



Dr. Rainer Brandsch

Funktionelle Barriere von Kunststoffen

Welche Kunststoffe haben ausreichende funktionelle Barriereigenschaften, um die Migration von Kontaminanten wie z.B. Mineralöl ins Füllgut zu verhindern?

Motivation

Funktionelle Barriereigenschaften von Kunststoffen und Mehrschichtverbunden scheinen bisher in der Praxis nicht hinreichend bekannt zu sein (siehe auch InnoLETTER vom 06.07.2010 [1]). Barrierewirkungen von Kunststoffen und Mehrschichtverbunden werden in der Anwendung vorwiegend im Zusammenhang mit der Durchlässigkeit von Gasen wie z.B. Sauerstoff, Kohlendioxid, Stickstoff oder Wasserdampf betrachtet.

Dabei sind funktionelle Barriereigenschaften von Kunststoffen und Mehrschichtverbunden gegenüber Stoffen (hier: organischen Molekülen) in der wissenschaftlichen Literatur in Form von spezifischen Materialkonstanten und thermodynamischen Stoffkonstanten beschrieben und ermöglichen eine entsprechende Materialauswahl zum Schutz des Füllguts gegen Kontamination durch Stoffe von toxikologischer Relevanz.

Bei im Einsatz befindlichen Verpackungssystemen lässt sich auf Basis der funktionellen Barriereigenschaften von Materialien und Artikeln eine Risikobewertung und ein daraus abgeleiteter Maßnahmenplan entwickeln, der einen aus Sicht des Lebensmittels sicheren Einsatz von Verpackungsmaterialien einschließlich Druckfarben, Lacken, Beschichtungen, Klebstoffen, etc. gewährleistet. In der Regel erübrigen sich dadurch zeit- und kostenintensive Laborprüfungen bzw. diese werden auf ein Minimum reduziert.

Barriereigenschaften von Kunststoffen

Im Folgenden betrachten wir Kunststoffe als die Kombination aus Polymer (Makromolekül) und Zusatzstoffen (Additiven). Barriereigenschaften von Kunststoffen gegenüber organischen Molekülen werden durch die polymerspezifische Konstante (A_P -Wert) beschrieben [1]. Die polymerspezifische Konstante $A_P = A_P' - \tau/T$ setzt sich aus einem von der Temperatur unabhängigen Anteil A_P' und dem temperaturabhängigen Beitrag zur Aktivierungsenergie τ zusammen.

1

Für die Inhalte ist der Autor verantwortlich.

Polymerspezifische Konstanten (A_P) für Kunststoffe

Polymer	\bar{A}_P'	s	$A_P'_{(max)}$	$A_P'_{(min)}$	N	t	$A_P'^*$	τ
LDPE	10.0	1.0	11	7.0	27	1.7	11.7	0
HDPE	10.0	1.9	12.6	5.0	49	1.68	13.2	1577
PP	9.4	1.8	12.9	6.2	53	1.68	12.4	1577
PET	2.2	2.5	7.2	-4.3	58	1.67	6.35	1577
PEN	-0.34	2.4	3.8	-5.5	38	1.7	3.7	1577
PS	-2.8	1.25	0.0	-6.5	32	1.7	-0.7	0
HIPS	-2.7	1.67	0	-6.2	33	1.7	0.1	0
PA (6,6)	-1.54	2.0	2.3	-7.7	31	1.7	1.9	0

Die polymerspezifische Konstante ist ein Maß für die Mobilität der Polymeren auf molekularer Ebene und beschreibt damit die Barriereigenschaften (Diffusionseigenschaften) der Polymeren. Flexible Kunststoffe, z.B. Polyethylen (LDPE) oder weichgemachtes Polyvinylchlorid (Weich-PVC), weisen in der Regel höhere Mobilitäten auf, d.h. besitzen entsprechend höhere A_p -Werte und Diffusionskoeffizienten und demzufolge geringe Barriereigenschaften. Steife Kunststoffe, z.B. Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyamid (PA) zeichnen sich in der Regel durch niedrigere Mobilitäten aus, d.h. weisen entsprechend niedrigere A_p -Werte und Diffusionskoeffizienten und daher bessere Barriereigenschaften auf.

