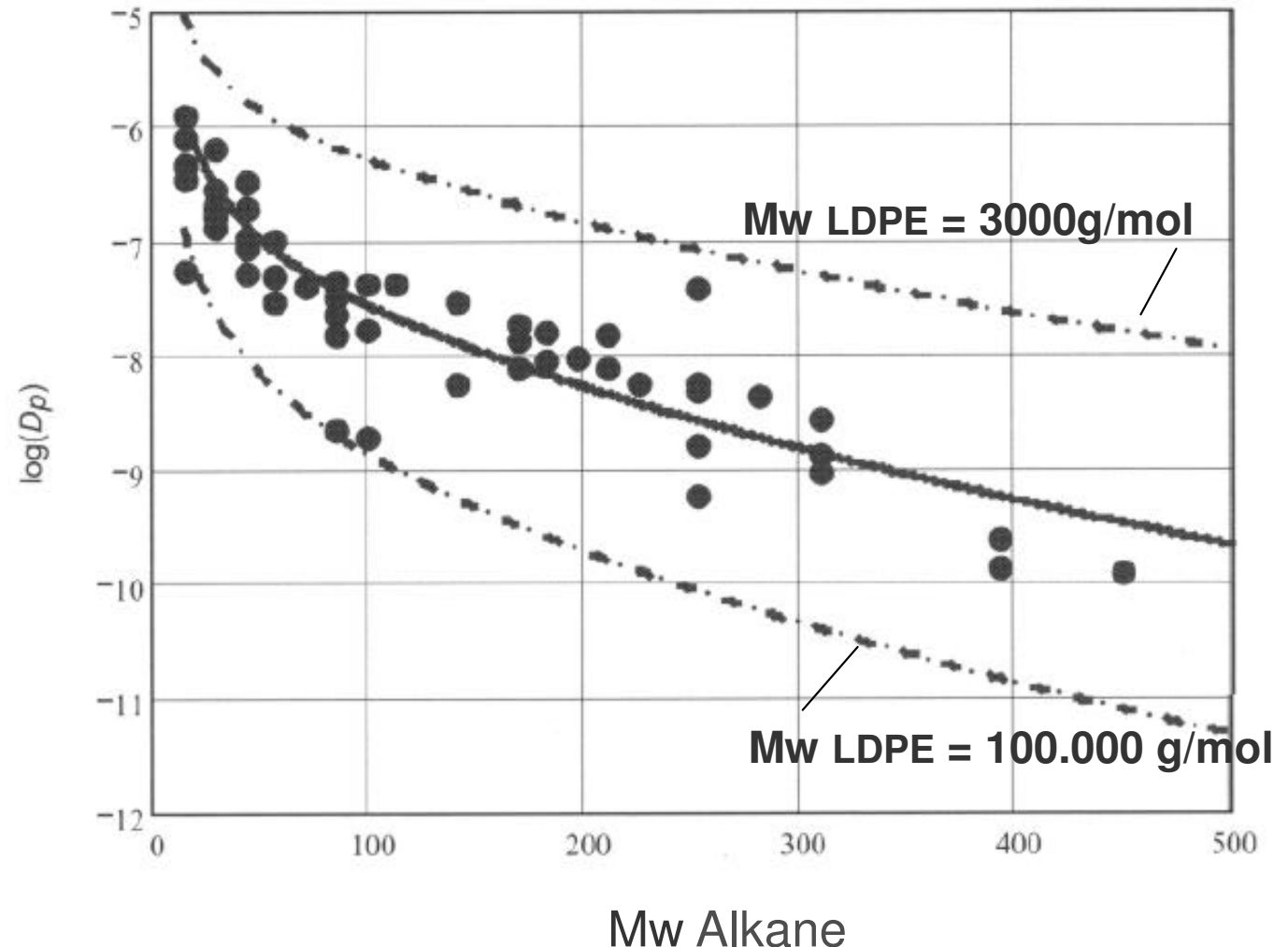
Mw C₂₄ = 338 g/mol

$D_{C_{24}} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Je kleiner das Molekül,
desto grösser der
Difusionskoeffizient

