

POLYVINYLALKOHOL UND POLY(VINYLALKOHOL-CO-VINYLAMIN) ALS BARRIEREMATERIALIEN ZUR OPTIMIERUNG DER PERMEATIONSEIGENSCHAFTEN VON POLYMERVERBUNDEN

Dissertation
von

Rebecca Melanie Kramer

erstellt am

Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe

an der Montanuniversität Leoben

im Rahmen von Projekten der

Polymer Competence Center Leoben GmbH



Betreuung: Dr. Sandra Schlögl, Ass.-Prof. Dr. Gisbert Riess

Leoben, Mai 2016

Die vorliegende Dissertation wurde in den COMET-Projekten „Surface functionalization of polyolefins and other thermoplastics“ (Projekt-Nr.: IV-4.03), „Polymer materials with tuneable barrier properties“ (Projekt-Nr.: V-1.03) und „Advanced elastomer and composite materials via surface functionalization techniques“ (Projekt-Nr.: V-1.05) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung der Montanuniversität Leoben (Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe), Lenzing Plastics GmbH und Co. KG, Ke Kelit Kunststoffwerk GmbH und Semperit Technische Produkte GmbH erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Für die Verwirklichung und erfolgreiche Durchführung dieser Arbeit möchte ich mich weiter bedanken bei...

...*Dr. Sandra Schlögl* und *Dr. Gisbert Riess* für die operative Betreuung meiner Arbeit.

...der Firma Lenzing Plastics GmbH und Co. KG mit *Dipl.-Ing. Andreas Brandstätter*, der Firma Ke Kelit Kunststoffwerk GmbH mit *Dipl.-Ing. Elmar Ratschmann* und der Firma Semperit Technische Produkte GmbH mit *Dr. Armin Holzner* und *Dr. Raimund Schaller* für die konstruktive Projektzusammenarbeit.

...*Christian Keimel*, *Katharina Koschell* und *Markus Schmidt* für ihre engagierte Mitarbeit.

...*Roland Schnabl*, der mir in den letzten Jahren nicht nur einmal Daten, Dateien oder Festplatten gerettet hat.

...*Claudia Wieser* für die guten Gespräche und ihre ständige Unterstützung, *Andrea Wanner* für ein Stück Bayern in Leoben und *Dipl.-Ing. Katrin Berger* für die konstruktiven fachlichen Diskussionen, die gute Zusammenarbeit und ihre Freundschaft.

...meiner *Familie* für ihre Unterstützung und ihr ständiges Interesse an meiner Arbeit.

...*Kathi*, *Nadja*, *Flo*, *Roman* und *Elli* für ihre Freundschaft und eine unvergessliche Zeit in Leoben.

Finally, I would like to thank *Matt* for his friendship and his patience. You were right: Everything I had to do was jumping through the hoop.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Datum

Unterschrift

KURZFASSUNG

Polyvinylalkohol und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) als Barrierematerialien zur Optimierung der Permeationseigenschaften von Polymerverbunden

Barrierematerialien spielen heutzutage in vielen verschiedenen technischen Anwendungen eine große Rolle, wobei auch der Aspekt des Recyclings immer mehr an Bedeutung gewinnt. Polyvinylalkohol und seine Copolymere bieten durch Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit oder Lebensmittelverträglichkeit deutliche Vorteile gegenüber anderen polymeren und auch metallischen Werkstoffen, die als Barrierematerial eingesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit dem Einsatz von Polyvinylalkohol und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) als Barrierematerial in Polymerverbunden in den unterschiedlichsten technischen Anwendungen (Verpackungsindustrie, Baustoffindustrie, Rohrsysteme und Medizintechnik), die jede für sich gewisse Anforderungen an das Material stellen. Dabei wurde mit Hilfe verschiedener Methoden die Permeation von Wasser, Wasserdampf, Kohlenwasserstoffen und nicht flüchtigen organischen Verbindungen bestimmt. Ausgehend von Untersuchungen des Einflusses von chemischen Struktureigenschaften wie Hydrolysegrad, Kristallisationsgrad oder Molekulargewicht auf die Barriereigenschaften, wurde in weiterer Folge untersucht, ob eine Steuerung der Permeabilität durch eine Vernetzung oder die Zugabe von Füllstoffen möglich ist. Zur Erhöhung der Flexibilität des Barrierematerials, die vor allem für die medizintechnische Anwendung notwendig ist, wurden zusätzlich verschiedene Blend-Systeme entwickelt und ihre Barriereigenschaften untersucht. Abschließend wurde die Barrierewirkung der entwickelten Materialien im Verbund getestet.

Die Ergebnisse zeigen, dass Polyvinylalkohol und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) nicht nur als Barrierematerialien gegen organische und anorganische Substanzen geeignet sind, sondern auch dass die Permeabilität durch verschiedene Modifikationen (beispielsweise Vernetzungsgrad oder der Einsatz von Füllstoffen) gesteuert werden kann.

ABSTRACT

Polyvinyl alcohol and poly(vinyl alcohol-co-vinyl amine) as barrier layer materials to optimize the permeation properties of polymeric composites

State-of-the-art barrier materials play a significant role in various technical applications, especially as the aspect of recycling becomes more and more important. Due to properties such as high water solubility and good food compatibility, polyvinyl alcohol and its copolymers exhibit certain advantages in comparison to other polymeric and metallic materials that are used as barrier layer materials.

The present work therefore concerns the use of polyvinyl alcohol and poly(vinyl alcohol-co-vinyl amine) as barrier layer materials in polymeric composites for several technical applications (e.g., packaging, building materials, pipe systems and medical engineering), which necessitate specific material properties. Hence, the permeation of water, water vapor, hydrocarbons and non-volatile organic compounds was measured with different methods to determine the permeability of the barrier layer materials. Firstly, studies concerning the influence of chemical structural properties such as degree of hydrolysis, degree of crystallization or molecular weight on the barrier properties were performed. Based on these results the possibility of adjusting the permeability by cross-linking or the addition of fillers was investigated. For the improvement of the flexibility of the barrier layer material, which is important for medical applications, different blends were developed followed by an evaluation of their barrier properties. Finally, the properties of the barrier layer materials in polymer composites were tested.

The results show that polyvinyl alcohol and poly(vinyl alcohol-co-vinyl amine) can be used to reduce the permeation of organic and inorganic gases. Furthermore, the permeability can be adjusted by various modifications.

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG	10
II	GRUNDLAGEN	12
1	POLYVINYLALKOHOL UND SEINE COPOLYMERE.....	12
2	GRUNDLAGEN DER PERMEATION UND DES GASTRANSPORTES.....	14
	2.1 Kennzahlen zur Bewertung der Barriereigenschaften von Polymeren.....	14
	2.2 Grundlagen der Stoffübergänge	16
	2.3 Permeation durch Polymere.....	18
3	DIE STEUERUNG DER PERMEABILITÄT VON POLYMEREN	20
4	KONZEPTE ZUR BESTIMMUNG DER PERMEABILITÄT VON POLYMEREN.....	23
5	DER EINSATZ VON BARRIEREMATERIALIEN IN DER VERPACKUNGSINDUSTRIE	27
6	EINSATZ VON BARRIEREMATERIALIEN IN DER ROHRINDUSTRIE	30
7	EINSATZ VON BARRIEREMATERIALIEN IN MEDIZINTECHNIK UND PHARMAZIE	32
	7.1 Latexhandschuhe in der Medizintechnik.....	32
	7.2 Allergiepotehtial von XNBR-Latexhandschuhen	34
	7.2.1 Vernetzungchemikalien.....	35
	7.2.2 Tenside	36
8	BARRIEREMATERIALIEN IN DER BAUSTOFFINDUSTRIE.....	37
III	EXPERIMENTELLES	40
1	MATERIALIEN UND CHEMIKALIEN	40
	1.1 Materialien.....	40
	1.2 Chemikalien.....	48
2	GERÄTE UND MESSINSTRUMENTE	51

3	METHODEN	56
	<i>3.1 Bestimmung der Permeation von anorganischen und organischen Substanzen</i>	<i>56</i>
	3.1.1 Probenherstellung.....	56
	3.1.2 Methoden zur Bestimmung der Permeabilität	63
	3.1.3 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen	68
	3.1.4 Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften.....	71
	<i>3.2 Untersuchung der Prozesschemikalien in XNBR-Vulkanisaten.....</i>	<i>73</i>
	3.2.1 Probenherstellung.....	73
	3.2.2 Mikroskopie zur Charakterisierung von XNBR-Latexfilme.....	80
	3.2.3 Herstellung von Extrakten für die quantitative und qualitative Analyse extrahierbarer Additive in XNBR-Latexfilmen	80
	3.2.4 Methoden zur Charakterisierung der Extrakte aus XNBR-Latexfilmen	81
IV	RESULTATE UND DISKUSSION.....	83
1	DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL ALS BARRIEREMATERIAL ZUR VERRINGERUNG DER PERMEATION VON WASSERDAMPF	83
	1.1 Vergleich der Messmethoden zur Bestimmung der Permeation von Wasserdampf.....	84
	1.2 Einfluss der chemischen Struktur des Polymers auf die Permeation von Wasserdampf.....	85
	1.2.1 Bestimmung der Permeabilität von Polymer-Folien mit unterschiedlicher Polarität.....	85
	1.2.2 Bestimmung der Permeabilität von Polyvinylalkohol in Abhängigkeit von Hydrolysegrad, Kristallinität und Molekulargewicht.....	87
	1.3 Einfluss der Vernetzung von Polyvinylalkohol auf die Permeation von Wasserdampf.....	91
	1.4 Herstellung von Mehrschichtverbunden und Einfluss auf die Permeation von Wasserdampf.....	93
	1.4.1 Einfluss der Anzahl der Barrierschichten auf die Permeation von Wasserdampf.....	93
	1.4.2 Einfluss der Grenzflächen auf die Permeation von Wasserdampf.....	94

1.5 Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von optimierten Mehrschichtverbunden unter ausgewählten Bedingungen.....	97
1.6 Zusammenfassung.....	98
2 DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL UND SEINEN COPOLYMEREN ALS BARRIEREMATERIAL MIT GESTEUERTER WASSERDAMPFDURCHLÄSSIGKEIT BEI GLEICHZEITIGER SPERRWIRKUNG GEGEN WASSER IN FLÜSSIGER PHASE	99
2.1 Entwicklung von neuen Polymerblends mit verringerter Wasserdurchlässigkeit.....	99
2.2 Steuerung der Wasserdampfdurchlässigkeit durch Zusatz von ausgewählten Additiven.....	102
2.3 Herstellung von Mehrschichtverbunden und Einfluss auf die Permeation von Wasserdampf.....	104
2.4 Herstellung von Mehrschichtverbunden und Einfluss auf die Permeation von Wasser in flüssiger Phase.....	106
3 VERNETZUNG VON POLYVINYLALKOHOL ZUR VERRINGERUNG DER WASSERLÖSLICHKEIT	108
3.1 Einfluss der Vernetzung mit Polyacrylsäure auf das Quellverhalten von Polyvinylalkohol in Wasser	110
3.2 Einfluss der Vernetzung mit Maleinsäureanhydrid auf das Quellverhalten von Polyvinylalkohol in Wasser	115
4 DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL ALS BARRIEREMATERIAL ZUR VERRINGERUNG DER PERMEATION VON NIEDERMOLEKULAREN KOHLENWASSERSTOFFEN.....	120
4.1 Einfluss der Struktur des Polymers auf die Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen.....	121
4.2 Einfluss der Vernetzung auf die Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen	123
4.3 Einfluss von ausgewählten organischen Füllstoffen auf die Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen.....	124
4.4 Herstellung von Mehrschichtverbunden und Einfluss auf die Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen.....	134

5	DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL UND SEINEN COPOLYMEREN ALS BESCHICHTUNG ZUR VERRINGERUNG DER PERMEATION VON ALLERGENEN PROZESSCHEMIKALIEN IN XNBR-LATEXHANDSCHUHEN.....	138
	<i>5.1 Qualitative Untersuchung der extrahierbaren Additive in unterschiedlichen XNBR-Latices mittels HPLC-MS und Elementaranalyse.....</i>	<i>139</i>
	5.1.1 Interpretation der Massenspektren im Bereich A.....	144
	5.1.2 Interpretation der Massenspektren im Bereich B.....	148
	5.1.3 Interpretation der Massenspektren im Bereich C.....	155
	5.1.4 Interpretation der Massenspektren im Bereich D.....	157
	<i>5.2 Entwicklung von neuen Barrierebeschichtungen für Elastomere.....</i>	<i>161</i>
	<i>5.3 Einfluss der Extraktionszeit auf die Barriereigenschaften.....</i>	<i>168</i>
	<i>5.4 Einfluss von Dehnungsbeanspruchungen auf die Barriereigenschaften.....</i>	<i>170</i>
	<i>5.5 Einfluss von hoch porösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften.....</i>	<i>172</i>
V	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	174
VI	LITERATURVERZEICHNIS.....	179
VII	ANHANG.....	187
6	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	187
7	TABELLENVERZEICHNIS.....	192
8	CURRICULUM VITAE.....	197

I EINLEITUNG

Bereits 1866 beschrieb Sir Thomas Graham erstmals den Mechanismus der Permeation.¹ Noch heute wird sein Lösungs-Diffusions Modell verwendet, um die Transportvorgänge von Substanzen durch einen Festkörper zu beschreiben.

Die Permeation spielt in den verschiedensten technologischen Bereichen eine große Rolle. Während die Verpackungsindustrie großen Wert auf die Dichtheit von Folien und Flaschen legt, um die Haltbarkeit der Produkte zu gewährleisten, soll beispielsweise in der Textilindustrie eine hohe Permeabilität der verarbeiteten Materialien in Schuhen oder Jacken übermäßiges Schwitzen unterbinden. Der Einsatz von polymeren Materialien im Bereich der Verpackungen dient sowohl der Bequemlichkeit des Konsumenten, als auch der Wirtschaftlichkeit und der Ökologie.² Die Qualität des verpackten Lebensmittels hängt von physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polymerfolie ab. So kann das Verpackungsmaterial beispielsweise aromatische Verbindungen aufnehmen, wodurch die Intensität des Aromas abnimmt.³⁻⁹ Auch im Bereich der Textilindustrie wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv geforscht. Neben dem modischen Aspekt dient Kleidung in erster Linie dem Schutz vor äußeren Einflüssen. Mit Kleidung schützt sich der Mensch nicht nur vor Kälte, sie soll für den Fall hoher Temperaturen zusätzlich das Schwitzen verhindern bzw. den Schweiß abführen.¹⁰ Auch für die Entwicklung chemischer Schutzkleidung spielt die Auswirkung des Flüssigkeitstransports durch Barrierematerialien eine große Rolle.¹¹

Im Gegensatz zu atmungsaktiver Kleidung, müssen Rohrleitungen in der Gasindustrie oder Kraftstofftanks in der Automobilindustrie, Luftballons oder Lacke beispielsweise eine hohe Dichtheit aufweisen. Auch die Trenntechnik (z.B. Wasseraufbereitung) basiert auf den Vorgängen der Permeation. Oft wird ein Aluminium-Polymerverbund eingesetzt, wobei das Aluminium als Barrierschicht fungiert.¹²

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Einsatz von Polyvinylalkohol und seinen Copolymeren als Barrierematerial in Polymerverbunden. Dabei wird die Eignung als Barrierematerial für anorganische und organische Substanzen in verschiedenen technischen Anwendungen näher betrachtet:

- Entwicklung von Polymeren mit verringerter Wasserdampfdurchlässigkeit, die in der **Verpackungsindustrie** Anwendung finden können.

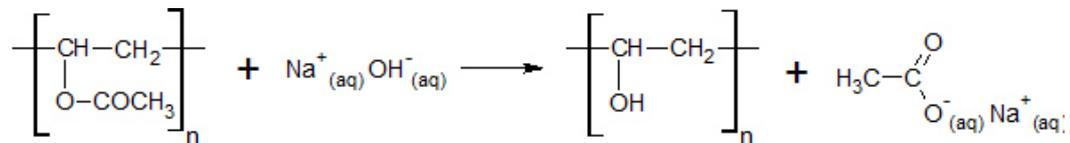
- Entwicklung von Polymerblends mit steuerbarer Wasserdampfdurchlässigkeit bei gleichzeitiger Sperrwirkung gegen Wasser in flüssiger Form, die in der **Textil- oder Bauindustrie** eingesetzt werden können.
- Entwicklung von Polymerblends mit verringerter Permeabilität gegenüber niedermolekularen Kohlenwasserstoffen als Barrierematerial in **Fernwärmerohren**.
- Entwicklung von Barrierematerialien zur Verringerung der Permeation von allergenen Prozesschemikalien in **medizinischen Handschuhen**.

II GRUNDLAGEN

1 POLYVINYLALKOHOL UND SEINE COPOLYMERE

Den Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit bilden Polyvinylalkohol und sein Copolymer Poly(vinylalkohol-*co*-vinylamin). Im Vergleich mit ausgewählten Polymeren wurden die beiden Materialien auf ihre Barriereigenschaften gegenüber anorganischen und organischen Substanzen untersucht und dabei ihr Einsatz in verschiedenen technischen Bereichen näher beleuchtet.

Bei Polyvinylalkohol handelt es sich um ein wasserlösliches, synthetisches Polymer mit exzellenten Filmbildungs- und Klebeeigenschaften, sowie einer sehr guten Emulgierfähigkeit. Außerdem zeichnet es sich durch seine hohe Sauerstoffbarriere aus.^{13,14} Die Herstellung von Polyvinylalkohol durch einfache Polymerisation des entsprechenden Monomers ist nicht möglich, da das Monomer nur in seiner tautomeren Form als Acetaldehyd vorliegt. Daher werden Polyvinylalkohole durch alkalische Verseifung oder durch Umesterung von Polyvinylacetat hergestellt.¹⁵

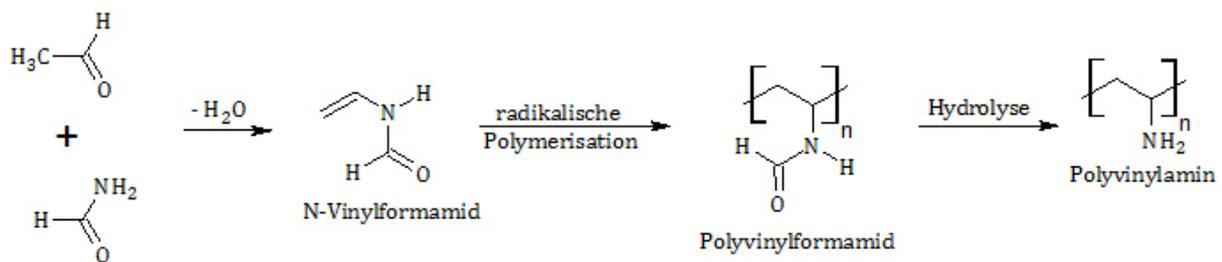


Der Hydrolysegrad von Polyvinylalkohol hängt mit der Anzahl der Acetylgruppen im Kunststoff zusammen: Je mehr Acetylgruppen im Polymer vorhanden sind, desto kleiner ist der Hydrolysegrad. Hydrolyse- und Polymerisationsgrad bestimmen in weiterer Folge Schmelz- und Glasübergangstemperatur des Polyvinylalkohols.¹⁶ Das Polymer weist eine sehr gute Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel, Öle und Fette auf.^{17,18} Außerdem verfügen Filme des Polymers neben der Sauerstoffbarriere über gute Barriereigenschaften gegenüber Kohlenstoffdioxid und Kohlenwasserstoffen.¹⁹ Aufgrund seiner Wasserlöslichkeit finden sich in der Literatur keine Daten zur Wasserdampfdurchlässigkeit. Dass sich Polyvinylalkohol aber auch als Barrierematerial gegenüber Wasserdampf eignet, wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt. Die bekanntesten Anwendungen von Polyvinylalkohol sind:¹⁴

- Appretur- und Schlichtemittel in der Textilindustrie
- Emulgator und Schutzkolloid in der chemischen Industrie
- Benzin- und lösungsmittelfeste Schläuche, Dichtungen und Membranen

Ein bekanntes Copolymer von Polyvinylalkohol ist Poly(ethylen-*co*-vinylalkohol). Bei der Herstellung des Copolymers wird zunächst ein Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat hergestellt. Durch die Hydrolyse des Polymers und die Abspaltung der Acetylgruppe entsteht in einem weiteren Schritt Poly(ethylen-*co*-vinylalkohol).²⁰ In Lebensmittelverpackungen wird das Copolymer als Barrierematerial gegenüber Sauerstoff und Aromen eingesetzt.^{21,22}

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei dem untersuchten Copolymer um Poly(vinylalkohol-*co*-vinylamin). Analog zu Polyvinylalkohol kann Polyvinylamin nur über polymeranaloge Reaktionen hergestellt werden. In den Anfängen der 1980er gelang erstmals die großtechnische Herstellung von Polyvinylamin ausgehend von Acetaldehyd und Formamid durch die Homo-Polymerisation von N-Vinylformamid zu Polyvinylformamid mit anschließender Hydrolyse.²³⁻²⁵



Die Aminogruppen im Copolymer bewirken eine Erhöhung der Basizität, eine erhöhte Wasserlöslichkeit und verbesserte mechanische Eigenschaften.²⁶ Mögliche Anwendungen des Polymers sind beispielsweise:²⁷⁻³⁰

- Leimungsmittel
- Fällungsmittel
- Filmbildner in der Kosmetikindustrie
- Barrierematerial gegenüber Sauerstoff eingesetzt.

2 GRUNDLAGEN DER PERMEATION UND DES GASTRANSPORTES

Zur Bewertung der Barriereigenschaften von Materialien sind aus der Literatur drei Kennzahlen bekannt: Löslichkeit, Permeabilität und Diffusion. In den folgenden Abschnitten werden die mathematischen Hintergründe dieser Kennzahlen und die Grundlagen der verschiedenen Stofftransportprozesse, die in einem System bestehend aus Packgut und Verpackung zu finden sind, näher beschrieben.

2.1 KENNZAHLEN ZUR BEWERTUNG DER BARRIEREEIGENSCHAFTEN VON POLYMEREN

Bei den Kennzahlen, die zur Bewertung der Barriereigenschaften von Polymeren herangezogen werden, handelt es sich um den Löslichkeitskoeffizienten S , den Diffusionskoeffizienten D und die Permeabilität P .³¹⁻³⁴

Der Löslichkeitskoeffizient S beschreibt das Maß der Löslichkeit eines Gases im Polymer und wird durch das Verhältnis der Gaskonzentration c im Polymer und dem Partialdruck p in der Gasphase ausgedrückt.³⁵

$$S = \frac{c}{p} \left[\frac{1}{\text{bar}} \right] \quad \text{II.1}$$

Der Diffusionskoeffizient D wird für die Migrationsabschätzung in Kunststoffverpackungen herangezogen. Er ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Diffusion in einem polymeren Material.³⁶ Für die Beschreibung des Teilchenflusses J in isotropen Medien kann das 1. Fick'sche Gesetz verwendet werden, wenn der Diffusionskoeffizient D sowohl orts-, als auch konzentrationsunabhängig ist. Demnach sind der Teilchenfluss J und der Konzentrationsgradient $\delta c / \delta x$ proportional.³⁴

$$J = -D \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right) \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad \text{II.2}$$

Das 2. Fick'sche Gesetz beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration, die durch den Stofftransport hervorgerufen wird:

$$\left(\frac{\delta c}{\delta t} \right) = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta^2 t} \right) \quad \text{II.3}$$

Die Permeabilität P kann durch das Produkt von Löslichkeit S und Diffusion D dargestellt werden und beschreibt den Teilchenstrom durch einen polymeren Werkstoff.

$$P = S \cdot D \left[\frac{m \cdot m^3}{m^2 \cdot s \cdot bar} \right] \quad II.4$$

Die Permeabilität eines Kunststoffes hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab, die in Kapitel II-3 näher beschrieben werden.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde für die vorliegende Arbeit der dickenunabhängige Permeationskennwert PK eingeführt.

$$PK = S \cdot D \cdot d \left[\frac{m \cdot m^3 \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot bar} \right] \quad II.5$$

2.2 GRUNDLAGEN DER STOFFÜBERGÄNGE

In den Arbeiten von I. Kresse³⁷ und C. Rück³⁸ sind die verschiedenen Transportvorgänge ausführlich beschrieben. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Fälle des Gastransports sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

Zwischen Verpackungsgut, Verpackung und Umwelt finden unterschiedliche Wechselwirkungen statt, die in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt sind.³⁵

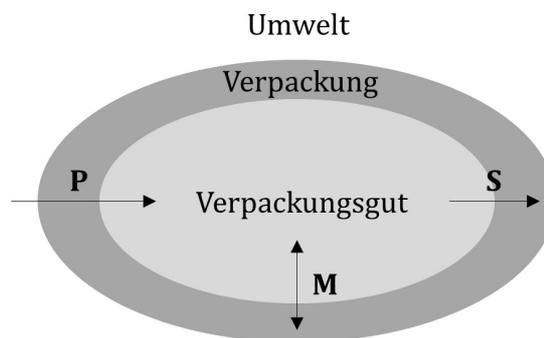


Abbildung II.1: Wechselwirkungen und Stoffübergänge zwischen Verpackungsgut, Verpackung und Umwelt (M=Migration, S=Sorption und P=Permeation).

Die Sorption beschreibt einen reversiblen Gleichgewichtsvorgang von Adsorption und Desorption an Grenzflächen. Dabei kann es sich sowohl um Grenzflächen zwischen flüssiger und fester, als auch um Grenzflächen zwischen gasförmiger und fester Phase handeln. Faktoren wie beispielsweise Verdrängungsreaktionen, Temperatur oder Konzentrationsänderung können das Gleichgewicht beeinflussen.³⁹

Bei der Migration handelt es sich um den Übergang von in der Verpackung enthaltenen Komponenten (z.B. Additive) in das Verpackungsgut. Der Prozess kann auch umgekehrt stattfinden, wobei Komponenten des Verpackungsguts in das Verpackungsmaterial transportiert werden. Der Migration liegen physikalische Transportvorgänge der Adsorption und der Diffusion an und durch die Grenzfläche zwischen Verpackung und Verpackungsgut zugrunde.

Der Gastransport durch dichte und porenfreie Membranen kann mit Hilfe des Lösungs-Diffusions-Modells von T. Graham¹ beschrieben werden. Der Prozess der Permeation kann dabei in die drei folgenden Schritte unterteilt werden:

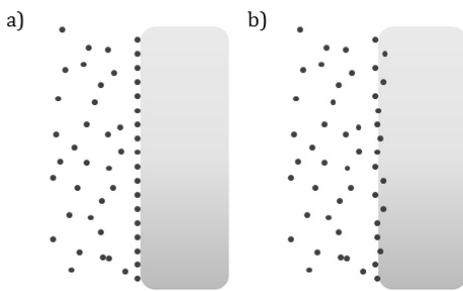


Abbildung II.2: Adsorption (a) und Absorption (b) als Teilprozesse der Permeation.

Schritt 1: Adsorption und Absorption

Bei der Adsorption und der Absorption handelt es sich um Teilprozesse der Sorption. Damit es überhaupt zu einem Permeationsvorgang kommen kann, muss eine Partialdruckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran vorliegen. Im ersten Schritt, der Adsorption, werden die Gasmoleküle auf der Hochdruckseite an der Oberfläche der Membran adsorbiert (Abbildung II.2a). Anschließend findet

der Prozess der Absorption statt (Abbildung II.2b). Das bedeutet, dass die zuvor adsorbierten Moleküle nun in der polymeren Phase gelöst werden. Das Vorherrschen von stationären Bedingungen bildet dabei eine wichtige Voraussetzung.

Schritt 2: Diffusion

Die Diffusion beschreibt den Stofftransport von Teilchen in Kunststoffen aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung. Liegt innerhalb eines polymeren Festkörpers ein Konzentrationsgefälle dc/dx für eine Komponente vor, so befindet sich das Material im thermodynamischen Ungleichgewicht. Die Komponente strebt einen Konzentrationsausgleich an und die thermische Bewegung führt zu ihrer Diffusion.³⁶ Abbildung II.3 zeigt den Teilprozess der Permeation. Nach der Absorption diffundieren

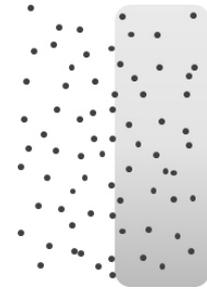


Abbildung II.3: Diffusion als Teilprozess der Permeation.

die Moleküle, bedingt durch die unterschiedlichen Drücke auf beiden Seiten der Membran, entlang des Konzentrationsgefälles von der Hochdruckseite der Membran in Richtung Niederdruckseite.

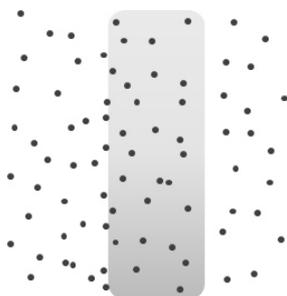


Abbildung II.4: Desorption als Teilprozess der Permeation.

Schritt 3: Desorption

Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei der Desorption um einen Teilprozess der Sorption. Im letzten Schritt der Permeation erfolgt die Desorption der Moleküle auf der Seite der Membran, die mit weniger Druck beaufschlagt ist. Analog zum ersten Schritt der Adsorption bzw. Absorption, sind auch hier die Gaskonzentration in der Membran und der Gasdruck der Gasphase proportional zueinander. Da Adsorption, Absorption und Desorption wesentlich schneller ablaufen als der Vor-

gang der Diffusion, ist dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend.

2.3 PERMEATION DURCH POLYMERE

Es gibt verschiedene Literaturstellen, die Membranen als Trennmedien beschreiben, die für den selektiven Transport verschiedener Komponenten verantwortlich sind.^{3,40,41} Beim Gastransport durch Polymere sind Membranen, die aus dünnen Polymerschichten bestehen, dafür verantwortlich, dass zwei Gase voneinander getrennt werden. Rautenbach beschreibt in seinem Buch „Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung“⁴¹ nach welchen Kriterien die unterschiedlichen Membranen eingeteilt werden (siehe Abbildung II.5).

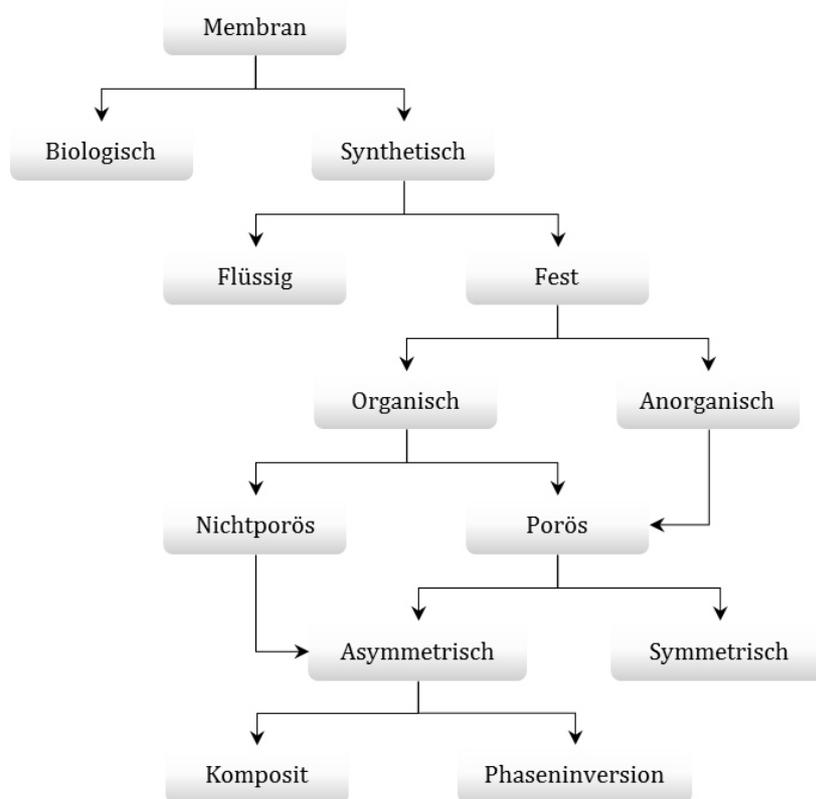


Abbildung II.5: Einteilung der Membranen nach Rautenbach.

Wie in der Literatur ausführlich beschrieben wird, kann der Gastransport der Moleküle durch verschiedene Eigenschaften der Polymere und Vorgänge in der Polymermatrix während der Phasenübergänge deutlich beeinflusst werden.³⁷ Eine wichtige Rolle spielen dabei Faktoren wie z.B. Packung oder Bewegungs- und Relaxationsvorgänge. Außerdem wurden große Unterschiede in den Diffusionsmechanismen beobachtet, je nachdem ob sich das untersuchte Polymer ober- oder unterhalb seiner Glasübergangstemperatur (T_g) befand. Zusätzlich dürfen weder die thermische, noch die

mechanische Vorgeschichte des Polymers ignoriert werden.⁴² Das gelöste Gas im Polymer kann die Beweglichkeit der Polymermoleküle erhöhen (Weichmacher) und das Polymer quellen.⁴³ In Kapitel II-3 werden die verschiedenen Einflussfaktoren und ihre Auswirkung auf die Permeabilität ausführlich beschrieben.

Frisch^{44,45} beschreibt die Transportmechanismen folgendermaßen:

- **Fick'sche oder Case I Diffusion:**

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist sehr viel kleiner als die Relaxationsgeschwindigkeit. Durch die schnelle Einstellung des Sorptionsgleichgewichts kann keine Abhängigkeit von auftretenden Quellungsprozessen beobachtet werden.

- **Case II Diffusion:**

Die Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse ist sehr viel größer als die Relaxationsprozesse der Polymermatrix. Starke Quellungsvorgänge können die Sorptionsprozesse beeinflussen.

- **Anomale Diffusion:**

Diffusions- und Relaxationsgeschwindigkeit sind in etwa gleich groß. Die sich während des Experiments zeitlich ändernde momentane Mikrostruktur der Polymermatrix beeinflusst sowohl Sorption als auch Diffusion.

3 DIE STEUERUNG DER PERMEABILITÄT VON POLYMEREN

Die Permeabilität eines Polymers kann durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden. Die Transporteigenschaften eines beliebigen Permeants hängen vom freien Volumen im Polymer und der segmentweisen Beweglichkeit der Polymerketten ab, die von Polymer zu Polymer variieren. Die Beweglichkeit der Seitenketten wird durch das Ausmaß der Sättigung, den Vernetzungsgrad, den Grad der Kristallinität und die Eigenschaften der Substituenten (z.B. Polarität) beeinflusst. Eine tief liegende Glasübergangstemperatur beispielsweise führt zu einer höheren Kettenbeweglichkeit und damit einem höheren Diffusionsvermögen.⁴⁶

In der Literatur sind verschiedene Einflussfaktoren beschrieben, die sich aus der Polymerstruktur eines Kunststoffes ergeben und dessen Permeabilität beeinflussen können.^{47,48}

- **Der Einfluss des freien Volumens auf die Permeabilität von Polymeren:**

Cohen und Turnbull legten die Grundlage für die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen freiem Volumen (V_f) eines Polymers und der Diffusion. Zusammen mit dem van-der-Waals Volumen (V_w) der Polymerketten bildet das freie Volumen (Summe von Hohlräumen in einem amorphen Kunststoff) das gesamte Volumen des Polymers. Oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) nimmt das Volumen eines Polymers mit steigender Temperatur zu, wobei die Volumenzunahme in erster Linie auf die Zunahme des freien Volumens zurückzuführen ist.⁴⁹⁻⁵³

Bei dem freien Volumen kann weiter unterschieden werden zwischen dem interstitiellen freien Volumen (V_{fi}), das von den Polymerketten für die anharmonischen Schwingungen benötigt wird und dem freien Volumen der Hohlräume (V_{fH}), das für die Diffusion zur Verfügung steht.^{50,51,54} Dafür muss einerseits das freie Volumen größer sein, als das kritische Volumen und andererseits muss das diffundierende Molekül durch eine kinetische Energie angeregt werden, die so groß ist, dass das Molekül in einen anderen Hohlraum wechseln kann.^{50,55} Je schneller sich das Molekül zwischen den Hohlräumen bewegen kann, desto schneller diffundiert es durch das Polymer.^{56,57}

- **Der Einfluss der Kristallinität auf die Permeabilität von Polymeren:**

In Kunststoffen liegen in der Regel sowohl amorphe, als auch kristalline Bereiche vor. Der Grad der Kristallinität wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. So haben beispielsweise Linearität oder Taktizität eines polymeren Materials einen Einfluss auf die Kristallinität. Während iso- und syndiotaktische Polymere kristallisieren, kann bei ataktischen Polymeren eine Kristallisation nur beobachtet werden, wenn die Substituenten sehr klein sind (z.B. Polyvinylalkohol). Neben

molekularen Struktureigenschaften spielen auch intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle.⁵⁸

Da die Permeation eines Gases nur in der amorphen Phase eines Polymers stattfinden kann, wird durch eine erhöhte Kristallinität die Permeabilität des Kunststoffes verringert.⁵⁹ Die Kristallinität wird unter anderem durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Orientierungen im Kunststoff erhöhen die Kristallinität von teilkristallinen Kunststoffen wie z.B. Polyethylen, wodurch die Permeabilität verringert wird.⁴⁷ In der Literatur belegen verschiedene Untersuchungen den Einfluss der Kristallinität auf die Permeabilität.^{60,61} Gleichung II.6 beschreibt die Abhängigkeit der Permeabilität in einem teilkristallinen Polymer von der Kristallinität, dem freien Volumen und der Orientierung⁶²:

$$P = \frac{S_a \chi D_a}{\gamma \delta} \left[\frac{m^3}{m^2 \cdot s \cdot bar} \right] \quad II.6$$

S_a steht für die Löslichkeit kleiner Moleküle in der amorphen Phase, χ für den Volumenanteil der amorphen Phase, D_a für den Diffusionskoeffizienten in der amorphen Phase und δ für die Mobilität der Kettensegmente in Bezug auf die kristallinen Verknüpfungen. Bei γ handelt es sich um einen geometrischen Faktor (Länge und Querschnitt der Diffusionswege).

- **Der Einfluss von Nebenvalenzbindungen auf die Permeabilität von Polymeren:**

Wie bereits beschrieben wurde, hängt die Permeabilität eines Polymers von seiner Kristallstruktur ab. Je beweglicher das Material ist, desto höher ist seine Permeabilität. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Ketten führt zu einer Erhöhung der Steifigkeit und damit zu einer Verringerung der Kettenbeweglichkeit. Dies führt weiter zu einer Verringerung der Permeabilität. Bei den Wasserstoffbrückenbindungen handelt es sich um die stärkste Nebenvalenzbindung, gefolgt von Dipol-Dipol Wechselwirkungen und den Van-der-Waals Wechselwirkungen. Eine Verringerung dieser Nebenvalenzbindung führt zu einer Verringerung der Kristallinität. Das wiederum führt weiter zu einer Verringerung der Schmelztemperatur und einer Erhöhung der Permeabilität.⁶³⁻⁶⁶

- **Der Einfluss von Füllstoffen und Additiven auf die Permeabilität von Polymeren:**

In der Literatur finden sich verschiedene Aufsätze, die sich mit dem Einfluss von Füllstoffen oder Additiven auf die Permeabilität von Polymeren beschäftigen.^{46,67-69} Die Diffusion und der Transport innerhalb des gefüllten Polymers hängen unter anderem von der Art des eingesetzten Füllstoffs oder Additivs und deren Kompatibilität mit der Polymermatrix ab. Sind sie mit der Matrix

kompatibel, nehmen sie das freie Volumen innerhalb des Polymers ein und bilden so neue Diffusionswege für die Moleküle. Der Verlauf der Diffusionswege wird einerseits vom Volumenanteil des Füllstoffs bzw. Additivs und andererseits von der Form und der Orientierung der Partikel bestimmt. Der Einsatz von Additiven oder Füllstoffen führt zu einer Verringerung der Glasübergangstemperatur und zu einer Erhöhung der Anzahl und der Größe von Mikrolöchern, wodurch die Permeabilität des Materials zunimmt.⁴⁷ Allerdings führt ein hoher Volumenanteil des Füllstoffs zu einer Verlängerung der Diffusionswege, wodurch die Permeabilität des Materials verringert wird.

- **Der Einfluss der Polarität auf die Permeabilität von Polymeren:**

Die funktionellen Gruppen wirken sich auf die Polarität und damit auf die Permeabilität des Polymers aus. Unpolare Kunststoffe (Polyethylen, Polypropylen) zeigen eine hohe Permeabilität gegenüber unpolaren Molekülen wie Stickstoff oder Sauerstoff, während polare Kunststoffe, die Permeation von polaren Molekülen begünstigen.⁴⁷

- **Der Einfluss der Temperatur auf die Permeabilität von Polymeren:**

Ein weiterer Faktor, der sich auf die Permeabilität von Polymeren auswirkt ist die Temperatur. Je höher die Temperatur ist, desto stärker bewegen sich die Molekülsegmente des Polymers, was dazu führt, dass sich die diffundierenden Moleküle leichter zwischen den Hohlräumen innerhalb des Polymers bewegen können.⁴⁷ In der Literatur finden sich verschiedene Untersuchungen zu den Auswirkungen einer Temperaturänderung auf die Permeabilität.^{48,70} Die Abhängigkeit der Permeabilität von der Temperatur kann durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden⁵⁹:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left[\frac{m^3}{m^2 \cdot s \cdot bar}\right] \quad II.7$$

Dabei steht P für die Permeationskonstante, P_0 für die auf 0 Kelvin extrapolierte Permeationskonstante, R für die Gaskonstante und T für die absolute Temperatur. E_p ist die Aktivierungsenergie der Permeation. Die Werte E_p und P_0 sind für jedes Gas-Membran-System anders.