Anmerkung: *Werden zu Polymeren Zusatzstoffe zugegeben, die die Mobilität auf molekularer Ebene verändern - so genannte Weichmacher - verändern sich die Barriereigenschaften dramatisch. Bestes Beispiel ist Hart-PVC ($A_p = -4$), welches ähnlich gute Barrierewirkung aufweist wie Polyvinylidenchlorid (PVDC, allgemein anerkannte Barrierebeschichtung), welches durch Zugabe von Weichmachern zu dem sehr flexiblen Weich-PVC ($A_p = 16$) modifiziert wird und dadurch nur noch eine sehr geringe Barrierewirkung hat.*

Einen weiteren Beitrag zu der Barrierewirkung von Kunststoffen leistet die Löslichkeit des migrierenden Stoffes in dem Kunststoff. Löslichkeiten sind stoffspezifisch und bis auf wenige Medien wie z.B. Wasser nur in begrenztem Umfang in der Literatur verfügbar. Ist die Löslichkeit der Stoffe in dem Kunststoff gering, ist die Barrierewirkung des Kunststoffs gegenüber diesen Stoffen hoch. Ein klassisches Beispiel hierfür ist die gute Barriere von Polyethylen (PE) gegenüber Wasser bzw. Wasserdampf, weil Wasser in PE nicht löslich ist. Der migrierende Stoff hat auch durch seine Größe einen Einfluss auf die Barrierewirkung des Kunststoffs. Kleine Stoffe wie z.B. Lösemittel migrieren schneller durch einen Kunststoff als große Stoffe wie z.B. Additive. Ein praktisches Beispiel aus der Anwendung sind migrationsarme Druckfarben bei denen gezielt große Stoffe wie z.B. polymere Photoinitiatoren eingesetzt werden, um niedrige Migrationswerte zu gewährleisten.

Letztendlich bestimmt die Dicke des Kunststoffs selber dessen Barrierewirkung. Dicke Kunststoffschichten wie z.B. bei Bechern oder Schalen haben eine höhere Barrierewirkung als z.B. Folien aus dem gleichen Kunststoff.

Der Einfluss der Temperatur auf die Migrationsgeschwindigkeit ist sehr hoch, d.h. die gleiche Stoffmigration wird unter Sterilisationsbedingungen innerhalb einiger Stunden und bei Raumtemperatur innerhalb einiger Jahre erreicht.

Ob die Barrierewirkung (= funktionelle Barriere) eines Kunststoffs im Bezug auf eine konkrete Anwendung (Füllgut, Lagerzeit, Lagertemperatur) ausreichend ist, kann nur unter ganzheitlicher Betrachtung aller Einflussgrößen: Kunststofftyp und Kunststoffdicke; migrierender Stoff: dessen Molekulargewicht und Löslichkeit im Kunststoff; Lagerzeit und Lagertemperatur; Art des Füllguts beurteilt werden.

Beispiel Mineralöl: Wird z.B. die Barrierewirkung von Kunststoffen gegenüber Mineralöl (mittleres Molekulargewicht 300 g/mol) bei Raumtemperatur (ca. 20°C) betrachtet, so kann bereits anhand der polymerspezifischen Konstanten (A_p -Wert) eine sinnvolle Materialauswahl für Verpackungslösungen getroffen werden. Hoher A_p -Wert bedeutet geringe Barrierewirkung und niedriger A_p -Wert bedeutet hohe Barrierewirkung.

Entsprechend hat LDPE kaum Barrierewirkung gegenüber Mineralöl, wohingegen PP bei ausreichender Dicke ($d > 300 \mu\text{m}$) bereits gute Barrierewirkung aufweist. Sehr gute Barrierewirkung weisen PET oder PVC/PVDC bereits bei geringen Dicken ($d \approx 10 \mu\text{m}$) auf.