Mw C₆ = 86 g/mol

$D_{C_6} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$



Substanz	Molgewicht [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Dampfdruck [hPa] ¹⁵	δ_d [MPa ^{1/2}] ¹⁶	δ_p [MPa ^{1/2}]	δ_h [MPa ^{1/2}]
n-Pentan	72	-130	570	14,5	0	0
n-Hexan	86	-94	160	14,9	0	0
n-Heptan	102	-79	48	15,1	0	0
n-Octan	114	-57	14	15,3	0	0
n-Nonan	128	-53	5	15,5	0	0
n-Decan	142	-30	1	15,7	0	0
n-Hexadecan	226	18	< 1	16,4	0	0
n-Heptadecan	240	22	< 1	16,5	0	0
n-Octadecan	254	27	< 1	16,6	0	0
n-Eicosan	283	35	< 1	16,8	0	0
n-Docosan	311	48	< 1	16,9	0	0
n-Tricosan	324	47	< 1	17,0	0	0
n-Tetracosan	339	52	< 1	17,1	0	0

Quelle: Merck Chemie Katalog 2011, Merck KGaA, Darmstadt **2011** und Hansen, C.: Hansen solubility parameters: a user's handbook, CRC Press **2007**.

Einsetzen des zu testenden Barriere-Materials in den Zellendeckel

Befüllen des Behälters mit dem Mineralöl-simulans n-Hexan

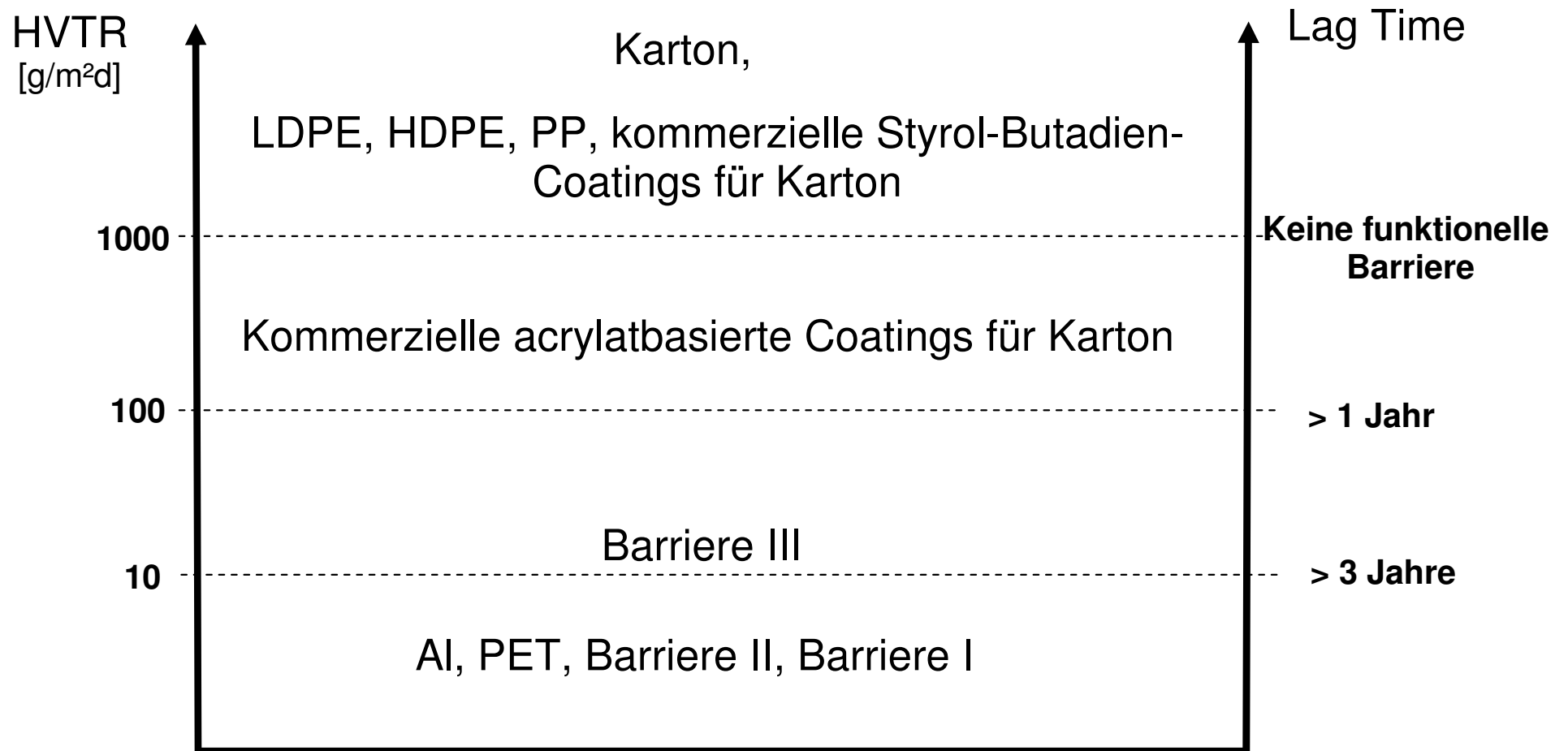
Verschließen der Evaporationszelle

Wägung der Evaporationszelle nach 1, 2, 3 und 4 Stunden

Berechnung der Permeation in $[g/m^2d]$



Hexane Vapor Transmission Rate (HVTR) - Methode BASF – Klassifizierung von Barrierematerialien