- **Der Einfluss der Vernetzung auf die Permeabilität von Polymeren:**

Der Vernetzungsgrad eines Polymers hat zwar kaum einen Einfluss auf die Löslichkeit eines Permeants, jedoch einen deutlichen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten, der durch die verringerte Beweglichkeit der Polymerketten verringert wird.⁷¹⁻⁷³ Zusätzlich führt die Vernetzung zu einer Verringerung des freien Volumens. Daraus folgt, dass mit zunehmender Vernetzung auch die Permeabilität eines Kunststoffes abnimmt.

4 KONZEPTE ZUR BESTIMMUNG DER PERMEABILITÄT VON POLYMEREN

In der Vergangenheit gab es Bemühungen, die Permeabilität von Kunststoffen mit Hilfe verschiedener Modelle vorherzusagen:

- COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies)⁷⁴⁻⁷⁷
- GCMC (Grand Canonical Monte Carlo)^{76,78}
- SCM (self-consistent method)⁷⁹⁻⁸¹
- Permachor^{82,83}

Mit Zuhilfenahme dieser Modelle ist eine Vorhersage der Permeabilität verschiedener Materialien auf molekularer Ebene möglich. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der Permeabilität in Mehrschichtverbunden. Da die Permeation aus unterschiedlichen Teilprozessen besteht und nur Teilbereiche des Mehrschichtsystems modellierbar sind, ist eine Berechnung des gesamten Systems zurzeit noch nicht möglich. Daher wurden verschiedene Messsysteme verwendet, um die Permeabilität von ausgewählten Materialien zu bestimmen. Allgemein unterscheidet man zwischen stationären und instationären Messverfahren.⁸⁴ In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Permeation von Wasserdampf zu finden. Hübner⁸⁵ hat sich mit den unterschiedlichen Möglichkeiten eingehend beschäftigt. Die Verfahren sind in der Regel alle ähnlich aufgebaut. Eine Kammer wird durch die zu messende Probe in zwei Bereiche getrennt. In einem Bereich (Bereich A) befindet sich das permeierende Medium (in der vorliegenden Arbeit handelt es sich hierbei um Wasserdampf), während der andere Bereich (Bereich B) unverändert bleibt. Durch den Unterschied des Partialdrucks und des daraus resultierenden Konzentrationsgefälles wird der Diffusionsvorgang gestartet. Der Feuchtigkeitsanstieg in Bereich B wird mit unterschiedlichen Detektionsmethoden quantitativ erfasst:

Absolutdruckmethode:

- Manometrisch: In Bereich B wird ein niedriger Gasdruck erzeugt. Der Druckanstieg mit der Zeit wird mit Hilfe eines Drucksensors gemessen.
- Volumetrisch: Zunahme des Gas- bzw. Dampfvolumens in Bereich B wird mit einer Messkapillare detektiert.
- Wärmeleitfähigkeitsmessung: Messen der Gasdruckänderung mit einer Anordnung, die dem Pirani-Vakuummeter entspricht.

Isostatische Methoden:

Der Absolutdruck ist auf beiden Seiten der Membran gleich, weswegen die Partialdrücke einer Komponente gemessen werden.

- Kapazitive oder resistive Drucksensoren
- Infrarotsensoren

Quasiisostatische Methoden:

Die Gewichtszunahme eines Trockenmittels wird gravimetrisch bestimmt.

Tabelle II.1 zeigt eine Übersicht über gängige Messverfahren zur Bestimmung der Permeabilität von Wasserdampf, ihre Vor- und Nachteile, sowie die Grenzen der Methoden.

Tabelle II.1: Übersicht über verschiedene Messverfahren zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Polymeren.^{84,86,87}

Methode	Gerät	Beschreibung
In der Arbeit verwendete Verfahren		
Stationär	Gintronic GraviTest 6300 (Dry- oder Wetcup)	Der Diffusionsstrom, der sich aufgrund der Partialdruckdifferenz zwischen den Bereichen einstellt, wird gravimetrisch erfasst. Vorteil: <ul style="list-style-type: none"> • Kein Grenzschichteneinfluss durch Luftbewegung Nachteile: <ul style="list-style-type: none"> • Langsam • Dicke der Folie muss bekannt sein • Nicht für diffusionsoffene Folien geeignet Messbereich: $1,5 - \infty \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$
Instationär	Mocon Permatran W1A ExtraSolution PermeH ₂ O	Bereich A wird mit feuchter, Bereich B mit trockener Luft überströmt. Der in den Bereich B diffundierende Wasserdampfgehalt wird mit Hilfe eines Infrarotsensors quantitativ bestimmt. Vorteil: <ul style="list-style-type: none"> • Schnell Nachteil: <ul style="list-style-type: none"> • Möglicherweise verfälschte Messergebnisse bei Folien mit hoher Neigung zur Sorption Messbereich: $0,1 - 600 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ bzw. $0,002-2000 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

Alternative Verfahren		
Instationär	Elektrolyse-Verfahren	<p>Die Probe wird in einer Messzelle in Bereich A mit feuchter, in Bereich B mit trockener Luft überströmt. Der in den Bereich B diffundierende Wasserdampfgehalt wird in einer Elektrolysezelle quantitativ bestimmt.</p> <p>Vorteil:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dicke der Folie muss nicht bekannt sein <p>Nachteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Langsam • Grenzschichteneinfluss durch Luftbewegung <p>Messbereich: $0,001 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$</p>
	Mehrlagenverfahren	<p>Schrittweise Erhöhung der Anzahl der Proben</p> <p>Vorteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Für diffusionsoffene Folien • Wird nicht durch den Stoffübergang des Sorptionsmittels beeinflusst <p>Direkte Messung der Feuchtekonzentration</p> <p>Vorteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Extrem schnell • Berührungslos • Hohe Empfindlichkeit <p>Messbereich: ppm-Bereich</p>
Diodenlaser-Absorptions-spektroskopie		

In der Literatur finden sich Werte für die Permeabilität von Kunststoffen gegenüber verschiedenen Medien. Tabelle II.2 gibt eine Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymere und ihrer Permeabilität gegen eine Auswahl an Gasen und Wasserdampf. Es zeigt sich, dass die Werte wegen der unterschiedlichen Messbedingungen nur begrenzt miteinander vergleichbar sind. Zusätzlich finden sich in der Literatur nur sehr wenige Werte zur Permeation von Kohlenwasserstoffen. Aufgrund dieser Tatsache bilden Permeationsmessungen zur Erzeugung von Datensätzen mit vergleichbaren Werten die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Tabelle II.2: Übersicht über Literaturwerte für die Permeabilität von ausgewählten Kunststoffen gegenüber verschiedenen Gasen. Die Werte in den Klammern geben die Schichtdicke t der Folie in μm , die Temperatur T in $^{\circ}\text{C}$ und die relative Luftfeuchtigkeit rF in % an, bei der die Durchlässigkeit gemessen wurde ($t/T/rF$). Die Permeabilität von HDPE gegenüber CH_4 beträgt $3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (k.A./20/k.A.). Für die anderen Materialien konnten keine Literaturwerte gefunden werden. Für die mit * gekennzeichneten Felder konnten ebenfalls keine Literaturwerte gefunden werden.

Material	Quelle	Permeabilitätskennwert PK		
		O_2 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})^{-1}$]	CO_2	H_2O [$\text{g} \cdot \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (32 % Ethylen)	13,88	0,03 (20/20/85)	$4,75 \cdot 10^{-4}$ (25/23/0)	0,059 (25/40/90)
Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (44 % Ethylen)	13,88	0,066 (20/20/85)	$3,25 \cdot 10^{-3}$ (25/23/0)	0,022 (25/40/90)
Polyamid 6	13	2,8 (k.A./22,8/80)	0,102 (25/35/0)	0,158 (25/40/90)
Polyamid 12	89	20 (25/25/k.A.)	65 (25/25/k.A.)	$8,75 \cdot 10^{-3}$ (25/25/k.A.)
Polychlortrifluorethylen (Honeywell Aclar 22C)	13	5,9 (k.A./25/k.A.)	15,7 (k.A./25/k.A.)	0,015 (50/37,8/100)
Polyethylen, low density (LDPE)	13	12 (20/25/0)	42 (20/25/0)	10,39 (50/40/90)
Polyethylen, high density (HDPE)	13,90	44 (k.A./23/k.A.)	136 (k.A./23/k.A.)	0,12 (k.A./37,8/90)
Polyvinylidenfluorid	13	0,55 (k.A./23/90)	2,2 (k.A./23/90)	1 (k.A./23/90)
Polyvinylalkohol	13	0,09 (k.A./24/75)	0,04 (k.A./24/0)	*

5 DER EINSATZ VON BARRIEREMATERIALIEN IN DER VERPACKUNGSINDUSTRIE

L. Massey¹³ beschäftigte sich eingehend mit dem Einsatz von Polymeren in der Verpackungsindustrie und den Barriereeigenschaften von über 125 Kunststoffen und Elastomeren. Im Folgenden soll eine Übersicht über die wichtigsten Grundlagen zu dieser Thematik gegeben werden.

Grundsätzlich umfasst der Begriff „Verpackung“ drei verschiedene Kategorien von Materialien: flexibel, halbstarr und Dichtmassen oder Klebstoffe. Verpackungen aus polymeren Materialien werden eingesetzt, um die verpackte Ware vor Gasen und Dämpfen, Feuchtigkeit und biologischen Auswirkungen durch verschiedene Umweltbedingungen zu schützen. Gleichzeitig soll sie den Kunden durch ein optisch attraktives Design ansprechen. Bei verpackten Lebensmitteln kann die Permeation von Wasserdampf oder anderen Gasen beispielsweise zu einer Veränderung von Geschmack, Farbe oder Nährstoffgehalt führen.

Materialien wie beschichtetes Cellophan, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylidenchlorid und Polyesterfolien zeigen sehr gute Barriereeigenschaften gegenüber Wasserdampf. Aus diesem Grund werden die genannten Materialien oft als äußere (oder innere) Schicht in Multilayern verwendet. Trotzdem sollte erwähnt werden, dass auch die undurchlässigsten Filme messbare Permeabilitätswerte aufweisen. Die Permeationsrate des Wasserdampfs hängt vom Dampfdruckgradienten entlang des Films ab.

Auch atmosphärische Gase, wie Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff spielen bei der Verpackung von Lebensmitteln eine wichtige Rolle. Bei frisch abgepacktem Fleisch führt ein ausreichend hoher Sauerstofftransport durch die Folie zum Beispiel zur Erhaltung der hellroten Farbe. Gleichzeitig soll das Fleisch vor dem Austrocknen geschützt werden. Dadurch werden an die Verpackung Forderungen einer hohen Sauerstoffpermeabilität und einer geringen Wasserdampfdurchlässigkeit gestellt. Spezielle Cellophantypen, Polyethylen und Nitrilkautschuk zeichnen sich durch eine geringe Wasserdampf- und eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit aus. Bezüglich des Schutzes des Packguts vor permeierendem Sauerstoff oder Wasserdampf finden sich in der Literatur keine gesetzlichen Vorgaben, da diese in der Regel vom Unternehmen und dem verpackten Lebensmittel abhängig sind. Es finden sich jedoch verschiedene Werke, die sich mit der Klassifizierung von Barrierematerialien beschäftigen (siehe Abbildung II.6^{91,92}).

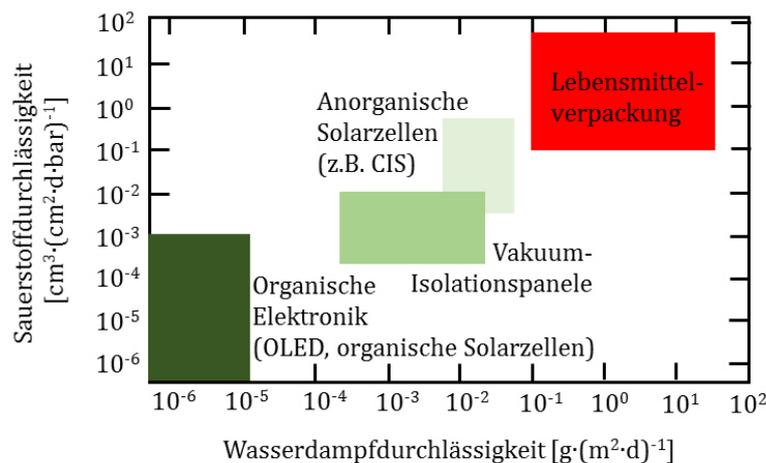


Abbildung II.6: Anforderungen an die Barriereigenschaften von Polymeren in verschiedenen technischen Anwendungen gegen Sauerstoff und Wasserdampf.

Die Aromen und Gerüche, die von Lebensmitteln ausgehen, werden durch organische Verbindungen transportiert. Der Einsatz von entsprechenden Polymeren verhindert, dass das Packgut unerwünschte Gerüche annimmt oder flüchtige Inhaltsstoffe verloren gehen. Bei solchen Inhaltsstoffen handelt es sich beispielsweise um d-Limonen (eine Komponente in Zitrusaromen) oder Methylsalicylat (Atemfrischer). Eine quantitative Bestimmung von Gerüchen und Aromen ist allerdings schwierig, da sie sich aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten zusammensetzen. Zu den Polymeren, die für ihre guten Barriereigenschaften gegen Aromen und Gerüche bekannt sind, zählen Cellulosederivate (wie Cellophan) und Polyvinylidenchlorid (Saran). Celluloseacetate und Polyethylen zeigen schlechte Barriereigenschaften, solange sie nicht mit einem guten Barrierematerial beschichtet sind.

Zur Erhöhung der Sauerstoff- oder Wasserdampfbarriere werden Kunststofffolien mit Aluminium kaschiert oder bedampft.²¹ Am bekanntesten ist wohl die Tetra Pak®-Verpackung, die aus 75 % Papier, 20 % LDPE und 5 % Aluminium besteht. Für die Haftung zwischen Aluminium und Kunststofffolie wird eine Schicht Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer aufgebracht.⁹³ Bei dem Einsatz von Aluminium in Lebensmittelverpackungen unterscheidet man zwischen zwei Formen. Einerseits werden reine Aluminiumfolien mit dem Kunststoff verklebt und als Verpackungen für Gewürze, Kräuter oder Suppen eingesetzt. Bei der günstigeren Alternative wird Aluminium auf die Kunststofffolie aufgedampft. Diese Materialien weisen eine höhere Flexibilität auf und werden beispielsweise für Chips-Verpackungen eingesetzt. In beiden Fällen ist ein Recycling möglich, doch das notwendige Sortieren der Materialien vor der Verwertung ist nicht wirtschaftlich.⁹⁴

Ein Teil der vorliegenden Arbeit bestand in der Bestimmung der Permeabilität von Polyvinylalkohol gegenüber Wasserdampf. Ein möglicher Einsatz eines solchen Materials wären Industriefilme, die beispielsweise als Verpackung von Transportcontainern Verwendung finden. Durch den Ersatz der Aluminiumschicht durch ein gleichwertiges Polymer kann die Herstellung eines ökologischen und wirtschaftlichen Verpackungsmaterials realisiert werden.

Bei Verpackungsmaterialien handelt es sich meist um Mehrschichtverbunde. Die Permeabilität eines solchen Schichtaufbaus kann durch das Ideale-Laminat-Modell beschrieben werden (siehe Gleichung II.8).^{47,91,95,96}

$$\frac{d_{ges}}{P_{ges}} = \frac{d_1}{P_1} + \frac{d_2}{P_2} + \dots + \frac{d_n}{P_n} \left[\frac{m^3 \cdot s \cdot bar}{m^3} \right] \quad \text{mit } P_1 \dots P_n \neq 0 \quad II.8$$

Bei $d_1 \dots d_n$ handelt es sich um die einzelnen Schichtdicken und bei $P_1 \dots P_n$ um die Permeabilitätswerte der Einzelschichten. Das Modell findet dann Anwendung, wenn angenommen werden kann, dass die Schichten defektfrei sind. Fahlteich⁹¹ beschreibt in seiner Arbeit außerdem verschiedene Modelle zur Bestimmung der Permeation durch Mehrschichtsysteme mit Defekten:

- Bedeckungsmodell
- Pinhole-Modell
- Erweiterungen des Pinhole-Modells

6 EINSATZ VON BARRIEREMATERIALIEN IN DER ROHRINDUSTRIE

Zum Schutz der Umwelt und aufgrund von Ressourcen, die auf absehbare Zeit aufgebraucht sein werden, gewinnt das Thema erneuerbare Energien immer mehr an Bedeutung.⁹⁷ Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich unter anderem mit dem Einsatz von Rohren in Fernwärmesystemen, die eine wesentliche Rolle im Bereich der erneuerbaren Energie spielen.⁹⁸⁻¹⁰¹

Fernwärmerohre (1) bestehen in der Regel aus drei Komponenten (siehe Abbildung II.7). Ein Stahlrohr (2), das zum Transport des Mediums dient, PU-Schaum (3), der für die Wärmedämmung verantwortlich ist und ein PE-Rohr (4) zum Schutz des Schaumes. Die Wärmedämmung spielt eine wichtige Rolle für die Wirtschaftlichkeit von Fernwärmerohren.

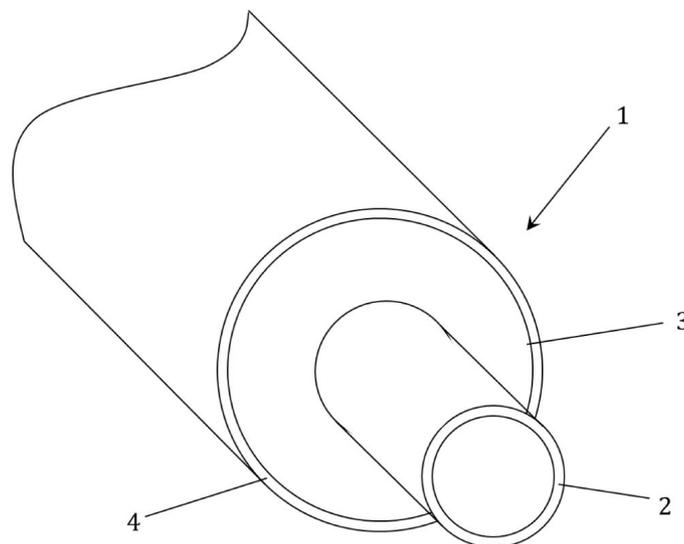
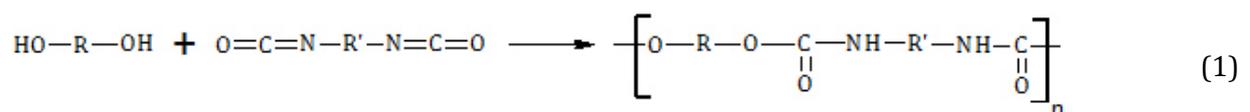
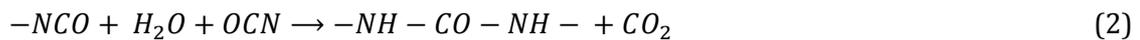


Abbildung II.7: Darstellung eines Fernwärmerohrs (1) mit einem in ein thermoplastisches Mantelrohr (4) eingebettetes Stahlrohr (2) und einer Isolierung aus Polyurethanschaum (3).

Bei der Herstellung von Polyurethanschäumen laufen zwei Grundreaktionen ab¹⁰²:



Reaktionsschema 1 beschreibt die Umsetzung zwischen einem Polyalkohol und einem Polyisocyanat.



Die anschließende Treibreaktion durch CO₂ ist in Reaktionsschema 2 dargestellt.

Zur Herstellung von Polyurethan-Schaum wurde bis in die 1990er Jahre wegen seiner sehr geringen Wärmeleitfähigkeit Freon als Treibmittel eingesetzt.¹⁰³ Die Tatsache, dass Fluorchlorkohlenwasserstoffe zum Abbau der Ozonschicht beitragen, führte dazu, dass der Einsatz alternativer Treibmittel gefordert wurde.^{104,105} Heute finden Kohlendioxid oder leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe wie Butan, Pentan, Hexan, Cyclopentan oder Dimethylether Anwendung als Treibmittel.¹⁰⁶⁻¹⁰⁹

Die verwendeten Treibmittel verfügen über eine geringe Wärmeleitfähigkeit (siehe Tabelle II.3) und unterstützen die Wärmedämmung der Fernwärmerohre. Es konnte festgestellt werden, dass die Treibmittel mit der Zeit aus dem Schaum heraus permeieren und durch eindringende Luft ersetzt werden.¹¹⁰ Da Luft eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt, wird die Dämmfähigkeit des Polyurethanschaums herabgesetzt. Der Verlust der Dämmwirkung führt weiter zu einem Wärmeverlust, der zumindest einen wirtschaftlichen Nachteil mit sich bringt.

Tabelle II.3: Übersicht über die Wärmeleitfähigkeit von ausgewählten Gasen bei 0, 15* oder 25 °C und Atmosphärendruck (1 bar).**¹¹¹⁻¹¹³

Gas	Wärmeleitfähigkeit [W·(mK) ⁻¹]
Butan	0,560
Cyclohexan	0,129
Cyclopentan**	11,8
Dimethylether*	0,154
Freon 12	0,361
Hexan	0,498
Luft	1,000
Pentan	0,539

Diese Tatsache fordert die Entwicklung von Barrierematerialien, die die Permeation des Treibmittels durch das PE-Rohr verhindern und damit die Wärmedämmung der Schaumisolation gewährleisten. Eine Barrierschicht mit derartigen Eigenschaften kann beispielsweise zwischen dem PE-Rohr und dem Schaum eingesetzt werden.

7 EINSATZ VON BARRIEREMATERIALIEN IN MEDIZINTECHNIK UND PHARMAZIE

In der Medizintechnik finden Barrierematerialien hauptsächlich als Membranen Anwendung. Ohlrogge und Ebert^{114,115} haben sich eingehend mit der Entwicklung von Membranen für technische und medizinische Anwendungen beschäftigt. Der größte Anteil der produzierten Membranen wird mit über 50 % für medizinische Therapien, weitere 25 % im Pharma- und Biotechnologiebereich eingesetzt. Der Hauptanteil der weltweit produzierten Membranfläche findet in der Dialyse Anwendung (Hohlfasermembranen). Weitere Einsatzgebiete für Membrane sind die künstliche Lunge für die Operation am offenen Herzen, als Organunterstützungssystem (künstliche Leber, Bauchspeicheldrüse, Haut oder Augenlinse), als Komponente in Systemen zur kontrollierten Freisetzung von Pharmaka und bei der Produktion von Biopharmaka. Zur Herstellung von Membranen werden unterschiedliche Polymere eingesetzt, die sich je nach Anwendung unterscheiden (Porengröße, Hydrophilie, Oberflächenladung,...). In einem Dialysator werden entweder Cellulose oder synthetische Polymere (z.B. Polyethylenvinylalkohol, Polymethylmethacrylat und Polyacrylnitril) eingesetzt. Bei der Herstellung von Membranfiltern für die Plasmaseparation dagegen kommen in erster Linie Polyolefine (Polyethylen, Polypropylen), Polyethersulfon und Polymethylmethacrylat zum Einsatz.

Der Einsatz von Membranen, oder allgemeiner formuliert Barrierematerialien, kann jedoch auch in anderen Bereichen der Medizintechnik Vorteile mit sich bringen. In der vorliegenden Arbeit steht das Allergiepotezial von XNBR-Latexhandschuhen im Vordergrund. Die daraus resultierende Frage, ob dieses durch die Entwicklung einer geeigneten Barriere herabgesetzt werden kann, soll im Laufe der vorliegenden Arbeit geklärt werden. Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich daher mit dem Allergiepotezial von in XNBR-Latexhandschuhen enthaltenen Vernetzungschemikalien und Emulgatoren.

7.1 LATEXHANDSCHUHE IN DER MEDIZINTECHNIK

Beim Einsatz von Latexhandschuhen wird zwischen Operationshandschuhen (OPH) und Untersuchungshandschuhen (UH) unterschieden. Je nach Einsatzgebiet müssen diese Handschuhe gewisse Kriterien erfüllen. Für die Zulassung der medizinischen Produkte müssen die Artikel innerhalb der EU mithilfe der CE-Marke deklariert werden. Abhängig von dem Risiko für den Patienten aufgrund von Art und Dauer der Exposition werden die medizinischen Produkte in vier Risikoklassen eingeteilt (siehe Tabelle II.4).

Tabelle II.4: Risikoklassen zur Klassifizierung von Latex-Produkten im medizinischen Bereich.

Risiko- klasse	Beschreibung	Latex-Produkte
I	niedriges Risiko (nicht invasive Produkte)	<i>Untersuchungshandschuhe (UH)</i>
IIa	mittleres Risiko (invasiver Kontakt über längeren Zeitraum)	<i>Operationshandschuhe (OPH)</i>
IIb		Verhütungsmittel
III	hohes Risiko (Kontakt mit z. B. Blutkreislauf)	Katheter (antibakteriell beschichtet)

Die Unterscheidung von Untersuchungs- und Operationshandschuhen ist also bereits durch die Tragezeit und damit die Dauer des Kontakts mit dem Produkt gegeben.

7.2 ALLERGIEPOTENTIAL VON XNBR-LATEXHANDSCHUHEN

Das Aufkommen der AIDS-Prophylaxe Ende des 20. Jahrhunderts führte zu einem vermehrten Gebrauch von gepuderten Latex-Einmalhandschuhen in Krankenhäusern und Arztpraxen.¹¹⁶ Dies führte dazu, dass das Allergiepotential von XNBR-Latexhandschuhen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat. Der Begriff Allergie leitet sich von den griechischen Wörtern allo (= fremd) und ergon (= Reaktion) ab und bezeichnet eine von der Norm abweichende Reaktion des Immunsystems auf bestimmte Fremdstoffe. Solche gesteigerten Reaktionen entwickeln sich in der Regel erst nach wiederholtem Kontakt mit diesen Fremdstoffen, den sogenannten Allergenen.

Der britische Pathologe Robin Coombs und sein Kollege Philip Gell beschrieben im Jahr 1963 vier Typen allergischer Reaktionen, die auch als Mischformen auftreten können.^{117,118} Die folgende Tabelle zeigt eine kurze Zusammenfassung dieser vier Typen.

Tabelle II.5: Zusammenfassung der Allergietypen nach Robin Coombs.

Typ	Bezeichnung	Beschreibung
Typ I	Soforttyp	Sofort eintretende allergische Reaktion
Typ II	Zytotoxischer Typ	Antikörpervermittelte allergische Reaktion
Typ III	Immunkomplextyp	Antikörpervermittelte allergische Reaktion
Typ IV	Spättyp	Allergische Reaktion wird durch T-Lymphozyten vermittelt und tritt frühestens 12 h nach dem Kontakt auf

Spricht man von Latexallergie, so handelt es sich dabei um Allergien des Typ I und Typ IV. Die Latexallergie wurde 1979, nachdem sie zunächst in Vergessenheit geraten war, durch Nutter wieder entdeckt. Für die Zunahme von Sensibilisierungen gegenüber Naturlatex (NR) kann neben dem erhöhten Verbrauch im medizinischen Bereich zum Schutz vor durch Blutkontakt übertragbare Infektionskrankheiten (z.B. Hepatitis) auch das veränderte Herstellungsverfahren verantwortlich gemacht werden.¹¹⁶ Die intensive Nutzung von Tauchartikeln aus NR-Latex in bestimmten Berufsgruppen führte zu einer Zunahme der Latexallergie bei betroffenen Personen (z.B. Pflege- und Krankenhauspersonal, Friseure oder Beschäftigte in der Nahrungsmittelindustrie). Betrachtet man die Entwicklung im medizinischen Bereich, so sind bereits 17 % des gesamten medizinischen Personals sensibilisiert.^{116,119}

Es folgt eine Zusammenfassung der allergologischen Risikofaktoren von XNBR-Latextauchartikeln, wobei das Hauptaugenmerk auf Untersuchungshandschuhe gelegt wird.

7.2.1 Vernetzungschemikalien

Bei der Vernetzung von Kautschuk wird zwischen verschiedenen Verfahren unterschieden. S. Schlögl¹²⁰ beschäftigt sich in ihrer Arbeit ausführlich mit den unterschiedlichen Vernetzungsverfahren und dem Sensibilisierungspotential der eingesetzten Vernetzungschemikalien.

Tabelle II.6 gibt eine Übersicht über die Verfahren und die allergieauslösende Wirkung der eingesetzten Chemikalien.

Tabelle II.6: Übersicht über verschiedene Vernetzungsverfahren und die toxikologischen und physiologischen Eigenschaften der Vernetzungschemikalien.¹²⁰⁻¹²²

Vernetzungsverfahren	Chemikalien	Ausgelöste Allergie	Literaturstellen
<u>Thermisch</u>			
Schwefelvulkanisation:	• Thiurame wie z.B. Tetramethylthiuramdisulfid	Typ IV Allergie	122,123
	• Sulfenamide wie z.B. N-Cyclohexylbenzothiazylsulfenamid	Typ IV Allergie, mögliche Kreuzreaktion mit Mercaptobenzothiazol	124
	• Thiazole wie z.B. 2-Mercaptobenzothiazol	Typ IV Allergie	122,123
	• Guanidine wie z.B. Diphenylguanidin	Typ IV Allergie	125
	• Dithiocarbamate wie z.B. Zinkdimethyldithiocarbamat	Typ IV Allergie	123,125
	• Phthalsäure	Typ I Allergie	126
<u>Strahlung</u>			
e-Beam:	• Ethylenglycoldimethacrylat	Typ IV Allergie	127
	• 2-Mercaptobenzimidazol	Typ I Allergie	128
UV-Strahlung:	• Benzophenone	Typ IV Allergie	129

7.2.2 Tenside

Neben den Prozesschemikalien können auch Tenside Allergien auslösen. Tabelle II.7 zeigt eine Übersicht über häufig eingesetzte Tenside und ihr In-vivo Sensibilisierungspotential.¹³⁰

Tabelle II.7: Übersicht über häufig eingesetzte Tenside und ihr In-vivo Sensibilisierungspotential.

Einstufung des Sensibilisierungspotentials	In-vivo Test
SLS > SLES > CAPB > LESS > PEG	2-Tage Soap Chamber Test
SLS > DTAB > Kaliseife	24-Stunden Patch Test
2 % SLS > 2,9 % LAS	5-Tage wiederholter Okklutions- Applikationstest (2x täglich)
LAS > SLS > AEOS-3EO > Tween 20	Epidermis Curling Test und 5-Tage Soap Chamber Test

SLS: Sodiumlaurylsulfat, SLES: Sodiumlaurylethersulfat, CAPB: Cocoamidopropylbetain, LESS: Disodiumlaurethsulfat, PEG: Polyethylenglykol, DTAB: Dodecyltrimethylammoniumbromid, LAS: Lineare Alkylbenzol Sulfonsäure, AEOS-3EO: Alkylethoxysulfat

8 BARRIEREMATERIALIEN IN DER BAUSTOFFINDUSTRIE

Fischer¹³¹ beschreibt in seinem Werk, wie sich Feuchte auf ein Gebäude auswirken kann. Es gibt verschiedene Arten von Wasser, die auf ein Gebäude einwirken können (siehe Abbildung II.8).

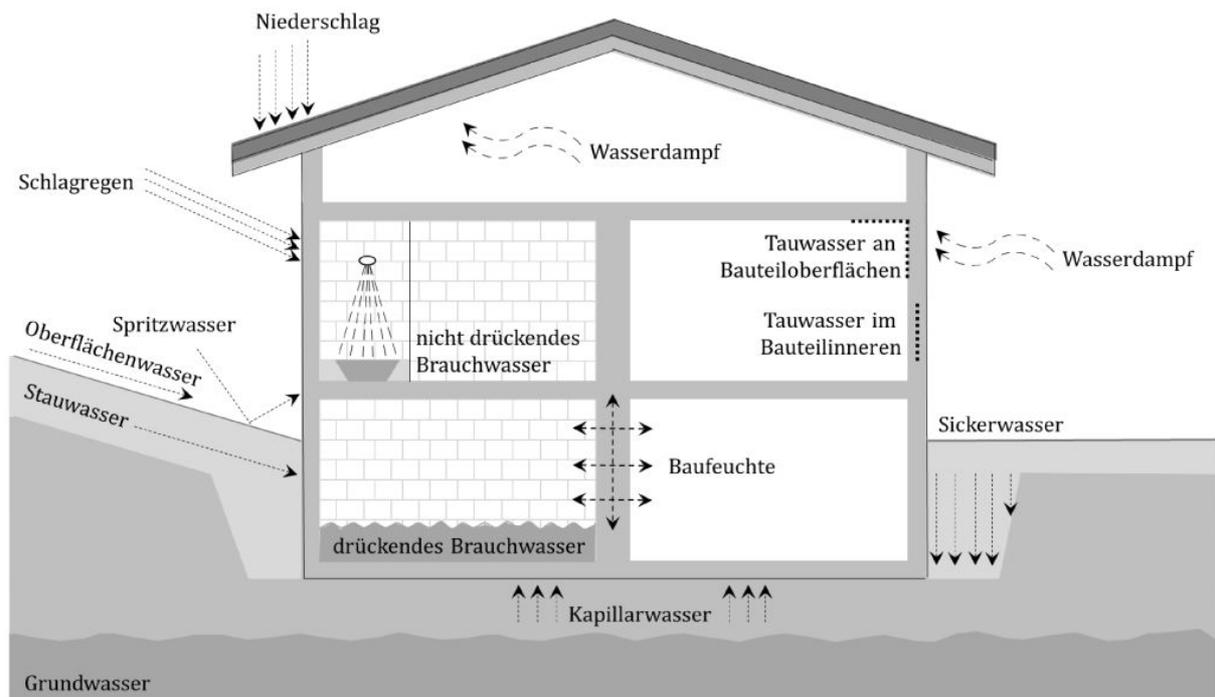


Abbildung II.8: Darstellung von auf Gebäude einwirkendes Wasser und seine Bezeichnungen.

Für den Schutz der Bauwerke vor eindringender Feuchtigkeit muss man zwischen Wasser im Baugrund, Wasser im Bauwerk oder Niederschlägen unterscheiden. Je nach Art werden an den Feuchteschutz unterschiedliche Anforderungen gestellt. In der vorliegenden Arbeit steht die Wassereinwirkung bei Dächern im Vordergrund. Das Dach eines Bauwerks muss so aufgebaut sein, dass der s_d -Wert (beschreibt den Widerstand gegen die Wasserdampfdiffusion) nach außen hin abnimmt. Dabei unterscheidet man zwischen¹³²:

- **Dachbahn:**

Die Aufgabe einer Dachbahn ($s_d \leq 0,5 m$) besteht darin, das Eindringen von Wasser in flüssiger Form in den Dachaufbau zu verhindern, während gasförmiges Wasser von innen nach außen diffundieren kann. Die eingesetzten Materialien müssen daher sowohl diffusionsoffen, als auch wasserdicht sein.

• **Dampfbremse bzw. Dampfsperre¹³³:**

Die Begriffe Dampfbremse ($0,5 < s_d < 1500 \text{ m}$) und Dampfsperre ($s_d \geq 1500 \text{ m}$) bezeichnen eine Schicht aus z.B. Glas, Metall oder Kunststoff, durch die ein Eindringen von Feuchtigkeit in flüssiger oder dampfförmiger Form in eine Baukonstruktion verhindert werden kann. Um diesen Zweck zu erfüllen, müssen sich die Dampfsperre bzw. die Dampfbremse jedoch an der Innenseite von Wand oder Decke befinden.¹³³ Im Gegensatz zu Dachbahnen sind Dampfbremsen weniger diffusionsoffen, erlauben aber eine geringe Diffusion. Dampfsperren hingegen sind diffusionsdicht.

In der DIN Norm 4108-3 „Wärmeschutz und Energie-Einsparung in Gebäuden – Teil 3: Klimabedingter Feuchteschutz – Anforderungen, Berechnungsverfahren und Hinweise für Planung und Ausführung“ ist der s_d -Wert zur Beschreibung des Widerstands gegen die Wasserdampfdiffusion definiert¹³²:

$$s_d = \mu \cdot d \text{ [m]} \quad \text{II.9}$$

Für Bauteile, die aus mehreren Schichten bestehen, werden die einzelnen Schichten addiert:

$$s_d = \mu_1 \cdot d_1 + \mu_2 \cdot d_2 + \dots + \mu_n \cdot d_n \text{ [m]} \quad \text{II.10}$$

Dabei steht μ für den Dampfdiffusionswiderstand bzw. die Dampfsperre, d gibt die Schichtdicke und n die Anzahl der Einzelschichten an.

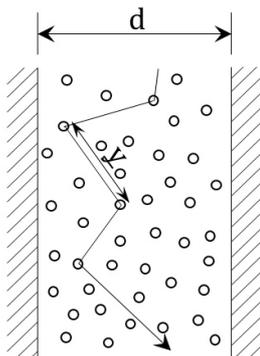


Abbildung II.9: Schematische Darstellung der Wasserdampfdiffusion inklusive mittlerer freier Weglänge.

Der Vorgang der Diffusion wurde in Kapitel II-1 bereits detailliert beschrieben. Im Bauwesen werden drei Arten der Wasserdampfdiffusion unterschieden.^{132,134} Von **Wasserdampfdiffusion** spricht man, wenn Wassermoleküle im Gaszustand aufgrund eines Konzentrationsunterschieds diffundieren. Bei der Wasserdampfdiffusion ist so viel Platz für die Wasserdampfmoleküle vorhanden, dass sie nicht mit den Wänden zusammenstoßen, sondern nur mit anderen Wasserdampfmolekülen. Die mittlere freie Weglänge λ beschreibt die Länge, die ein Wasserdampfmolekül bis zum Zusammenstoß mit einem anderen Molekül im Durchschnitt zurücklegt. Faktoren wie Druck und Umgebungstemperatur können die mittlere freie Weglänge beeinflussen. So nimmt λ mit abnehmender

Temperatur und mit steigendem Druck ab.

Bei der **Effusion**, auch Knudsen'sche Molekularbewegung genannt, kollidieren die Wasserdampfmoleküle eher mit den Wänden, als mit anderen Molekülen. Dabei ist die Kollision mit den Porenwänden geschwindigkeitsbestimmend. Während bei der Wasserdampfdiffusion der Porendurchmesser größer als die mittlere freie Weglänge ist, muss er bei der Effusion kleiner sein. Im Bauwesen tritt die Effusion nur in Verbindung mit der Wasserdampfdiffusion auf.

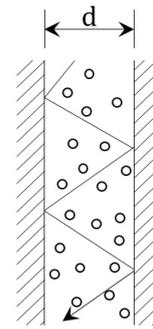


Abbildung II.10: Schematische Darstellung der Effusion im Bauwesen.

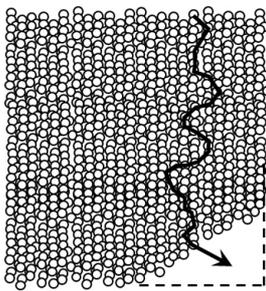


Abbildung II.11: Schematische Darstellung der Lösungsdiffusion im Bauwesen.

Bei der **Lösungsdiffusion** handelt es sich um die Bewegung kleiner Teilchen in einem Medium (flüssig oder quasiflüssig), in dem diese Teilchen gelöst sind. Je höher die Dichte der hydrophilen funktionellen Gruppen innerhalb eines organischen Polymers (Kunststoff, Cellulose, usw.) ist, desto höher ist die Löslichkeit bzw. die Durchlässigkeit (Permeabilität) für Wassermoleküle. Die mittlere freie Weglänge und der Teilchendurchmesser des gelösten Stoffs sind bei der Lösungsdiffusion in etwa gleich groß. Die Einlagerung von Wassermolekülen in ein Polymer bewirkt eine Quellung des Materials. Dieses Phänomen erleichtert die Diffusion der Wassermoleküle entlang eines Konzentrationsgefälles. Die Tatsache, dass sich die Moleküle des gelösten Stoffs durch Aufquellen den notwendigen Platz für die Bewegung selbst schaffen führt dazu, dass das Medium keine Poren aufweisen muss.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich unter anderem mit der Möglichkeit Polyvinylalkohol und seine Copolymere als Dachbahn im Gebäudebau einzusetzen. Zu diesem Zweck müssen die polymeren Materialien neben einer hohen Wasserdampfdurchlässigkeit eine geringe Wasserdurchlässigkeit gewährleisten.

III EXPERIMENTELLES

1 MATERIALIEN UND CHEMIKALIEN

1.1 MATERIALIEN

Im Folgenden ist eine Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien gegeben.

Tabelle III.1: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien.