Polymerspezifische Konstanten (A_P) für Kunststoffe und daraus abgeleitete Diffusionskoeffizienten (D_P) für Mineralöl bei Raumtemperatur:

	D_P [cm ² /s]	A_P
Gase	$\sim 10^{-1}$	
Flüssigkeiten	$\sim 10^{-5}$	20
viskose Flüssigkeiten	$\sim 10^{-6}$	18
weich PVC	$\sim 10^{-7}$	16
<u>Polymere $T > T_g$</u>		
LDPE	$\sim 10^{-9}$	11
HDPE	$\sim 10^{-10}$	9
PP	$\sim 10^{-11}$	7
<u>Polymere $T < T_g$</u>		
PA	$\sim 10^{-13}$	2
PS	$\sim 10^{-14}$	0
PET	$\sim 10^{-15}$	-2
hart PVC	$\sim 10^{-16}$	-4

(T_g - glas temperature)

Aus dem A_P -Wert, dem Molekulargewicht des Migranten und der Temperatur kann der Diffusionskoeffizient von Mineralöl in dem jeweiligen Kunststoff abgeschätzt werden und für die konkrete anwendungsbezogene Simulation der Migration (Migration Modelling) auf der Basis des Diffusionsgesetzes verwendet werden.

Funktionelle Barriere

Das Konzept der funktionellen Barriere wurde 2007 mit der vierten Änderungsrichtlinie 2007/19/EG (Artikel 7a) der Kunststoffrichtlinie 2002/72/EG [iii] in den rechtlichen Rahmen eingeführt, der die Anforderungen an Materialien und Artikel festlegt, die dazu bestimmt sind mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen.

Die Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 sieht in Artikel 5 vor, dass die Einzelmaßnahmen wie z.B. die Kunststoffrichtlinie "ein Verzeichnis der für die Verwendung bei der Herstellung von Materialien und Gegenständen zugelassenen Stoffe" (Positivliste) umfassen können. Das Konzept der funktionellen Barriere eröffnet die Möglichkeit, unter bestimmten Voraussetzungen auch nicht zugelassene Stoffe in Materialien mit Lebensmittelkontakt einzusetzen.

Definition: Eine „funktionelle Barriere aus Kunststoff“, besteht aus einer oder mehreren Schichten Kunststoff und stellt sicher, dass das Material oder der Gegenstand im fertigen Zustand Artikel 3 der Verordnung (EG) Nr. 1935/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates und der Kunststoffrichtlinie entspricht.

Mit „funktioneller Barriere“ aus Kunststoff sind Barrieren in Materialien oder Gegenständen aus Kunststoff gemeint, die eine Migration in das Lebensmittel stoffabhängig verhindern oder verringern. In Abgrenzung dazu stehen die „absoluten Barrieren“, welche gegenüber Stoffen vollständig undurchlässig sind. Nur Glas und einige Metalle können eine völlige Unterbindung jeglicher Migration gewährleisten. Kunststoffe können als partielle funktionelle Barrieren fungieren, wobei deren Merkmale und Wirksamkeit (Effizienz) zu bewerten sind. Ist eine funktionelle Barriere aus Kunststoff vorhanden, so können nicht zugelassene Stoffe verwendet werden, sofern sie bestimmte Kriterien erfüllen und ihre Migration unter einer bestimmten Nachweisgrenze liegt. (siehe auch InnoLETTER vom 06.07.2010 [i])

Verpackungssysteme

Reale Verpackungssysteme bestehen in der Regel aus mehreren Materialien und/oder Artikeln wie z.B. Flasche und Deckel oder tiefgezogene Schale und Deckelfolie. Hinzu kommen Etiketten, Banderolen, Schieber, Faltschachteln, Umverpackungen, Transportverpackungen etc., die das Füllgut teilweise oder ganz umgeben. Dabei befinden sich einige Materialien oder Artikel des Verpackungssystems im direkten Kontakt mit Lebensmitteln, andere wiederum nicht.

Beispiel Mineralöl

Der Übergang von Mineralöl aus recyceltem Karton oder Papier erfolgt mehrheitlich über die Gasphase. Der Übergang über die Gasphase ist möglich, weil Mineralöl ausreichend flüchtig ist, um von der Kartondecke zu desorbieren und an dem innen befindlichen Packstoff bzw. direkt am Lebensmittel zu adsorbieren. Die Flüchtigkeit eines Stoffes kann durch seinen Dampfdruck bei einer gegebenen Temperatur ausgedrückt werden, wobei zu beachten ist, dass sich der Dampfdruck des reinen Stoffes deutlich von dem Dampfdruck des adsorbierten oder gelösten Stoffes unterscheiden kann. Niedermolekulare Mineralölanteile sind stärker flüchtig als hochmolekulare Anteile.