Für Lebensmittelverpackungen sind Barrierematerialien für Beschichtungen gegen die Migration von Mineralölrückständen für nahezu alle Verpackungsarten und die gängigen Herstellprozesse verfügbar.

Der von BASF entwickelte semi-quantitative Test erlaubt eine schnelle Überprüfung der Funktionalität der Barrierschichten gegen die Migration von Mineralölbestandteilen.

Back up

1. Fick'sches Gesetz:
der Migrationsfluss J in der Migrationsrichtung x ,
kein Zeiteinfluss

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

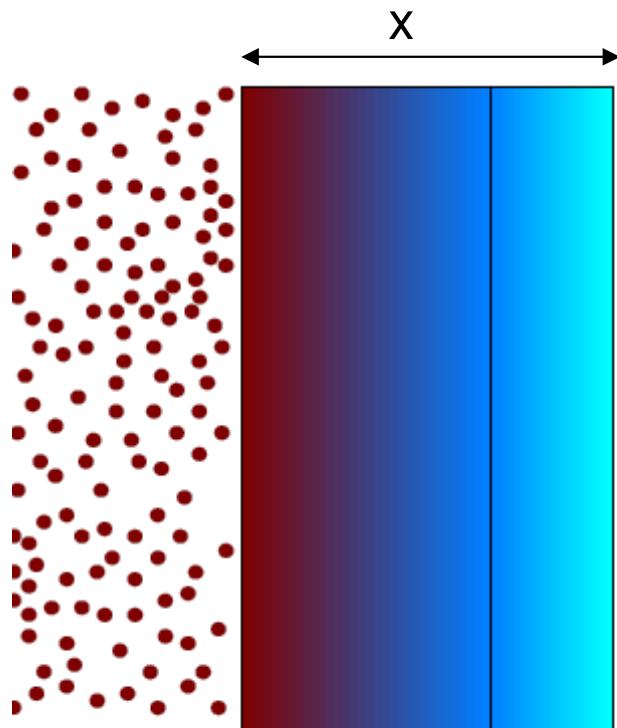
2. Fick'sches Gesetz:
Der Migrationsfluss ist abhängig von der Zeit t ,
in x -Richtung

$$\frac{dc}{dt} = -D \left(\frac{dc^2}{dx^2} \right)$$

Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

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

Durchbruchzeit t_b , lag time: $t_b = \frac{1}{6} \frac{x^2}{D}$



Permeation: $Q = P/x$

Q: Durchlässigkeit, Permeation

P: Permeationskoeffizient

x: Schichtdicke der Barriere

Permeationskoeffizient:

$P = D \cdot S$

D: Diffusionskoeffizient;

„*wie schnell bewegt sich das Molekül im Polymer?*“

S: Löslichkeitskoeffizient;