In der Arbeit verwendete Bezeichnung	Handelsname, Zusammensetzung und Struktur	Hersteller
Polymer-Folien		
EOVH₁	<p><u>Handelsname</u> EVAL™ EP105B</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Ethylenvinylalkohol-Folie, Ethylen-Gehalt = 44 mol%, t = 50 und 100 μm</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{---}(\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2)_n\text{---}$	Kuraray Europe GmbH
EVOH₂	<p><u>Handelsname</u> EVAL™ FP101B</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Ethylenvinylalkohol-Folie, Ethylen-Gehalt = 32 mol%, t = 50 und 100 μm</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_m\text{---}(\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2)_n\text{---}$	Kuraray Europe GmbH
PA12₁	<p><u>Handelsname</u> PA12</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> PA12-Folie (Folien-Technikum), t = 175 μm</p> $\left[\text{NH---}(\text{CH}_2)_{12}\text{---NH---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C} \right]_n$	bereitgestellt von Lenzing Plastics GmbH & Co. KG

<p>PA12₂</p>	<p><u>Handelsname</u> Nowobax PA 12/9212</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> PA12-Folie, $t = 100 \mu m$</p> $\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	<p>Nowofol Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG</p>
<p>PA6</p>	<p><u>Handelsname</u> PA6</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> PA6-Folie (Folien-Technikum), $t = 70 \mu m$</p> $\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	<p>bereitgestellt von Lenzing Plastics GmbH & Co. KG</p>
<p>PCTFE</p>	<p><u>Handelsname</u> NOWOFLON PCTFE</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Polychlortrifluorethylen, $t = 30, 50$ und $100 \mu m$</p> $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	<p>Nowofol Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG</p>
<p>PE₁</p>	<p><u>Handelsname</u> F8064</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Polyethylen-Folie, $t = 75 \mu m$</p> $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	<p>bereitgestellt von Lenzing Plastics GmbH & Co. KG</p>
<p>PE₂</p>	<p><u>Handelsname</u> PE100</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Polyethylen, $t = 50 \mu m$</p> $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	<p>bereitgestellt von Ke Kelit Kunststoffwerk GesmbH</p>
<p>PVDF</p>	<p><u>Handelsname</u> Nowoflon PVDF 6008/0001</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Polyvinylidenfluorid-Folie, $t = 50 \mu m$</p> $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{H} \end{array} \right]_n$	<p>Nowofol Kunststoffprodukte GmbH & Co. KG</p>

<p>PVOH₁₆₁</p>	<p><u>Handelsname</u> Mowiflex LP TC 161</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> PVOH-Folie, Polyvinylalkohol-Verbindung > 75 %, Aliphatisches Polyol > 20 %, Calcium Distearat < 5 %, Löslichkeit: heiß (46 s, 40 µm, 70 °C), t = 65 µm</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Kuraray Europe GmbH</p>
<p>PVOH₂₃₂</p>	<p><u>Handelsname</u> Mowiflex TC 232</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> PVOH-Folie, Polyvinylalkohol-Verbindung > 75 %, Aliphatisches Polyol > 20 %, Calcium Distearat < 5 %, Löslichkeit: kalt, t = 40 µm</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Kuraray Europe GmbH</p>

Polymer-Granulate

<p>Co(PVOH-PVAm)</p>	<p><u>Handelsname</u> Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Polyvinylamin-Anteil = 8 - 12%</p>	<p>Sekisui Chemical GmbH</p>
<p>PVOH(C)</p>	<p><u>Handelsname</u> BF-04</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Polyvinylalkohol, Hydrolysegrad = 98,0 - 98,8 %</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Colltec GmbH & Co. KG</p>

PVOH(D)	<u>Handelsname</u>	DuPont™ Elvanol® 90-50	DuPont
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Polyvinylalkohol, Hydrolysegrad > 99,0 % $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	
PVOH(K)	<u>Handelsname</u>	Mowiol® 28-99	Kuraray Europe GmbH
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Polyvinylalkohol, Hydrolysegrad = 99,0 – 99,8 % $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	
PVOH(S)	<u>Handelsname</u>	PVA	Sigma Aldrich Co. LLC.
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Polyvinylalkohol, Hydrolysegrad = 87,0 – 89,0 % $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	

Polymer-Dispersionen

XNBR	<u>Handelsname</u>	Zeon LX 556	bereitgestellt von Semperit Technische Produkte GmbH
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Wässrige, gallertartige Dispersion aus carboxyliertem Butadien-Acrylnitril Copolymer mit einem Feststoffgehalt von 45,2 %. Viskosität: nicht bekannt. Acrylnitril-Gehalt: 13,6 % $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2)_x\text{---}(\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})\text{-CH}_2)_y\text{---}(\text{C}(\text{R})(\text{COOH})\text{-CH}_2)_z\text{---}$	

<p>XNBR</p>	<p><u>Handelsname</u> Synthomer X2000</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Wässrige, gallertartige Dispersion aus carboxyliertem Butadien-Acrylnitril Copolymer mit einem Feststoffgehalt von 45 % und einer Viskosität von 65 <i>mPa·s</i>, Acrylnitril-Gehalt: 14,9 %</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_x\text{---}(\text{CH-CH}_2\text{)}_y\text{---}\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C-CH}_2\text{)}_z\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>Synthomer</p>
<p>XNBR</p>	<p><u>Handelsname</u> Synthomer 6328</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Wässrige, gallertartige Dispersion aus carboxyliertem Butadien-Acrylnitril Copolymer mit einem Feststoffgehalt von 45 % und einer Viskosität von 85 <i>mPa·s</i>, Acrylnitril-Gehalt: 14,9 %</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_x\text{---}(\text{CH-CH}_2\text{)}_y\text{---}\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C-CH}_2\text{)}_z\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>Synthomer</p>
<p>XNBR</p>	<p><u>Handelsname</u> Polylac 582N</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Wässrige, gallertartige Dispersion aus carboxyliertem Butadien-Acrylnitril Copolymer mit einem Feststoffgehalt von 44,5 % und einer Viskosität von 100 <i>mPa·s</i>, Acrylnitril-Gehalt: medium high</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_x\text{---}(\text{CH-CH}_2\text{)}_y\text{---}\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C-CH}_2\text{)}_z\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>Shin Foong Chemical Industry Co., LTD.</p>

<p>XNBR</p>	<p><u>Handelsname</u> KUMHO</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Wässrige, gallertartige Dispersion aus carboxyliertem Butadien-Acrylnitril Copolymer. Feststoffgehalt und Viskosität: nicht bekannt. Acrylnitril-Gehalt: 13,5 %</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_x\text{---}(\text{CH-CH}_2\text{)}_y\text{---}\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C-CH}_2\text{)}_z\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>bereitgestellt von Semperit Technische Produkte GmbH</p>
<p>XNBR</p>	<p><u>Handelsname</u> BST 8502</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Wässrige, gallertartige Dispersion aus carboxyliertem Butadien-Acrylnitril Copolymer. Feststoffgehalt und Viskosität: nicht bekannt. Acrylnitril-Gehalt: 14,8 %</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_x\text{---}(\text{CH-CH}_2\text{)}_y\text{---}\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C-CH}_2\text{)}_z\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>bereitgestellt von Semperit Technische Produkte GmbH</p>
<p>XNBR</p>	<p><u>Handelsname</u> BST 8503</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Wässrige, gallertartige Dispersion aus carboxyliertem Butadien-Acrylnitril Copolymer. Feststoffgehalt, Viskosität und Acrylnitril-Gehalt: nicht bekannt.</p> $\text{---}(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_x\text{---}(\text{CH-CH}_2\text{)}_y\text{---}\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C-CH}_2\text{)}_z\text{---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	<p>bereitgestellt von Semperit Technische Produkte GmbH</p>
<p>PU₁</p>	<p><u>Handelsname</u> Impranil DL 1380</p> <p><u>Zusammensetzung und Struktur</u> Dispersion eines Polyurethans in Wasser mit einem Feststoffgehalt ~ 60 %</p> $\left[\text{O-R-O-C(=O)-NH-R'-NH-C(=O)} \right]_n$	<p>Bayer Material-Science</p>

PU₂	<u>Handelsname</u>	Bayhydrol UH 240	Bayer Material- Science
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Dispersion eines Polyurethans in Wasser mit einem Feststoffgehalt ~ 40 % $\left[\text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	

Silikonbasierendes Gießharz

Elastosil A Elastosil B	<u>Handelsname</u>	Elastosil RT 625 A Elastosil RT 625 B	Wacker Chemie AG
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Polydimethylsiloxan mit funktionellen Gruppen und Hilfsstoffe für Additionsvernetzung Gießbarer, bei Raumtemperatur vulkanisierender, additionsvernetzender Zweikomponenten-Silikonkautschuk; Mischungsverhältnis (Gewichtsteile) = 9 : 1	
AF90	<u>Handelsname</u>	AF90	Wacker Chemie AG

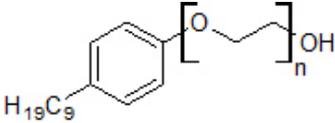
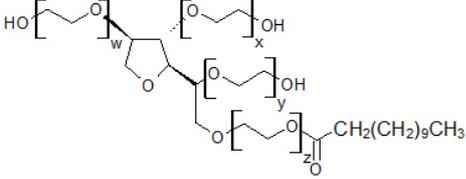
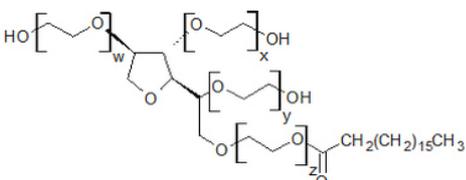
Füllstoffe

CP5	<u>Handelsname</u>	CP5	Lenzing GmbH
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Cellulose	
TENCEL Gel	<u>Handelsname</u>	TENCEL® Gel 4 % (GEA-103B)	Lenzing AG
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Cellulosegel (4 %) in Wasser	
M80	<u>Handelsname</u>	Inzeo Mono 80	Paltentaler Minerals GmbH & Co. KG
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Technisch aufbereiteter, natürlicher Klinoptilolith-Zeolith (top cut=80 µm; d _m =15 µm)	

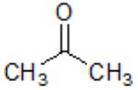
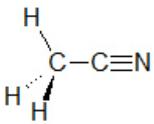
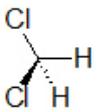
EXPERIMENTELLES

M15/5	<u>Handelsname</u>	Inzeo Mono 15/5	Paltentaler Minerals GmbH & Co. KG
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Technisch aufbereiteter, natürlicher Klinoptilolith-Zeolith (top cut=15 μm ; $d_m=5 \mu\text{m}$)	
MC	<u>Handelsname</u>	Methocel® A4C – Methylcellulose	DOW Chemical Company
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Feines weißes Pulver; Durchschnittliche Partikelgröße = 100 μm ; Feuchtigkeitsgehalt: 1,2 m%	
HPMC	<u>Handelsname</u>	Methocel® F50 – Hydroxypropylmethylcellulose	DOW Chemical Company
	<u>Zusammensetzung und Struktur</u>	Feines weißes Pulver; Durchschnittliche Partikelgröße = 100 μm ; Feuchtigkeitsgehalt: 3 m%	
EC	<u>Handelsname</u>	Ethylcellulose	Dow Chemical Company
	<u>CAS-Nummer</u>	9004-57-3	
MCC	<u>Handelsname</u>	Mikrokristalline Cellulose	Sigma Aldrich Co. LLC.
	<u>CAS-Nummer</u>	9004-34-6	

Tenside

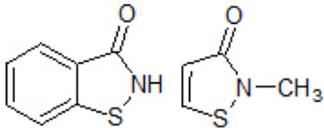
Synperonic NP 30	<u>CAS-Nummer</u>	9016-45-9	Sigma Aldrich Co. LLC.
	<u>Struktur</u>		
Tween 20	<u>Zusammensetzung</u>	Poly(oxyethylen) sorbitan monolaurat	Sigma Aldrich Co. LLC.
	<u>CAS-Nummer</u>	9005-64-5	
	<u>Struktur</u>		
Tween 60	<u>Struktur</u>		Sigma Aldrich Co. LLC.

Lösungsmittel

Aceton	<u>CAS-Nummer</u>	67-64-1	Sigma Aldrich Co. LLC.
	<u>Struktur</u>		
Acetonitril (ACN)	<u>CAS-Nummer</u>	75-05-8	VWR International
	<u>Struktur</u>		
Cyclopentan	<u>CAS-Nummer</u>	287-92-3	Carl Roth GmbH & Co. KG
	<u>Struktur</u>		
Dichlormethan (DCM)	<u>CAS-Nummer</u>	75-09-2	VWR International
	<u>Struktur</u>		

Methanol	<u>CAS-Nummer</u>	67-56-1	VWR International
	<u>Struktur</u>	CH ₃ OH	
Salzsäure	<u>CAS-Nummer</u>	7647-01-0	Sigma Aldrich Co. LLC.
	<u>Struktur</u>	HCl	
Tetrahydrofu- ran (THF)	<u>CAS-Nummer</u>	109-99-9	Carl Roth GmbH & Co. KG
	<u>Struktur</u>		

Sonstige

Petrosid MBZ Biozid (Benz- isothiazolinon und Methyl- isothiazolinon)	<u>CAS-Nummer</u>	2634-33-5 / 2682-20-4	Biomontan LC
	<u>Struktur</u>		
Standard- Koagulations- bad	<u>Zusammensetzung</u>	Calciumchlorid, Calciumcarbonat und Tenside in Wasser gelöst	Semperit AG

2 GERÄTE UND MESSINSTRUMENTE

Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die verschiedenen Geräte und Messinstrumente und deren Spezifikationen.

Tabelle III.3: Verwendete Geräte und Messinstrumente

Gerät	Beschreibung
Analysenwaagen	<p><u>Bezeichnung:</u> Kern 770-13</p> <p><u>Hersteller:</u> Kern und Sohn GmbH, Balingen-Frommern, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Wägebereich: 0-220 g; Auflösung: 0,1 mg; Genauigkeit: 0,1 mg; Kalibrierung: externes Gewicht</p>
	<p><u>Bezeichnung:</u> Kern ABT220-4M</p> <p><u>Hersteller:</u> Kern und Sohn GmbH, Balingen-Frommern, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Wägebereich: 0,01-220 g; Auflösung: 0,1 mg; Kalibration: intern</p>
High Speed Dispergiergerät	<p><u>Bezeichnung:</u> IKA Ultra Turrax T18</p> <p><u>Hersteller:</u> IKA GmbH, Staufen im Breisgau, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> ausgestattet mit einem S18N-19G Stahl-Dispergiererelement; Geschwindigkeitsbereich: 3000-25000 rpm; Viskositätsbereich: bis 5000 mPa</p>
Magnetrührer	<p><u>Bezeichnung:</u> IKAMAG RCT Standard</p> <p><u>Hersteller:</u> IKA GmbH, Staufen im Breisgau, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Rührgeschwindigkeit: 0-2000 rpm; Heizleistung: 600 W; Temperaturbereich: 0-310 °C Temperaturfühler: PT1000</p>

Trockenofen	<u>Bezeichnung:</u>	Binder FD115
	<u>Hersteller:</u>	Binder GmbH, Tuttlingen, Deutschland
	<u>Spezifikationen:</u>	Temperaturbereich: (RT +5)-300 °C; Volumen: 158 l; Luftaustausch/Stunde: 26-32; Leistung: 1600 W
	<u>Bezeichnung:</u>	Thermo Scientific UT 12P
	<u>Hersteller:</u>	ThermoFisher Scientific
Ultraschallgerät	<u>Bezeichnung:</u>	Bandelin Sonorex Digitec DT 102 H-RT
	<u>Hersteller:</u>	Bandelin Electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland
	<u>Spezifikationen:</u>	Ultraschall-Spitzenleistung: 480 W; Temperaturbereich: 20-80 °C
Rotationsverdampfer	<u>Bezeichnung:</u>	Heidolph Laborota 4000 Eco
	<u>Hersteller:</u>	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Deutschland
	<u>Spezifikationen:</u>	Temperaturbereich Heizbad: 20-100 °C; Verdampfungsleistung: ca. 1000 ml _{H2O} ·h ⁻¹
Corona-Anlage	<u>Bezeichnung:</u>	Corona-Vorbehandlungs-Anlage
	<u>Hersteller:</u>	Ahlbrandt System GmbH
	<u>Spezifikationen:</u>	Besteht aus einem Hochfrequenzgenerator (TG 3001), einer Entladestation (ASL) und einem Hochspannungstransformator
Rakel	<u>Bezeichnung:</u>	Vierfach-Filmziehrahmen Model 360
	<u>Hersteller:</u>	Erichsen
	<u>Spezifikationen:</u>	Nassfilm-Schichtdicken: 30, 60, 90 und 120 μm
Rakelanlage	<u>Bezeichnung:</u>	Elcometer 4360 Spiralfilmaufziehgerät
	<u>Hersteller:</u>	Elcometer Instruments GmbH, Aalen, Deutschland
	<u>Spezifikationen:</u>	Verwendung mit Filmaufziehgeräten Elcometer 4330 und 4340

Nassschichtdicke: 4-500 μm ; Filmbreite: 250 mm;
max. Fläche: 25 x 42 cm

Tabelle III.4: Spektroskopische und Mikroskopische Geräte.

Gerät	Beschreibung
Optisches Mikroskop	<p><u>Bezeichnung:</u> Olympus BX 51</p> <p><u>Hersteller:</u> Olympus Corp. Tokyo, Japan</p> <p><u>Spezifikationen:</u> ausgestattet mit einer CCD Kamera; Vergrößerung: 10x, 20x, 50x und 100x; Phasenkontrast und Polarisationsfilter</p>
REM/EDX	<p><u>Bezeichnung:</u> Zeiss Auriga 60</p> <p><u>Hersteller:</u> Carl Zeiss GmbH, Oberkochen, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> ausgestattet mit einem S18N-19G Stahl-Dispergierelement; Beschleunigerspannung: 0,1-30 kV; Crossbeam Workstation; Detektorsystem: In-Lens, CZ BSD</p>
FTIR Spektrometer	<p><u>Bezeichnung:</u> Bruker VERTEX 70</p> <p><u>Hersteller:</u> Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Spektralbereich: 6000-130 cm^{-1}; Auflösung: < 0,4 cm^{-1}</p>
Kontaktwinkelmessgerät	<p><u>Bezeichnung:</u> Krüss DSA 100</p> <p><u>Hersteller:</u> Krüss GmbH, Hamburg, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Messbereich: 1-180 ° (Kontaktwinkel), 0,01 - 1000 $\frac{\text{mN}}{\text{m}}$ (Oberflächenspannung); Kameraauflösung: 780 x 580 px</p>

Tabelle III.5: Analytik.

Gerät	Beschreibung
TGA/DSC	<p><u>Bezeichnung:</u> Mettler-Toledo TGA/DSC StarE System</p> <p><u>Hersteller:</u> Mettler-Toledo AG, Greiffensee, Schweiz</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Temperaturbereich: RT-1100 °C; Probeniegel: Aluminiumoxid; Genauigkeit: 0,15 °C</p>
GPC	<p><u>Bezeichnung:</u> PL-GPC 50</p> <p><u>Hersteller:</u> Agilent Technologies, Santa Clara, United States</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Flow range: 0,01-9,99 mL · min⁻¹; Refractive Index Detector; PL-GPC 50 Viscometer; PL-GPC 50 Light Scattering Detector</p>
Gaschromatograph (GC-MS)	<p><u>Bezeichnung:</u> GCMS-QP2010 Plus</p> <p><u>Hersteller:</u> Shimadzu Handelsgesellschaft mbH</p> <p><u>Spezifikationen:</u> ausgestattet mit einem Autosampler AOC-20i</p>
High Performance Liquid Chromatograph (HPLC-MS)	<p><u>Bezeichnung:</u> Thermo Scientific Dionex (UltiMate 3000-Serie)</p> <p><u>Hersteller:</u> Finnigan Thermo Fisher Scientific</p> <p><u>Spezifikationen:</u> 1 m x 1,2 m x 1,8 m</p>
Zugprüfmaschine	<p><u>Bezeichnung:</u> Z010</p> <p><u>Hersteller:</u> Zwick Roell Group, Ulm, Deutschland</p>
Geräte zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit	<p><u>Bezeichnung:</u> Mocon Permatran W1A</p> <p><u>Hersteller:</u> Mocon Inc., Minneapolis, USA</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Messbereich: 0,1 – 600 g · (m² · d)⁻¹</p>
	<p><u>Bezeichnung:</u> ExtraSolution PermeH₂O</p> <p><u>Hersteller:</u> MRS SEITTER GmbH, Lenningen-Brucken, Deutschland</p> <p><u>Spezifikationen:</u> Messbereich: 0,002-2000 g · (m² · d)⁻¹</p>
	<p><u>Bezeichnung:</u> Gintronic GraviTest 6300</p> <p><u>Hersteller:</u> MRS SEITTER GmbH, Lenningen-Brucken, Deutschland</p> <p>Messbereich: 1,5 - ∞ g · (m² · d)⁻¹</p>

DSC

Bezeichnung: DSC 1 mit Gas Controller GC 200

Hersteller: Mettler Toledo, Schwerzenbach, Schweiz

Spezifikationen: Temperaturbereich: -80 – 750 °C; max. Heizrate:
100 K · min⁻¹; max. Kühlrate: 60 K · min⁻¹;

3 METHODEN

3.1 BESTIMMUNG DER PERMEATION VON ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN SUBSTANZEN

3.1.1 Probenherstellung

Ein Teil der vorliegenden Arbeit besteht in der Bestimmung der Permeation von Wasserdampf, Wasser und Cyclopentan. Hierzu wurden unterschiedliche Materialien miteinander verglichen. Während ein Großteil der Polymere bereits als Folien vorlagen, mussten die unterschiedlichen PVOH-Granulate erst zu Folien verarbeitet werden. Ihre Herstellung und die Herstellung diverser Verbunde werden im Folgenden beschrieben.

3.1.1.1 Herstellung von Folien zur Bestimmung der Permeabilität

Reine Polymer-Folien

Ein Teil der untersuchten Polymere wurde bereits in Form von Folien zur Verfügung gestellt (siehe Tabelle III.6).

Tabelle III.6: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymer-Folien.

Probenbezeichnung	Beschreibung
PE₁	Polyethylen F8064
PE₂	Polyethylen P100
EVOH	Ethylenvinylalkohol EVAL EP105B
PA6	Polyamid 6 (Folien-Technikum)
PA12	Polyamid 12 (Folien-Technikum)
PVDF	Nowoflon PVDF 6008
PCTFE	Nowoflon PCTFE

Als Grundlage für die Herstellung der Polyvinylalkohol-Filme diente eine 10 Gew.-%ige PVOH-Lösung. Für deren Herstellung wurde deionisiertes Wasser in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt und auf einem Magnetrührer zum Rühren gebracht. Anschließend wurden dem Wasser 10 Gew.-% des entsprechenden PVOH-Granulates zugegeben und die Mischung unter ständigem Rühren auf 80 °C

erhitzt. Nach ca. 4 h dauerndem Rühren (das Granulat ist vollständig aufgelöst) wurde die PVOH-Lösung über Nacht filtriert. Um bei längerer Lagerung eine Schimmelbildung zu vermeiden, wurden der fertigen Lösung 2-3 Tropfen Petrosid MBZ Biozid beigemischt. Bei direkter Weiterverarbeitung der Lösung (ohne Filtration), wurden die beim Rühren entstanden Bläschen durch Behandlung im Ultraschallbad entfernt. Die Herstellung der Lösung des Copolymers Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) erfolgte analog. Die verwendeten Polyurethan-Typen lagen bereits als wässrige Dispersion vor.

Die Lösungen wurden unter anderem dazu verwendet, um Folien für die Permeationsmessungen herzustellen. Zu diesem Zweck wurden die Lösungen oder Mischungen daraus in Petrischalen aus Polystyrol ($\phi = 14 \text{ cm}$ oder $l \cdot b = 18 \cdot 12 \text{ cm}$) gegossen und für mehrere Tage bei Raumtemperatur (PVOH) oder für 24 h bei 70 °C im Trockenschrank (Copolymer, PU und Mischungen) getrocknet. Um eine Verschmutzung der Filme durch Staub zu verhindern, wurden die Petrischalen abgedeckt (Deckel mit Bohrungen, um ein Verdampfen des Wassers zu ermöglichen). Für die Herstellung von Filmen mit unterschiedlicher Schichtdicke, wurden unterschiedliche Mengen der entsprechenden Lösung in die Schalen gegossen. Tabelle III.7 zeigt eine Übersicht über die hergestellten Filme.

Tabelle III.7: Übersicht über die hergestellten Polymer-Folien zur Bestimmung der Permeabilität.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der zur Filmherstellung verwendeten Lösungen
PVOH(C)	Wässrige Lösung mit 10 Gew.-% BF-04 (Colltec)
PVOH(S)	Wässrige Lösung mit 10 Gew.-% PVA (Sigma Aldrich)
PVOH(D)	Wässrige Lösung mit 10 Gew.-% Elvanol 90-50 (DuPont)
PVOH(K)	Wässrige Lösung mit 10 Gew.-% Mowiol 28-99 (Kuraray)
PU₁	Impranil DL 1380
PU₂	Bayhydrol UH 240
Co(PVOH-PVAm)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)
PVOH(D)/PU₁(50)	Elvanol 90-50 (DuPont) mit 50 phr Impranil 1380
PVOH(D)/PU₁(100)	Elvanol 90-50 (DuPont) mit 100 phr Impranil 1380
Co(PVOH-PVAm)/PU₁(50)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) mit 50 phr Impranil 1380
Co(PVOH-PVAm)/PU₁(100)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) mit 100 phr Impranil 1380

Vernetzte Polymer-Folien

Zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzung auf die Permeabilität wurden Proben mit unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen hergestellt. Zu diesem Zweck wurde die gewünschte Menge Vernetzer zur entsprechenden Lösung gegeben und so lange gerührt, bis er aufgelöst und homogen verteilt war. Anschließend wurde die Mischung für 15 *min* ins Ultraschallbad gestellt, um die beim Rühren entstandenen Bläschen zu entfernen. Tabelle III.8 zeigt eine Übersicht über die Proben zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzerkonzentration auf die Permeabilität von unterschiedlichen Filmen aus Polyvinylalkohol.

Tabelle III.8: Übersicht über die hergestellten Polymer-Folien zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Permeabilität und das Quellverhalten.

Probenbezeichnung	Verwendete Vernetzer und deren Konzentrationen (bezogen auf den PVOH-Gehalt) in der wässrigen PVOH-Lösung
PVOH/PAS(1)	1 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH/PAS(2,5)	2,5 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH/PAS(5)	5 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH/PAS(10)	10 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH/PAS(20)	20 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH(D)/PAS(1,72)	1,72 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH(D)/PAS(15)	15 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH(D)/PAS(26)	26 <i>phr</i> Polyacrylsäure
PVOH/MSA(10)	10 <i>phr</i> Maleinsäureanhydrid
PVOH/MSA(25)	25 <i>phr</i> Maleinsäureanhydrid
PVOH/MSA(50)	50 <i>phr</i> Maleinsäureanhydrid

Polymer-Folien mit Füllstoffen

Die Füllstoffe für die Bestimmung ihres Einflusses auf die Permeabilität lagen in Pulverform vor und wurden vor der Zugabe zu den Lösungen in deionisiertem Wasser dispergiert, um später ein homogenes Einmischen zu gewährleisten. Die Lösungen wurden für ca. 10 *min* gerührt und anschließend für 15 *min* ins Ultraschallbad gestellt, um die beim Rühren entstandenen Bläschen zu entfernen. Für die Filmherstellung wurden die Mischungen umgehend in Petrischalen aus Polystyrol gegossen und

für 24 h bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet, um ein Sedimentieren des Füllstoffs zu verhindern. Tabelle III.9 zeigt eine Übersicht über die hergestellten Proben.

Tabelle III.9: Übersicht über die hergestellten Polymer-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Füllstoffen auf die Permeabilität.

Bezeichnung	Beschreibung
Co(PVOH-PVAm)/PU₁(100)/CP5(5)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 5 phr Cellulose CP5
Co(PVOH-PVAm) /PU₁(100)/CP5(25)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 25 phr Cellulose CP5
Co(PVOH-PVAm) /PU₁(100)/CP5(50)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 50 phr Cellulose CP5
Co(PVOH-PVAm) /PU₁(100)/M15/5(60)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 60 phr Zeolith Inzeo Mono 15/5
Co(PVOH-PVAm) /PU₁(100)/M15/5(200)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 200 phr Zeolith Inzeo Mono 15/5
Co(PVOH-PVAm) /PU₁(100)/M80(60)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 60 phr Zeolith Inzeo Mono 80
Co(PVOH-PVAm) /PU₁(100)/M80(200)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 200 phr Zeolith Inzeo Mono 80
Co(PVOH-PVAm) /PU₁(100)/M80(400)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) + 100 phr Impranil DL 1380 + 400 phr Zeolith Inzeo Mono 80
PVOH(D)/MC(1)	PVOH-Lösung (DuPont) + 1 Gew.-% Methocel® A4C (Methylcellulose)
PVOH(D)/MC(5)	PVOH-Lösung (DuPont) + 5 Gew.-% Methocel® A4C (Methylcellulose)
PVOH(D)/HPMC(1)	PVOH-Lösung (DuPont) + 1 Gew.-% Methocel® F50 (Hydroxypropylmethylcellulose)
PVOH(D)/HPMC(5)	PVOH-Lösung (DuPont) + 5 Gew.-% Methocel® F50 (Hydroxypropylmethylcellulose)
PVOH(D)/EC(1)	PVOH-Lösung (DuPont) + 1 Gew.-% Ethylcellulose

PVOH(D)/EC(5)	PVOH-Lösung (DuPont) + 5 Gew.-% Ethylcellulose
PVOH(D)/MCC(1)	PVOH-Lösung (DuPont) + 1 Gew.-% mikrokristalline Cellulose
PVOH(D)/MCC(5)	PVOH-Lösung (DuPont) + 5 Gew.-% mikrokristalline Cellulose

3.1.1.2 Herstellung von Verbunden zur Bestimmung der Permeabilität

Zusätzlich zu den reinen Polymer-Filmen wurden Verbunde hergestellt, deren Permeabilität untersucht wurde. Für die Herstellung der Verbunde wurde die entsprechende Lösung (Herstellung siehe Kapitel III-3.1.1.1) mit Hilfe eines Filmziehrahmens (120 μm) oder eines Elcometers (300 μm) auf das entsprechende Trägermaterial gerakelt. Die Verbunde wurden für 20 *min* bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Tabelle III.10 zeigt eine Übersicht über die Verbunde zur Bestimmung der Permeabilität.

Tabelle III.10: Übersicht über die hergestellten Verbunde zur Bestimmung der Permeabilität.

Probenbezeichnung	Beschreibung
PE₁/PVOH(D)	Polyethylen F8064 beschichtet mit Polyvinylalkohol (Elvanol 90-50; DuPont)
PE₁/PVOH(C)	Polyethylen F8064 beschichtet mit Polyvinylalkohol (BF-04; Colltec)
PE₁/PVOH(S)	Polyethylen F8064 beschichtet mit Polyvinylalkohol (PVA; Sigma Aldrich)
PE₁/PVOH(K)	Polyethylen F8064 beschichtet mit Polyvinylalkohol (Mowiol 28-99; Kuraray)
PE₁/PVOH(D)/PAS(1,72)	Polyethylen F8064 beschichtet mit vernetztem (1,72 <i>phr</i> PAS) Polyvinylalkohol (Elvanol 90-50; DuPont)
PE₁/PVOH(D)/PAS(15)	Polyethylen F8064 beschichtet mit vernetztem (15 <i>phr</i> PAS) Polyvinylalkohol (Elvanol 90-50; DuPont)
PE₁/PVOH(D)/PAS(26)	Polyethylen F8064 beschichtet mit vernetztem (26 <i>phr</i> PAS) Polyvinylalkohol (Elvanol 90-50; DuPont)

Für die Bestimmung des Einflusses der Anzahl der Barrierschichten wurden unterschiedliche Proben hergestellt. Als Trägermaterial wurde ausnahmslos das Polyethylen F8064 (PE₁) eingesetzt. Die hergestellte PVOH-Lösung (siehe Kapitel III-3.1.1.1) wurde mit einer Handrakel auf das PE gerakelt (Nassfilm-Schichtdicke 120 µm). Die Verbunde wurden für 10 min bei 50 °C im Trockenofen getrocknet. Auf die getrocknete PVOH-Schicht wurde die nächste Schicht aufgetragen. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die gewünschte Anzahl der Schichten erreicht war. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die Proben.

Tabelle III.11: Übersicht über die hergestellten Verbunde aus Polyethylen und aufgerakeltem Polyvinylalkohol zur Bestimmung des Einflusses der Schichtdicke auf die Permeabilität.

Probenbezeichnung	Beschreibung
PE ₁ /1*PVOH(D)	Polyethylen mit einer gerakelten PVOH-Schicht
PE ₁ /2*PVOH(D)	Polyethylen mit zwei gerakelten PVOH-Schichten
PE ₁ /3*PVOH(D)	Polyethylen mit drei gerakelten PVOH-Schichten

Zusätzlich wurde der Einfluss der Grenzflächen auf die Permeabilität untersucht (siehe Tabelle III.12). Für die Herstellung der Verbunde wurde die PVOH-Lösung auf das PE aufgerakelt (Nassfilm-Schichtdicke 120 µm) und eine weitere PE-Folie aufgelegt. Um die Qualität des Verbunds zu gewährleisten, war es notwendig einen Einschluss von Luftblasen zu vermeiden. Der Verbund wurde für 15 min bei 50 °C im Trockenofen getrocknet. Auf den getrockneten Verbund konnte anschließend die nächste Schicht PVOH aufgetragen werden, gefolgt von einer weiteren PE-Folie. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die gewünschte Anzahl der Schichten erreicht war.

Tabelle III.12: Übersicht über die hergestellten Verbunde aus Polyethylen und aufgerakeltem Polyvinylalkohol zur Bestimmung des Einflusses der Grenzflächen auf die Permeabilität.

Probenbezeichnung	Beschreibung
3*PE ₁ /2*PVOH(D)	Drei Schichten PE mit zwei Schichten PVOH(D)
4*PE ₁ /3*PVOH(D)	Vier Schichten PE mit drei Schichten PVOH(D)
5*PE ₁ /4*PVOH(D)	Fünf Schichten PE mit vier Schichten PVOH(D)

In weiterer Folge wurden Verbunde hergestellt, deren Wasserdampfdurchlässigkeit durch die Zugabe von Füllstoffen erhöht werden sollte. Gleichzeitig sollten die Proben eine geringe Wasserdurchlässigkeit aufweisen. Hierfür wurden im ersten Schritt die Lösungen für die Beschichtungen hergestellt. Als Grundmaterial dienten einerseits eine Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)-Lösung (10 Gew.-%; Herstellung siehe Kapitel III-3.1.1.1) und andererseits eine Mischung aus genannter Copolymerlösung und einer Polyurethan-Dispersion (PU Impranil DL 1380). Zur Steuerung der Wasserdampfdurchlässigkeit wurden den Lösungen verschiedene Füllstoffe zugefügt. Um die Wasserlöslichkeit der späteren Barrierschicht zu verringern, wurden die Lösungen mit dem Epoxid-Vernetzer GE 100 vernetzt. Die hergestellten Lösungen wurden mit einer Nassfilm-Schichtdicke von 120 und 300 μm auf das Trägervlies aufgerakelt und bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Tabelle III.13 zeigt eine Übersicht über die hergestellten Verbunde.

Tabelle III.13: Übersicht über die hergestellten Verbunde mit erhöhter Wasserdampfdurchlässigkeit bei gleichzeitiger Sperrwirkung gegen Wasser. Als Vernetzer wurde dabei GE 100 mit einem Anteil von 10 phr eingesetzt.

Probenbezeichnung	Beschreibung:		
	Co(PVOH-PVAm)-Lösung (10 Gew.-%) mit		
	PU ₁ [phr]	Füllstoff-Typ [phr]	Füllstoffanteil [phr]
Co(PVOH-PVAm)	-	-	-
Co(PVOH-PVAm)/TENCEL Gel(5)	-	TENCEL Gel	5
Co(PVOH-PVAm)/TENCEL Gel(20)	-	TENCEL Gel	20
Co(PVOH-PVAm)/PU₁(50)/CP5(7,5)	50	CP5	7,5 (in H ₂ O dispergiert)
Co(PVOH-PVAm)/PU₁(50)/CP5(35)	50	CP5	35 (in H ₂ O dispergiert)
Co(PVOH-PVAm)/PU₁(50)/M15/5(80)	50	Inzeo Mono 15/5	80 (in H ₂ O dispergiert)
Co(PVOH-PVAm)/PU₁(50)/M80(80)	50	Inzeo Mono 80	80 (in H ₂ O dispergiert)

3.1.2 Methoden zur Bestimmung der Permeabilität

3.1.2.1 Gravimetrie

Zur Bestimmung der Permeabilität wurden verschiedene Methoden eingesetzt. Ein Teil der vorliegenden Arbeit war, zusätzlich zu den handelsüblichen Geräten zur Diffusionsmessung, eine Methode zu entwickeln, die einfach in ihrer Durchführung ist und deren Ergebnisse reproduzierbar sind. Bei der entwickelten Methoden zur Bestimmung der Permeabilität handelt es sich um eine gravimetrische Messung. Der Versuchsaufbau für diese Messung ist in Abbildung III.1 dargestellt. Zu Beginn wurden Glasgefäße mit Aceton gereinigt, um Staub oder Fingerabdrücke zu entfernen. Das Gewinde wurde mit einem handelsüblichen Teflonband abgedichtet, um ein Verdampfen des Lösungsmittels auf diesem Weg zu verhindern. Die Septa der Glasgefäße wurden mit einem Loch Eisen

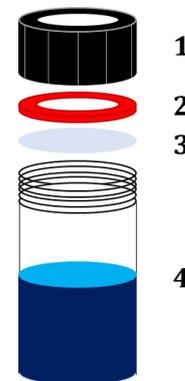


Abbildung III.1: Versuchsaufbau für gravimetrische Messungen zur Bestimmung der Permeation von Kohlenwasserstoffen.

($\varnothing = 7 \text{ mm}$) ausgestanzt, damit sie als Dichtungsring (2) eingesetzt werden können. Vor Beginn der Messungen wurden die Glasgefäße inklusive der Probe (3) und des Dichtungsring (2) abgewogen. Anschließend wurden die Glasgefäße mit jeweils 2 mL des gewünschten Permeants (in dieser Arbeit wurde die Permeation von deionisiertem Wasser und Cyclopentan untersucht) gefüllt (4) und die Probe mit einem Durchmesser von 12 mm mit Hilfe des Schraubverschlusses (1) auf dem Glasgefäß befestigt. Nach dem Verschließen wurde das Gewicht der Glasgefäß zum Zeitpunkt $t = 0$ bestimmt und durch tägliches Wiegen der Gewichtsverlust festgehalten. Dieser Gewichtsverlust ist dabei äquivalent zur Menge des entwichenen Permeants, womit die Permeabilität der untersuchten Materialien bestimmt werden kann. Zur Beschleunigung der Messung wurden die Glasgefäße teilweise nicht bei Raumtemperatur, sondern bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank gelagert.

Bei der Bestimmung der Permeabilität und des Permeationskennwerts wurde wie im folgenden Beispiel gezeigt vorgegangen:

Schritt 1: Auftragung des Gewichtsverlusts über die Zeit (siehe Abbildung III.2).

Schritt 2: Ermitteln der Steigung einer linearen Ausgleichsgeraden durch die Datenpunkte ($k = 0,0553 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$).

Schritt 3: Division der Steigung durch die Probenfläche, durch die das Lösungsmittel permeieren kann ($A = 3,85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$)

$$\text{Permeabilität } P = \frac{k}{A} = \frac{0,0553}{3,85 \cdot 10^{-5}} \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1} = 1436,36 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$$

Schritt 4: Ermittlung des dickenunabhängigen Permeationskennwerts durch Multiplikation mit der Probendicke (75 mm).

$$\text{Permeationskennwert } PK = 1436,36 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1} \cdot 0,075 \text{ mm} = 107,72 (\text{g} \cdot \text{mm})(\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$$

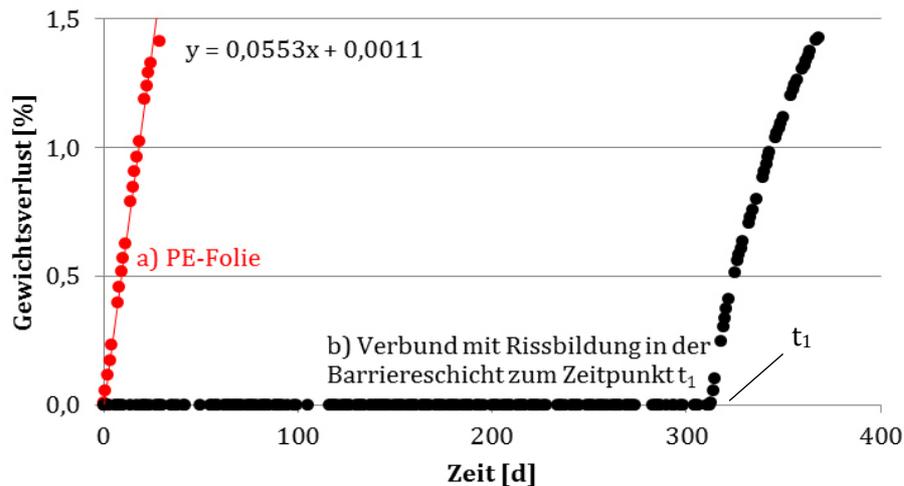


Abbildung III.2: Exemplarische Auftragung des Gewichtsverlusts über die Zeit zur Bestimmung der Permeabilität von a) einer reinen PE-Folie und b) einem Verbund, bei dem zum Zeitpunkt t_1 ein plötzlicher Anstieg des Gewichtsverlusts, hervorgerufen durch eine Rissbildung in der Barrierschicht, beobachtet werden kann.

Die später diskutierten Ergebnisse von untersuchten Verbunden mit Polyethylen zeigen vereinzelt den in Abbildung III.2b dargestellten Verlauf. Der plötzliche Anstieg des Gewichtsverlusts kann durch eine Rissbildung in den untersuchten Barrierschichten erklärt werden, da die Steigung nach dem Zeitpunkt t_1 der Steigung der Geraden für eine reine Polyethylen-Folie entspricht. Aus diesem Grund wurde für die Auswertung der Permeabilität nur der zeitliche Bereich bis zur Rissbildung (t_1) berücksichtigt. Für eine übersichtlichere Darstellung wurde bei einigen Diagrammen für die Zeitachse eine logarithmische Skalierung gewählt.

3.1.2.2 Gintronic GraviTest 6300



Abbildung III.3: Abbildung des a) Messsystems Gintronic GraviTest 6300 zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Filmen, Folien und Flächengebilden und b) seiner Messkammer.