Der Übergang von Mineralöl auf Lebensmittel wird durch zwei wesentliche Parameter bestimmt: einerseits die spezifische Oberfläche des Lebensmittels an der das Mineralöl relativ unspezifisch adsorbiert wird, und andererseits der frei verfügbare oder zugängliche Fettanteil des Lebensmittels, in dem sich mittel- bis unpolare Stoffe sehr gut lösen, d.h. bevorzugt aufgenommen werden. Eine hohe spezifische Oberfläche von Lebensmitteln wie z.B. bei Mehl, Reis, Cerealien, als auch ein Fettgehalt von einigen Prozent in Lebensmitteln wie z.B. Schokoladenprodukte, Kekse, Nudeln mit Ei, Sandwiches, lässt hohe Migrationswerte an Mineralöl erwarten, sofern recycelter Karton oder Papier zum Verpacken eingesetzt werden.

In Analogie zu der funktionellen Barriere innerhalb eines Materials oder Artikels lässt sich das Konzept der funktionellen Barriere auf ein gesamtes Verpackungssystem erweitern. Dazu ist es zielführend, ein Verpackungssystem als konzentrische, einander zumindest teilweise umgebende Lagen zu betrachten. Materialien oder Artikel sind dabei z.T. nicht in direktem Kontakt miteinander, sondern es befindet sich gegebenenfalls Luft/Gas dazwischen. Die Rahmenverordnung (EG) Nr. 1935/2004 gilt entsprechend Artikel 1 für Materialien und Gegenstände, einschließlich aktiver und intelligenter Lebensmittelkontakt-Materialien und -Gegenstände, die als Fertigerzeugnis:

- a) dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, oder
- b) bereits mit Lebensmitteln in Berührung sind und dazu bestimmt sind, oder
- c) **vernünftigerweise vorhersehen lassen, dass sie** bei normaler oder vorhersehbarer Verwendung mit Lebensmitteln in Berührung kommen oder **ihre Bestandteile an Lebensmittel abgeben.**

Wirksamkeit einer funktionellen Barriere

Es stellt sich nun die Frage welche Materialien oder Artikel die das Füllgut umschließen (z.B. Innenbeutel), gegenüber anderen weiter außen befindlichen Materialien (z.B. Transportverpackung aus recyceltem Karton) funktionelle Barriereigenschaften aufweisen.

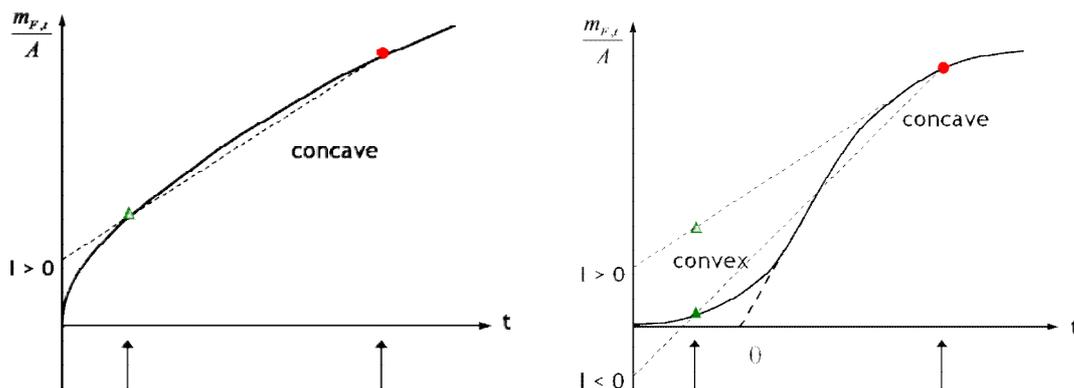
Völlig analog ist die Fragestellung, ob eine Folie oder Schale aus Kunststoff funktionelle Barriereigenschaften gegenüber Stoffen aus einem aufgetragenen Etikett besitzt oder ob ein Substrat aus Kunststoff eine funktionelle Barriere gegenüber Stoffen aus der aufgetragenen Druckfarbe (z.B. Photoinitiatoren) darstellt.