„*wie viele Moleküle werden im Polymer gelöst?*“

Defektstelle relativ groß zur Schichtdicke:

$$Q = \frac{P}{x} n \pi r^2$$

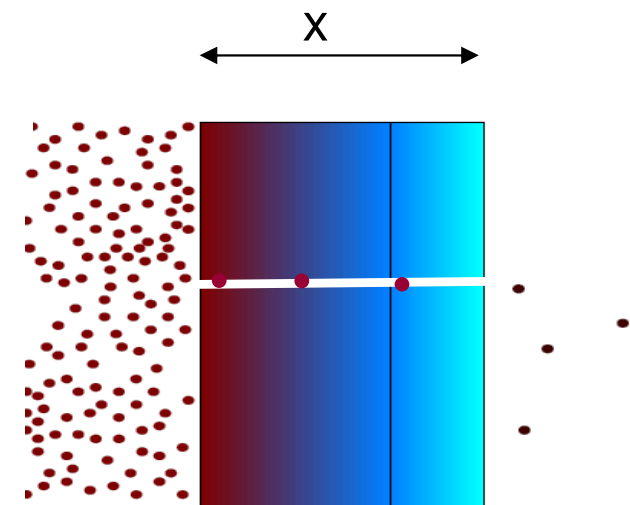
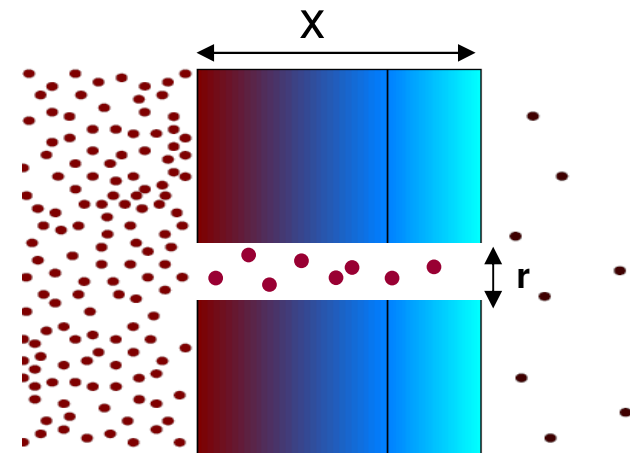
Q: Permeation

r: radius des Defekts

P: Permeationskoeffizient

n: Anzahl der Defekte

x: Barriere Dicke



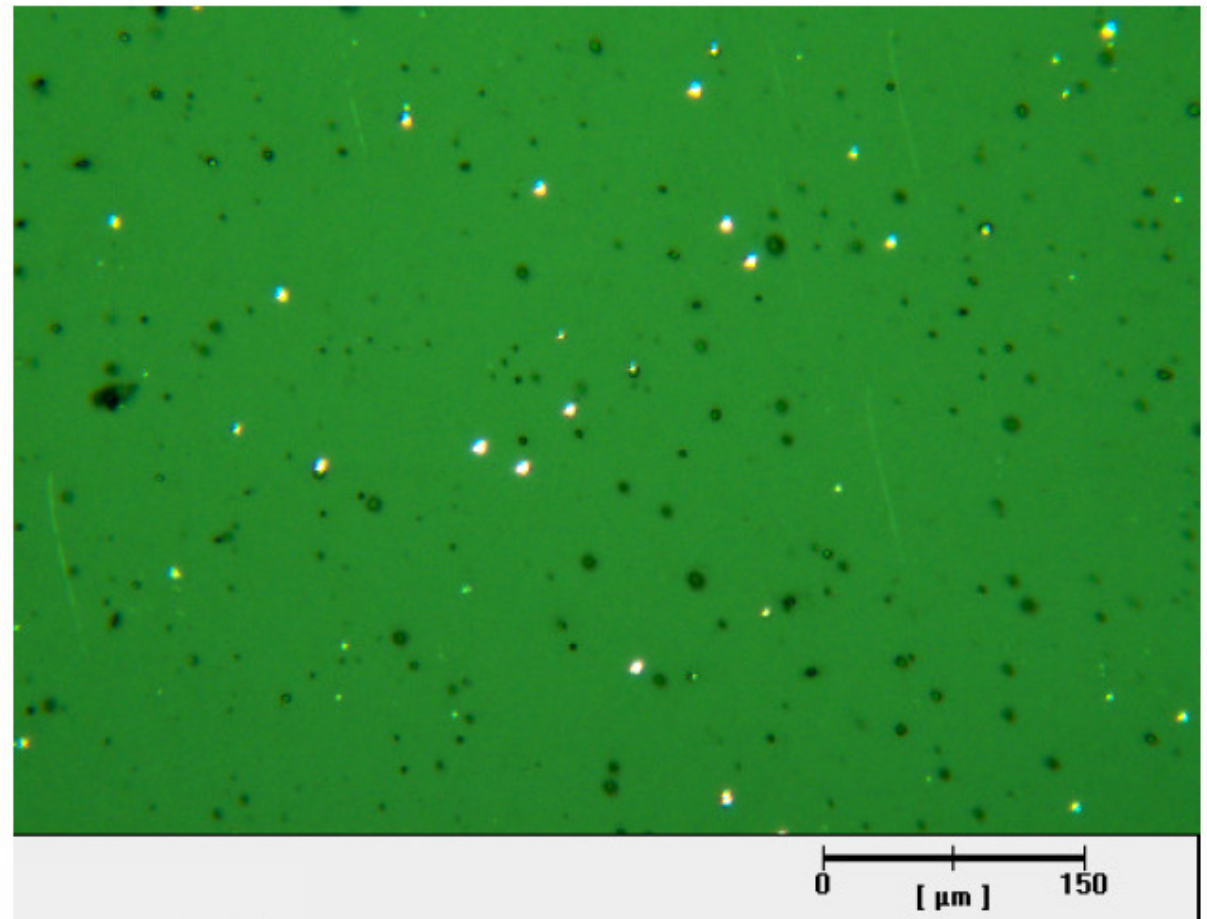
Defektstelle relativ klein zur Schichtdicke:

$$Q = 3,7 P n r$$

Störungen in der Barrierschicht am Beispiel metallisierter BoPP-Folie

BoPP-Folie metallisiert
mit 40nm Aluminium

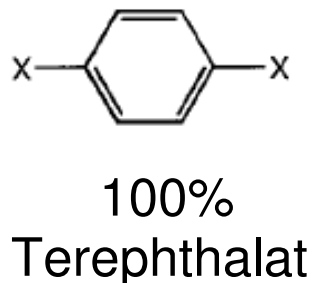
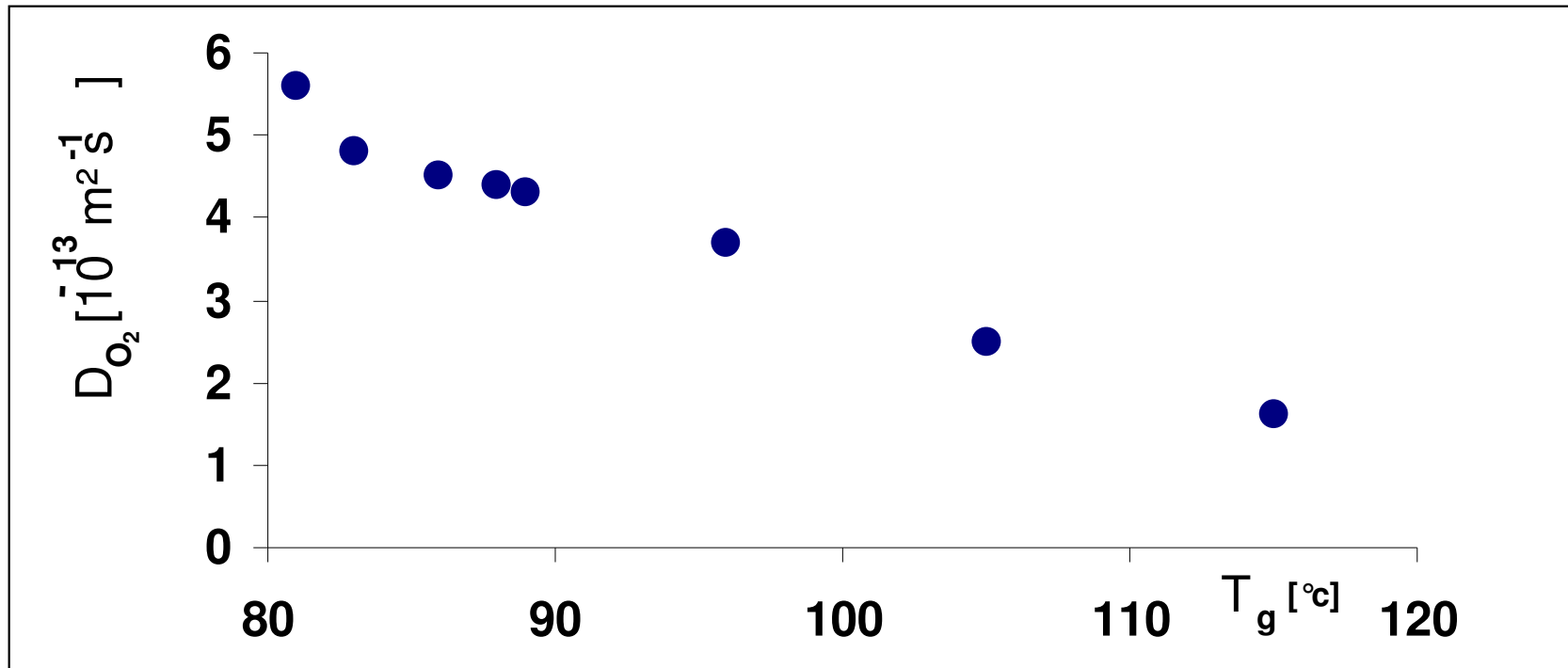
Coating-Defekte hell dargestellt