Mit dem Messsystem Gintronic GraviTest 6300 (siehe Abbildung III.3¹³⁵) ist es möglich die Wasserdampfdurchlässigkeit von Filmen, Folien und Flächengebilden vollautomatisch zu bestimmen. Der Messmethode liegt das gravimetrische Prinzip zugrunde, weshalb die erhaltenen Werte absolut sind und eine Kalibrierung im Vorfeld der Messung nicht notwendig ist.

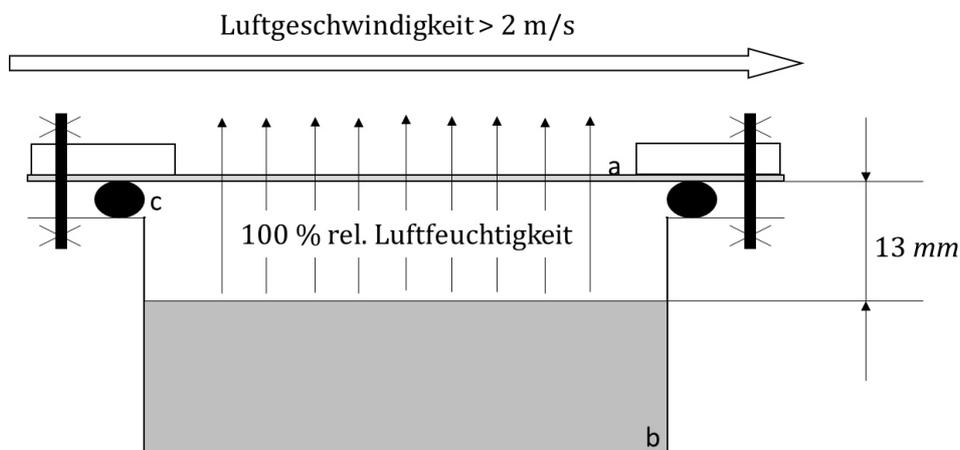


Abbildung III.4: Schematische Darstellung des Wet-Cup Messverfahrens zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem Gintronic GraviTest 6300.

Abbildung III.4 zeigt die schematische Darstellung des Wet-Cup Messverfahrens zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem Gintronic GraviTest 6300. Zu Beginn wird eine Aluminiumschale mit dem gewünschten Permeant (siehe Abbildung III.4b) befüllt und durch den zu prüfenden Probekörper (Film, Folie oder Flächengebilde) verschlossen. Bei der Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit wird als Permeant Wasser eingesetzt. Die Prüffläche beträgt 50 cm^2

und muss auch bei Proben mit hohen Permeabilitätswerten nicht verkleinert werden. Bis zu sechs Proben können in einem Drehteller eingehängt (siehe Abbildung III.3b) und gleichzeitig in der Messkammer untersucht werden. Anschließend wird das gewünschte Prüfklima in der Messkammer eingestellt. Das Gewicht der Aluminiumschale wird in frei wählbaren periodischen Abständen bestimmt, indem der Teller abgesenkt und auf einer unter ihm befindlichen Waage gewogen wird. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Gewichtsabnahme der Schale innerhalb eines gewissen Toleranzbereiches liegt.

Alternativ kann die Dry-Cup Methode (siehe Abbildung III.5) angewendet werden, bei der die Aluminiumschale mit einem Absorber befüllt wird. Anschließend wird die Kammer mit dem Prüfkörper verschlossen. Zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit wird im Gegensatz zur Wet-Cup Methode Wasserdampf anstelle von Luft an der Prüfkammer vorbei geführt. Der Absorber, der sich in der Aluminiumschale befindet, nimmt den permeierten Wasserdampf auf und wird analog zur Wet-Cup Methode in regelmäßigen Abständen gewogen, bis die Gewichtszunahme der Schale innerhalb eines bestimmten Toleranzbereiches liegt.

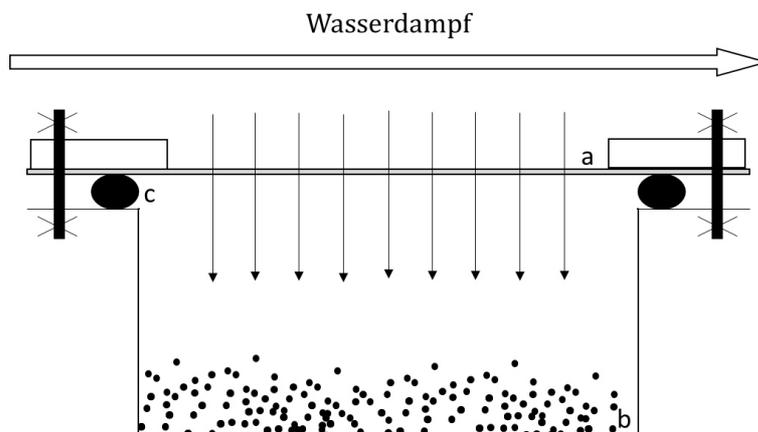


Abbildung III.5: Schematische Darstellung des Dry-Cup Messverfahrens zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem Gintronic GraviTest 6300.

Wie in Kapitel II-2 bereits beschrieben wurde, nimmt die Probe bei der Permeation so viel Permeant auf, bis sie gesättigt ist. Erst dann findet der Prozess der Desorption statt. Die beiden eben beschriebenen Messmethoden unterscheiden sich dadurch, dass bei der Wet-Cup Methode auch die Feuchtigkeit mitgewogen wird, die sich in der Probe befindet. Je nach Wasseraufnahmevermögen der Proben kann dies zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die Dry-Cup Methode angewendet.

3.1.2.3 Mocon Permatran W1A

Bei der Messung mit dem Mocon Permatran Messgerät handelt es sich um eine Relativmessung zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dieser Messung wird eine temperierte Kammer durch die Probe in zwei Bereiche geteilt, wobei der untere Teil der Kammer mit Wasser oder Salzlösung gefüllt und somit mit Wasserdampf gesättigt ist. Je nach Art der Salzlösung können unterschiedliche Luftfeuchten eingestellt werden. Die permeierte Wasserdampfmenge wird mithilfe eines Luftstroms an einem Infrarotsensor vorbeigeführt, der die Wasserdampfkonzentration misst und digital anzeigt. Sobald der Infrarotsensor eine gleichmäßige Permeationsrate erfasst, beginnt die Messung. Abbildung III.6 zeigt eine schematische Darstellung der Wasserdampfmessung mit Hilfe des Infrarotsensors.

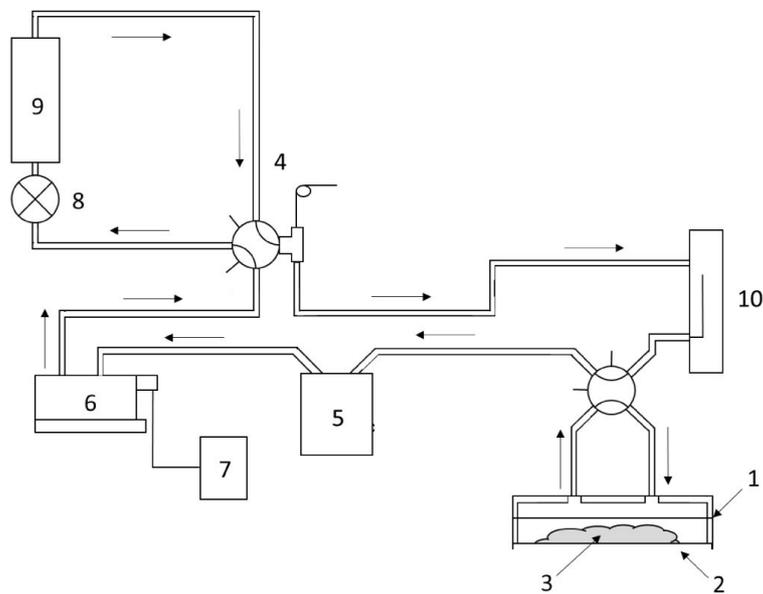


Abbildung III.6: Schematische Darstellung der Infrarotsensor-Messung zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem Mocon Permatran W1A. (1: Probe, 2: Testkammer, 3: mit Salzlösung oder Wasser vollgesaugte Einlage, 4: Schaltventil, 5: Pumpe, 6: Infrarotsensor, 7: digitale Anzeige, 8: Regelventil, 9: Durchflussmesser, 10: Trockenmittel)

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgte nach der Durchführungsvorschrift ASTM F-1249-06.

3.1.2.4 ExtraSolution PermeH2O

Die Messmethode zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem ExtraSolution PermeH₂O erfolgt analog zu der des Messsystems Mocon Permatran W1A. Die Grenzen des Messbereiches des Gerätes ($P = 0,002 - 2000 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$) erlauben jedoch genauere Messungen, als das Messsystem Mocon Permatran W1A ($P = 0,1 - 600 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$).

3.1.2.5 Bestimmung der Permeation von Wasser in flüssiger Phase

Bei dieser Messung handelt es sich um einen hydrostatischen Druckversuch zur Bestimmung des Widerstands gegen das Durchdringen von Wasser in flüssiger Phase von beschichteten Geweben und dient unter anderem zur Eigenüberwachung von Dachunterspannbahnen. Die Probengröße beträgt $\varnothing = 140 \text{ mm}$ oder $145 \times 145 \text{ mm}$. Der Probekörper wird auf der Unterseite des Druckbehälters eingespannt, wobei darauf zu achten ist, dass sich die Probe nicht wölbt. Auf einer kreisförmigen Prüffläche von 100 cm^2 wird von oben ein steigender Wasserdruck aufgebracht (ca. $0,2 \text{ bar} \cdot \text{min}^{-1}$), der mit Hilfe eines Manometers angezeigt wird. Sobald der erste Wassertropfen an der Unterseite der Messprobe austritt, wird der Wasserdruck mit einer Ablesegenauigkeit von $0,01 \text{ bar}$ festgehalten ($0,1 \text{ bar}$ entspricht 1 m Wassersäule). Als Maß für die Wasserdurchlässigkeit wird die abgelesene Höhe der Wassersäule angegeben.

3.1.3 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen und Grenzflächen

3.1.3.1 Bestimmung der Oberflächenpolarität ausgewählter Polymer-Folien

Um den Einfluss der Polarität von ausgewählten Materialien auf ihre Permeabilität untersuchen zu können, wurde mit Hilfe der Kontaktwinkelmessung die Oberflächenpolarität von ausgewählten Polymer-Folien bestimmt. Die Oberflächenpolarität von Materialien gibt an, ob eine Oberfläche hydrophob oder hydrophil ist - je höher die Polarität der Oberfläche ist, desto hydrophiler ist sie (siehe Abbildung III.7).

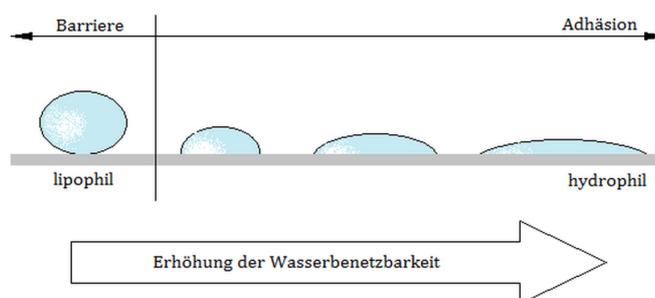


Abbildung III.7: Darstellung der Benetzbarkeit einer Oberfläche in Abhängigkeit der Polarität.

1805 formulierte Young¹³⁶ eine Beziehung zu den Zusammenhängen der Grenzflächenspannung an einem Punkt der 3-Phasen-Kontaktlinie, die in der folgenden Abbildung (siehe Abbildung III.8¹³⁷) zu sehen sind. Die verwendeten Indices *s* und *l* stehen dabei für solid (= fest) und liquid (= flüssig). σ_s und σ_l beschreiben die Oberflächenspannungskomponenten der flüssigen und der festen Phase, während γ_{sl} für die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen steht. Die Vektoren γ_{sl} und σ_l schließen den Winkel θ ein. Dieser Winkel wird Kontaktwinkel genannt.

Die mathematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Größen nach Young lautet:

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \theta \quad \text{III.1}$$

Mit Hilfe der Kontaktwinkeldaten ist es möglich die Oberflächenenergie von Festkörpern zu bestimmen. Die Vorgehensweise beruht dabei im Wesentlichen darauf, dass verschiedene Ausgangsgleichungen für γ_{sl} mit Gleichung III.1

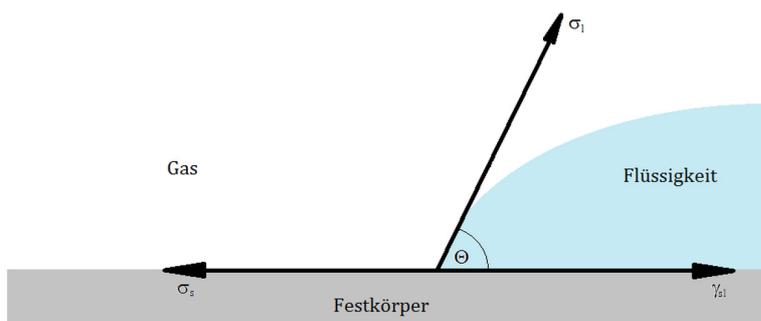


Abbildung III.8: Kontaktwinkelbildung auf einer Festkörperoberfläche nach Young.

kombiniert werden. Dadurch ist es möglich, $\cos \theta$ als Funktion der Phasenoberflächenspannung und der polaren und dispersen Spannungskomponenten σ^D , σ^P , σ^H , σ^+ und σ^- darzustellen. Bei der Verwendung von Flüssigkeiten mit bekanntem dispersem und polarem Anteil können σ_l^D und σ_l^P direkt in die Gleichungen

eingesetzt werden. Diese Ansätze gelten nur, wenn die Annahme getroffen wird, dass die Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Gasphase vernachlässigbar klein ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Auswertung der Daten das Verfahren von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble angewendet.^{138,139} Das Verfahren besagt, dass sich die Oberflächenspannung jeder Phase in einen polaren und einen dispersen Anteil aufspalten lässt:

$$\sigma_l = \sigma_l^P + \sigma_l^D \quad \text{III.2}$$

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D \quad \text{III.3}$$

Durch die Kombination der Young-Gleichung III.1 mit der Gleichung der Grenzflächenspannung von Owens und Wendt III.4, ist es möglich die Oberflächenenergie des Festkörpers in nur einem Schritt zu berechnen.

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P} \right) \quad \text{III.4}$$

Durch die lineare Regression der Kontaktwinkeldaten von verschiedenen Flüssigkeiten war es Rabel möglich den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenenergie zu berechnen.

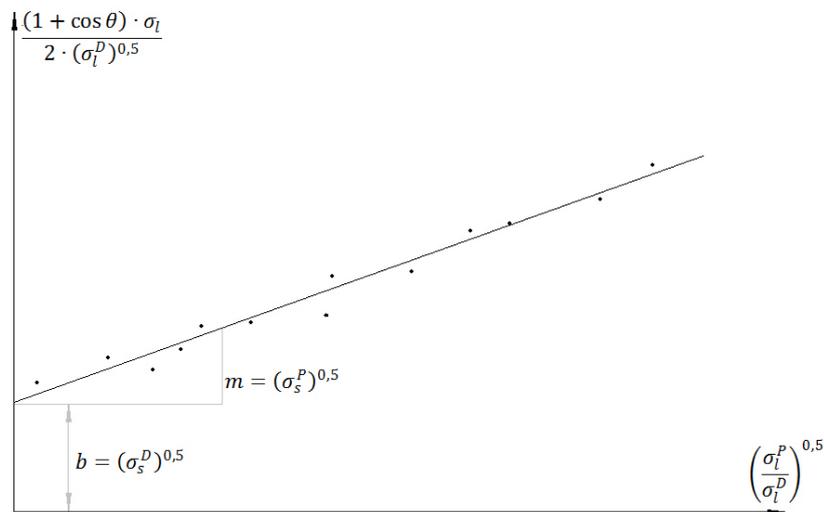


Abbildung III.9: Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der Festkörperoberflächenspannung nach Rabel.

Analog zu Owens und Wendt kombinierte Rabel¹³⁸ die Gleichungen III.1 und III.4. Durch Umstellen der erhaltenen Gleichung passte er sie an die allgemeine Geradengleichung an:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_l}{2 \cdot \sqrt{\sigma_l^D}} = \sqrt{\sigma_s^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}} + \sigma_s^D \quad \text{III.5}$$

Trägt man y gegen x auf ergibt sich bei einer linearen Regression σ_s^P aus dem Quadrat der Geradensteigung m und σ_s^D aus dem Quadrat des Ordinatenabschnitts b (siehe Abbildung III.9).

3.1.3.2 REM-Messungen zur Bestimmung des Einflusses der Grenzflächen

Für die Bestimmung des Einflusses der Grenzflächen wurden die zu untersuchenden Proben mittels Kryobrush vorbereitet. Anschließend wurden die Proben mit Gold besputtert, um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten. Für die Untersuchung der Oberfläche wurde ein Sekundärelektronen/Ionendetektor (secondary electron ion detector) verwendet.

3.1.4 Methoden zur Bestimmung von Materialeigenschaften

3.1.4.1 Differential Scanning Calorimetry

Für die Bestimmung des Kristallisationsgrads der unterschiedlichen Polyvinylalkohol-Typen wurden DSC-Messungen durchgeführt. Für die Messungen wurde das DSC 1 System der Firma Mettler Toledo mit Gas Controller GC 200 verwendet. Der erwartete Schmelzpunkt von Polyvinylalkohol liegt bei etwa 230 °C. Daher wurde mit einem Temperaturprofil von 20-250 °C unter Stickstoffatmosphäre (Stickstofffluss: 50 mL · min⁻¹) gemessen. Mit Hilfe eines Referenzwertes für 100 % kristallinen Polyvinylalkohol wurde anschließend der Kristallisationsgrad der Proben berechnet.

3.1.4.2 Bestimmung des Quellverhaltens

Das Quellverhalten von Polyvinylalkohol in Wasser ist für verschiedene Anwendungen von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde der Einfluss verschiedener Vernetzer und ihrer Konzentrationen auf den Quellgrad und den Gelanteil näher untersucht.

Die Probenherstellung wurde bereits ausführlich beschrieben. Für die Bestimmung von Quellung und Gelanteil wurden Proben mit einem Durchmesser von $\varnothing = 12 \text{ mm}$ aus den hergestellten Filmen ausgestanzt. In der Literatur findet man oft eine Beschreibung der Vorgehensweise für die Gleichgewichtsquellung, bei der die Proben für 48 h bei 23 °C gequollen werden.^{140,141} Vorversuche zeigten, dass für die hergestellten Proben eine Zeit von 24 h ausreichend war, um eine Gleichgewichtsquellung zu erhalten. Daher wurden die Proben zu Beginn gewogen, um ein Ausgangsgewicht (w_0) zu erhalten, und für 24 h bei RT in deionisiertem Wasser gequollen. Anschließend wurden die Proben aus dem Wasser entnommen, anhaftendes Wasser mit Hilfe von staubfreien Tüchern entfernt und das Gewicht der gequollenen Proben (w_Q) bestimmt. Zuletzt wurden die Proben für 30 min bei 70 °C getrocknet und die getrockneten Proben gewogen (w_t).

Der Quellgrad kann folgendermaßen bestimmt werden:^{142,143}

$$\text{QG (\%)} = \frac{w_Q}{w_t} \cdot 100 \quad \text{III.6}$$

Der Gelanteil wurde mit folgender Formel berechnet:¹⁴³

$$\text{GA (Gew. -\%)} = \frac{w_t}{w_0} \cdot 100 \quad \text{III.7}$$

In der vorliegenden Arbeit wurde der Quellgrad folgendermaßen bestimmt:

$$\text{QG (\%)} = \frac{w_Q}{w_0} \cdot 100 \quad \text{III.8}$$

Dabei ist festzuhalten, dass bei dieser Berechnung das bereit herausgelöste Polymer nicht berücksichtigt wird. Um Fehler durch Messungenauigkeiten möglichst klein zu halten, wurde eine zehnfache Bestimmung durchgeführt.

3.2 UNTERSUCHUNG DER PROZESSCHEMIKALIEN IN XNBR-VULKANISATEN

Für die Untersuchung der Prozesschemikalien in XNBR-Latexfilmen wurden verschiedene Proben hergestellt und anschließend extrahiert. Die Extrakte wurden mit unterschiedlichen Analysemethoden untersucht und dabei der Einfluss von verschiedenen Faktoren auf die Eignung der Materialien als Barrierschicht zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen bestimmt. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Probenherstellung und der Vorgehensweise bei der Analyse der Extrakte.

3.2.1 Probenherstellung

Die notwendigen Latexmischungen und Blends wurden vor dem Tauchvorgang zur Herstellung der Latex-Filme vorbereitet. Dafür wurde der XNBR (Festkautschukgehalt: 45,2 %) in ein Becherglas vorgelegt. Unter Rühren wurde der pH-Wert mit einer Kaliumhydroxid-Lösung (5 und 1 Gew.-%) auf einen Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurden optional Vernetzer (DEPEG, rima sil 1200) und/oder Zeolith (Mono Inzeo 15/5) dazu gegeben. Der Zeolith wurde vor Zugabe für 10 *min* in deionisiertem Wasser im Ultraschallbad dispergiert. Der Mischung wurde so viel deionisiertes Wasser zugesetzt, bis die Kautschuk-Konzentration halbiert wurde (Festkautschukgehalt: 22,6 %). Gegebenenfalls wurde die Mischung mit dem Blend-Material vermischt und im Fall einer Vernetzung im Silikonölbad laut Angabe vorvernetzt. Die fertige Mischung wurde vor dem Tauchen abfiltriert.

Für die Herstellung des Blend-Materials wurde eine 10 Gew.-%ige Lösung aus wahlweise Polyvinylalkohol (Elvanol 90-50 von DuPont) oder Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) hergestellt. Die Herstellung der entsprechenden Lösung erfolgte analog zu der in Kapitel III-3.1.1 beschriebenen Methode.

Für die Herstellung von XNBR-Latexfilmen im Koagulier-Tauchverfahren wird zwischen drei verschiedenen Vorschriften unterschieden:

Standard-Tauchverfahren ohne Wet-Gel Leaching

1. Die Tauchformen aus Porzellan werden gereinigt und entfettet und anschließend für 5 *min* bei 100 °C vorgewärmt.
2. Die vorgewärmten Tauchformen werden für 30 *s* in das Koagulationsbad (ca. 50 - 60 °C) getaucht.
3. Die Formen werden für mindestens 10 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

4. Die Tauchformen werden bei Raumtemperatur in die Latexmischung getaucht. Die Tauchzeit variiert dabei.
5. Die Filme werden für 10 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
6. Die abgekühlten Latexfilme werden von der Form abgezogen.

Standard-Tauchverfahren mit Wet-Gel Leaching

1. Die Tauchformen aus Porzellan werden gereinigt und entfettet und anschließend für 5 *min* bei 100 °C vorgewärmt.
2. Die vorgewärmten Tauchformen werden für 30 *s* in das Koagulationsbad (ca. 50 - 60 °C) getaucht.
3. Die Formen werden für mindestens 10 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
4. Die Tauchformen werden bei Raumtemperatur in die Latexmischung getaucht. Die Tauchzeit variiert dabei.
5. Die Filme werden für 10 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
6. Nass-Leaching: Die Form wird mit dem Film für 60 *s* in ein Wasserbad mit 60 °C eingetaucht.
7. Die Filme werden für 15 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
8. Trocken-Leaching: Die Form wird mit dem Film für 15 *s* in ein Wasserbad mit 60 °C eingetaucht.
9. Die Filme werden für weitere 10 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
10. Die abgekühlten Latexfilme werden von der Form abgezogen.

Für die Entwicklung einer Barrierschicht zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen wurde dem XNBR-Film eine zusätzliche Schicht (XNBR-Blend) aufgetaucht.

Standard-Tauchverfahren mit Blend

1. Die Tauchformen aus Porzellan werden gereinigt und entfettet und anschließend für 5 *min* bei 100 °C vorgewärmt.
2. Die vorgewärmten Tauchformen werden für 30 *s* in das Koagulationsbad (ca. 50 - 60 °C) getaucht.
3. Die Formen werden für mindestens 10 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
4. Die Tauchformen werden bei Raumtemperatur in die Latexmischung getaucht. Die Tauchzeit variiert dabei.
5. Die Filme werden für 10 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
6. Die Formen werden bei Raumtemperatur in das Blend-Material getaucht. Die Tauchzeit variiert dabei.
7. Die Filme werden für 15 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

8. Die Filme werden von der Form abgezogen, gewendet und wieder auf die Form aufgezogen.
9. Die Formen werden bei Raumtemperatur in das Blend-Material getaucht. Die Tauchzeit variiert dabei.
10. Die Filme werden für 15 *min* bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.
11. Die abgekühlten Latexfilme werden von der Form abgezogen.

Abbildung III.10 zeigt den Aufbau der Filme nach dem Tauchverfahren. Links ist ein Film nach dem Standard-Tauchverfahren ohne Barrierschicht, rechts einer mit Barrierschicht zu sehen. Die Filme wurden nach dem Auskühlen von der Keramik-Tauchform geschnitten.



Abbildung III.10: Aufbau der XNBR-Latexfilme nach dem Koagulier-Tauchverfahren links ohne und rechts mit Barrierschicht.

- Trägermaterial (XNBR)
- Barriere material
- Schicht des Koagulationsbads, die bedingt durch den Tauchvorgang nur auf einer Seite des Trägermaterials (XNBR) zu finden ist

Die hergestellten Filme wurden im Anschluss mittels Soxhlet-Verfahren extrahiert (siehe Kapitel III-3.2.3), um die extrahierbaren Bestandteile zu charakterisieren. Tabelle III.14 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzungen der verschiedenen Koagulationsbäder, die für die Herstellung von XNBR-Latexfilmen verwendet wurden.

Tabelle III.14: Übersicht über die verschiedenen Koagulationsbäder, die für die Herstellung von XNBR-Latexfilmen im Koagulations-Tauchverfahren eingesetzt wurden.

Bezeichnung	Beschreibung
Koag1	10 Gew.-% CaCl ₂ -Lösung in H ₂ O mit Kreide und Benetzungsmittel (Standard)
Koag2	8 Gew.-% CaCl ₂ -Lösung in H ₂ O ohne Kreide
Koag3	20 Gew.-% CaCl ₂ -Lösung in H ₂ O ohne Kreide

Um abschätzen zu können wie stark die Kreide im verwendeten Koagulationsbad die Extraktionsausbeute der XNBR-Latexfilme beeinflusst, wurden in einem Vorversuch verschiedene Proben unter Verwendung unterschiedlicher Koagulationsbäder hergestellt (siehe Tabelle III.15).

Tabelle III.15: Übersicht über die hergestellten Proben für die Untersuchung des Einflusses der Kreide im Koagulationsbad auf die Extraktionsausbeute von XNBR-Latexfilmen.

Name des Ansatzes	XNBR-Type	Koagulationsbad	Tauchzeit [s]
0.1	Zeon LX 556	Koag1	20
0.2	Zeon LX 556	Koag3	35

Für die qualitative Untersuchung der extrahierbaren Additive in XNBR-Latex wurden folgende Proben hergestellt:

Tabelle III.16: Übersicht über die hergestellten Proben für die Untersuchung der extrahierbaren Additive in XNBR-Latex. Bei dem eingesetzten Koagulationsbad handelt es sich um Koag2, die Tauchzeit beträgt für alle Proben 20 s.

Name des Ansatzes	XNBR-Type
A.1	Zeon LX 556
A.2	Synthomer X2000
A.3	Synthomer 6328
A.4	Polylac 582N
A.5	KUMHO
A.6	BST 8502
A.7	BST 8503

Für die Evaluierung verschiedener Materialien (Polyvinylalkohol und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)) hinsichtlich ihrer Eignung als Barrierematerial im XNBR-Blend wurden verschiedene Filme hergestellt. Dabei wurde unter anderem Augenmerk auf die Tauchzeit des Blends gelegt. In Tabelle III.17 ist eine Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zu finden.

Tabelle III.17: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung der Barriereigenschaften von verschiedenen Blend-Materialien. Bei dem verwendeten XNBR handelt es sich um den Typ Zeon LX 556.

Name des Ansatzes	Koagulationsbad	Tauchzeit [s]	Blend-Material	Tauchzeit [s]
B.1	Koag1	20	XNBR + 5 phr PVOH	5
B.2	Koag1	20	XNBR + 5 phr PVOH	20
B.3	Koag3	35	XNBR	5
B.4	Koag3	35	XNBR + 5 phr PVOH	5
B.5	Koag3	35	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	5

Für die weiteren Versuche wurde als Trägermaterial ausschließlich der XNBR Zeon LX 556 eingesetzt. Bei dem verwendeten PVOH handelt es sich um den Typ Elvanol 90-50 der Firma DuPont.

Tabelle III.18 gibt eine Übersicht über die hergestellten Proben zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzung auf die Barriereigenschaften von XNBR-Latexfilmen. Dabei wird zwischen der Vernetzung des Trägers und des Blend-Materials unterschieden. Als Vernetzer wurden für den Träger rima sil 1200 (dreifach epoxyfunktionelles Silan) und für das Blend-Material DEPEG (diepoxyterminiertes Polyethylenglykol) eingesetzt.

Tabelle III.18: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung der Barriereigenschaften von vernetzten XNBR-Latexfilmen. Bei dem verwendeten XNBR handelt es sich um den Typ Zeon LX 556. Die Tauchzeit des Blends beträgt 5 s. Die Vernetzungsbedingungen für das mit rima sil 1200 vernetzte Trägermaterial war 30 min bei 60 °C, die für die mit DEPEG vernetzten Blends 150 min bei 60 °C.

Name des Ansatzes	Koagulationsbad	Vernetzer Träger rima sil 1200	Tauchzeit [s]	Blend-Material	Vernetzer Blend DEPEG
C.1	Koag1	3 phr	20	XNBR + 5 phr PVOH	-
C.2	Koag1	3 phr	20	XNBR (vorvernetzt) und gemischt mit 5 phr PVOH	5 phr
C.3	Koag1	3 phr	20	XNBR + 5 phr PVOH	5 phr

Zusätzlich wurde der Einfluss des Vernetzertyps und des Wet-Gel Leachings auf die Menge der extrahierbaren Bestandteile untersucht. Das Wet-Gel Leaching stellt einen Bestandteil des Produktionsprozesses dar, bei dem üblicherweise Prozesschemikalien ausgewaschen werden sollen. Bei den Proben (Übersicht siehe Tabelle III.19) handelt es sich um vernetzte XNBR-Filme. Diese wurden für 10 h in Methanol extrahiert.

Tabelle III.19: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Untersuchung der Extrahierbarkeit verschiedener Vernetzer-Typen und des Einflusses von Wet-Gel Leaching. Bei dem verwendeten XNBR handelt es sich um den Typ Zeon LX 556. Bei dem verwendeten Koagulationsbad handelt es sich um das Standardkoagulationsbad Koag1. Bei der Vernetzung mit rima sil 1200 wurde Ralox als Stabilisator eingesetzt.

Name des Ansatzes	Vernetzer	Vernetzungsbedingungen	Tauchzeit [s]	Wet-Gel Leaching
D.1	3 phr rima sil 1200	30 min, RT	35	nein
D.2	5 phr rima sil 1200		35	nein
D.3	7,5 phr DEPEG		20	nein
D.4	3 phr rima sil 1200		35	ja
D.5	5 phr rima sil 1200		35	ja

Des Weiteren wurde der Einfluss der Extraktionszeit auf die Barriereigenschaften untersucht. Durch die Extraktionsbedingungen soll das Tragen des Handschuhs und das Herauslösen der in ihm enthaltenen Emulgatoren und Additive durch Schweiß simuliert werden. Eine Auflistung der Proben und der Extraktionsbedingungen ist Tabelle III.20 angegeben.

Tabelle III.20: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung des Einflusses der Extraktionszeit auf die Barriereigenschaften. Bei dem verwendeten XNBR handelt es sich um den Typ Zeon LX 556. Bei dem eingesetzten Koagulationsbad handelt es sich für alle Proben um Koag3, die Tauchzeit des Trägermaterials beträgt 35 s.

Name des Ansatzes	Blend-Material	Tauchzeit [s]	Extraktionszeit [h]
E.1	-	-	0,5
E.2	-	-	1
E.3	-	-	24
E.4	XNBR + 5 phr PVOH	5	0,5

E.5	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	5	1
E.6	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	5	24
E.7	XNBR + 5 <i>phr</i> Co(PVOH-PVAm)	5	0,5
E.8	XNBR + 5 <i>phr</i> Co(PVOH-PVAm)	5	1
E.9	XNBR + 5 <i>phr</i> Co(PVOH-PVAm)	5	24

Weitere Proben wurden hergestellt, um den Einfluss der Dehnungsbeanspruchung von verschiedenen XNBR-Latexfilmen mit verschiedenen Blend-Materialien auf die Barriereigenschaften zu untersuchen (siehe Tabelle III.21). Die hergestellten Proben wurden einer definierten Dehnung unterzogen, um beispielsweise die Beanspruchung beim Anziehen des Latex-Handschuhs zu simulieren.

Tabelle III.21: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung des Einflusses der Dehnungsbeanspruchung auf die Barriereigenschaften. Bei dem verwendeten XNBR handelt es sich um den Typ Zeon LX 556. Bei dem verwendeten Koagulationsbad handelt es sich um Koag3, die Tauchzeit für das Trägermaterial beträgt 35 s, die Tauchzeit für das Blend-Material beträgt 5 s.

Name des Ansatzes	Blend-Material	Dehnungsbeanspruchung
F.1	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	-
F.2	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	1x auf 150 %
F.3	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	3x auf 200 %
F.4	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	5x auf 300 %
F.5	XNBR + 5 <i>phr</i> Co(PVOH-PVAm)	-
F.6	XNBR + 5 <i>phr</i> Co(PVOH-PVAm)	3x auf 200 %
F.7	XNBR + 5 <i>phr</i> Co(PVOH-PVAm)	5x auf 300 %

Tabelle III.22 zeigt eine Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung des Einflusses von hoch porösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften. Hierfür wurden dem Blend-Material unterschiedliche Mengen an Zeolith Inzeo Mono 15/5 beigemischt. Die hergestellten Filme wurden für 1 h mit Methanol extrahiert.

Tabelle III.22: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung des Einflusses von hoch porösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften. Bei dem verwendeten XNBR handelt es sich um den Typ Zeon LX 556. Bei dem verwendeten Koagulationsbad handelt es sich um Koag3, die Tauchzeit für das Trägermaterial beträgt 35 s, die Tauchzeit für das Blend-Material beträgt 5 s.

Name des Ansatzes	Blend-Material	Anteil Zeolith
G.1	XNBR	-
G.2	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	-
G.3	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	10
G.4	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	20
G.5	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	30
G.6	XNBR + 5 <i>phr</i> PVOH	40

3.2.2 Mikroskopie zur Charakterisierung von XNBR-Latexfilme

Zur Untersuchung der Verteilung der Füllstoffe in Polyvinylalkohol-Filmen (Herstellung der Filme siehe Kapitel III-3.1.1.1) wurden die Proben im Lichtmikroskop mittels Auflicht untersucht.

3.2.3 Herstellung von Extrakten für die quantitative und qualitative Analyse extrahierbarer Additive in XNBR-Latexfilmen

Für die weitere Analyse der extrahierbaren Additive in XNBR-Latexfilmen wurde eine Soxhlet-Extraktion durchgeführt. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

1. Mindestens 4 g des jeweiligen Latex-Films wurden in eine Extraktionshülse eingewogen.
2. Die Proben wurden mit 250 mL Methanol bei 80 °C unter Luft extrahiert. Die Extraktionszeit wurde zwischen 30 min, 1 h, 10 h und 24 h variiert.
3. Das Lösungsmittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer (40 °C, 350 mbar) abgezogen.
4. Das trockene Extrakt wurde ausgewogen.

Die Elementaranalyse wurde am getrockneten Extrakt durchgeführt. Für die HPLC-MS Analysen wurde das Extrakt in 10 mL Acetonitril gelöst. Die unlöslichen Anteile im Extrakt wurden mit Hilfe eines PTFE-Spritzenfilters (45 μm) entfernt.

3.2.4 Methoden zur Charakterisierung der Extrakte aus XNBR-Latexfilmen

3.2.4.1 Elementaranalyse

Für die Analyse des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalts (C/H/N/S-Elementaranalyse) wurden die getrockneten Extrakte an das Mikroanalytische Labor der Universität Wien (Mag. Johannes Theiner) geschickt.

In diesem Labor wurden die Elementaranalysen folgendermaßen ausgeführt. Zu Beginn werden 2 bis 3 mg Probenmaterial in eine Zinnkapsel eingewogen. Nach Zusammenfalten der Zinnkapsel wird diese in einem Autosampler platziert. Die Zinnkapsel fällt mit der Probe in einen Ofen, dem bei erhöhtem Druck ein definiertes Volumen Sauerstoff zugeführt wird. Innerhalb von wenigen Sekunden wird die Probe anschließend bei 1020 °C „mineralisiert“. Der Sauerstoffüberschuss soll die Bildung von Kohlenmonoxid verhindern. Trotzdem kann dieser Vorgang nicht ausgeschlossen werden, weswegen ein Wolfram-Katalysator eingesetzt wird. Dieser garantiert eine vollständige Oxidation zu Kohlendioxid. Weitere Oxidationsprodukte, die in dem Verbrennungsprozess zu erwarten sind, sind H₂O, NO_x und überschüssiger Sauerstoff. Das Produktgas wird im Folgenden über eine Kolonne aus Kupferfilamenten bzw. -granulat geführt, wo bei einer Betriebstemperatur von ca. 860 °C der Restsauerstoff gebunden und die Stickoxide zu Stickstoff reduziert werden. Nach diesem Vorgang sind in der Gasmischung die Analytgase CO₂, H₂O, N₂ und SO₂ enthalten. Mit Hilfe eines Gaschromatographs werden die Analytgase getrennt und quantifiziert. Hochreines Helium dient dabei als Trägergas. Bei dem verwendeten Detektor handelt es sich um einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

3.2.4.2 High Performance Liquid Chromatography

Die in Acetonitril gelösten Extrakte wurden mittels HPLC-MS Analyse untersucht. Zu Beginn wurde die Messmethode optimiert (siehe Abbildung III.11). Bei dem untersuchten Material handelt es sich um das Extrakt des XNBR-Latex Zeon LX 556.

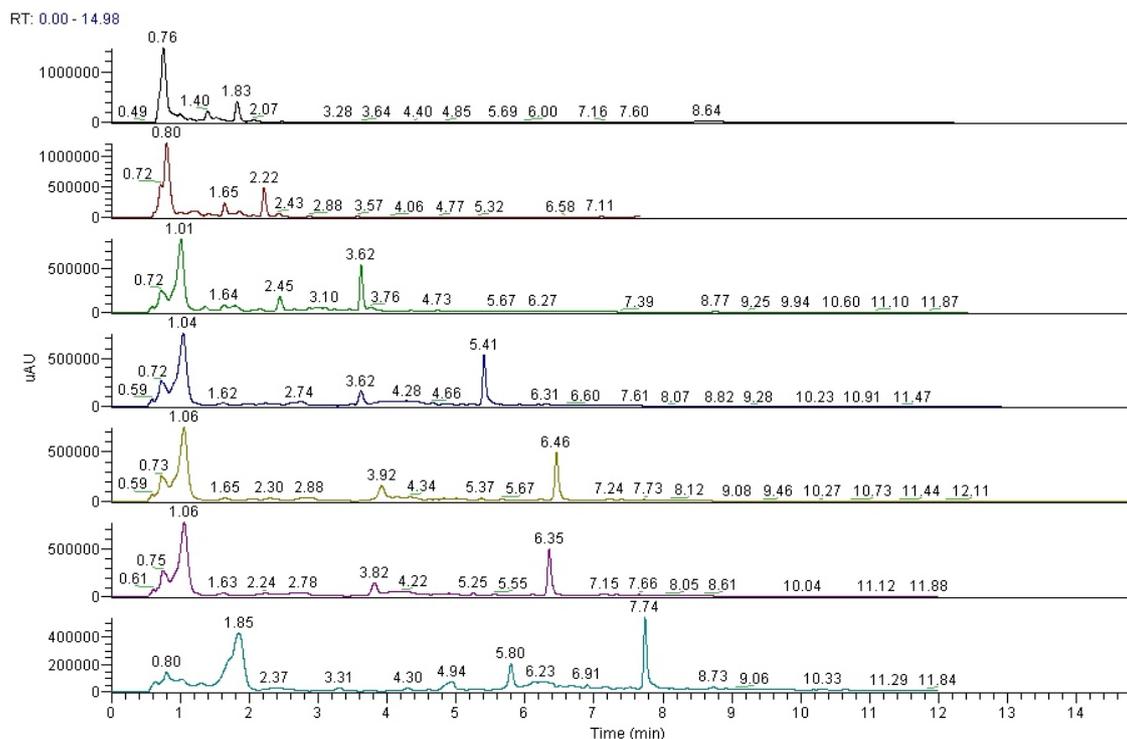


Abbildung III.11: Methodenoptimierung für die Charakterisierung der Extrakte aus XNBR-Vulkanisaten mittels HPLC-MS.

Für eine bestmögliche Auftrennung der Verbindungen wurde das in Tabelle III.23 dargestellte Profil gefahren. Das verwendete Laufmittel setzt sich aus 40 % Acetonitril und 60 % Wasser zusammen.

Tabelle III.23: Methode für die Charakterisierung der Extrakte aus XNBR-Vulkanisaten mittels HPLC-MS.