Die Zeit, die ein Stoff benötigt, um von außen (z.B. Umverpackung oder Druckfarbe) durch eine funktionelle Barriere (z.B. Primärverpackung oder Substrat) hindurch zu wandern wird auch Durchbruchzeit θ genannt (siehe Grafik). Die Durchbruchzeit ist direkt proportional zu der Dicke des Innenbeutels, d_P zum Quadrat, und umgekehrt proportional zu dem Diffusionskoeffizienten D_{FB} des Stoffes in der funktionellen Barriere, FB.

$$q = \frac{1}{6} \cdot \frac{d_P^2}{D_{FB}}$$

θ - Durchbruchzeit
 d - Dicke
 D - Diffusionskoeffizient

Die Wirkungsweise einer funktionellen Barriere ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

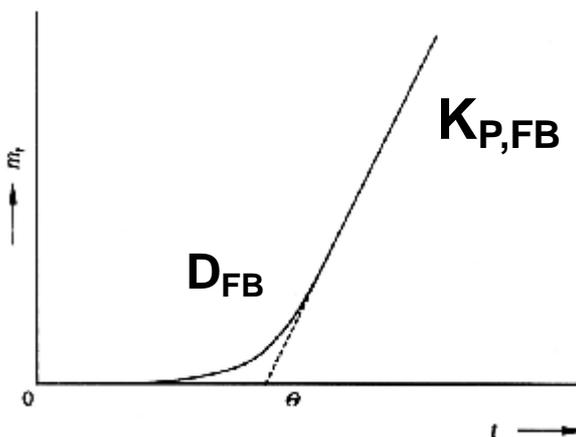


Ist **keine** funktionelle Barriere vorhanden bzw. befindet sich der migrierende Stoff in der Lebensmittelkontaktschicht, so ist ein zeitlicher Verlauf der Migration zu beobachten, der der linken Graphik entspricht. Wird die Migration des Stoffes zu zwei beliebigen Zeitpunkten bestimmt und werden die beiden Punkte durch eine Gerade verbunden, so wird die Gerade die y-Achse (Migration, $m_{F,t}/A$) immer bei einem positiven Wert ($I > 0$) schneiden.

Ist **eine** funktionelle Barriere vorhanden, so ist ein zeitlicher Verlauf der Migration zu beobachten, der der rechten Graphik entspricht. Wird die Migration des Stoffes zu zwei beliebigen Zeitpunkten bestimmt und werden die beiden Punkte durch eine Gerade verbunden, so wird die Gerade die y-Achse (Migration, $m_{F,t}/A$) bei einem negativen Wert ($I < 0$) schneiden, wenn sich der eine Zeitpunkt innerhalb der Durchbruchzeit θ (lag time) befindet. Mit anderen Worten ist eine funktionelle Barriere aus Kunststoff gegenüber einem Stoff wirksam, wenn die Durchbruchzeit θ möglichst lange ist. Innerhalb der Durchbruchzeit findet kein Übergang/Migration des Stoffs von außerhalb der FB in das Füllgut statt. Diese kann durch dicke Materialien erreicht werden, was aus Sicht von Ressourcenschonung und Wirtschaftlichkeit wenig zielführend ist. Im Falle von z.B. Flaschen, Bechern und Schalen aus Kunststoff sind jedoch Materialdicken von einigen hundert μm Stand der Technik. Entsprechend sind die Durchbruchzeiten von Stoffen länger als bei Folien gleicher Materialbeschaffenheit.