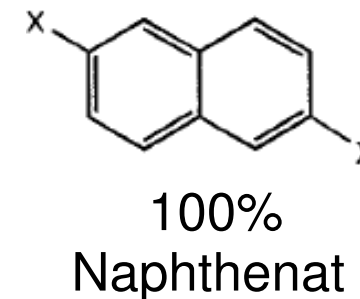
Quelle: Dr. Noller, K., Permeation durch Packstoffe bei Lebensmittelverpackungen und Herstellung von Barrierefolien, Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Vortrag Kunststoffe-Packging, Fellbach 2008

Einfluss der Glasstemperatur T_g von Barriererohstoffen

Beispiel: Diffusion von Sauerstoff durch PET-Varianten



Kettenbeweglichkeit/
freies Volumen
nimmt ab



$P \text{ [m}^2\text{/Tag]} \cdot 10^{-6}$

	LDPE	HDPE
Toluol	7,6	2,2
Trichlorethan	8,2	4,6
Tetrachlorethan	3,5	2,2

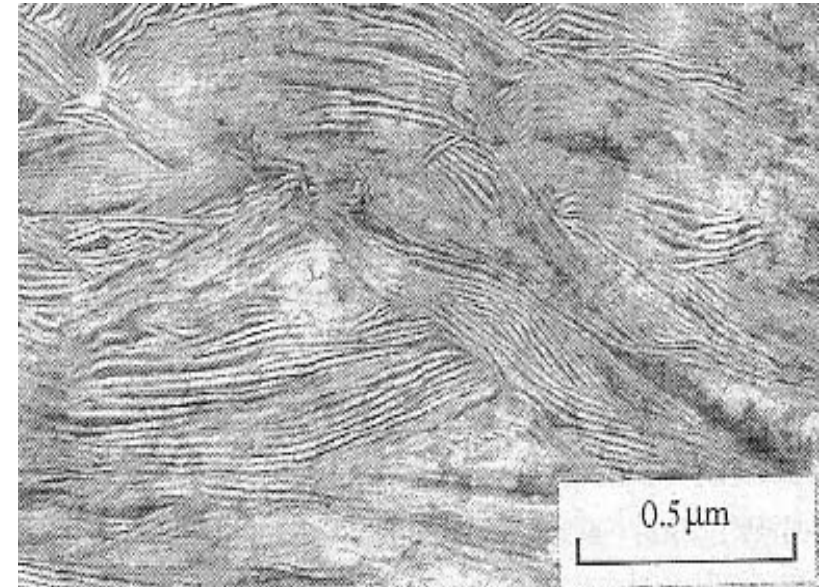
Quelle: Bromhead, J., Permeation of Benzen, Trichlorethen and Tetrachlorethene through Plastic Pipes, An Assesment for Drinking Water Inspectorate LGC Ltd. Teddington (UK) 1997, S. 15

LDPE HDPE

Kristallinitätsgrad [%] 45-50 60-80

Dichte [g/cm³] 0,915-0,935 0,940-0,975

Quelle: Carlowitz, B. Kunststofftabellen, 4. Auflage Hanser-Verlag 1995, S.6ff



Stapel lamellarer Kristallite in Polyethylen
Zwischen den Kristalliten ist amorphes Material.