Schritt	Zeit	Anteil CH ₃ CN	Anteil H ₂ O
1	0,0 min	40 %	60 %
2	7,0 min	100 %	0 %
3	15,0 min	100 %	0 %
4	15,1 min	40 %	60 %
5	17,0 min	40 %	60 %

IV RESULTATE UND DISKUSSION

1 DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL ALS BARRIEREMATERIAL ZUR VERRINGERUNG DER PERMEATION VON WASSERDAMPF

Barrierematerialien finden in verschiedenen Bereichen Anwendung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich unter anderem mit dem Einsatz von Polyvinylalkohol als Barrierematerial zur Verringerung der Wasserdampfdurchlässigkeit. Der Einsatz eines Polymers als Barrierschicht bietet die Möglichkeit, das momentan eingesetzte Aluminium in Verpackungen zu ersetzen und das Recycling zu erleichtern. Als wasserlösliches Polymer bietet Polyvinylalkohol im Hinblick auf das Recycling gewisse Vorteile. Um die notwendigen Anforderungen zu erfüllen und in Verpackungen eingesetzt werden zu können, muss das Polymer eine Permeabilität von weniger als $0,1 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ gegenüber Wasserdampf aufweisen.

Zur Bestimmung der Permeabilität wurden verschiedene Methoden angewendet (siehe Kapitel III-3.1.2) und miteinander verglichen. Um die Eigenschaften von Polyvinylalkohol besser einschätzen zu können, wurde ein Vergleich verschiedener Materialien durchgeführt. Dabei wurde versucht, eine Abhängigkeit der Permeabilität von verschiedenen Einflussfaktoren wie der chemischen Struktur (Polarität, Wasserstoffbrückenbindungen, Hydrolysegrad, Kristallinität, Molekulargewicht) oder des Vernetzungsgrads zu finden.

Da das Barrierematerial in erster Linie in Verbunden Einsatz finden soll, wurde in weiterer Folge die Permeabilität von Mehrschichtverbunden, insbesondere der Einfluss von Grenzflächen und das Verhalten der Proben unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

1.1 VERGLEICH DER MESSMETHODEN ZUR BESTIMMUNG DER PERMEATION VON WASSER-DAMPF

In einem ersten Schritt wurden die Messmethoden zur Bestimmung der Permeation von Wasserdampf (siehe Kapitel III-3.1.2) miteinander verglichen. Tabelle IV.1 zeigt die Ergebnisse anhand ausgewählter Proben.

Tabelle IV.1: Permeabilitätskennwerte PK verschiedener Polymer-Folien zur Evaluierung der Messmethoden zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit. Die Werte der mit * gekennzeichneten Probe lag unterhalb, die der mit ** gekennzeichneten Proben oberhalb des Messbereichs. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Material	Schichtdicke [μm]	Gravimetrische Methode	Mocon Permatran W1A	Gintronic GraviTest 6300 (Dry-Cup)	ExtraSolution PermeH ₂ O
		(50 °C, 100 % rF)	(23 °C, 85 % rF)	(23 °C, 75 % rF)	(23 °C, 85 % rF)
		PK	PK	PK	PK
		[(g·mm)·(m ² ·d) ⁻¹]			
PE ₁	75	52	0,56	0,51	0,46
PVOH(D)	50	30	-	2,2	4,6
	90	56	-	2,9	6,4
	130	61	-	3,0	*
PVOH ₂₃₂	50	1200	290	240	**

Die Ergebnisse der Permeationsmessung mit der gravimetrischen Methode weichen sehr stark von den Ergebnissen der anderen Messmethoden ab. Als Grund hierfür können die unterschiedlichen Messbedingungen (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) angeführt werden. Bei den drei anderen Methoden liegen die Ergebnisse im selben Größenbereich. Die erhaltenen Werte zeigen aber auch, dass eine erste Abschätzung der Permeabilität und verschiedenen Trends mit Hilfe der entwickelten Methode möglich ist.

Für eine bessere Interpretation und Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden nachfolgend sämtliche Proben mit dem Messsystem ExtraSolution PermeH₂O untersucht.

1.2 EINFLUSS DER CHEMISCHEN STRUKTUR DES POLYMERS AUF DIE PERMEATION VON WASSERDAMPF

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der chemischen Struktur auf die Permeabilität verschiedener Polymere untersucht. Die theoretischen Hintergründe wurden bereits in Kapitel II-3 eingehend diskutiert. Zum Zweck der Evaluierung wurden die zu untersuchenden Folien wie in Kapitel III-3.1.1 beschrieben hergestellt und ihre Wasserdampfdurchlässigkeit mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Die Methoden zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit sind in Kapitel III-3.1.2 ausführlich beschrieben.

1.2.1 Bestimmung der Permeabilität von Polymer-Folien mit unterschiedlicher Polarität

Im ersten Schritt wurde der Einfluss der Polarität auf die Permeabilität von Polymer-Folien untersucht. Für die Bestimmung der Oberflächenenergie, die Aufschluss über die Polarität der Filmoberfläche gibt, wurden Kontaktwinkelmessungen von ausgewählten Polymeren durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Methode von Rabel (siehe Kapitel III-3.1.3.1). Bei den für die Messungen verwendeten Testflüssigkeiten handelte es sich um deionisiertes Wasser und Diiodmethan. Zur Vermeidung von Fehlern durch eine mögliche Verunreinigung oder inhomogene Beschaffenheit der Oberflächen, wurde für die Ermittlung der Oberflächenenergie der Mittelwert aus zehn Messungen gebildet.

Die Permeabilität der Polymer-Folien wurde mit Hilfe unterschiedlicher Messmethoden bestimmt, die in Kapitel III-3.1.2 ausführlich beschrieben sind. Tabelle IV.2 zeigt eine Auflistung der untersuchten Polymer-Folien und ihre Permeabilität bzw. die Permeationskennwerte. Die Bestimmung dieser Kennwerte ist ausführlich in Kapitel III-3.1.2.1 beschrieben. Die Permeabilität gibt Aufschluss darüber, wie schnell der Wasserdampf durch die Probe permeiert. Die Schichtdicke der jeweiligen Probe ist nicht angegeben, da es sich bei dem Permeationskennwert PK um den entsprechenden Materialwert handelt, der unabhängig von der Probendicke ist.

Bei Betrachtung der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die Polarität keinen eindeutigen Einfluss auf die Permeationskennwerte der untersuchten Folien hat.

Tabelle IV.2: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK verschiedener Polymer-Folien mit unterschiedlicher Polarität zur Bestimmung des Einflusses auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Die mit * gekennzeichneten Werte lagen unterhalb, die mit ** gekennzeichneten oberhalb des Messbereichs. Eine Auflistung der Literaturwerte ist in Kapitel II-4 zu finden. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Material	gesamte Oberflächenenergie $\left[\frac{mN}{m}\right]$	Gravimetrische Methode (RT, 100 % rF)		Mocon Permatran W1A (23 °C, 85 % rF)		Gintronic GraviTest 6300 (Dry-Cup) (23 °C, 75 % rF)		ExtraSolution PermeH ₂ O (23 °C, 85 % rF)		Literaturwerte ^{13,88-90}
		P $\left[\frac{g}{m^2 \cdot d}\right]$	PK $\left[\frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot d}\right]$	P $\left[\frac{g}{m^2 \cdot d}\right]$	PK $\left[\frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot d}\right]$	P $\left[\frac{g}{m^2 \cdot d}\right]$	PK $\left[\frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot d}\right]$	P $\left[\frac{g}{m^2 \cdot d}\right]$	PK $\left[\frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot d}\right]$	PK $\left[\frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot d}\right]$
Alu 7	-	-	-	0,01	0,00007	-	-	*	*	-
Alu 12	-	-	-	0,01	0,0001	-	-	*	*	-
PE ₁	25	-	-	0,75	0,06	0,68	0,05	0,62	0,05	0,12
PCTFE (50 μm)	26	-	-	0,48	0,01	-	-	-	*	0,3
PVDF	30	-	-	4,2	0,21	-	-	3,3	0,17	1
PVOH(D)/50 μm	32	610	30	-	-	45	2,2	75	4,6	-
PVOH(D)/90 μm	32	620	56	-	-	32	2,9	61	6,4	-
PVOH(D)/130 μm	32	470	61	-	-	23	3,0	*	*	-
EVOH ₂ (50 μm)	32	-	-	1,3	0,13	-	-	-	0,02	0,87
EVOH ₁ (50 μm)	34	-	-	1,0	0,1	-	-	-	0,04	0,87
PVOH(S)/90 μm	36	-	-	-	-	-	-	210	22	-
PA12 ₁	41	-	-	5,6	0,99	-	-	5,0	0,9	0,35
PA6	47	-	-	9,6	0,67	-	-	8,7	0,6	6,32
Mowiflex TC 232	51	-	-	290	11	240	12	**	**	-
PVOH(K)/90 μm	52	-	-	-	-	-	-	39	3,9	-
Mowiflex TC 161	52	-	-	570	38	370	27	**	**	-
PVOH(C)/90 μm	64	-	-	-	-	-	-	60	5,7	-
PA12 ₂	68-97	-	-	8,0	0,79	-	-	7,4	0,72	0,35

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit der Mowiflex-Folien TC 161 und TC 232 wurde zunächst mit dem Messsystem Mocon Permatran W1A (siehe Kapitel III-3.1.2.3) durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass der Kontakt mit Magnesiumchlorid (Salzlösung zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit) zu einer Schädigung der Folie bis hin zur Lochbildung führte. Daher wurde die Messung

mit dem Messsystem Gintronic GraviTest 6300 (siehe Kapitel III-3.1.2.2) wiederholt. Die Werte der beiden Folien stechen mit Permeationskennwerten von 11,96 und 26,93 $(g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ bei einer Oberflächenenergie von 51 bzw. 52 $mN \cdot m^{-1}$ deutlich hervor. Auch der Film aus dem Polyvinylalkohol von Sigma Aldrich weist mit 22,27 $(g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ eine relativ hohe Permeabilität auf.

1.2.2 Bestimmung der Permeabilität von Polyvinylalkohol in Abhängigkeit von Hydrolysegrad, Kristallinität und Molekulargewicht

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Permeabilität von Polyvinylalkohol von Eigenschaften wie Hydrolysegrad, Kristallinität und Molekulargewicht wurden unterschiedliche Polyvinylalkohol-Typen untersucht.

Zunächst wurde der Einfluss des Hydrolysegrads näher untersucht (siehe Tabelle IV.3). Die angeführten Werte des Hydrolysegrads beziehen sich auf die Angaben des jeweiligen Herstellers. Die Permeabilität der Folien wurde mit Hilfe des Messsystems ExtraSolution PermeH₂O (siehe Kapitel III-3.1.2.4) bestimmt.

Tabelle IV.3: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polyvinylalkohol-Typen mit unterschiedlichem Hydrolysegrad zur Bestimmung des Einflusses auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um ExtraSolution PermeH₂O. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Hydrolysegrad [mol - %]	Permeabilität bei 23 °C und 85 % rF	
		P	PK
		$[g \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}]$	$[(g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}]$
PVOH(S)	87,0 – 89,0	210	22
PVOH(C)	98,0 – 98,8	60	5,7
PVOH(K)	99,0 – 99,8	39	3,9
PVOH(D)	> 99,0	61	6,4

Während der Polyvinylalkohol der Firma Sigma Aldrich teilhydrolysiert ist, sind die anderen drei Typen (Colltec, Kuraray und DuPont) vollhydrolysiert. Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle IV.3

ist zu erkennen, dass sich der Hydrolysegrad auf die Permeabilität des Polymers auswirkt. Das teilhydrolysierte Polymer von Sigma Aldrich zeigt einen deutlich höheren Wert, während bei den vollhydrolysierten Typen kaum Unterschiede zu erkennen sind. Das deutet darauf hin, dass eine erhöhte Anzahl von Acetylgruppen die Permeation von Wasserdampf begünstigt. Als Grund hierfür kann die geringe Anzahl an Wasserstoffbrücken im Vergleich zu reinem PVOH angeführt werden. Abbildung IV.1 zeigt die grafische Darstellung der Ergebnisse.

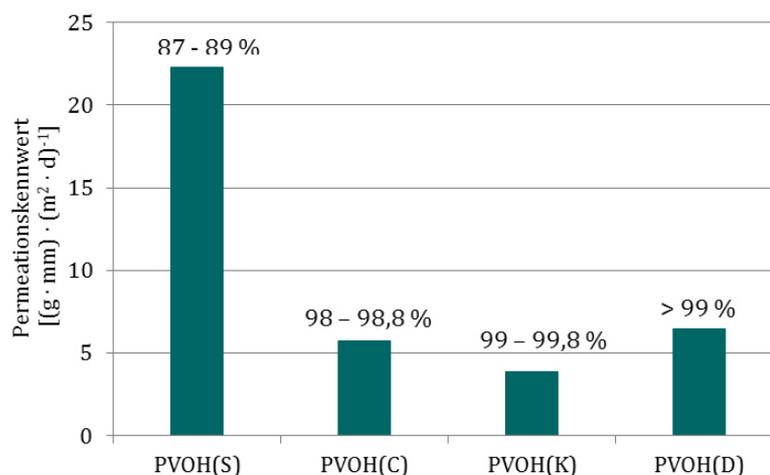


Abbildung IV.1: Grafische Darstellung der Permeationskennwerte verschiedener Polyvinylalkohol-Typen in Abhängigkeit des Hydrolysegrads.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Kristallinität auf die Permeabilität von Polyvinylalkohol untersucht.

Tabelle IV.4: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polyvinylalkohol-Typen zur Bestimmung des Einflusses der Kristallinität auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um ExtraSolution PermeH₂O. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Granulat Kristallisationsgrad [%]	Film Kristallisationsgrad [%]	Permeabilität bei 23 °C und 85 % rF	
			P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
PVOH(S)	32	19	210	22
PVOH(C)	54	50	60	5,7

PVOH(K)	50	45	39	3,9
PVOH(D)	55	44	61	6,4

Der Kristallisationsgrad der unterschiedlichen Polyvinylalkohol-Typen wurde mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) untersucht (siehe Kapitel III-3.1.4.1). Die Schmelzenthalpie für ein 100 % kristallines Material beträgt $161 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Dabei wird angenommen, dass dieser Wert unabhängig vom Hydrolysegrad des Polyvinylalkohols ist.¹⁴⁴ Der Kristallisationsgrad wurde sowohl für das Granulat, als auch für gegossene Filme (Herstellung siehe Kapitel III-3.1.1.1) bestimmt.

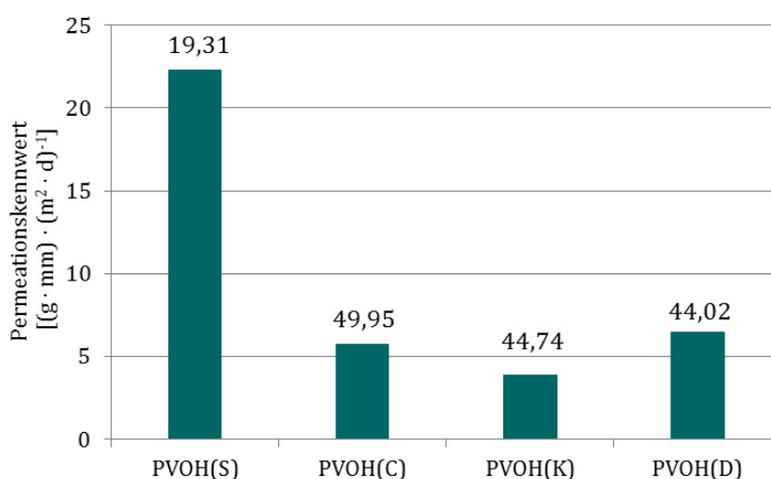


Abbildung IV.2: Grafische Darstellung der Permeationskennwerte verschiedener Polyvinylalkohol-Typen in Abhängigkeit des Kristallisationsgrads.

Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass der Polyvinylalkohol von Sigma Aldrich mit dem geringsten Kristallisationsgrad die höchste Permeabilität aufweist. Bei den anderen Polyvinylalkohol-Typen stimmen nicht nur der Kristallisationsgrad, sondern auch der Permeationskennwert überein. In der Literatur sind verschiedene Hinweise darauf zu finden, dass die Permeabilität mit erhöhter Kristallinität abnimmt, da der Permeationsvorgang durch die amorphen Bereiche des Polymers abläuft.⁵⁹⁻⁶¹ Das bestätigt den hier vorliegenden Trend. Abbildung IV.2 zeigt die grafische Darstellung der Ergebnisse.

Bei der letzten untersuchten Einflussgröße handelt es sich um das Molekulargewicht.

Tabelle IV.5: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polyvinylalkohol-Typen zur Bestimmung des Einflusses des Molekulargewichts auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um ExtraSolution PermeH₂O. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Molekulargewicht [g · mol ⁻¹]	Permeabilität bei 23 °C und 85 % rF	
		P	PK
		[g · (m ² · d) ⁻¹]	[(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
PVOH(S)	146000-186000	210	22
PVOH(C)	nicht bestimmt	60	5,7
PVOH(K)	145000	39	3,9
PVOH(D)	130000	61	6,4

Der teilhydrolysierte Polyvinylalkohol von Sigma Aldrich weist ein höheres Molekulargewicht auf, als die beiden anderen PVOH-Typen, deren Molekulargewicht bekannt ist. Es zeigt sich, dass das Polymer mit dem höchsten Molekulargewicht auch die höchste Permeabilität aufweist. Vergleiche mit der Literatur zeigen allerdings, dass das Molekulargewicht keinen wesentlichen Einfluss auf die Permeabilität hat. Als Grund hierfür kann angeführt werden, dass die Hohlraumbildung im Polymer, die für die Permeation verantwortlich ist, durch die Schwingung von Molekülsegmenten und nicht des gesamten Makromoleküls verursacht wird.⁷¹ Daher können die unterschiedlichen Permeabilitätswerte auf Unterschiede in Eigenschaften wie Hydrolyse- oder Kristallisationsgrad des Polymers zurückgeführt werden und stehen nicht in Zusammenhang mit dem Molekulargewicht des Polymers.

1.3 EINFLUSS DER VERNETZUNG VON POLYVINYLALKOHOL AUF DIE PERMEATION VON WASSERDAMPF

Für einige Anwendungen, bei denen ein Kontakt des Barrierematerials mit Wasser nicht ausgeschlossen werden kann, ist es notwendig die Wasserlöslichkeit des Polymers herabzusetzen. Dies kann durch eine Vernetzung des Polymers erreicht werden.¹⁴ Eine Vernetzung des Polymers führt aber auch zu einer Änderung der Struktur, was in weiterer Folge die Permeationseigenschaften beeinflussen kann. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich daher mit dem Einfluss der Vernetzung auf die Wasserdampfdurchlässigkeit von Polyvinylalkohol. Für diese Untersuchung wurde Polyacrylsäure als Vernetzer eingesetzt und sowohl Vernetzungszeit, als auch Vernetzerkonzentration variiert. Die Herstellung der Proben für die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde in Kapitel III-3.1.1 ausführlich beschrieben. Tabelle IV.6 zeigt die Ergebnisse für die vernetzten Polymerfilme.

Tabelle IV.6: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von unterschiedlich vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um ExtraSolution PermeH₂O. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Vernetzungszeit [h]	Permeabilität bei 23 °C und 85 % rF	
		P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
PVOH(D)	-	61	6,4
PVOH(D)/PAS(1)	1	120	12
PVOH(D)/PAS(2,5)	1	160	15
PVOH(D)/PAS(5)	1	98	11
PVOH(D)/PAS(10)	1	122	16
PVOH(D)/PAS(20)	1	148	18
PVOH(D)/PAS(2,5)	17	84	6,0
PVOH(D)/PAS(5)	17	113	9,2
PVOH(D)/PAS(10)	17	142	12
PVOH(D)/PAS(20)	17	112	13

In Kapitel II-3 wurde der Einfluss der Vernetzung auf die Permeabilität bereits diskutiert. Eine zunehmende Vernetzung führt durch die verringerte Beweglichkeit der Polymerketten zu einer Abnahme der Permeation.⁷¹⁻⁷³ Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle IV.6 ist zu erkennen, dass vernetzte Polyvinylalkohol-Filme eine merklich erhöhte Permeabilität zeigen, was im Gegensatz zu den erwarteten Trends steht. Da eine Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure (PAS) über die OH-Gruppen des Polymers stattfindet (siehe Abbildung), nimmt die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen im Material ab. Dies hat zur Folge, dass die Permeabilität erhöht wird und lässt den Schluss zu, dass die Nebenvalenzbindungen einen stärkeren Einfluss haben als der Vernetzungsgrad.

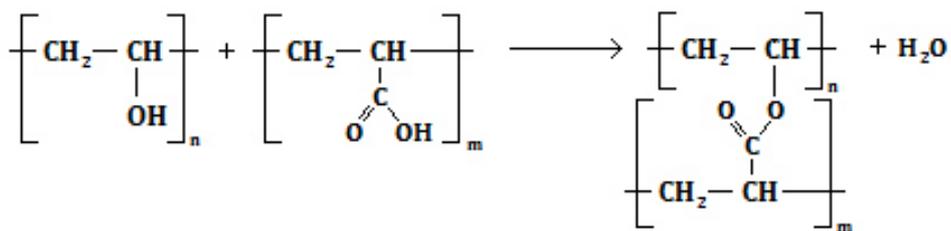


Abbildung IV.3: Reaktionsschema bei der Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure.

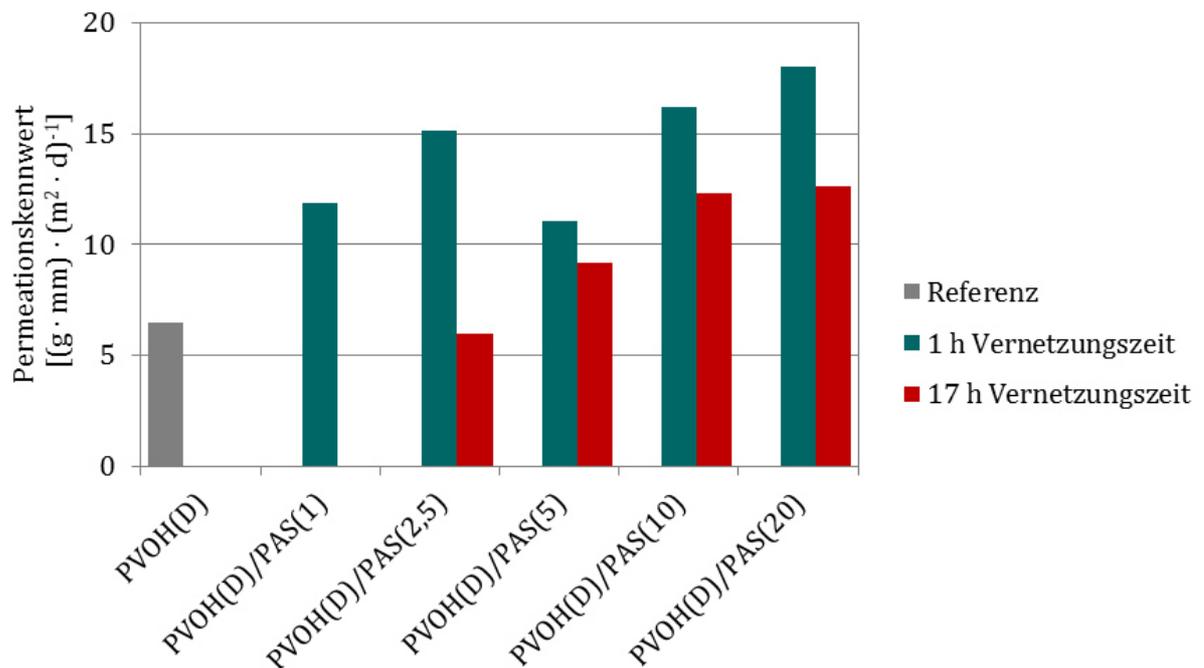


Abbildung IV.4: Grafische Darstellung der Permeationskennwerte von unterschiedlich vernetztem PVOH der Firma DuPont.

Der Einfluss der Vernetzung in Hinblick auf die Wasserlöslichkeit des Polymers wird in Kapitel IV-3 diskutiert.

1.4 HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTVERBUNDEN UND EINFLUSS AUF DIE PERMEATION VON WASSERDAMPF

Da Barrierschichten in der Regel in Mehrschichtverbunden Anwendung finden, wurde ausgehend von den vorangegangenen Versuchen die Permeabilität von Polyvinylalkohol in Verbunden mit Polyethylen untersucht. Dabei standen einerseits der Einfluss der Anzahl der Barrierschichten und andererseits der Einfluss der Grenzflächen im Verbund im Mittelpunkt.

1.4.1 Einfluss der Anzahl der Barrierschichten auf die Permeation von Wasserdampf

Wie in Kapitel II-5 beschrieben wurde, sollte die Permeabilität mit Zunahme der Anzahl der Schichten im Verbund abnehmen. Tabelle IV.7 zeigt die Ergebnisse der Permeationsmessungen von Verbunden bestehend aus Polyethylen und einer oder mehreren Schichten Polyvinylalkohol (siehe Abbildung IV.5). Die Herstellung der Verbunde ist in Kapitel III-3.1.1.2 beschrieben.

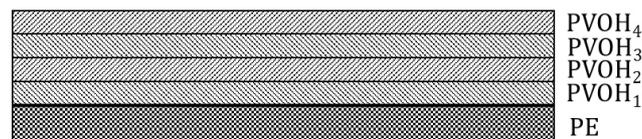


Abbildung IV.5: Aufbau von Verbunden zur Bestimmung des Einflusses der Anzahl der Barrierschichten auf die Permeation von Wasserdampf.

Tabelle IV.7: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Mehrschichtverbunden zur Bestimmung des Einflusses der Anzahl der Barrierschichten auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um Mocon Permatran W1A. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Anzahl der PVOH-Schichten	Permeabilität bei 23 °C und 85 % rF)	
		P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
PE ₁	-	0,75	0,05
PE ₁ /1*PVOH(D)	1	0,45	0,04
PE ₁ /2*PVOH(D)	2	0,41	0,20
PE ₁ /3*PVOH(D)	3	0,42	0,27

Das Aufbringen einer wasserdampfdurchlässigen PVOH-Schicht auf eine wasserdampfundurchlässige PE-Schicht führt zu einer Verringerung der Permeabilität. Es zeigt sich jedoch, dass entgegen der Erwartungen, die Permeabilität der Verbunde auch bei zunehmender Anzahl der Barrierschichten vergleichbar bleibt. Bei Betrachtung der Permeationskennwerte (Kennwert unabhängig von der Schichtdicke) fällt auf, dass die Werte sogar zunehmen. Das deutet darauf hin, dass die Schichtdicke keinen Einfluss auf die Permeabilität der Barrierschicht hat und durch das wiederholte Aufrakeln des PVOH Grenzflächen geschaffen werden, die die Permeation begünstigen.

1.4.2 Einfluss der Grenzflächen auf die Permeation von Wasserdampf

Ausgehend von den eben diskutierten Ergebnissen wurden Verbunde hergestellt, bei denen die Polyethylen- und Polyvinylalkohol-Schichten abwechselnd vorliegen (siehe Abbildung IV.6). Die Ergebnisse der Permeationsmessungen sind in Tabelle IV.8 dargestellt. Bei dieser Art des Verbund-Aufbaus lässt sich bei Betrachtung der Permeationskennwerte feststellen, dass eine Erhöhung der Anzahl der Schichten zu einer verringerten Permeabilität und zu einer Reduktion des dickenunabhängigen Permeationskennwerts führt.

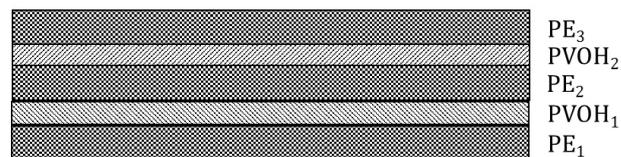


Abbildung IV.6: Aufbau von Verbunden zur Bestimmung des Einflusses der Grenzflächen auf die Permeation von Wasserdampf.

Tabelle IV.8: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Mehrschichtverbunden zur Bestimmung des Einflusses von Grenzflächen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um ExtraSolution PermeH₂O. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Anzahl der PVOH-Schichten	Bestimmung der Permeabilität bei 23 °C und 85 % rF	
		P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
PE ₁	-	0,62	0,05
3*PE ₁ /2*PVOH(D)	2	0,13	0,04

4*PE ₁ /3*PVOH(D)	3	0,08	0,03
5*PE ₁ /4*PVOH(D)	4	0,05	0,02

Bei einem abwechselnden Aufbau von Polyethylen und Polyvinylalkohol zeigt sich ein Einfluss durch die Erhöhung der Anzahl der Schichten. Vor allem zeigt sich aber eine Abnahme des dickenunabhängigen Permeationskennwerts um mehr als 50 %. Ein solches Verhalten wurde in der Literatur bislang nicht beschrieben

Die Aufnahme von REM-Bildern (siehe Abbildung IV.7) zeigt, dass sich zwischen dem Polyethylen und dem aufgerakelten Polyvinylalkohol eine Grenzschicht bildet. Da bei den untersuchten Verbunden mit einer abwechselnden Schichtung von PE und PVOH mehr Grenzschichten vorliegen, als bei den Verbunden mit mehrfach aufgerakeltem PVOH, kann angenommen werden, dass die Grenzschichten ausschlaggebend für die Permeationseigenschaften des Verbundes sind.

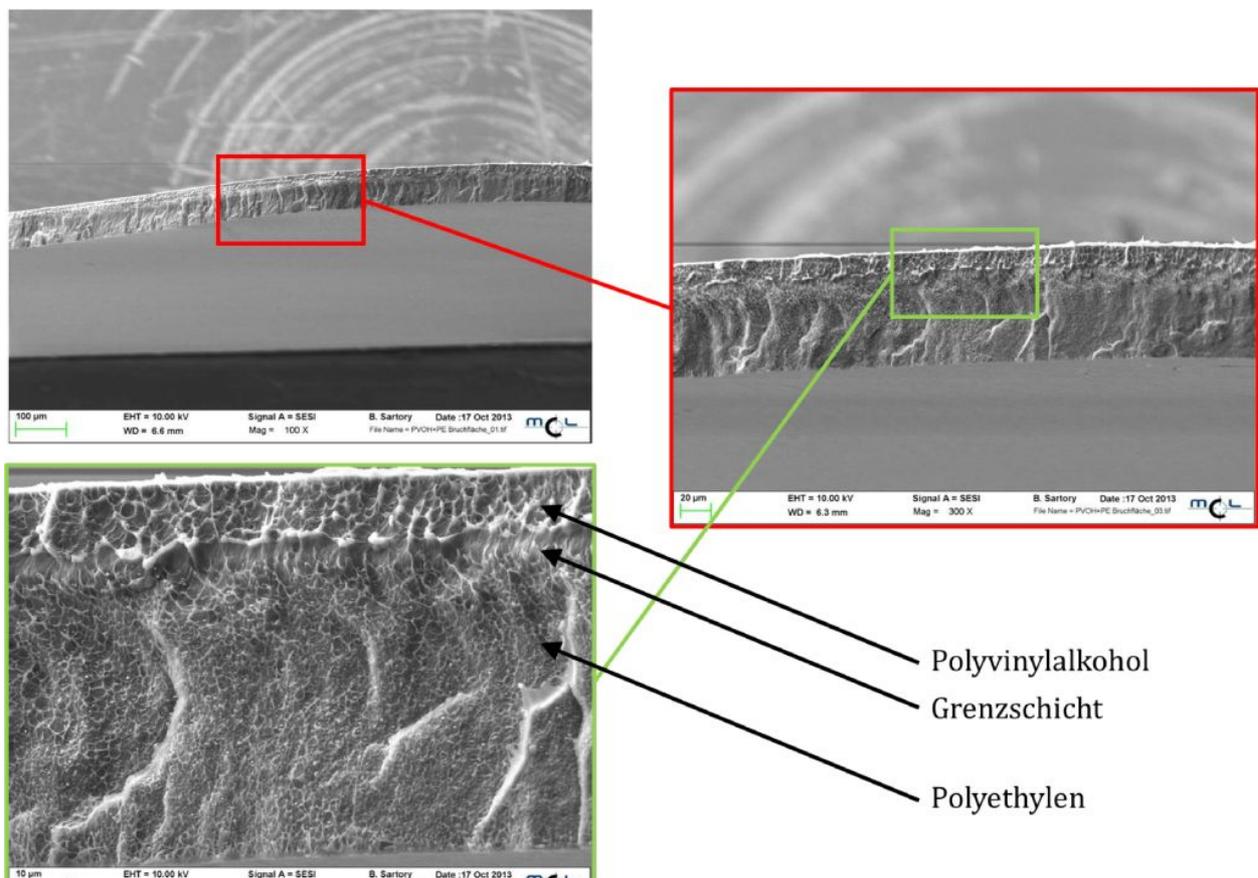


Abbildung IV.7: REM-Aufnahmen eines Mehrschichtverbunds, bestehend aus einer PE-Folie mit einer aufgerakelten PVOH-Schicht.

Das vorhergehende Kapitel zeigte eine Zunahme der Permeationskennwerte trotz wiederholtem Aufrakeln der Barrierschicht und damit einer erhöhten Anzahl an Grenzflächen, was weiter darauf hindeutet, dass die Grenzschicht zwischen PVOH und PE im Speziellen für die Barrierewirkung verantwortlich ist.

Abbildung IV.8 zeigt die REM-Aufnahmen eines Mehrschichtverbunds, bei dem sich die PVOH-Schicht zwischen zwei PE-Folien befindet. Es zeigt sich, dass nur eine Grenzschicht zwischen PVOH und PE gebildet wird. Daher kann angenommen werden, dass die Bildung der Grenzschicht durch die Art des Auftrags der Polyvinylalkohol-Lösung (Aufrakeln) verursacht wird.

Die Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die Art des Auftrags der PVOH-Lösung in Verbindung mit der PE-Folie zu einer molekularen Struktur innerhalb des Polyvinylalkohols führt, die die Permeabilität gegenüber Wasserdampf herabsetzt.

In der Literatur finden sich keine Hinweise darauf, dass dieser Effekt schon bei anderen Untersuchungen beobachtet wurde. Aus diesem Grund wurde zu dieser Thematik ein Patent eingereicht.¹⁴⁵

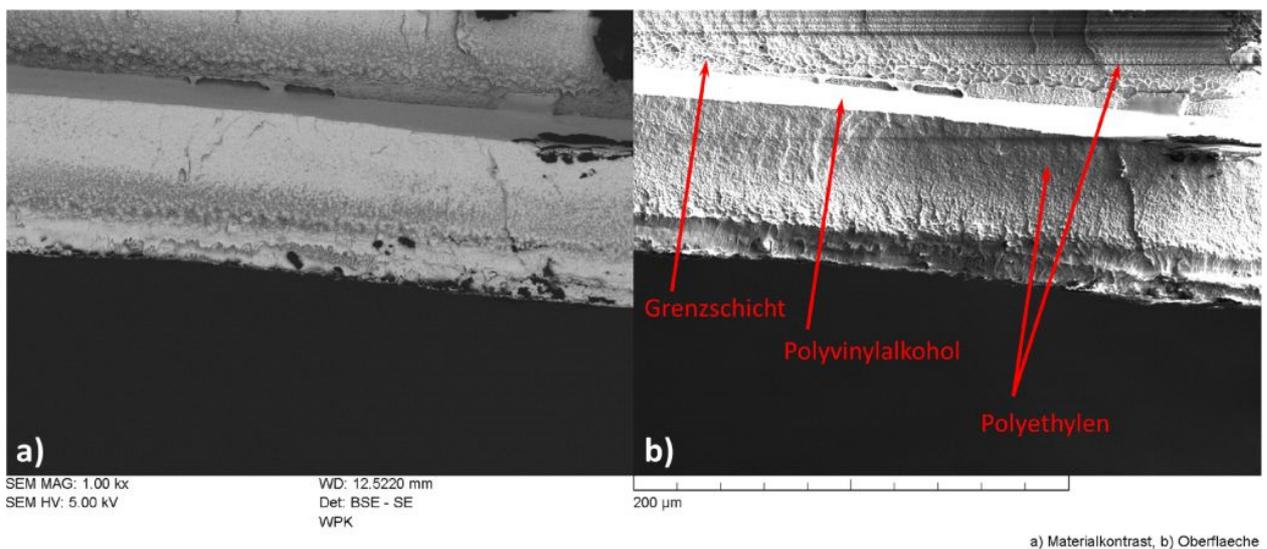


Abbildung IV.8: REM-Aufnahmen eines Mehrschichtverbunds, bestehend aus zwei PE-Folien mit einer dazwischenliegenden aufgerakelten PVOH-Schicht.

**1.5 BESTIMMUNG DER WASSERDAMPFDURCHLÄSSIGKEIT VON OPTIMIERTEN MEHRSCICHT-
VERBUNDEN UNTER AUSGEWÄHLTEN BEDINGUNGEN**

Da ein Verpackungsmaterial unterschiedlichen Umweltbedingungen ausgesetzt sein kann und sich die Permeationseigenschaften dabei aber nicht verändern sollen, wurden Permeationsmessungen an optimierten Verbunden unter ausgewählten Bedingungen durchgeführt. Die Probenherstellung erfolgte bei Lenzing Plastics GmbH und Co. KG (analog zu der in Kapitel III-3.1.1.2 beschriebenen Herstellung). Die Ergebnisse der Messungen (siehe Tabelle IV.9) zeigen, dass die für die Anwendung geforderte Permeabilität von $0,1 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ in den meisten Fällen erreicht werden kann. Dies zeigt, dass eine Veränderung der Umgebungstemperatur keinen negativen Einfluss auf die Permeationseigenschaften der Verbunde hat.

Tabelle IV.9: Permeabilität P von optimierten Mehrschichtverbunden unter ausgewählten Bedingungen (nmb...nicht messbar, da der ermittelte Wert unterhalb der Nachweisgrenze des Messgeräts liegt). Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um ExtraSolution PermeH₂O. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.**

	Belastung (Lagerung der Probe bei unterschiedlichen Bedingungen)	Permeabilität bei 23 °C und 85 % rF *50 °C und 50 % rF	
		P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
	PE₁ ohne Belastung	1,2	0,07
	4*PE₁ ohne Belastung	0,32	0,09
Probe 1	4*PE ₁ /3*PVOH(D) ohne Belastung	**nmb	-
Probe 2	4*PE ₁ /3*PVOH(D) ohne Belastung	0,08	0,03
Probe 3	Lagerung von Probe 1 für 24 h bei 40 °C und 50 % rF	0,09	0,03
Probe 4	Lagerung von Probe 2 für 24 h bei 40 °C und 50 % rF	0,09	0,03
Probe 5	Lagerung von Probe 4 für 24 h bei 50 °C und 50 % rF	**nmb	-
*Probe 6	Messung von Probe 5 bei 50 °C und 50 % rF	1,0	0,3

Probe 7	Probe 6 ohne Belastung	0,13	0,04
Probe 8	Lagerung von Probe 7 für 24 h bei 60 °C und 50 % rF	0,08	0,03
Probe 9	Lagerung von Probe 8 für 24 h bei -10 °C	0,09	0,03

1.6 ZUSAMMENFASSUNG

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse festgehalten werden. Mit der gravimetrischen Methode konnte ein einfach durchzuführendes Messverfahren zur Bestimmung der Permeabilität entwickelt werden, das eine erste Abschätzung mit reproduzierbaren Werten erlaubt. Dabei ist zu beachten, dass die Absolutwerte stark von den Ergebnissen der instrumentellen Verfahren abweichen.

Während die Oberflächenpolarität und das Molekulargewicht keinen Einfluss auf die Permeabilität haben, konnte anhand von Polyvinylalkohol gezeigt werden, dass die Permeabilität mit steigendem Hydrolysegrad und steigender Kristallinität abnimmt. Der Einfluss der Vernetzung auf die Permeationseigenschaften ist gering, eine Erhöhung der Permeabilität konnte in den meisten Fällen jedoch festgestellt werden.

Auch in Mehrschichtverbunden zeigt Polyvinylalkohol gute Barriereigenschaften, wobei nachgewiesen werden konnte, dass eine bloße Erhöhung der Anzahl der Lagen nicht ausreicht. Grund dafür ist, dass die gebildete Grenzschicht zwischen Polyethylen und dem aufgerakelten Polyvinylalkohol für die Barriere verantwortlich ist. Wie bereits erwähnt wurde, konnte in der Literatur kein Hinweis auf diesen Effekt gefunden werden, weshalb zu dieser Thematik ein Patent eingereicht wurde.

Die geforderten Anforderungen an eine Barrierschicht aus Polyvinylalkohol wurden auch bei erhöhter bzw. verringerter Temperatur erfüllt.

2 DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL UND SEINEN COPOLYMEREN ALS BARRIEREMATERIAL MIT GESTEUERTER WASSERDAMPFDURCHLÄSSIGKEIT BEI GLEICHZEITIGER SPERRWIRKUNG GEGEN WASSER IN FLÜSSIGER PHASE

Ausgehend von vorangegangenen Untersuchungen zum Einsatz von Polyvinylalkohol als Barrierematerial mit verringerter Wasserdampfdurchlässigkeit (siehe Kapitel IV-1) steht in diesem Kapitel der Einsatz von Polyvinylalkohol und seinen Copolymeren als Funktionsschicht mit verringerter Durchlässigkeit gegenüber Wasser in flüssiger Phase im Mittelpunkt. Gleichzeitig sollen die entwickelten Verbundmaterialien eine geringe Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf aufweisen. Mögliche Einsatzgebiete für solche Verbunde sind beispielsweise die Textilindustrie oder die Bauindustrie.