Der Einsatz von Materialien wie Glas oder Metall als absolute Barriere gegenüber der Migration von Stoffen im Bereich der flexiblen Verpackung dürfte eine hypothetische Option sein und bleiben. Materialien mit funktionellen Barriereigenschaften wie z.B. Kunststoffe und Mehrschichtverbunde stellen hingegen eine technologisch realisierbare Möglichkeit dar. Zielführender ist der Einsatz von Materialien, durch die Stoffe sehr langsam hindurch wandern/migrieren. In Barriermaterialien weisen Stoffe niedrige Diffusionskoeffizienten, D_{FB} , d.h. eine niedrige Migrationsgeschwindigkeit auf. Diffusionskoeffizienten sind in einigen Fällen in der Literatur zu finden oder können nach wissenschaftlich anerkannten Verfahren abgeschätzt werden. Ist der Diffusionskoeffizient eines Stoffes in einem Material bei einer gegebenen Temperatur bekannt, kann die Durchbruchzeit nach obiger Gleichung berechnet werden.

Im Folgenden ist der qualitative Beitrag der Materialauswahl im Bezug auf die Barrierewirkung dargestellt. Kunststoffe mit einer niedrigen polymerspezifischen Konstanten (A_P -Wert) führen zu niedrigen Diffusionskoeffizienten (D_{FB}) und entsprechend langen Durchbruchzeiten. Eine geringe Löslichkeit des Migranten (organisches Molekül) in dem Kunststoff (c_{FB}) führt zu niedrigen Konzentrationen des Stoffes in dem Kunststoff und damit zu einem hohen Verteilungskoeffizienten ($K_{P,FB}$). Entsprechend flach verläuft der lineare Bereich der Kurve, wodurch sich auch nach langer Zeit niedrige Migrationswerte (m_t) ergeben.



$$K_{P,FB} = \frac{c_{P,\infty}}{c_{FB,\infty}}$$

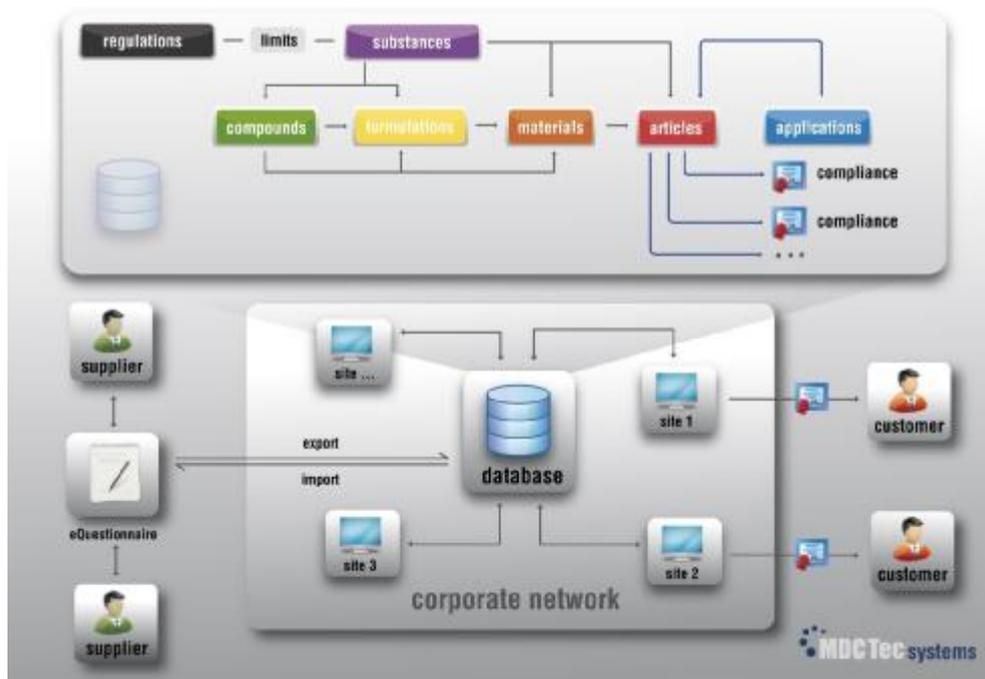
Die Konstanten - der Diffusionskoeffizient, D_{FB} - beschreiben einerseits die Geschwindigkeit mit der ein Stoff in einen Kunststoff migriert und andererseits - der Verteilungskoeffizient, $K_{P,FB}$ - die relative Löslichkeit eines Stoffes zwischen benachbarten Schichten/Lagen eines Verbunds/einer Verpackung. Auf der Basis der beiden Koeffizienten lassen sich die funktionellen Barriereigenschaften von Kunststoffen in Mehrschichtverbunden bzw. Packstoffsystemen im Bezug auf einen Stoff wie z.B. Mineralöl berechnen bzw. abschätzen. Damit wird die Wirksamkeit einer funktionellen Barriere gegenüber migrierfähigen Stoffen bestimmt.