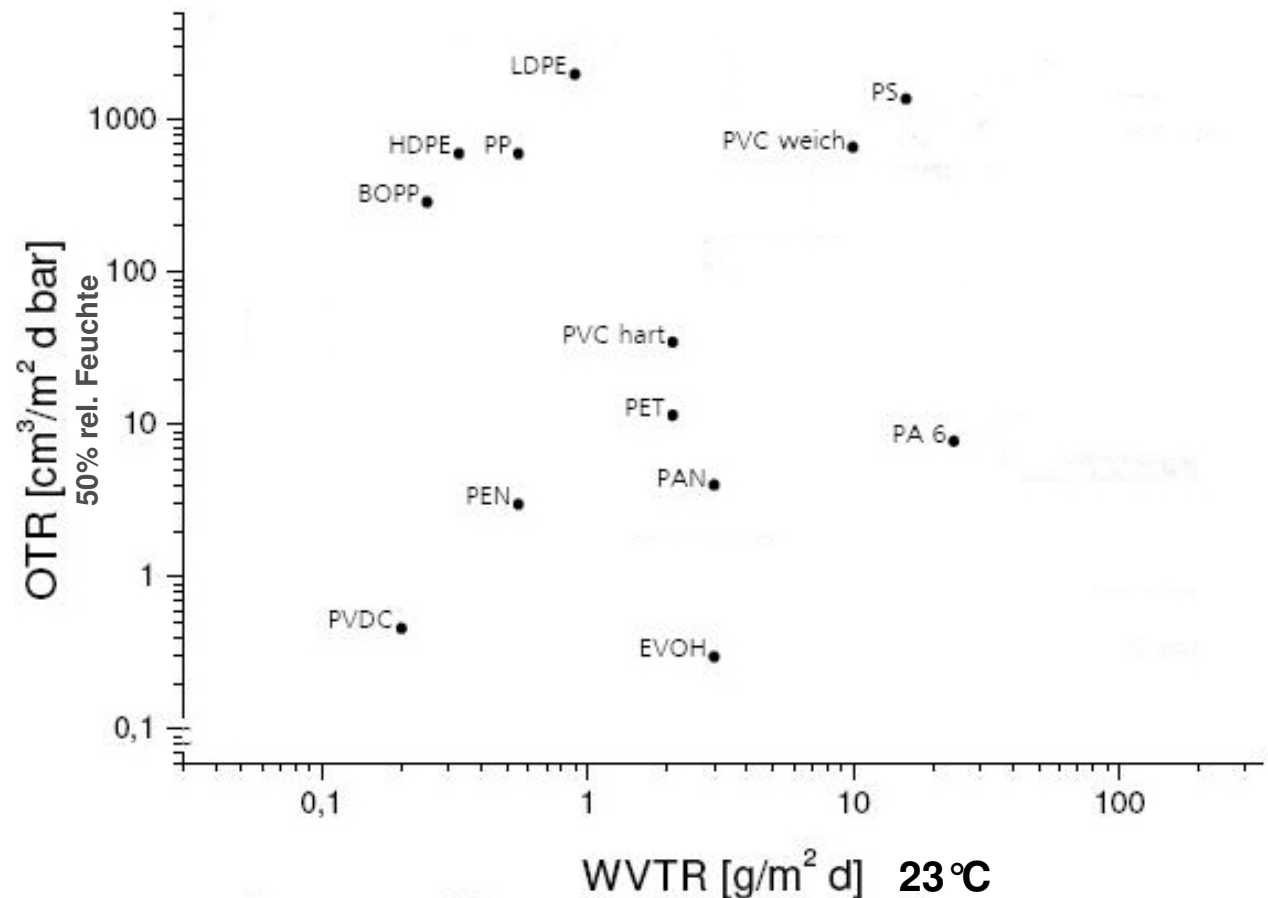
Quelle: Physik, Vorlesung 6, Polymere, TU München 2005, S. 7

Permeation findet in den amorphen Regionen statt

Löslichkeitsparameter $\delta_{1/2}$ nach Hansen [MPa]

	δ_d	δ_p	δ_h
O2	14,7	0	0
Wasser	15,1	20,4	16,5
LDPE	18,0	0	0
PET	19,5	3,5	8,6
PA 6 (Ultramid B)	18,5	5,1	12,3
C24	17,1	0	0

Quelle: Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook, CRC Press Taylor & Francis Group New York 2007, S. 430ff



Quelle: Noller, K., Permeation durch Packstoffe bei Lebensmittelverpackungen und Herstellung von Barrierefolien, Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Vortrag Kunststoffe-Packging, Fellbach 2008