Ziel der Untersuchungen war es ein Material zu entwickeln, das geeignete mechanische Eigenschaften aufweist, um in der Bauindustrie als Dachbahn Einsatz zu finden (siehe Kapitel II-8). Das Material muss hierfür eine ausreichende Flexibilität aufweisen, um eine Rissbildung durch sprödes Verhalten zu vermeiden. Durch die Zugabe von Füllstoffen kann eine Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit des jeweiligen Materials erreicht werden, indem Füllstoffe in die Folien eingebracht werden. Ausgehend von den Ergebnissen der Evaluierung verschiedener Materialien als Barrierematerial gegen Wasserdampf (siehe Kapitel IV-1), wurde Polyvinylalkohol als Basis für die folgenden Versuche verwendet. Um die Wasserbeständigkeit von Polyvinylalkohol zu gewährleisten, muss das Material vernetzt werden. Die Erhöhung der Sprödigkeit des Materials durch den Vernetzungsvorgang¹⁴⁶, macht es allerdings notwendig den Polyvinylalkohol mit flexiblen Materialien zu mischen. Aufgrund ihrer Eigenschaften wurden zu diesem Zweck Polyurethan und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) untersucht.

2.1 ENTWICKLUNG VON NEUEN POLYMERBLENDEN MIT VERRINGERTER WASSERDURCHLÄSSIGKEIT

Im ersten Schritt wurden Filme aus Polyvinylalkohol, Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) und Polyurethan hergestellt (siehe Kapitel III-3.1.1) und auf ihre Wasserdampfdurchlässigkeit untersucht. Die Permeabilität von Polyvinylalkohol-Filmen gegenüber Wasserdampf wurde in Kapitel IV-1 bereits ausführlich diskutiert. Die Flexibilität der reinen Polyurethanfilme war so groß, dass die Filme beim Entformen gedehnt wurden. Eine Untersuchung der Filme war aufgrund der Vorschädigung deshalb nicht aussagekräftig. Tabelle IV.10 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Wasser-

dampfdurchlässigkeit der reinen Polymerfilme. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wurde mit der gravimetrischen Methode bestimmt. Zur Beschleunigung wurde sie bei erhöhter Temperatur (50 °C) durchgeführt (siehe Kapitel III-3.1.2.1).

Tabelle IV.10: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polymer-Filmen zur Bestimmung des Einflusses der Polyurethankonzentration auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Permeabilität bei 50 °C und 100 % rF	
	P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
PVOH(D)	610	30
Co(PVOH-PVAm)	2800	120
PU ₁	Die Proben wurden beim Entformen stark gedehnt, die Permeabilität wurde daher nicht bestimmt.	

Die Ergebnisse zeigen, dass das Copolymer Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) eine höhere Wasserdampfdurchlässigkeit aufweist als Polyvinylalkohol. Als Grund hierfür kann die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen angeführt werden. Bei Polyvinylalkohol können mehr Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, wodurch die Permeabilität verringert wird.

Im nächsten Schritt wurde die Permeabilität verschiedener Blend-Materialien untersucht. Durch die Zugabe von Polyurethan sollte die Flexibilität der Filme erhöht werden. Entgegen der Erwartungen waren die hergestellten Proben aus Polyvinylalkohol und Polyurethan sehr spröd und konnten nicht mehr entformt werden. Aus diesem Grund wurde Polyvinylalkohol für den Einsatz als Barrierematerial für Verbunde mit verringerter Wasserdurchlässigkeit nicht weiter untersucht. Für die Untersuchungen wurde nur mehr das Copolymer Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) als Basismaterial eingesetzt. Die folgende Tabelle (Tabelle IV.11) zeigt die Ergebnisse der untersuchten Filme und die Abhängigkeit der Permeabilität vom Gehalt an Polyurethan.

Bei Betrachtung der Permeationskennwerte wird deutlich, dass durch das Blenden von Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) mit Polyurethan neben der Flexibilität auch die Wasserdampfdurchlässigkeit

erhöht werden kann. Ein Einfluss der Polyurethankonzentration (Co(PVOH-PVAm)/PU₁(50) und Co(PVOH-PVAm)/PU₁(100)) konnte dagegen nicht festgestellt werden.

Tabelle IV.11: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polymer-Filmen zur Evaluierung verschiedener Blend-Materialien und des Einflusses der Polyurethankonzentration auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Permeabilität bei 50 °C und 100 % rF	
	P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
Co(PVOH-PVAm)	2800	120
PVOH(D)/PU ₁ (50)	Filme konnten nicht entformt werden.	
PVOH(D)/PU ₁ (100)	Filme konnten nicht entformt werden.	
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)	2300	310
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)	2000	300

2.2 STEUERUNG DER WASSERDAMPFDURCHLÄSSIGKEIT DURCH ZUSATZ VON AUSGEWÄHLTEN ADDITIVEN

Zur Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit der entwickelten Blend-Materialien wurden unterschiedliche Füllstoffe (Cellulose CP5, Zeolith Mono Inzeo 15/5 und Zeolith Mono Inzeo 80) eingesetzt. Tabelle IV.12 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Permeationsmessungen.

Tabelle IV.12: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polymer-Filmen zur Bestimmung des Einflusses der Füllstoffkonzentration auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Permeabilität bei 50 °C und 100 % rF	
	P [g · (m ² · d) ⁻¹]	PK [(g · mm) · (m ² · d) ⁻¹]
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)	2000	300
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/CP5(5)	1800	270
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/CP5(25)	1600	220
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/CP5(50)	1500	250
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/M15/5(60)	1800	370
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/M15/5(200)	1300	360
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/M80(60)	1800	430
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/M80(200)	1500	620
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)/M80(400)	1300	870

Zur Verdeutlichung der Trends wurden Diagramme erstellt (siehe Abbildung IV.9). Während der Einsatz von Cellulose (Abbildung IV.9a) eine leichte Abnahme der Permeationskennwerte bewirkt, kann durch die Zugabe von Zeolith (siehe Abbildung IV.9b und c) die Wasserdampfdurchlässigkeit erhöht werden. Im Gegensatz zu Zeolith Mono Inzeo 15/5 (Abbildung IV.9b) zeichnet sich beim Einsatz von Zeolith Inzeo Mono 80 als Füllstoff (Abbildung IV.9c) ein deutlicher Trend in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration ab.

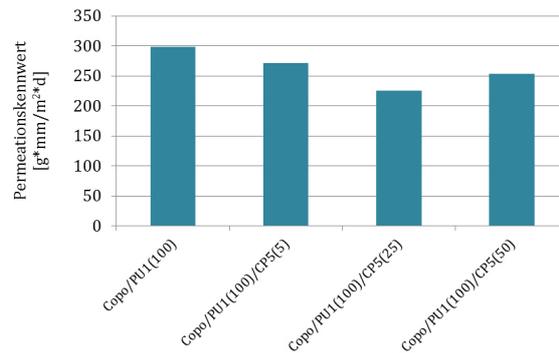


Abbildung IV.9a: Einfluss von Cellulose CP5 als Füllstoff auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.

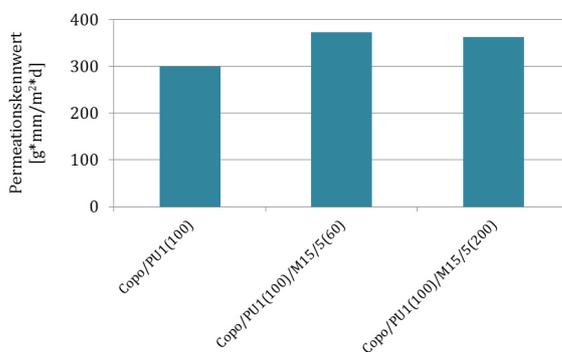


Abbildung IV.9b: Einfluss von Zeolith Mono Inzeo 15/5 als Füllstoff auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.

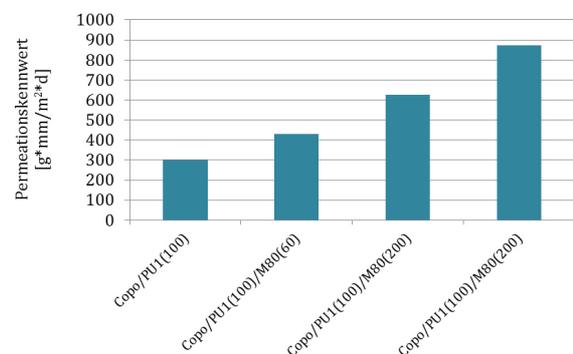


Abbildung IV.9c: Einfluss von Zeolith Mono Inzeo 80 als Füllstoff auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.

Abbildung IV.9: Trends bei der Zugabe von verschiedenen Füllstoffen zur Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit eines Blend-Materials bestehend aus Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) und 100 phr Polyurethan Impranil DL 1380 (Co(PVOH-PVAm)/PU₁(100)).

Die deutliche Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit bei der Verwendung des Füllstoffs Zeolith Mono Inzeo 80 kann auf die Größe der Partikel zurückgeführt werden. Die Partikel sind so groß, dass sie Fehlstellen in die Folie einbringen, die neue Diffusionswege bilden. Die Anzahl der Diffusionswege steigt mit der Erhöhung der Füllstoffkonzentration, wodurch die Wasserdampfdurchlässigkeit erhöht wird. Durch die Fähigkeit von Cellulose Wasser aufzunehmen kann die Diffusion verzögert werden.

2.3 HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTVERBUNDEN UND EINFLUSS AUF DIE PERMEATION VON WASSERDAMPF

Nach den durchgeführten Vorversuchen und der Evaluierung verschiedener Materialien und des Einflusses von Füllstoffen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit wurden Mehrschichtverbunde hergestellt und ihre Wasserdampfdurchlässigkeit wurde bestimmt. Für die Herstellung der Verbunde wurden unterschiedliche Materialien (Herstellung der Lösungen siehe Kapitel III-3.1.1.1) mit verschiedenen Nassfilm-Schichtdicken (120 und 300 μm) auf ein Vlies aufgerakelt. Die untersuchten Polymer-Lösungen wurden mit GE 100 vernetzt.

Tabelle IV.13: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Verbundmaterialien zur Bestimmung des Einflusses von Füllstoffen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei dem eingesetzten Vernetzer handelt es sich um GE 100 mit einem Anteil von 10 phr. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um Gintronic GravicTest 6300 (Dry-Cup). Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Bezeichnung	23 °C und 75 % rF			
	Nassfilm-Schichtdicke: 120 μm		Nassfilm-Schichtdicke: 300 μm	
	P [g·(m ² ·d) ⁻¹]	PK [(g·mm)·(m ² ·d) ⁻¹]	P [g·(m ² ·d) ⁻¹]	PK [(g·mm)·(m ² ·d) ⁻¹]
Co(PVOH-PVAm)	410	180	180	80
Co(PVOH-PVAm)/TENDEL Gel(5)	410	180	320	150
Co(PVOH-PVAm)/TENDEL Gel(20)	390	170	320	150
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/CP5(7,5)	410	180	30	14
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/CP5(35)	350	150	48	22
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/M15/5(80)	430	190	150	70
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/M80(80)	490	230	92	42

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Permeationsmessungen von Verbunden mit einer Nassfilm-Schichtdicke der Barrierschicht von 120 μm fällt auf, dass sich die Kennwerte kaum voneinander unterscheiden. Das legt die Vermutung nahe, dass die Schichtdicke nicht ausreicht, um ein vollständiges Benetzen des Trägervlieses zu erreichen. Bei den Verbunden mit einer Nassfilm-Schichtdicke des Barriermaterials von 300 μm zeigen sich deutliche Unterschiede in den Permeationskennwerten.

Anders als bei den Ergebnissen der Permeabilitätsmessungen der reinen Beschichtungsmaterialien (ohne Vlies) zeigt der Verbund mit der Beschichtung Co(PVOH-PVAm)/PU₁(50)/M80(80) vergleichsweise geringe Permeationskennwerte. Als Grund hierfür kann die Tatsache angeführt werden, dass das Beschichtungsmaterial zur Verringerung der Wasserlöslichkeit zusätzlich vernetzt wurde, was zu einer Verringerung der Permeabilität führt.⁷¹⁻⁷³ Zusätzlich ist zu beachten, dass die Werte nicht direkt mit denen der reinen Folien verglichen werden können, da es sich um unterschiedliche Messverfahren handelt (beschleunigte gravimetrische Methode und Gintronic GraviTest 6300).

Die Verbunde, deren Beschichtung mit TENCEL Gel versetzt wurde, weisen die höchste Permeabilität gegenüber Wasserdampf auf. Eine Abhängigkeit der Permeabilität von der Füllstoffkonzentration kann nicht festgestellt werden. Da dem Grundmaterial der Beschichtung kein Polyurethan beige-mengt wurde, kann angenommen werden, dass das Material nicht flexibel genug war, was zu einer erhöhten Anfälligkeit für Mikrorissbildung führt.

Eine Abhängigkeit der Permeabilität von der Füllstoffkonzentration konnte nicht nachgewiesen werden.

2.4 HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTVERBUNDEN UND EINFLUSS AUF DIE PERMEATION VON WASSER IN FLÜSSIGER PHASE

Um die untersuchten Materialien als Beschichtung in Dachbahnen einsetzen zu können (siehe Kapitel II-8) müssen sie neben einer ausreichend hohen Wasserdampfdurchlässigkeit eine Barrierewirkung gegen Wasser in flüssiger Form aufweisen. Daher wurden die hergestellten Verbunde (bestehend aus dem Trägervlies und der entsprechenden Polymerbeschichtung) zusätzlich einer Messung zur Bestimmung des maximalen hydrostatischen Drucks bis zur ersten Permeation von Wasser unterzogen (Messmethode siehe Kapitel III-3.1.2.5). Der geforderte Wert für den hydrostatischen Druck liegt bei 1,2 *bar*. Da die Ergebnisse der Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit (siehe Kapitel IV-2.3) zeigten, dass eine Nassfilm-Schichtdicke von 120 μm nicht ausreichend ist, wurde die Wasserdurchlässigkeit nur von Verbunden bestimmt, bei denen die Nassfilm-Schichtdicke der Beschichtung 300 μm beträgt.

Tabelle IV.14: Übersicht über die Ergebnisse zur Bestimmung des hydrostatischen Drucks bis zur ersten Permeation des Wassers von ausgewählten Verbundmaterialien. Die mit * gekennzeichnete Probe konnte aufgrund einer Beschädigung der Beschichtung nicht gemessen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Bezeichnung	Hydrostatischer Druck [<i>bar</i>]
Co(PVOH-PVAm)	< 0,02
Co(PVOH-PVAm)/TENCEL Gel(5)	< 0,02
Co(PVOH-PVAm)/TENCEL Gel(20)	< 0,04
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/CP5(7,5)	*
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/CP5(35)	< 0,02
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/M15/5(80)	< 0,02
Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (50)/M80(80)	< 0,02

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der geforderte hydrostatische Druck bei keinem der Beschichtungs-Materialien erreicht werden konnte. Die Wasserlöslichkeit der Barrierschicht ist zu hoch, um eine ausreichende Sperrwirkung gegen Wasser zu gewährleisten. Durch den Kontakt mit dem Wasser tritt ein Quellen der Beschichtung ein, die ein Lösen vom Vlies zur Folge hat (siehe Abbildung IV.10).

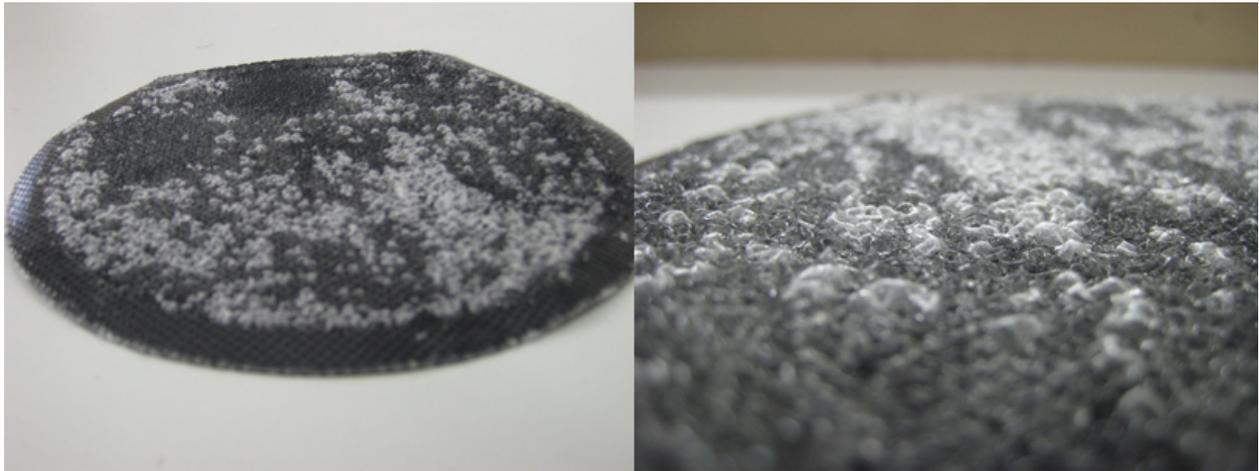


Abbildung IV.10: Beispiel einer gequollenen Beschichtung nach der Messung zur Bestimmung des hydrostatischen Drucks bis zur ersten Permeation des Wassers.

Die Ergebnisse der Versuche in diesem Kapitel zeigen, dass im Rahmen der Arbeiten ein flexibles Material entwickelt werden konnte, dessen Permeabilität gegenüber Wasserdampf durch die Zugabe von Füllstoffen gesteuert werden kann. Die Ergebnisse zeigen weiter, dass eine entsprechend hohe Schichtdicke der Barrierschicht notwendig ist, um das Trägervlies vollständig und ohne Fehlstellen zu beschichten.

Um die geforderte Wasserbeständigkeit der Barrierschicht zu erreichen, sind weitere Entwicklungen notwendig. Einen möglichen Ansatz bietet hier die Vernetzung des Polymers.^{14,147}

3 VERNETZUNG VON POLYVINYLALKOHOL ZUR VERRINGERUNG DER WASSERLÖSLICHKEIT

Wie bereits beschrieben wurde, handelt es sich bei Polyvinylalkohol um ein wasserlösliches Polymer.^{13,14} Die letzten Kapitel beschäftigten sich eingehend mit der Wasserdampfdurchlässigkeit von Polyvinylalkohol, Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) und entsprechenden Blend-Materialien. Es zeigt sich, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit der entwickelten Materialien zwar steuerbar ist, eine Wasserbeständigkeit ist jedoch nicht gegeben. In weiterer Folge stellt sich nun die Frage, in welchem Maß das Barrierematerial während der Anwendung mit Wasser in Berührung kommt und wie man ein Quellen oder Auflösen verhindern kann. In der Literatur finden sich bereits ausführliche Arbeiten zu der Thematik zum Einfluss der Vernetzung auf die Wasserlöslichkeit.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Vernetzung von Polyvinylalkohol für den Einsatz in technischen Anwendungen, in denen eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Wasser gefordert wird. In Kapitel IV-1.3 wurde bereits gezeigt, dass eine Vernetzung der Filme mit Polyacrylsäure die Permeation von Wasserdampf merklich erhöht.

Für die Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol, wurden unterschiedliche Polyvinylalkohol-Typen vernetzt, wobei der Vernetzer-Typ, die Vernetzungskonzentration und die Vernetzungszeit variiert wurden. An den hergestellten Filmen wurden anschließend Gleichgewichtsquellungen durchgeführt. Die Herstellung der untersuchten Proben erfolgte parallel zur Herstellung der Filme für die Bestimmung der Permeabilität (siehe Kapitel III-3.1.1.1) und die Vorgehensweise bei der Gleichgewichtsquellung wurde bereits in Kapitel III-3.1.4.2 eingehend beschrieben.

Tabelle IV.15 liefert eine Beschreibung der Proben, die für die Gleichgewichtsquellung hergestellt wurden. Aus den Lösungen wurden Filme gegossen und anschließend für 1 h bzw. 17 h bei 70 °C getempert bzw. vernetzt, um zusätzlich den Einfluss der Vernetzungszeit untersuchen zu können.

Tabelle IV.15: Bezeichnung der Proben für die Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf das Quellverhalten von Polyvinylalkohol-Filmen in Wasser. Für die Untersuchungen wurden folgende PVOH-Typen eingesetzt: BF-04 der Firma Colltec (PVOH(C)), PVA der Firma Sigma Aldrich (PVOH(S)), Elvanol 90-50 der Firma DuPont (PVOH(D)) und Mowiol 28-99 der Firma Kuraray (PVOH(K)). Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Vernetzer	Vernetzerkonzentration [phr]						
		1	2,5	5	10	20	25	50
PVOH/PAS(1)	PAS	x						
PVOH/PAS(2,5)			x					
PVOH/PAS(5)					x			
PVOH/PAS(10)						x		
PVOH/PAS(20)	MSA					x		
PVOH/MSA(10)					x			
PVOH/MSA(25)							x	
PVOH/MSA(50)								x

3.1 EINFLUSS DER VERNETZUNG MIT POLYACRYLSÄURE AUF DAS QUELLVERHALTEN VON POLYVINYLALKOHOL IN WASSER

Abbildung IV.11 zeigt schematisch die Reaktion bei der Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure:

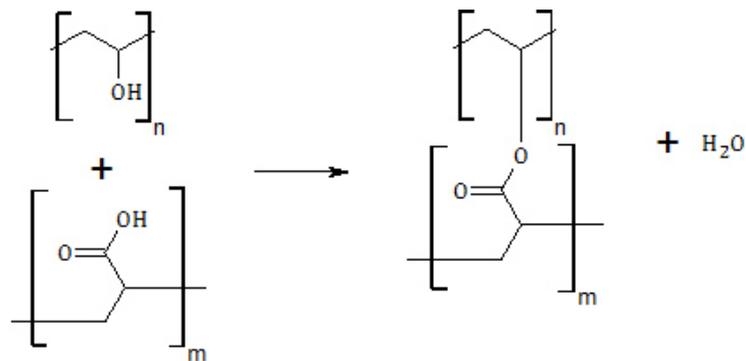


Abbildung IV.11: Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure.

Die folgenden Diagramme zeigen die Ergebnisse der Sol-Gel Analyse. Dabei steht der rote Graph für die Filme, die für 1 h getempert wurden. Die Filme, die für 17 h getempert bzw. vernetzt wurden, werden durch den grünen Graph dargestellt. Bei den Graphen handelt es sich um lineare Ausgleichsgeraden, die den Trend der Datenpunkte verdeutlichen sollen. Die farblich hinterlegten Bereiche beziehen die Standardabweichung mit ein und geben damit Aufschluss über die Schwankungsbreite der Messdaten.

Bei den ersten untersuchten Proben handelt es sich um PVOH(C)-Filme (siehe Abbildung IV.12, links). Bei Betrachtung des roten Graphen (Vernetzungszeit: 1 h) ist kein Einfluss der Vernetzerkonzentration zu sehen. Der Quellgrad kann durch die Erhöhung der Konzentration der Polyacrylsäure nicht verringert werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben nach einer Vernetzungszeit von 17 h (grüner Graph) bei höheren Vernetzungskonzentrationen einen geringeren Quellgrad. Vergleicht man die beiden Graphen miteinander, so zeigt sich, dass sich eine Erhöhung der Vernetzungszeit positiv auf den Quellgrad auswirkt und die Filme mit zunehmender Vernetzungszeit weniger stark quellen. Betrachtet man die Ergebnisse der PVOH(S)-Filme (siehe Abbildung IV.12, rechts), so ist der Einfluss der Vernetzerkonzentration deutlich zu erkennen. Der Quellgrad kann von ca. 900 auf weniger als 200 % verringert werden. Der Graph der für 17 h vernetzten Proben (grüner Graph) zeigt einen leicht zunehmenden Verlauf mit zunehmender Konzentration der Polyacrylsäure. Bei Betrachtung

der Standardabweichung der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration keinen eindeutigen Einfluss auf die Wasserbeständigkeit der Filme hat. Der Einfluss der Vernetzungszeit kann, vergleicht man die Ergebnisse mit denen der Gleichgewichtsquellung der PVOH(C)-Filme, bestätigt werden. Die Filme aus dem teilhydrolysierten Polyvinylalkohol PVA von Sigma Aldrich sind mit einem Quellgrad von bis zu 900 % wesentlich weniger beständig gegen Wasser, als die PVOH(C)-Filme. Das bedeutet, dass der Vorgang des Temperns bereits einen Einfluss auf die Wasserlöslichkeit der Filme hat.

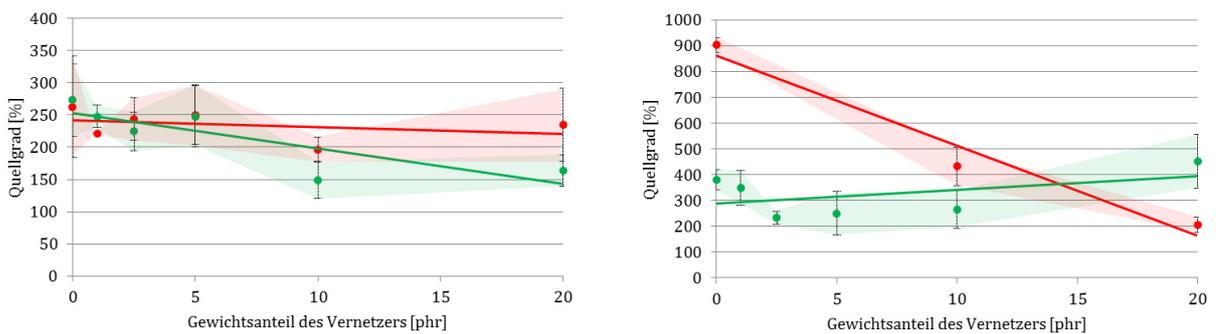


Abbildung IV.12: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Abbildung IV.13 zeigt die Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung von PVOH(D)-Filmen (links in der Abbildung) und PVOH(K)-Filmen (rechts in der Abbildung), die mit Polyacrylsäure vernetzt wurden. Der Quellgrad der PVOH(D)-Filme nimmt mit erhöhter Vernetzerkonzentration zu, was darauf hindeutet, dass die Vernetzung der Filme durch die Zugabe von Polyacrylsäure bei einer geringen Vernetzungszeit nicht erhöht werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei Betrachtung des grünen Graph (Vernetzungszeit 17 h), dass eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration eine Verringerung des Quellgrads zur Folge hat. Der Vergleich der beiden Graphen zeigt, dass eine Erhöhung der Vernetzungszeit zu einer erhöhten Vernetzung der Filme und damit zu einer Verringerung des Quellgrads führt. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung von PVOH(K)-Filmen zeigen, dass auch hier eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration und eine Erhöhung der Vernetzungszeit zu einer Verringerung des Quellgrads führen. Eine Vernetzung der Filme führt zu einer Abnahme des Gehaltes an Hydroxylgruppen und damit zu einer Verringerung der Wasseraufnahme.

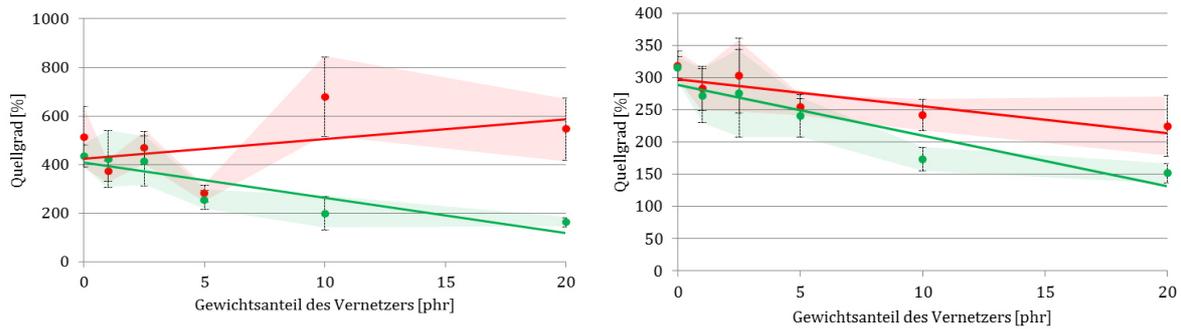


Abbildung IV.13: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Zusätzlich zum Einfluss der Vernetzung auf den Quellgrad, wurde auch der Einfluss auf den Gelanteil untersucht. Abbildung IV.14 zeigt die Ergebnisse der Sol-Gel Analyse von PVOH(C)-Filmen (in der Abbildung links) und von PVOH(S)-Filmen (in der Abbildung rechts). Bei Betrachtung der Diagramme fällt auf, dass eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration und der Vernetzungszeit eine Erhöhung des Gelanteils von PVOH(C)-Filmen zur Folge hat.

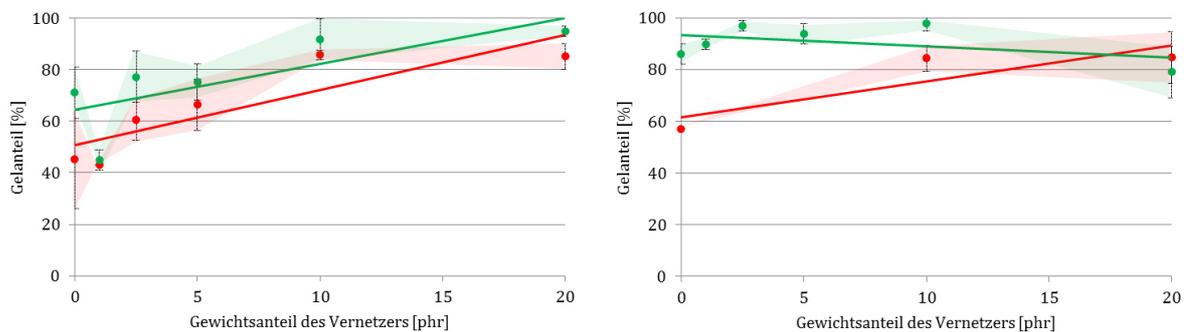


Abbildung IV.14: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung von PVOH(S)-Filmen zeigen, dass der Gelanteil von Filmen die für 1 h vernetzt wurden mit Erhöhung der Vernetzerkonzentration zunimmt. Durch Erhöhung der Vernetzungszeit kann der Gelanteil erhöht werden.

Die Diagramme in Abbildung IV.15 zeigen die Ergebnisse der Sol-Gel Analyse von PVOH(D)-Filmen (in der Abbildung links) und PVOH(K)-Filmen (in der Abbildung rechts). Es kann festgestellt werden, dass der Gelanteil von PVOH(D)-Filmen sowohl durch Vernetzungszeit, als auch durch Vernetzerkonzentration erhöht werden kann. Damit kann der bisherige Trend bestätigt werden. Die Ergebnisse zeigen weiter, dass PVOH(K)-Filme bereits ohne Vernetzung einen hohen Gelanteil aufweisen. Durch Erhöhung von Vernetzerkonzentration und Vernetzungszeit kann der Gelanteil jedoch geringfügig erhöht werden.

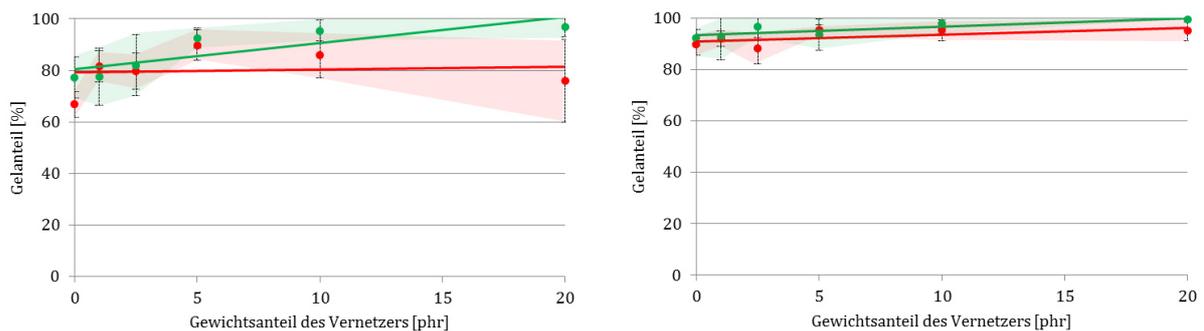


Abbildung IV.15: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Tabelle IV.16: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung bezüglich des Quellgrads in % von mit Polyacrylsäure vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen. Die mit * gekennzeichneten Proben konnten nicht vermessen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden. Bei den Werten handelt es sich um einen Mittelwert aus zehn Messungen.

Name	Vernetzungszeit [h]	Vernetzerkonzentration [phr]					
		0	1	2,5	5	10	20
		Quellgrad [%]					
PVOH(C)	1	260 ± 80	220 ± 10	240 ± 30	250 ± 50	200 ± 20	240 ± 60
	17	270 ± 60	250 ± 20	220 ± 30	250 ± 50	150 ± 30	160 ± 20
PVOH(S)	1	900 ± 30	*	*	*	430 ± 80	210 ± 30
	17	380 ± 40	350 ± 70	230 ± 30	250 ± 80	270 ± 80	450 ± 100
PVOH(D)	1	510 ± 120	370 ± 40	470 ± 70	280 ± 40	680 ± 160	550 ± 130
	17	430 ± 50	420 ± 120	410 ± 100	260 ± 40	200 ± 70	160 ± 20
PVOH(K)	1	320 ± 20	280 ± 30	300 ± 60	250 ± 10	240 ± 20	220 ± 50
	17	320 ± 20	270 ± 40	280 ± 70	240 ± 30	170 ± 20	150 ± 20

		Gelanteil [%]					
PVOH(C)	1	45 ± 20	43 ± 0	60 ± 8	66 ± 10	86 ± 2	85 ± 5
	17	71 ± 10	45 ± 4	77 ± 10	75 ± 7	92 ± 8	95 ± 2
PVOH(S)	1	57 ± 0	*	*	*	84 ± 5	85 ± 10
	17	86 ± 4	90 ± 2	97 ± 2	94 ± 4	98 ± 3	79 ± 10
PVOH(D)	1	67 ± 5	81 ± 6	80 ± 7	90 ± 6	86 ± 9	76 ± 16
	17	77 ± 8	77 ± 11	82 ± 12	93 ± 4	95 ± 4	97 ± 4
PVOH(K)	1	90 ± 4	92 ± 3	88 ± 6	95 ± 2	95 ± 4	95 ± 4
	17	92 ± 3	93 ± 9	97 ± 4	94 ± 6	98 ± 4	99 ± 1

Tabelle IV.16 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung von mit Polyacrylsäure vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen. Die Quellung wurde für 24 h bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass PVOH(C) und PVOH(K) auch im nicht vernetzten Zustand schon einen vergleichsweise geringen Quellgrad und einen hohen Gelanteil aufweisen. Je nach Polyvinylalkohol-Typ ist eine erhöhte Temperatur notwendig, um ihn in Wasser zu lösen. Die Vernetzung mit Polyacrylsäure führt zu einer Verbesserung der Wasserbeständigkeit der Filme. Derselbe Trend kann bei einer Erhöhung der Vernetzungszeit beobachtet werden. Die Filme aus dem teilhydrolysierten PVOH(S) zeigen die größten Quellgrade. Ein Teil der Proben, die für 1 h vernetzt wurden, waren nach einer Quellung für 24 h bereits aufgelöst, weswegen ihr Quellgrad nicht bestimmt werden konnte (mit * gekennzeichnete Proben).

Weiter kann festgestellt werden, dass durch eine Erhöhung der Vernetzungszeit eine Erhöhung des Gelanteils erreicht werden kann. Die Erhöhung der Vernetzerkonzentration führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Gelanteils. Die PVOH(K)-Filme weisen auch ohne Vernetzung bereits einen vergleichsweise hohen Gelanteil auf. Eine Vernetzung von PVOH mit 20 phr Polyacrylsäure führt nach einer Vernetzungszeit von 17 h jedoch bei allen untersuchten PVOH-Typen zu einem Gelanteil von annähernd 100 %.

3.2 EINFLUSS DER VERNETZUNG MIT MALEINSÄUREANHYDRID AUF DAS QUELLVERHALTEN VON POLYVINYLALKOHOL IN WASSER

Bei dem zweiten untersuchten Vernetzer handelt es sich um Maleinsäureanhydrid (Vernetzungsreaktion siehe Abbildung IV.16).

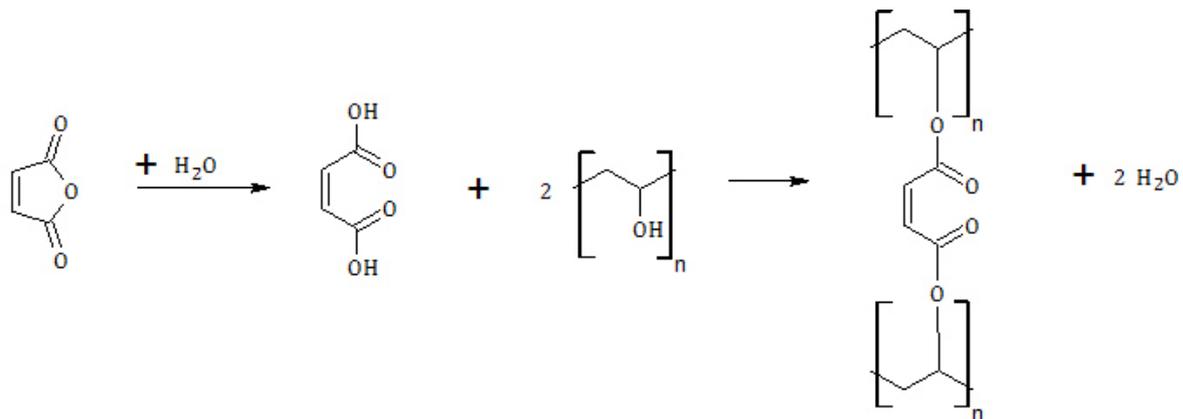


Abbildung IV.16: Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Maleinsäureanhydrid.

Die folgenden Diagramme zeigen die Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung. Bei dem ersten untersuchten Material handelt es sich um PVOH(C)-Filme (siehe Abbildung IV.17 links). Die Erhöhung der Vernetzerkonzentration hat bei den Filmen, die für 1 h vernetzt wurden, keinen Einfluss. Der Quellgrad bleibt annähernd gleich. Erst bei einer Vernetzungszeit von 17 h führt die Erhöhung der Vernetzerkonzentration zu einem verbesserten Quellverhalten in Wasser.

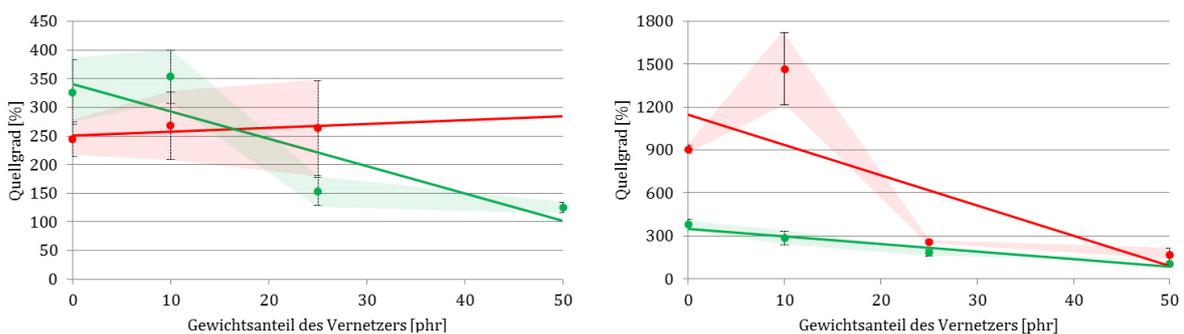


Abbildung IV.17: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Betrachtet man die Ergebnisse der PVOH(S)-Filme (siehe Abbildung rechts), so kann man erkennen, dass sich der Quellgrad durch die Zugabe von Maleinsäureanhydrid senken lässt. Eine zusätzliche Verbesserung des Quellverhaltens der PVOH(S)-Filme in Wasser kann durch eine Erhöhung der Vernetzungszeit erreicht werden.

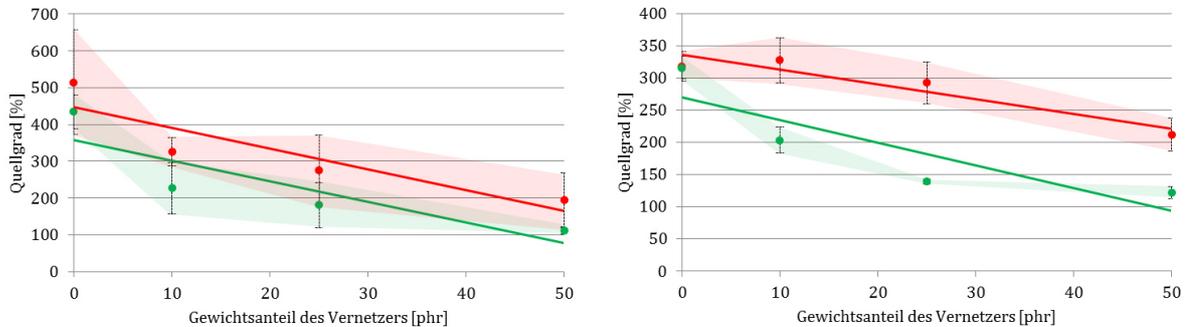


Abbildung IV.18: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Abbildung IV.18 zeigt die Ergebnisse der Sol-Gel Analyse von PVOH(D)-Filmen (in der Abbildung links) und PVOH(K)-Filmen (in der Abbildung rechts). Es kann beobachtet werden, dass der Quellgrad der untersuchten PVOH(D)-Filme durch die Erhöhung der Vernetzerkonzentration abnimmt. Das Quellverhalten der Filme in Wasser kann bei Zugabe von Maleinsäureanhydrid durch eine Erhöhung der Vernetzungszeit verbessert werden. Analog zu den Ergebnissen der PVOH(D)-Filme (zeigen auch die PVOH(K)-Proben eine Verringerung des Quellgrads nach Erhöhung der Vernetzerkonzentration. Durch die Erhöhung der Vernetzungszeit von 1 h auf 17 h konnten die Quellgrade weiter verringert werden.