Software Tools

Für die Abschätzung der funktionellen Barriereigenschaften von Kunststoffen in Mehrschichtverbunden oder gesamten Verpackungssystemen steht die Software SML Advanced der AKTS AG zur Verfügung, die gemeinsam mit dem Schweizer Bundesamt für Gesundheit und der MDCTec Systems GmbH entwickelt bzw. vertrieben wird [14].



Die **Compliance Base™** der MDCTec Systems GmbH ermöglicht eine systematische Umsetzung der Compliance Strategie im Unternehmen. Die gesamte Konformitätsarbeit kann im Unternehmen mit Hilfe der **Compliance Base™** effizient und entsprechend den Anforderungen der GMP-Verordnung (EG) Nr. 2023/2006 implementiert werden.



Die **Compliance Base™** ermöglicht es, das gesamte Rohstoff und Verpackungsportfolio zu verwalten und daraus resultierende Kontaminationsrisiken zu identifizieren bzw. gezielt zu vermeiden. Mit der innovativen Rezepturverwaltung, dem Modul für die Verwaltung von Prüfungen, der dynamischen Erstellung von Spezifikationen und Konformitätserklärungen und einer optionalen Schnittstelle zum existierenden Warenwirtschaftssystem stellt die **Compliance Base™** die optimale Plattform für den wirtschaftlichen Erfolg des Unternehmens dar.

Fazit

Der Übergang von Kontaminanten auf Lebensmittel kann durch gezielte Gestaltung der Verpackungslösung unter Verwendung von Materialien und Artikeln mit ausreichenden Barriereeigenschaften minimiert werden. Welche Kunststoffe oder Mehrschichtverbunde ausreichende Barriereeigenschaften gegenüber Mineralöl oder anderen Kontaminanten/Stoffen (z.B. aus der Druckfarbe) aufweisen, hängt entscheidend von der Anwendung (Lagerzeit und Lagertemperatur) ab. Die Barriereeigenschaften können unter Berücksichtigung von Lagerzeit, Lagertemperatur, Verpackungsaufbau und Oberflächen/Volumen-Verhältnis berechnet und gegebenenfalls durch abschließende Migrationsprüfungen validiert werden.

Lediglich die ganzheitliche materialbezogene Betrachtung der eingesetzten Verpackungssysteme gewährleistet eine Bewertung und Minimierung der Kontaminationsrisiken durch Mineralöl oder andere Verpackungsbestandteile. Den Einsatz von technologisch wichtigen Stoffen in Verpackungsanwendungen auszuschließen, stellt eine unbefriedigende Möglichkeit dar, die Innovation und technischen Fortschritt einschränkt.

04.01.2011 / Dr. Rainer Brandsch / rainer.brandsch@innoform.de

Mitglied von



Innoform Consulting GmbH
Industriehof 3
26133 Oldenburg
www.innoform.de

MDCTec Systems GmbH
Gutenbergstrasse 5
82205 Gilching
www.mdctec-systems.com

Literatur

ⁱ Brandsch, R.; "Recycelter Karton und Papier für Lebensmittelverpackungen? Migration von Mineralöl aus Kartonverpackungen in Lebensmittel kann durch Einbringen einer funktionellen Barriere minimiert werden."; InnoLETTER; 06.07.2010; www.innoform.de

ⁱⁱ Begley et al; "Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics."; Food Additives and Contaminants, January 2005; 22(1): 73–90

ⁱⁱⁱ RICHTLINIE 2002/72/EG DER KOMMISSION vom 6. August 2002 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen

^{iv} Software SML Advanced 4.5; www.akts.com bzw. www.mdctec-systems.com