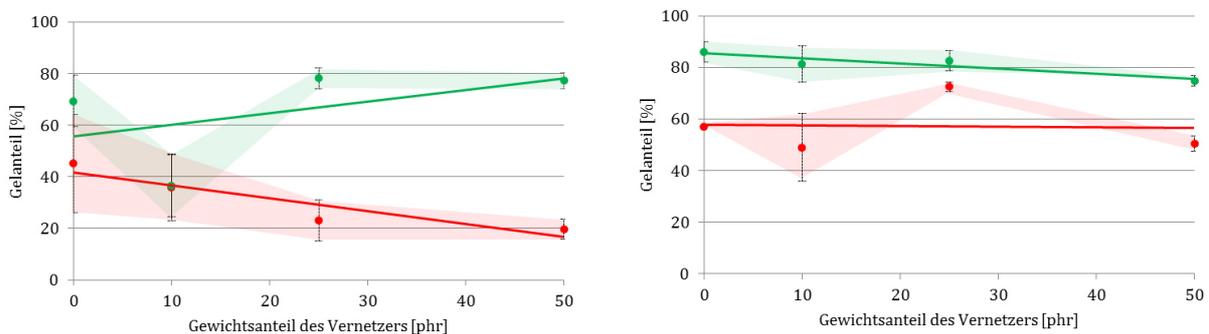


Abbildung IV.19: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Die folgenden Diagramme zeigen die Veränderung des Gelanteils von PVOH-Filmen durch die Vernetzung mit Maleinsäureanhydrid. Abbildung IV.18 zeigt, dass der Gelanteil bei PVOH(C)-Filmen (in der Abbildung links), die mit Maleinsäureanhydrid vernetzt wurden, durch die Erhöhung der Vernetzungszeit erhöht werden kann. Anders als bei den mit Polyacrylsäure vernetzten Filmen, nimmt der Gelanteil mit zunehmender Vernetzerkonzentration allerdings ab. Ein Grund hierfür ist die hohe Menge an Vernetzer, die zugegeben werden muss. Bei der Quellung wird das nicht vernetzte Maleinsäureanhydrid wieder herausgelöst, was zu einem niedrigeren Gelanteil führt.

Eine Erhöhung des Gelanteils von PVOH(S)-Filmen (in der Abbildung rechts) kann nur durch eine höhere Vernetzungszeit erreicht werden. Eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration hat keine erhebliche Auswirkung auf den Gelanteil von Filmen, die für 1 h vernetzt wurden. Der Gelanteil von PVOH(S)-Filmen, die für 17 h vernetzt wurden, nimmt mit zunehmender Vernetzerkonzentration leicht ab. Auch hier kann wieder der Grund angeführt werden, dass überschüssiges, nicht vernetztes MSA wasserlöslich ist und beim Quellen herausgelöst wird. Dadurch sinkt der Gelanteil.

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts) dargestellt. Sie zeigen, dass sich eine Erhöhung des Gelanteils von PVOH(D)-Filmen, durch eine höhere Vernetzungszeit, nicht aber durch Erhöhung der Vernetzungskonzentration erreichen lässt. Bei Betrachtung der Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung von PVOH(K)-Filmen kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Vernetzungszeit zu einer Erhöhung des Gelanteils führt.

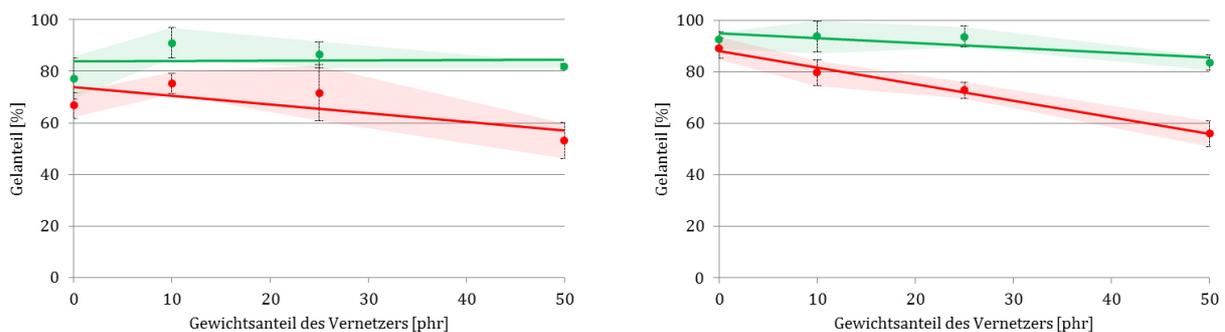


Abbildung IV.20: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts) (rot: 1 h Vernetzungszeit; grün: 17 h Vernetzungszeit).

Der Einsatz von Maleinsäureanhydrid führt zu einer Verringerung des Gelanteils, da die großen Mengen an wasserlöslichem MSA nicht vernetzt und beim Quellen wieder herausgelöst werden. Die Ergebnisse der Sol-Gel-Analyse (Zusammenfassung siehe Tabelle IV.17) zeigen, dass eine Vernetzung

mit Maleinsäureanhydrid zu einer Verringerung des Quellgrads führt. Auch die Erhöhung der Vernetzungszeit von 1 auf 17 h hat einen positiven Einfluss auf die Wasserbeständigkeit der PVOH-Filme. Nach einer Vernetzungszeit von 17 h und der Zugabe von 50 phr unterscheidet sich das Quellverhalten der unterschiedlichen Polyvinylalkohol-Typen nur noch geringfügig.

Eine Erhöhung der Vernetzungszeit hat außerdem bei allen vier Polyvinylalkohol-Typen eine Erhöhung des Gelanteils zur Folge. Die besten Werte erzielen die PVOH(K)-Filme, die bereits im unvernetzten Zustand Gelanteile von bis zu 92 % aufweisen. Die Erhöhung der Vernetzerkonzentration bewirkt dagegen bei allen Proben unabhängig von der Vernetzungszeit eine Verringerung des Gelanteils. Eine Erklärung für diese Tatsache ist, dass überschüssiges und nicht vernetztes Maleinsäureanhydrid wasserlöslich ist und bei der Gleichgewichtsquellung aus den PVOH-Filmen herausgelöst wird. Dadurch wird der Gelanteil der untersuchten Proben verringert.

Tabelle IV.17: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung von mit Maleinsäureanhydrid vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen. Die mit * gekennzeichneten Proben konnten nicht vermessen werden. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden. Bei den Werten handelt es sich um einen Mittelwert aus zehn Messungen.

Name	Vernetzungszeit [h]	Vernetzerkonzentration [phr]			
		0	10	25	50
		Quellgrad [%]			
PVOH(C)	1	250 ± 30	270 ± 60	260 ± 80	*
	17	330 ± 60	350 ± 60	150 ± 20	120 ± 9
PVOH(S)	1	900 ± 30	1500 ± 250	260 ± 10	170 ± 50
	17	380 ± 40	280 ± 50	180 ± 20	100 ± 6
PVOH(D)	1	510 ± 140	330 ± 40	280 ± 100	200 ± 70
	17	430 ± 50	230 ± 70	180 ± 60	110 ± 9
PVOH(K)	1	320 ± 20	330 ± 40	290 ± 30	210 ± 30
	17	320 ± 20	200 ± 20	140 ± 4	120 ± 9
		Gelanteil [%]			
PVOH(C)	1	45 ± 20	36 ± 10	23 ± 8	20 ± 4
	17	69 ± 10	36 ± 10	78 ± 4	77 ± 3
PVOH(S)	1	57 ± 3	49 ± 10	73 ± 2	51 ± 3
	17	86 ± 4	81 ± 7	83 ± 4	75 ± 2

PVOH(D)	1	67 ± 5	75 ± 4	72 ± 10	53 ± 7
	17	77 ± 8	91 ± 6	86 ± 5	82 ± 1
PVOH(K)	1	89 ± 4	80 ± 5	73 ± 3	56 ± 5
	17	92 ± 3	94 ± 6	94 ± 4	83 ± 3

Es zeigt sich, dass die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol durch den Vernetzungsprozess verringert werden kann. Kapitel IV-2 beschäftigte sich mit verschiedenen polymeren Materialien als Beschichtung für Vliese, die als Dachbahn eingesetzt werden können. Die Ergebnisse zeigten, dass die Blend-Materialien keine ausreichende Beständigkeit in Wasser aufweisen. Eine Vernetzung der Beschichtungen stellt eine Möglichkeit dar, um die geforderten Eigenschaften zu erreichen.

4 DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL ALS BARRIEREMATERIAL ZUR VERRINGERUNG DER PERMEATION VON NIEDERMOLEKULAREN KOHLENWASSERSTOFFEN

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, weisen vernetzte Polyvinylalkohol-Filme eine gute Wasserbeständigkeit auf. Des Weiteren zeigt das Polymer eine gute Barrierewirkung gegenüber Kohlenwasserstoffen.¹⁹ Dies führte zu der Idee, Polyvinylalkohol als Barrierschicht in Fernwärmerohren einzusetzen, um die Permeation von Cyclopentan und den damit einhergehenden Verlust der Dämmwirkung zu verhindern. Eine weitere Möglichkeit des Einsatzes von Polyvinylalkohol ergibt sich durch seinen Einsatz als Barriereanstrich für die Stirnseiten der Rohre, um ihre Lagerbeständigkeit vor der Montage zu gewährleisten. Neben der Permeation von Cyclopentan spielt hier die Beständigkeit gegenüber Wasser eine große Rolle, da die Rohrstücke oft im Freien gelagert werden und damit verschiedenen Witterungsbedingungen ausgesetzt werden.

Kapitel IV-3 beschäftigte sich bereits mit dem Einfluss der Vernetzung auf das Quellverhalten von Polyvinylalkohol-Filmen in Wasser. In diesem Kapitel wird nun weiterführend auf die Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen eingegangen. Es wird versucht, einen Kompromiss zwischen Permeabilität und Quellgrad zu finden, um allen Anforderungen für einen Barriereanstrich zu genügen.

In der Literatur finden sich Hinweise darauf, dass die Permeabilität einiger Kunststoffe stark von der relativen Feuchte abhängt. Polyamide und Ethylenvinylalkohol-Copolymere beispielsweise bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Durch permeierenden Wasserdampf können diese Bindungen aufgebrochen werden, wodurch das Netzwerk der Molekülketten geschwächt wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Permeabilität.⁴⁷ Obwohl dieser Effekt auch bei Polyvinylalkohol erwartet werden kann, konnte gezeigt werden, dass das Polymer gute Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf aufweist (siehe Kapitel IV-1). Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei Polyvinylalkohol um ein geeignetes Barrierematerial auch für Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen und Cyclopentan im Speziellen handelt.

4.1 EINFLUSS DER STRUKTUR DES POLYMERS AUF DIE PERMEATION VON NIEDERMOLEKULAREN KOHLENWASSERSTOFFVERBINDUNGEN

Um den Einfluss der chemischen Struktur von polymeren Materialien auf die Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen zu untersuchen, wurden Folien ausgewählter Polymere mit Hilfe der gravimetrischen Methode (siehe Kapitel III-3.1.2.1) untersucht.

Abbildung IV.21 zeigt die Ergebnisse zur Permeation von Cyclopentan mit einer logarithmischen Skalierung der Zeitachse. Die Permeation wurde für ausgewählte Materialien vier unterschiedlicher Polymergruppen untersucht. Es handelt sich um Polyethylen-Folien (F8064 und PE100) von zwei unterschiedlichen Herstellern, zwei Polymere mit einer hohen Affinität zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen (EVOH und PVOH), Polyamide (PA6 und PA12) und zwei halogenierte Polymere (PVDF und PCTFE).

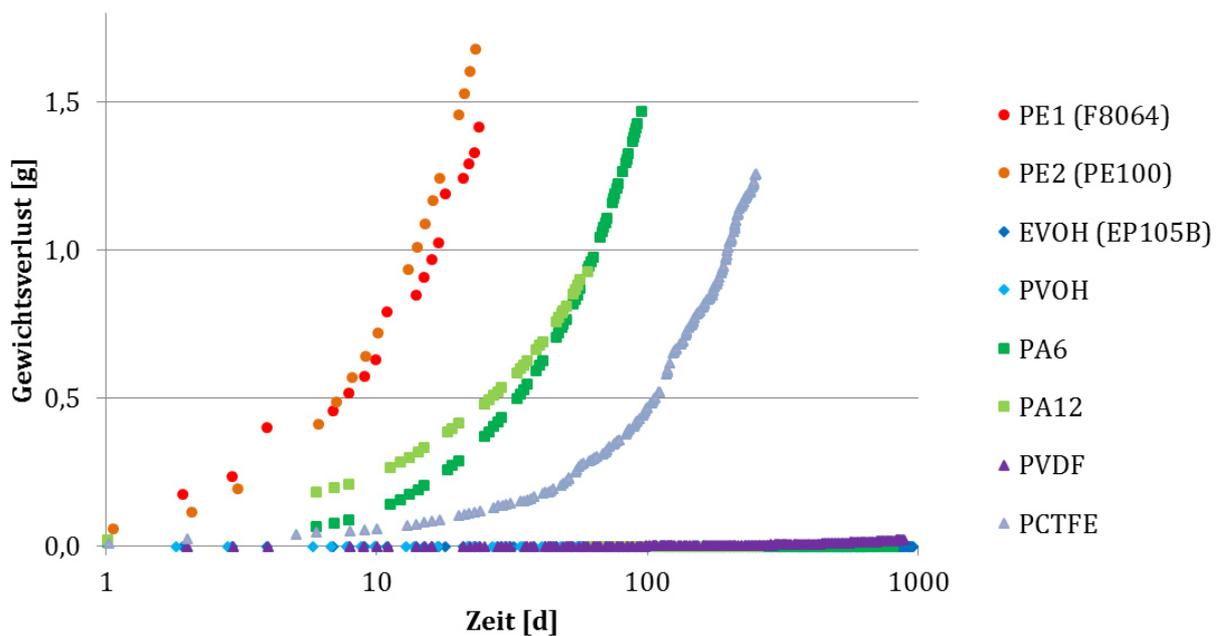


Abbildung IV.21: Permeation von Cyclopentan durch ausgewählte Polymere. Bei der verwendeten Messmethode handelt es sich um die gravimetrische Messung.

Ausgehend von den erstellten Diagrammen wurden die Permeabilität und die Permeationskennwerte für die Materialien bestimmt (Methode siehe Kapitel III-3.1.2.1). Die folgende Tabelle (siehe

Tabelle IV.18) zeigt eine Auflistung dieser Werte. Die Ergebnisse zeigen, dass die Permeationskennwerte der beiden Polyethylen-Folien annähernd gleich sind. Das gleiche gilt für die beiden Materialien Ethylenvinylalkohol (EVOH) und Poly(ethylen-co-vinylalkohol) (PVOH). Der Permeationskennwert von PA6 ist mit $31,42 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ etwa halb so groß wie der von PA12. Das bedeutet, dass die Barrierewirkung von PA12 gegenüber Cyclopentan geringer ist, als die von PA6. Die beiden halogenierten Materialien zeigen Unterschiede in ihren Permeationskennwerten. Während bei Polyvinylidenfluorid (PVDF) fast keine Permeation von Cyclopentan feststellbar ist, ist der Permeationskennwert von Polychlortrifluorethylen (PCTFE) mit $6,63 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ verhältnismäßig hoch.

Tabelle IV.18: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polymer-Materialien zur Bestimmung ihrer Cyclopentandurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$g \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$]	PK [$(g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$]
PE ₁	75	1400	100
PE ₂	50	1900	96
EVOH	50	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{-3}$
PVOH(D)	58	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{-3}$
PA6	76	410	31
PA12	122	430	54
PVDF	50	0,52	0,03
PCTFE	50	130	6,6

Bei Betrachtung der Permeationskennwerte für Cyclopentan lässt sich folgender Trend feststellen:

Material EVOH PVOH PVDF PCTFE PA6 PA12 PE



Wie in Kapitel II-3 bereits beschrieben wurde, hat die chemische Struktur des Polymers einen Einfluss auf die Permeabilität. Die Permeation eines Gases findet in der amorphen Phase des Kunststoffes

statt und wird durch die Erhöhung der Kristallinität verringert. Je mehr Valenzbindungen im Polymer vorhanden sind, desto höher ist die Kristallinität, was zu einer Verringerung der Permeabilität führt. Dabei sind Wasserstoffbrückenbindungen (EVOH, PVOH, PA6, PA12) stärker als Dipol-Dipol Wechselwirkungen (PVDF, PCTFE), die wiederum einen größeren Einfluss auf die Kristallinität haben als Van-der-Waals-Kräfte (PE). Dieser Trend kann durch die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung der Cyclopentandurchlässigkeit bestätigt werden.

4.2 EINFLUSS DER VERNETZUNG AUF DIE PERMEATION VON NIEDERMOLEKULAREN KOHLENWASSERSTOFFVERBINDUNGEN

Um den Einfluss der Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure auf die Permeabilität zu untersuchen wurden verschiedene Proben hergestellt (siehe Kapitel III-3.1.1) und ihre Cyclopentandurchlässigkeit mit Hilfe der entwickelten gravimetrischen Methode bestimmt (Methode siehe Kapitel III-3.1.2.1).

Die Auswertung der Permeationskennwerte der untersuchten Proben (Tabelle IV.19) zeigt, dass eine Vernetzung der Polyvinylalkohol-Filme zu einer deutlichen Erhöhung der Permeabilität führt (siehe auch Kapitel II-3). Ein eindeutiger Trend der Permeabilität in Abhängigkeit der Vernetzerkonzentration kann allerdings nicht festgestellt werden.

Tabelle IV.19: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von mit Polyacrylsäure vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Cyclopentandurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]	PK [$(\text{g} \cdot \text{mm}) \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
PVOH(D)	58	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$
PVOH(D)/PAS(1,72)	66	$18,2 \cdot 10^{-3}$	$120 \cdot 10^{-5}$
PVOH(D)/PAS(15)	97	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$76 \cdot 10^{-5}$
PVOH(D)/PAS(26)	90	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$47 \cdot 10^{-5}$

4.3 EINFLUSS VON AUSGEWÄHLTEN ORGANISCHEN FÜLLSTOFFEN AUF DIE PERMEATION VON NIEDERMOLEKULAREN KOHLENWASSERSTOFFVERBINDUNGEN

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass durch den Einsatz von Füllstoffen die Permeationseigenschaften von Polymeren beeinflusst werden können (siehe Kapitel II-3). Die Forderung nach einer wasserundurchlässigen Funktionsschicht bei gleichzeitiger Durchlässigkeit gegenüber Wasserdampf führte zu der Idee Füllstoffe in unterschiedlichen Konzentrationen einzusetzen und dadurch die Permeabilität zu steuern. Hierzu wurde untersucht, ob Cellulose-basierende Füllstoffe, die eine unterschiedliche Kompatibilität mit dem Matrixpolymer Polyvinylalkohol aufweisen, einen Einfluss auf die Permeation von Cyclopentan ausüben. Dementsprechend wurden verschiedene Polyvinylalkohol-Proben hergestellt (siehe Kapitel III-3.1.1), bei denen der Cellulose-basierende Füllstoff hinsichtlich Typ und Gehalt variiert wurde. Bei den untersuchten Cellulose-Typen handelt es sich um Methylcellulose (MC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Ethylcellulose (EC) und mikrokristalline Cellulose (MCC). Während die mikrokristalline Cellulose in Wasser unlöslich ist, sind die anderen drei Typen in kaltem Wasser löslich (gelieren). Die Löslichkeit Ethylcellulose, Methylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose in Wasser hängt vom Substitutionsgrad ab. Zusätzlich hat die Gruppe durch die die Hydroxygruppe substituiert wurde einen Einfluss auf die Löslichkeit. Daraus ergibt sich für die Wasserlöslichkeit der eingesetzten Cellulose-Typen folgender Trend: **MCC < EC < HPMC < MC**

Um zu überprüfen, ob der Füllstoff homogen in den Polyvinylalkohol-Filmen verteilt ist, wurden Mikroskop-Aufnahmen gemacht. Die folgende Abbildung (siehe Abbildung IV.22) zeigt die Mikroskop-Aufnahme eines Referenz-Films ohne Füllstoff bei 10-facher Vergrößerung.

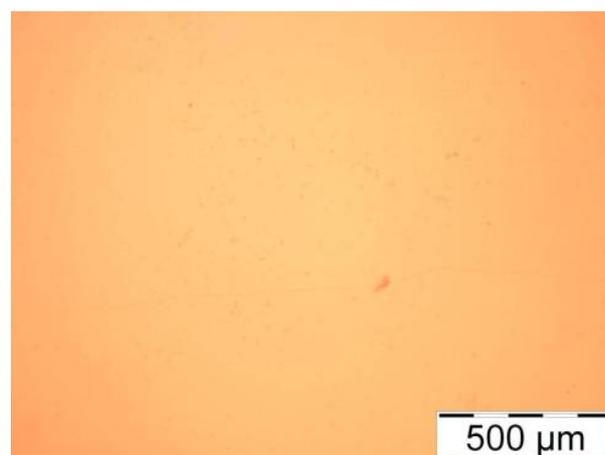


Abbildung IV.22: Mikroskop-Aufnahme eines PVOH(D)-Films bei 10-facher Vergrößerung.

Bei dem ersten untersuchten Füllstoff handelt es sich um Methylcellulose. Abbildung IV.23 zeigt die Mikroskop-Aufnahme von PVOH(D)-Filmen mit 1 und 5 *phr* Füllstoff bei 10- und 20-facher Vergrößerung. Beim Einmischen von 1 *phr* Methylcellulose (siehe Abbildung IV.23a und b) kann keine vollständig homogene Verteilung beobachtet werden. Es sind vereinzelte Agglomerate der Cellulose zu erkennen.

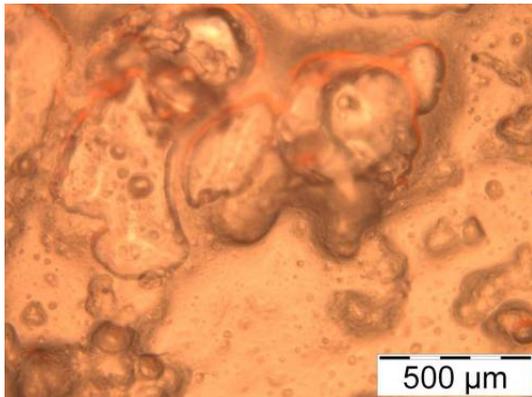


Abbildung IV.23a: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* Methylcellulose bei 10-facher Vergrößerung.

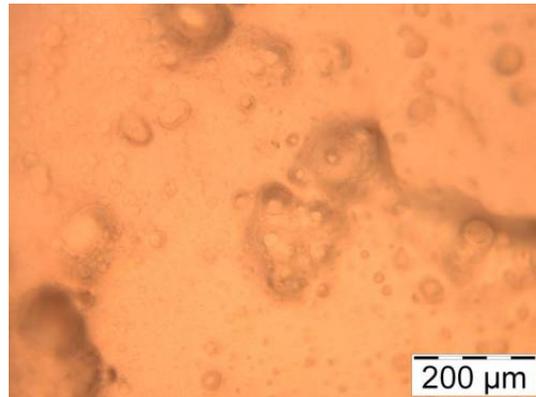


Abbildung IV.23b: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* Methylcellulose bei 20-facher Vergrößerung.

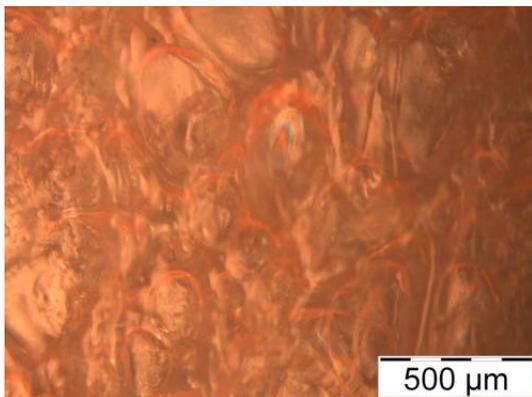


Abbildung IV.23c: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* Methylcellulose bei 10-facher Vergrößerung.

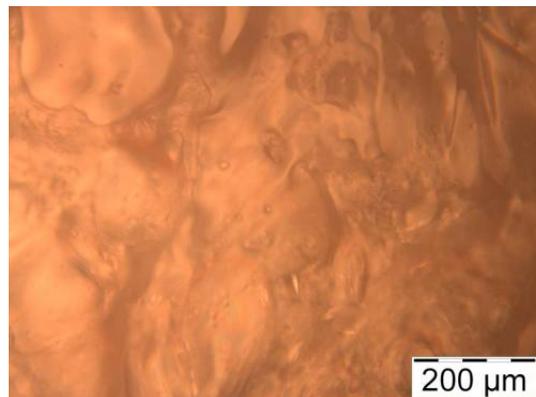


Abbildung IV.23d: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* Methylcellulose bei 20-facher Vergrößerung.

Abbildung IV.23: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit Methylcellulose (1 und 5 *phr*) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

In Abbildung IV.24 sind die Ergebnisse der Permeationsmessungen von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) mit unterschiedlichen Konzentrationen von Methylcellulose dargestellt. Bei der Referenz handelt es sich um einen Polyvinylalkohol-Film ohne Füllstoff.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Permeabilität der PVOH-Filme durch die Zugabe von Methylcellulose verringert werden kann. Weiter fällt auf, dass eine Erhöhung der Füllstoffkonzentration eine Erhöhung der Permeabilität zur Folge hat. Derselbe Trend kann bei Betrachtung der Permeationskennwerte in Tabelle IV.20 beobachtet werden. Die Ergebnisse bestätigen den bereits gefundenen Trend.

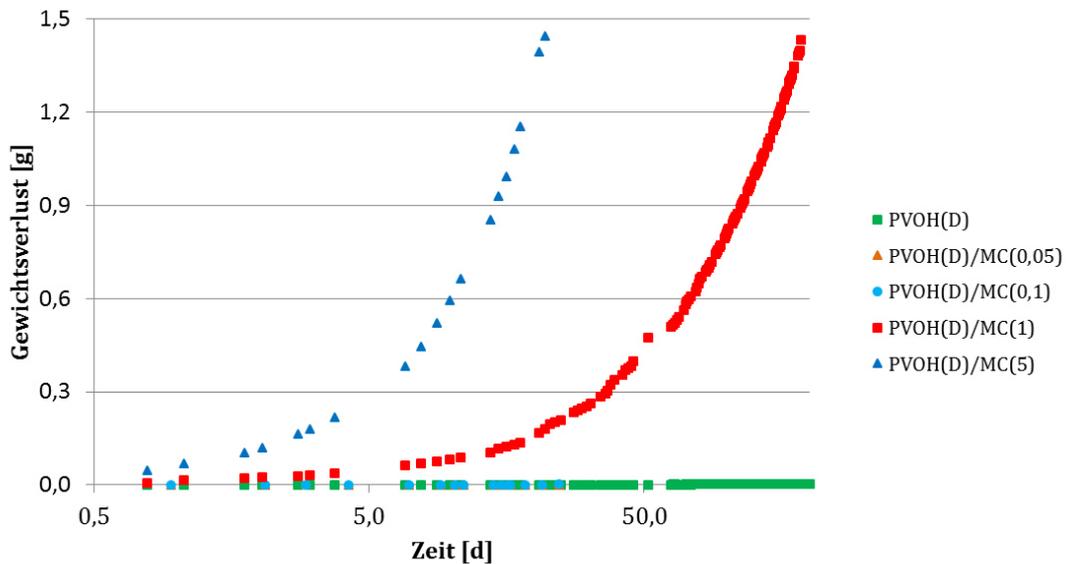


Abbildung IV.24: Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Methylcellulose. Bei der Referenz handelt es sich um einen unvernetzten PVOH(D)-Film, bei der verwendeten Messmethode um die gravimetrische Messung.

Tabelle IV.20: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von Methylcellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]	PK [$(\text{g} \cdot \text{mm}) \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
PVOH(D)	32	$16 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PVOH(D)/MC(0,05)	22	0,52	0,01
PVOH(D)/MC(0,1)	27	1,0	0,03
PVOH(D)/MC(1)	21	200	5,0
PVOH(D)/MC(5)	25	1100	24

Abbildung IV.25 zeigt die Mikroskop-Aufnahmen von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) mit Hydroxypropylmethylcellulose. Bei Betrachtung von Abbildung IV.25a und b (PVOH(D)-Filme mit 1 *phr* Hydroxypropylmethylcellulose bei 10- und 20-facher Vergrößerung) sind keine Füllstoffpartikel zu erkennen. Erst bei Zugabe von 5 *phr* des Füllstoffs kann die Verteilung in den Polyvinylalkohol-Filmen detektiert werden. Bei den Artefakten handelt es sich um Luftbläschen.

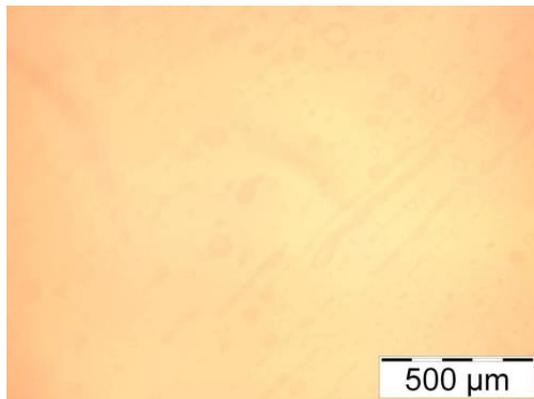


Abbildung IV.25a: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* Hydroxypropylmethylcellulose bei 10-facher Vergrößerung.

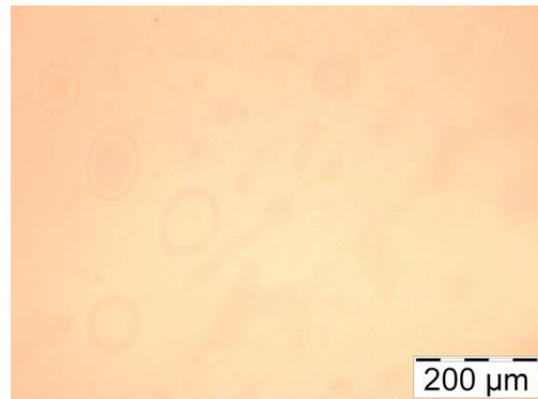


Abbildung IV.25b: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* Hydroxypropylmethylcellulose bei 20-facher Vergrößerung.



Abbildung IV.25c: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* Hydroxypropylmethylcellulose bei 10-facher Vergrößerung.

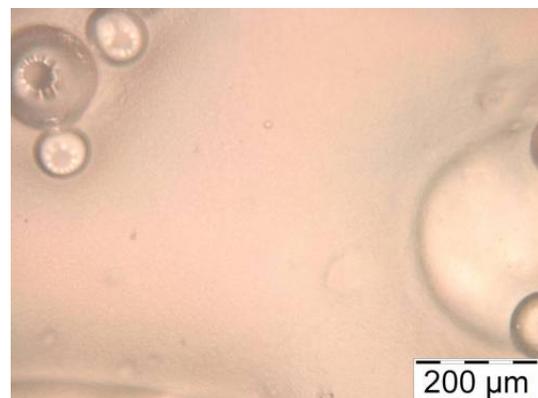


Abbildung IV.25d: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* Hydroxypropylmethylcellulose bei 20-facher Vergrößerung.

Abbildung IV.25: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit Hydroxypropylmethylcellulose (1 und 5 *phr*) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die Ergebnisse der Permeationsmessungen sind in Abbildung IV.26 dargestellt. Analog zu den Ergebnissen der mit Methylcellulose gefüllten Filme, führt auch der Einsatz von Hydroxypropylmethylcellulose zu einer Erhöhung der Permeabilität von Polyvinylalkohol-Filmen. Das wird auch durch die Permeationskennwerte (siehe Tabelle IV.21) bestätigt. Diese sind mit den Permeationskennwerten der PVOH(D)-Filme mit Methylcellulose vergleichbar.

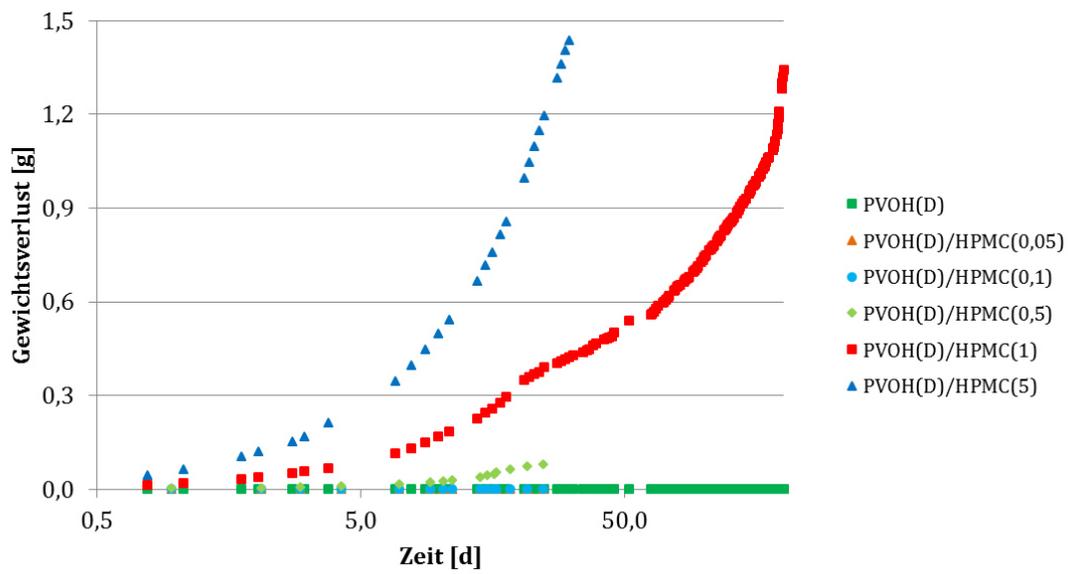


Abbildung IV.26: Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Hydroxypropylmethylcellulose. Bei der Referenz handelt es sich um einen unvernetzten PVOH(D)-Film, bei der verwendeten Messmethode um die gravimetrische Messung.

Tabelle IV.21: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von Hydroxypropylmethylcellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]	PK [$(\text{g} \cdot \text{mm}) \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
PVOH(D)	32	$20 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PVOH(D)/HPMC(0,01)	21	0,52	0,01
PVOH(D)/HPMC(0,05)	33	0,52	0,02
PVOH(D)/HPMC(0,1)	18	80	1,4

PVOH(D)/HPMC(1)	20	170	5,2
PVOH(D)/HPMC(5)	31	1200	25

Die folgenden Abbildungen zeigen Mikroskop-Aufnahmen von Polyvinylalkohol-Filmen mit Ethylcellulose (siehe Abbildung IV.27). Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die Ethylcellulose beim Einmischen von 1 *phr* agglomeriert (siehe Abbildung IV.27c).



Abbildung IV.27a: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* Ethylcellulose bei 10-facher Vergrößerung.

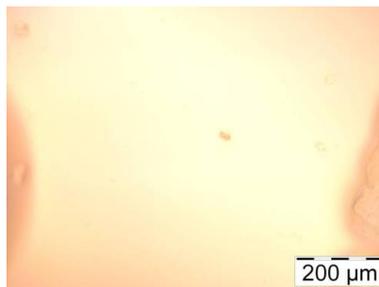


Abbildung IV.27b: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* Ethylcellulose bei 20-facher Vergrößerung.

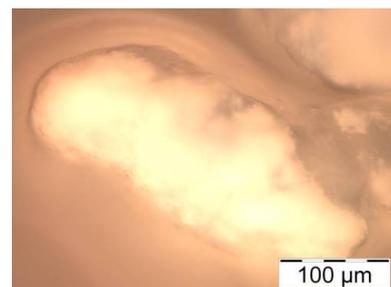


Abbildung IV.27c: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* Ethylcellulose bei 50-facher Vergrößerung.

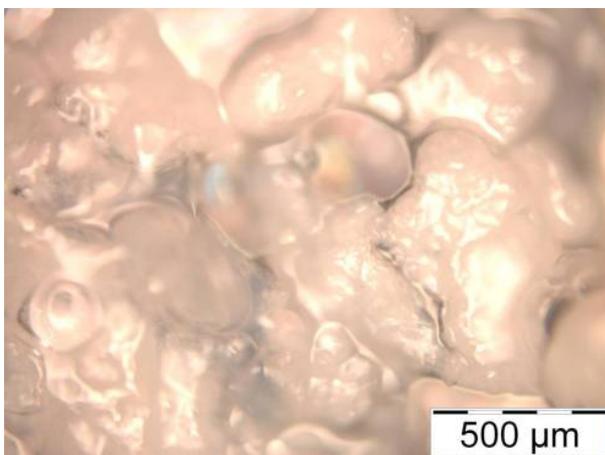


Abbildung IV.27d: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* Ethylcellulose bei 10-facher Vergrößerung.

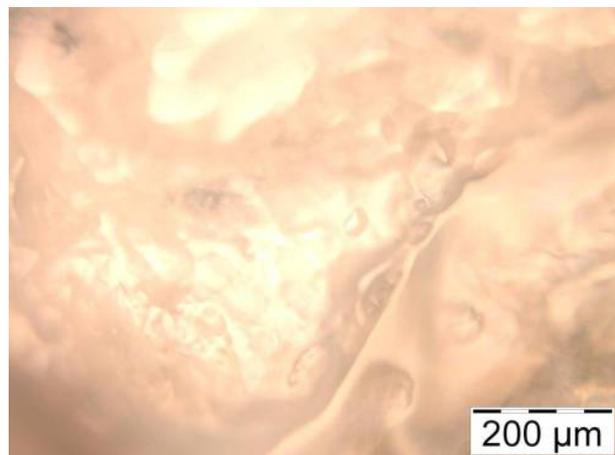


Abbildung IV.27e: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* Ethylcellulose bei 20-facher Vergrößerung.

Abbildung IV.27: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit Ethylcellulose (1 und 5 *phr*) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Abbildung IV.28 zeigt die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung der Cyclopentandurchlässigkeit. Im Vergleich zu den vorhergehenden Füllstoffen (Methylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose) ist der Einfluss von Ethylcellulose auf die Permeabilität noch deutlicher.

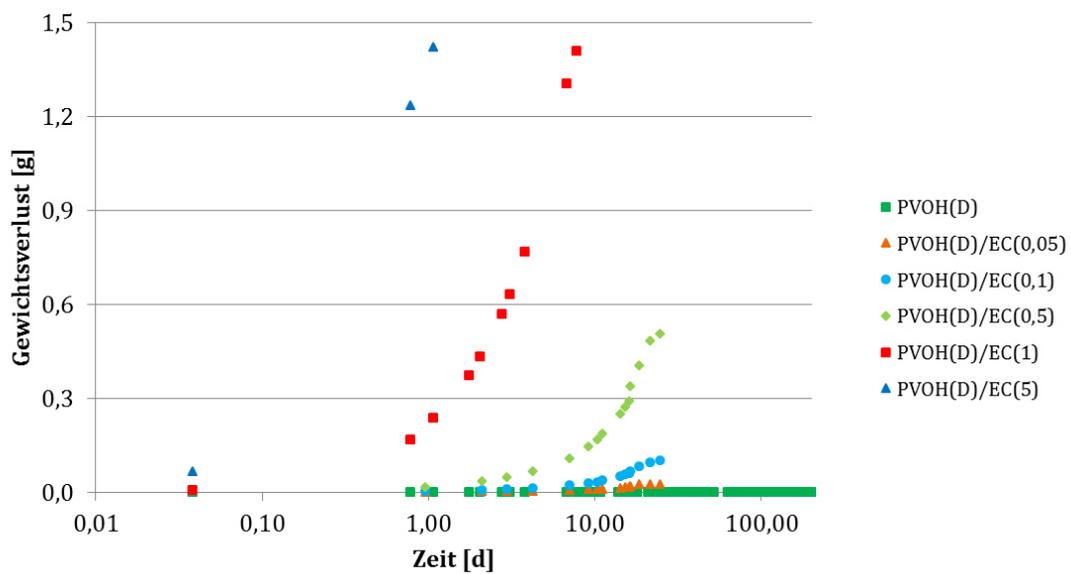


Abbildung IV.28: Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Ethylcellulose. Bei der Referenz handelt es sich um einen unvernetzten PVOH(D)-Film, bei der verwendeten Messmethode um die gravimetrische Messung.

Dieser Trend findet sich auch in den Permeationskennwerten (siehe Tabelle IV.22) wieder.

Tabelle IV.22: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von Ethylcellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]	PK [$(\text{g} \cdot \text{mm}) \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
PVOH(D)	32	$20 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PVOH(D)/EC(0,05)	27	31	0,84
PVOH(D)/EC(0,1)	28	110	3,1
PVOH(D)/EC(0,5)	31	560	17
PVOH(D)/EC(1)	21	5000	110
PVOH(D)/EC(5)	24	37000	780

Die Mikroskop-Aufnahmen der PVOH(Film) (DuPont) in Abbildung IV.12 zeigt eine homogene Verteilung der mikrokristallinen Cellulose in beiden Fällen.

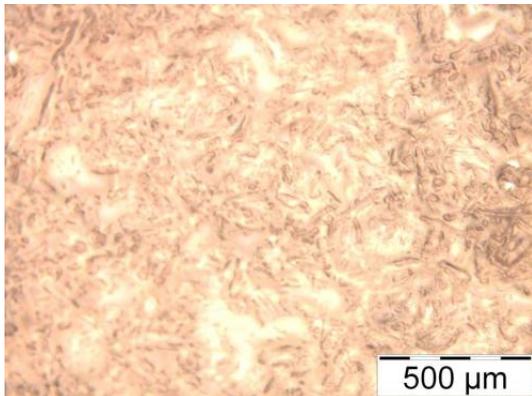


Abbildung IV.12a: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* mikrokristalliner Cellulose bei 10-facher Vergrößerung.

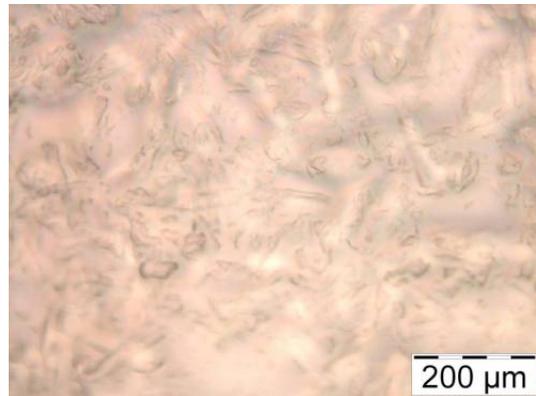


Abbildung IV.12b: PVOH(D)-Film mit 1 *phr* mikrokristalliner Cellulose bei 20-facher Vergrößerung.

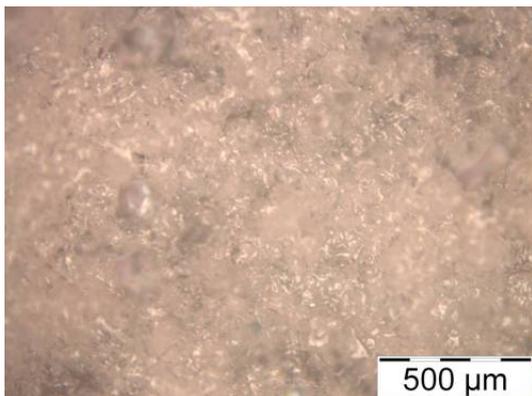


Abbildung IV.12c: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* mikrokristalliner Cellulose bei 10-facher Vergrößerung.

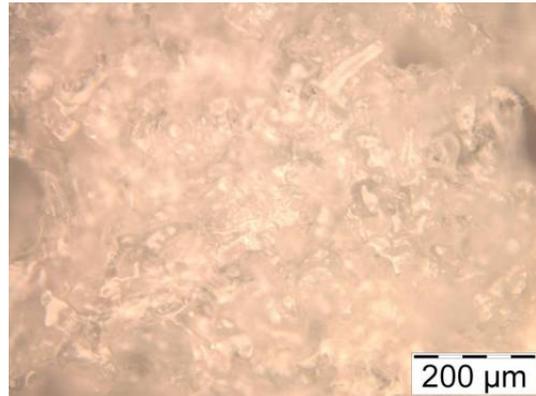


Abbildung IV.12d: PVOH(D)-Film mit 5 *phr* mikrokristalliner Cellulose bei 20-facher Vergrößerung.

Abbildung IV.29: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit mikrokristalliner Cellulose (1 und 5 *phr*) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Bei Betrachtung von Abbildung IV.30 (Ergebnisse der gravimetrischen Messung von PVOH(D)-Filmen mit mikrokristalliner Cellulose) fällt auf, dass die Graphen mit denen der Polyvinylalkohol-Filme mit Ethylcellulose vergleichbar sind (siehe Abbildung IV.28).

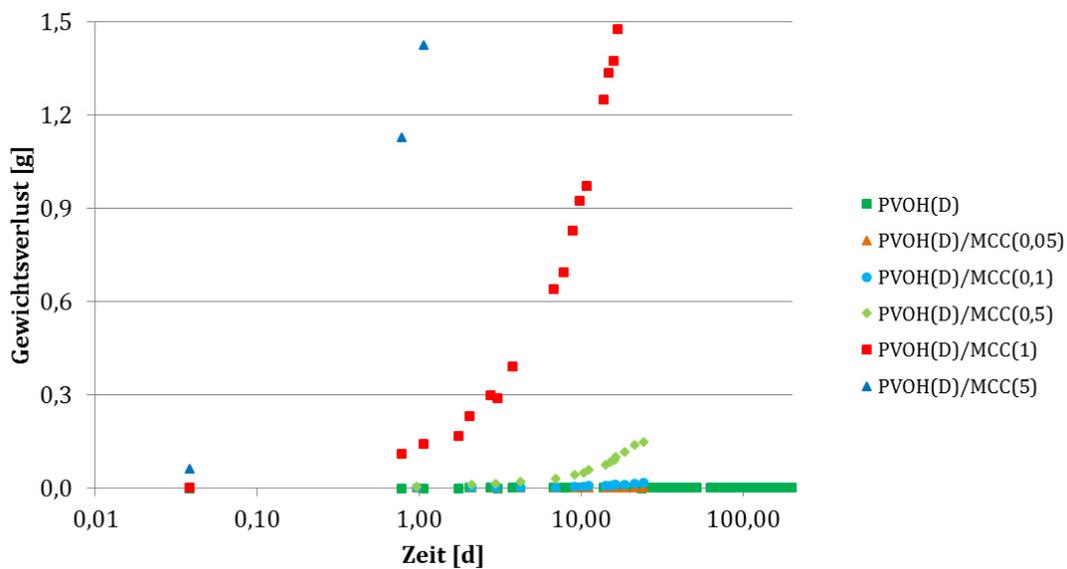


Abbildung IV.30: : Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von mikro-kristalliner Cellulose. Bei der Referenz handelt es sich um einen unvernetzten PVOH(D)-Film, bei der verwendeten Messmethode um die gravimetrische Messung.

Diese Tatsache wird durch die Permeationskennwerte in Tabelle IV.23 bestätigt.

Tabelle IV.23: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von mikrokristalliner Cellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]	PK [$(\text{g} \cdot \text{mm}) \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
PVOH(D)	32	$20 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PVOH(D)/MCC(0,05)	25	0,23	0,01
PVOH(D)/MCC(0,1)	32	18	0,58
PVOH(D)/MCC(0,5)	30	160	5,0
PVOH(D)/MCC(1)	24	2300	91
PVOH(D)/MCC(5)	39	36000	860

Abbildung IV.31 zeigt eine Gegenüberstellung verschiedener organischer Füllstoffe und deren Einfluss auf die Permeabilität von Polyvinylalkohol-Filmen gegen Cyclopentan.

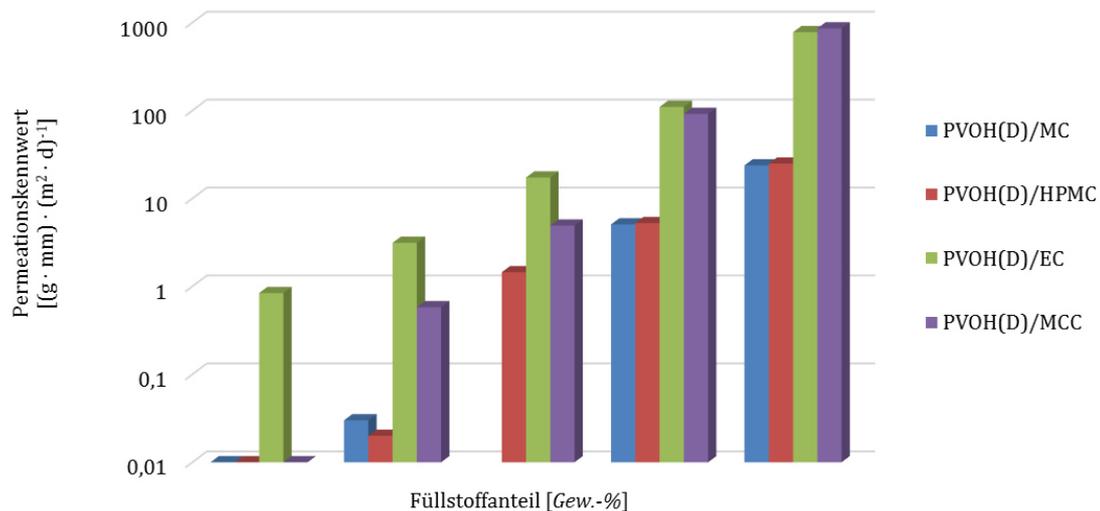


Abbildung IV.31: Einfluss von Cellulose-basierenden Füllstoffen auf die Permeationskennwerte von PVOH-Filmen (DuPont) gegenüber Cyclopentan.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Permeabilität von Polyvinylalkohol-Filmen durch die Zugabe von Ethylcellulose und mikrokristalliner Cellulose deutlich erhöht werden kann. Im Vergleich dazu führt der Einsatz von Methylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose zu einer weniger hohen, aber immer noch sehr großen Erhöhung der Permeationskennwerte. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass organische Füllstoffe eine hervorragende Möglichkeit bieten, die Permeabilität von Polyvinylalkohol gegenüber niedermolekularen Kohlenwasserstoffen zu steuern. Dabei spielt die Wasserlöslichkeit der Cellulose eine große Rolle. Je geringer die Wasserlöslichkeit ist, desto größer ist der Einfluss auf die Permeabilität der PVOH-Folie. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass unlösliche Füllstoffe zu Fehlstellen (z.B. Mikrolöcher) in der Folie führen, die die Permeation erleichtern. Im Gegensatz dazu sind die durch wasserlösliche Füllstoffe eingebrachten Fehlstellen weniger ausgeprägt und die Auswirkung auf die Permeabilität damit geringer.

4.4 HERSTELLUNG VON MEHRSCICHTVERBUNDEN UND EINFLUSS AUF DIE PERMEATION VON NIEDERMOLEKULAREN KOHLENWASSERSTOFFVERBINDUNGEN

Nach der Untersuchung von verschiedenen Materialien, dem Einfluss der Vernetzung und dem Einfluss von Füllstoffen auf die Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen am Beispiel Cyclopentan, wurden Verbunde hergestellt (Methode siehe Kapitel III-3.1.1.2) und auf ihre Permeabilität untersucht. Abbildung IV.32 zeigt die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung der Cyclopentandurchlässigkeit.

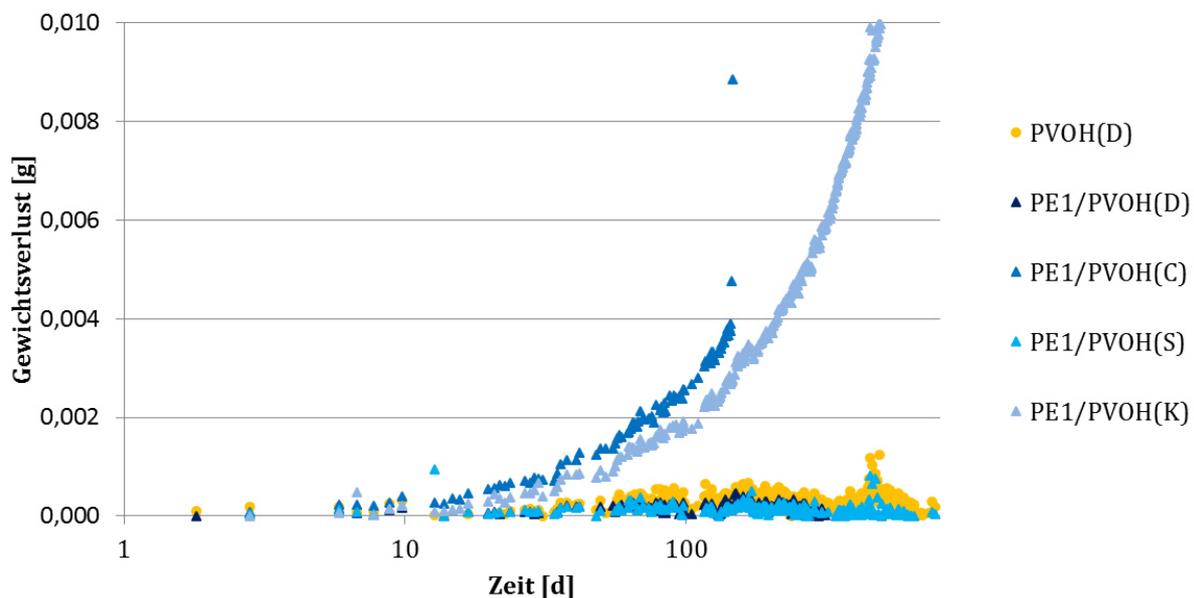


Abbildung IV.32: Permeation von Cyclopentan durch unterschiedliche Mehrschichtverbunde. Bei der Referenz handelt es sich um einen unvernetzten PVOH(D)-Film, bei der verwendeten Messmethode um die gravimetrische Messung. Wegen der besseren Übersichtlichkeit, werden die Ergebnisse von Polyethylen nicht dargestellt.

Tabelle IV.24 zeigt die Permeationskennwerte der untersuchten Proben. Die bereits aus der grafischen Darstellung hervorgehenden Ergebnisse können durch die berechneten Werte bestätigt werden. Bei Betrachtung der Ergebnisse des Verbundes aus PE und dem PVOH-Typ von DuPont ($PE_1/PVOH(D)$) im Vergleich zu dem Einzel-Material wird deutlich, dass die Permeabilität einer Polyethylen-Folien durch die Beschichtung mit Polyvinylalkohol verringert werden kann. Dabei sind die Permeabilitätskennwerte des Verbundes und der reinen Polymer-Folie (PVOH) vergleichbar. Eine Beschichtung der Polyethylen-Folien mit den PVOH-Typen von Colltec, Sigma Aldrich und Kuraray haben einen vergleichbaren Effekt, wobei die Permeabilitätskennwerte höher sind, als die des Verbundes $PE_1/PVOH(D)$.

Tabelle IV.24: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Verbunden aus Polyvinylalkohol und Polyethylen. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]	PK [$(\text{g} \cdot \text{mm}) \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
PE ₁	75	1400	100
PVOH(D)	32	$20 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PE ₁ /PVOH(D)	83	$10 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PE ₁ /PVOH(C)	84	$7800 \cdot 10^{-4}$	$655 \cdot 10^{-4}$
PE ₁ /PVOH(S)	88	$80 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
PE ₁ /PVOH(K)	90	$52 \cdot 10^{-4}$	$470 \cdot 10^{-4}$

Zusätzlich zur Beschichtung mit reinen Polyvinylalkohol-Typen, wurde der Einfluss einer Barrierschicht mit vernetztem Polyvinylalkohol auf die Permeabilität von Verbunden mit Polyethylen untersucht. Ausgehend von den vorhergehenden Ergebnissen wurde für die Untersuchung der Polyvinylalkohol Elvanol 90-50 der Firma DuPont gewählt. Durch die Vernetzung wird die Wasserlöslichkeit des Polymers verringert, was durch die in Kapitel IV-3 diskutierten Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Die Auswirkungen der Vernetzung auf die Permeabilität wurden bereits in Kapitel II-3 beschrieben. Da die Permeation nur über die amorphe Phase des Polymers stattfindet, führt eine Vernetzung in weiterer Folge zu einer Verringerung der Permeabilität.⁷¹⁻⁷³

Bei Betrachtung der Ergebnisse (siehe Abbildung IV.33 und Tabelle IV.25) fällt auf, dass die Permeabilität der Verbunde nach einer gewissen Zeit, entgegen der Erwartung, mit zunehmender Vernetzung der Barrierschicht zunimmt. Einen Grund für diesen Effekt stellt die mögliche Versprödung des Polymers durch die Vernetzung dar.¹⁴⁶ Eine erhöhte Sprödigkeit des Materials führt dazu, dass sich leichter Mikrorisse in der Barrierschicht bilden können, die eine Erhöhung der Permeabilität zur Folge haben.

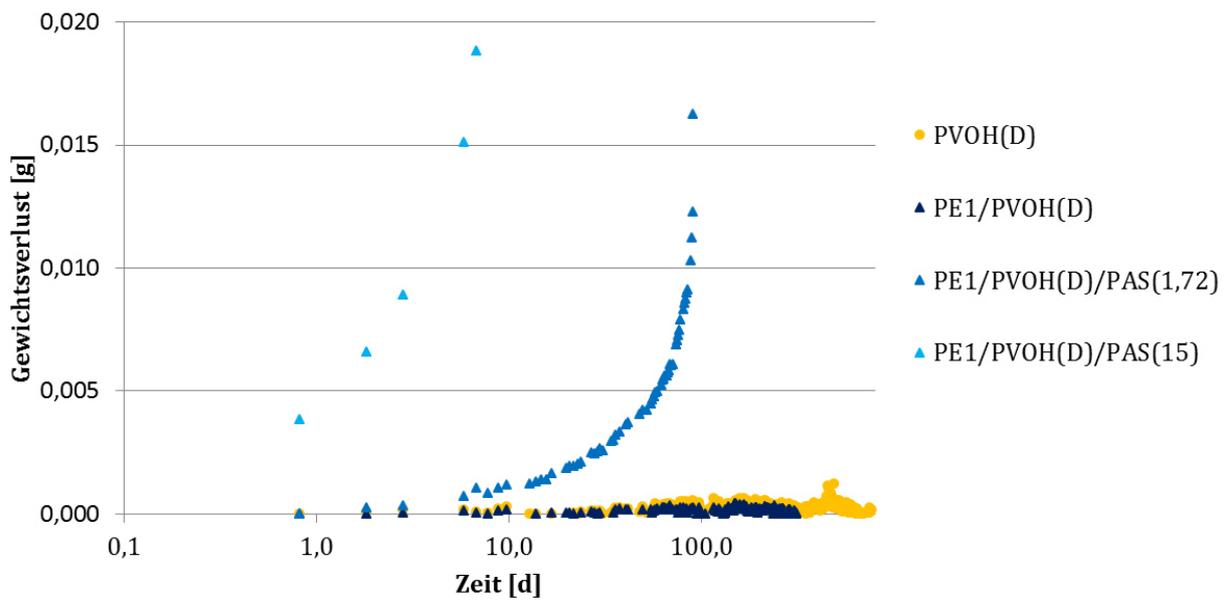


Abbildung IV.33: Permeation von Cyclopentan durch unterschiedliche Mehrschichtverbunde zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzung der PVOH-Barrierschicht. Bei der Referenz handelt es sich um einen unvernetzten PVOH(D)-Film, bei der verwendeten Messmethode um die gravimetrische Messung. Wegen der besseren Übersichtlichkeit, werden die Ergebnisse von Polyethylen nicht dargestellt.

Tabelle IV.25: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Verbunden aus Polyvinylalkohol und Polyethylen zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Cyclopentandurchlässigkeit. Bei dem verwendeten Messverfahren handelt es sich um die gravimetrische Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.1.1 zu finden.

Probenbezeichnung	Schichtdicke [μm]	Permeabilität bei RT und 100 % rF	
		P [$\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]	PK [$(\text{g} \cdot \text{mm}) \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]
PE ₁	75	1400	100
PVOH(D)	32	$20 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PE ₁ /PVOH(D)	83	$10 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
PE ₁ /PVOH(D)/PAS(1,72)	87	2,3	0,2
PE ₁ /PVOH(D)/PAS(15)	89	270	24

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen, dass eine Verringerung der Permeabilität von Polyethylen durch die Beschichtung mit Polyvinylalkohol möglich ist. Daher kann das Material als Barrierschicht in Fernwärmerohren Anwendung finden, um die Permeation von Cyclopentan zu verhindern und damit die Dämmwirkung der Rohre gewährleisten (siehe Kapitel II-6). Das und die Tatsache, dass durch die Vernetzung von Polyvinylalkohol eine Erhöhung der Wasserbeständigkeit erreicht werden kann (siehe Kapitel IV-3), führte zu einer Patentanmeldung für Polyvinylalkohol als Barriereanstrich für Fernwärmerohre.¹⁵¹ Die Verringerung der Wasserlöslichkeit des Barriereanstrichs verhindert die Zerstörung der Schutzschicht durch z.B. Regen bei der Lagerung der Rohrstücke im Freien. Durch die Vernetzung des Polyvinylalkohols wird allerdings die Permeabilität gegenüber Cyclopentan erhöht. Das führt dazu, dass ein Kompromiss zwischen Wasserlöslichkeit und Permeabilität gefunden werden muss.

5 DER EINSATZ VON POLYVINYLALKOHOL UND SEINEN COPOLYMEREN ALS BESCHICHTUNG ZUR VERRINGERUNG DER PERMEATION VON ALLERGENEN PROZESSCHEMIKALIEN IN XNBR-LATEXHANDSCHUHEN

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit dem Einsatz von Polyvinylalkohol und seinen Copolymeren als Beschichtung zur Verringerung der Permeation von allergenen Prozesschemikalien (siehe Kapitel II-7). Die Herstellung der Proben wurde in Kapitel III-3.2.1 ausführlich beschrieben.

Die folgenden Kapitel befassen sich eingehend mit den Ergebnissen zur Entwicklung von Barriere-materialien für Elastomere und der Bestimmung verschiedener Einflussfaktoren. Neben der Charakterisierung der extrahierbaren Additive in XNBR-Latex und der Bestimmung ihres Allergie- und Sensibilisierungspotentials, werden der Einfluss der Materialwahl, der Extraktionszeit oder der Dehnungsbeanspruchung näher beleuchtet. Ziel der Entwicklung war, das Allergiepotential von XNBR-Latexhandschuhen zu verringern, indem die Migration von allergenen Prozesschemikalien durch eine Barriere-Beschichtung verhindert wird. Die entwickelte Barrierschicht muss dabei eine ausreichend hohe Flexibilität aufweisen, um den mechanischen Beanspruchungen beim Anziehen der Handschuhe standzuhalten und dabei nicht beschädigt zu werden.

Zusätzlich wurden dem entwickelten Barriermaterial hochporöse Füllstoffe zugesetzt, wodurch die Migration der Prozesschemikalien zusätzlich erschwert werden soll. Bei dem eingesetzten Füllstoff handelt es sich um Zeolith, ein aus Aluminiumsilikaten bestehendes, von langen Kanälen durchzogenes und sehr porenreiches Netzwerk. Durch die vorhandenen Kanäle und die zahlreichen Hohlräume können kleinere, vorzugsweise polare Moleküle adsorbiert werden.^{152,153}

Bereits M. Schmidt¹⁵⁴ beschäftigte sich in seiner Arbeit eingehend mit der Thematik der Entwicklung von Barriermaterialien basierend auf Polyvinylalkohol und seinen Copolymeren zur Verringerung der Permeation von allergenen Prozesschemikalien in XNBR-Latexhandschuhen. Dabei beschäftigte er sich mit der Analyse der Additive in unterschiedlich vernetzten XNBR-Filmen, des Einflusses der Vernetzung auf die Barrierewirkung verschiedener Blend-Materialien und des Einflusses von Füllstoffen auf die Barrierewirkung funktioneller Polymerblends.

5.1 QUALITATIVE UNTERSUCHUNG DER EXTRAHIERBAREN ADDITIVE IN UNTERSCHIEDLICHEN XNBR-LATICES MITTELS HPLC-MS UND ELEMENTARANALYSE

Für die industrielle Herstellung von XNBR-Latexhandschuhen wird ein Koagulationsbad eingesetzt, das Koagulierungsmittel (gelöstes Calciumchlorid), Emulgatoren zur Stabilisierung der Dispersion und dispergiertes Calciumcarbonat enthält. Um den Einfluss dieser Zusätze auf die Extraktionsausbeute zu untersuchen, wurden verschiedene Filme extrahiert, für deren Herstellung zwei unterschiedliche Koagulationsbäder eingesetzt wurden (siehe Tabelle III.15). Die beiden Koagulationsbäder unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung. Bei dem Koagulationsbad Koag1 handelt es sich um das Standard-Koagulationsbad aus einer 10 Gew.-%igen CaCl_2 -Lösung in H_2O mit Kreide, Emulgatoren zur Stabilisierung der Dispersion und Benetzungsmitteln. Koagulationsbad Koag3 dagegen enthält weder Kreide noch Benetzungsmittel.

Tabelle IV.26: Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Kreide im Koagulationsbad auf die Extraktionsausbeute von XNBR-Latexfilmen. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	Extraktionsausbeute
	$[\text{mg}_{\text{Extrakt}}/\text{g}_{\text{Latex}}]$
0.1	113
0.2	81

Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle IV.26 kann festgestellt werden, dass die Extraktionsausbeute durch die Wahl des Koagulationsbads um ca. 28 % reduziert werden kann. Das bedeutet, dass etwa ein Drittel der Extraktionsausbeute von Ansatz 0.1 aus der Kreide, den Emulgatoren und den Benetzungsmitteln im Koagulationsbad bestehen.

Zusätzlich wurden Filme nach einem Standardtauchverfahren (siehe Kapitel III-3.2.1) hergestellt und für 10 h bei 80 °C mit Methanol extrahiert. Anschließend wurde die Extraktionsausbeute bestimmt. Die Vorgehensweise dazu ist in Kapitel III-3.2.3 beschrieben. Kommerziell sind verschiedene XNBR-Latices erhältlich. Zur Bestimmung der Unterschiede der einzelnen Latices wurden ihre extrahierbaren Additive quantitativ und qualitativ untersucht.

Tabelle IV.27: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 10 stündigen Soxhlet-Extraktion mit Methanol für die Untersuchung der extrahierbaren Additive in XNBR-Latex. Der Acrylnitril-Gehalt der mit * gekennzeichneten Proben ist nicht bekannt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	XNBR-Type	Acrylnitril-Gehalt [%]	Extraktionsausbeute [$mg_{\text{Extrakt}}/g_{\text{Latex}}$]
A.1	Zeon LX 556	13,6	65,5
A.2	Synthomer X2000	14,9	50,9
A.3	Synthomer 6328	14,9	49,0
A.4	Polylac 582N	*	15,4
A.5	KUMHO	13,5	70,6
A.6	BST 8502	14,8	24,2
A.7	BST 8503	*	31,4

In Tabelle IV.27 ist eine Übersicht über die Extraktionsausbeuten der verschiedenen Latices zu sehen. Es kann festgestellt werden, dass sich die Werte je nach XNBR-Latex stark unterscheiden. Die Ansätze A.4 und A.6 liefern mit 15,4 und 24,2 $mg_{\text{Extrakt}}/g_{\text{Latex}}$ die geringsten Extraktionsausbeuten, während bei den Ansätzen A.1 und Ansatz A.5 mit 65,5 und 70,6 $mg_{\text{Extrakt}}/g_{\text{Latex}}$ die größten Mengen extrahiert werden konnten.

Ordnet man die Ansätze der Extraktionsausbeute nach, ergibt sich folgende Tendenz:

Ansatz	A.4	A.6	A.7	A.3	A.2	A.1	A.5
Extraktionsausbeute	15,4	24,2	31,4	49,0	50,9	65,5	70,6
[$mg_{\text{Extrakt}}/g_{\text{Latex}}$]							



Eine Interpretation der Ergebnisse ist aufgrund der fehlenden Angaben zu den XNBR-Typen nicht möglich.

Die Extrakte wurden anschließend mittels HPLC-MS (siehe Kapitel III-3.2.4.2) untersucht. Für die Untersuchung wurde das für die Extraktion verwendete Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingengt. Anschließend wurde das Extrakt getrocknet (ca. 1 h bei 70 °C im Trockenofen)

und in 10 mL Acetonitril gelöst. Die löslichen Bestandteile wurden mit Hilfe einer Spritze entnommen und filtriert, um zu vermeiden, dass feste Bestandteile das Analysegerät verunreinigen. Die folgende Tabelle zeigt die Konzentrationen der Lösungen für die Analysen.

Tabelle IV.28: Liste der Konzentrationen der in Acetonitril gelösten Extrakte der unterschiedlichen XNBR-Latices für die Analyse mittels GC-MS und HPLC-MS. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	XNBR-Type	Konzentration [mg_{Extrakt}/g_{Latex}]
A.1	Zeon LX 556	8,1
A.2	Synthomer X2000	7,0
A.3	Synthomer 6328	3,8
A.4	Polylac 582N	1,8
A.5	KUMHO	9,4
A.6	BST 8502	2,4
A.7	BST 8503	4,8

Für eine bessere Darstellung wurden die Extrakte unverdünnt direkt auf die HPLC-MS Säule (C18) eingespritzt und mittels Photodiodenarray (PDA)-Detektor und ESI-MS Detektor analysiert.

Abbildung IV.34 zeigt einen Vergleich der UV-Chromatogramme (280 nm) der Extrakte der unterschiedlichen XNBR-Latices. Qualitativ können nur wenige Unterschiede zwischen den Chromatogrammen festgestellt werden. Die Peaks im Bereich der Retentionszeiten zwischen 8 und 9 min sind bei allen Latices gleich.

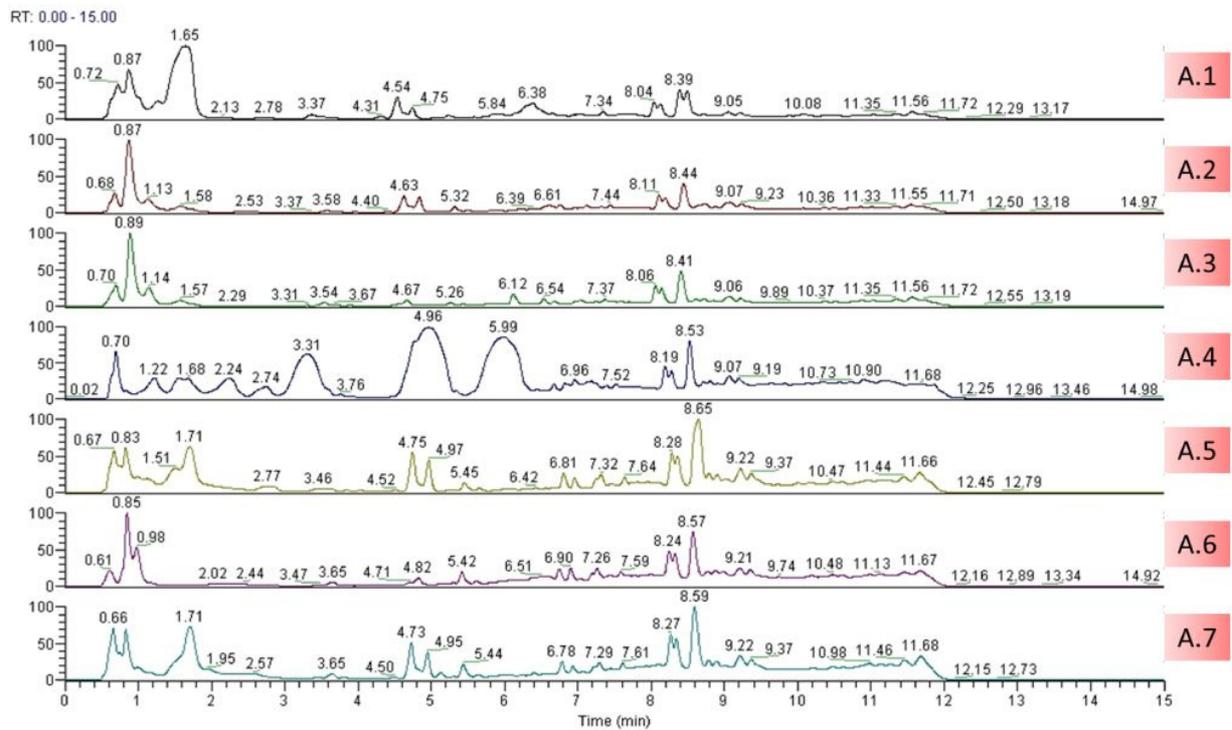


Abbildung IV.34: UV-Chromatogramm nach der HPLC-MS Analyse der Extrakte der unterschiedlichen XNBR-Latices.

Für die Interpretation der Massenspektren wurde das Chromatogramm in verschiedene Bereiche eingeteilt. Diese sind in Tabelle IV.29 und Abbildung IV.35 zu sehen.

Tabelle IV.29: Definition der Bereiche der HPLC-MS UV-Chromatogramme für die Interpretation der Massenspektren nach positiver und negativer Ionisation.

Bezeichnung	Retentionszeit [min]
Bereich A	1,5 - 3,5
Bereich B	6,2 - 7,2
Bereich C	8,0 - 9,0
Bereich D	8,9 - 11,3

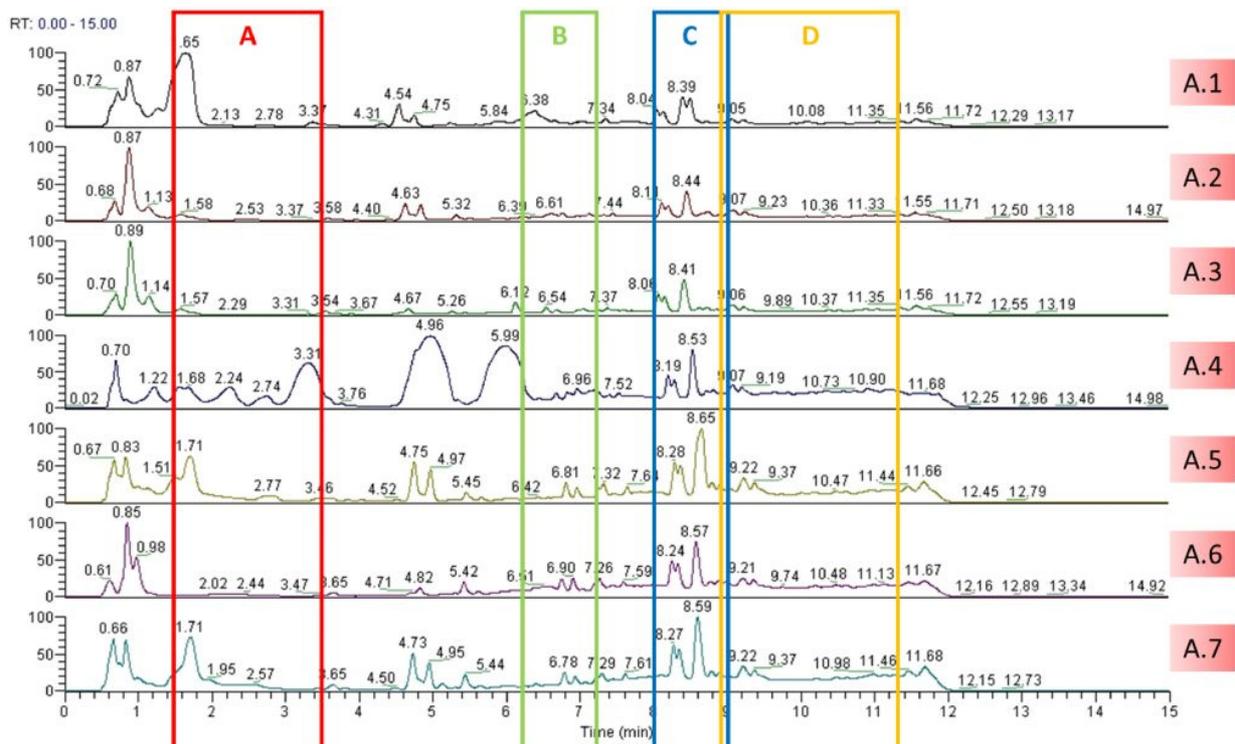


Abbildung IV.35: Definition der Bereiche der HPLC-MS UV-Chromatogramme für die Interpretation der Massenspektren nach positiver und negativer Ionisierung.

5.1.1 Interpretation der Massenspektren im Bereich A

Abbildung IV.36 zeigt die Massenspektren der Latices in Bereich A (1,5 - 3,5 min) nach positiver Ionisation. Es fällt auf, dass alle Latices einen Peak bei 172 m/z aufweisen. Die Literaturrecherche ergab, dass es sich dabei um ein Fragment von Neoxanthin handeln könnte. Neoxanthin weist eine molare Masse von 600 m/z auf und bildet Fragmente bei m/z 172, 181 und 221. Neoxanthin gehört zur Gruppe der Carotenoide und kommt als natürlicher Farbstoff in Pflanzen vor.^{155,156}

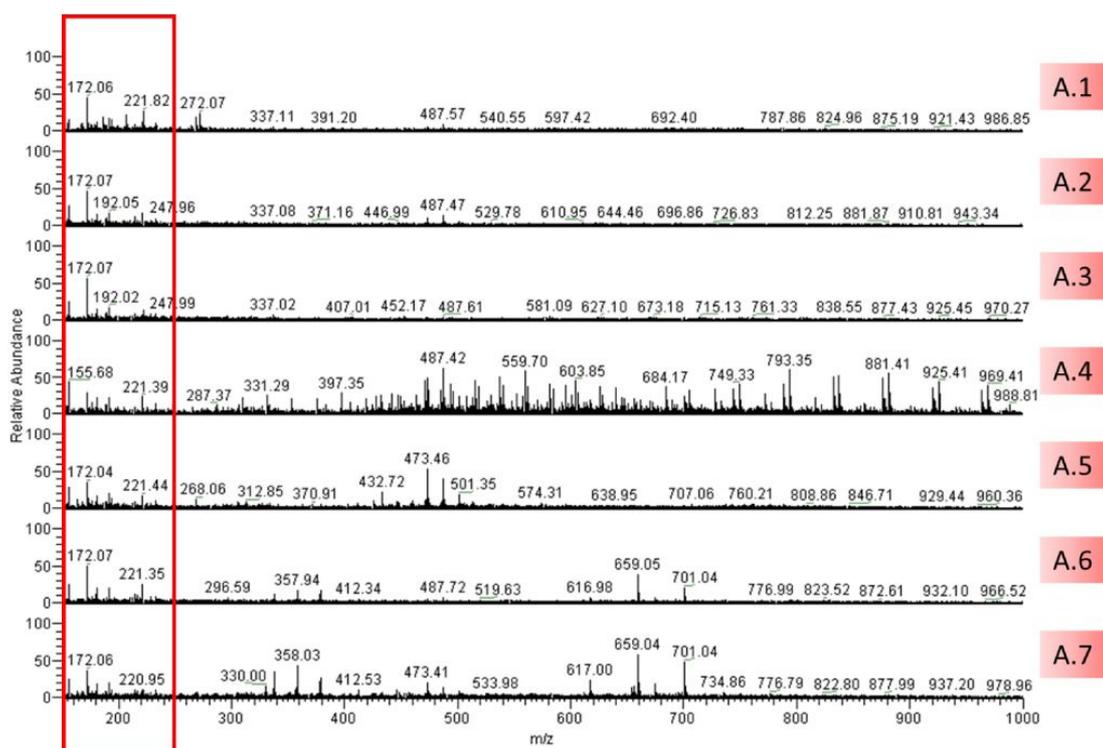


Abbildung IV.36: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich A (1,6 bis 3,5 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

Ansatz A.4 zeigt ein deutliches Fragmentenmuster ($[M + H]^+$ 749, 793, 837, ..., 969). Dieses Fragmentenmuster weist eine Differenz von m/z 44 ($-CH_2 - CH_2 - O -$) zwischen den einzelnen Peaks auf. Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es sich um ein Polyethylenglykol-Derivat handelt.^{157,158}

Abbildung IV.37 zeigt die Massenspektren der Latices in Bereich A nach negativer Ionisation.

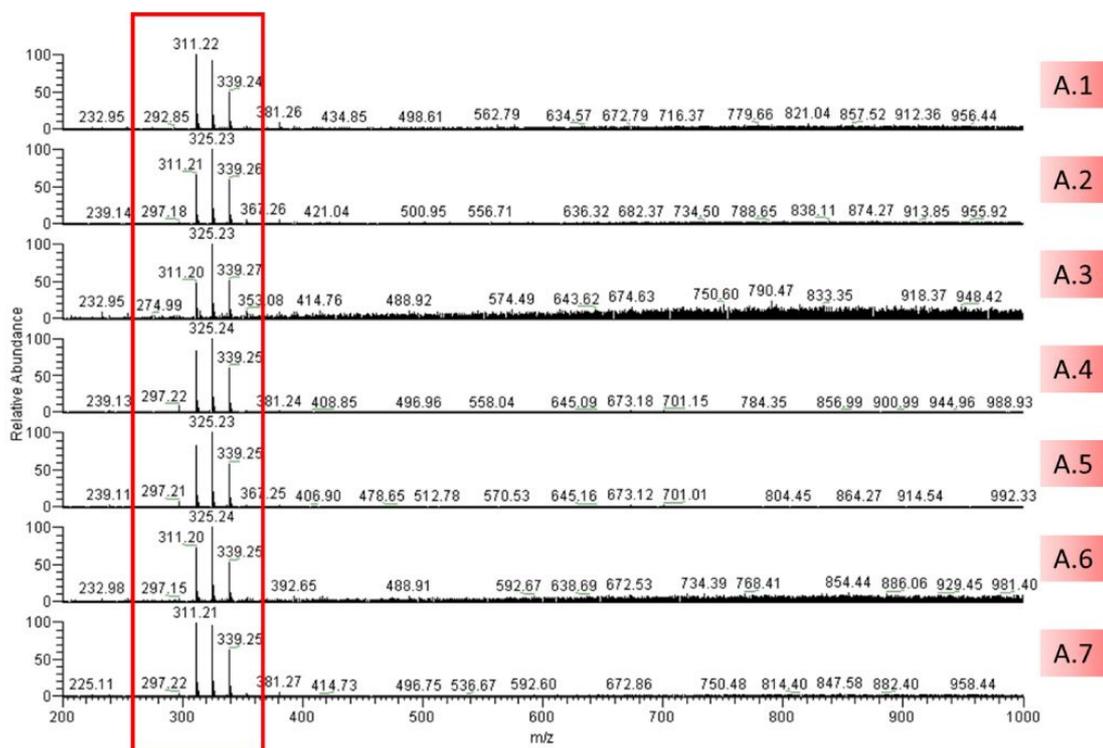


Abbildung IV.37: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich A (1,5 bis 3,5 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

Bei Betrachtung des Massenspektrums sticht das Fragmentmuster $[M - H]^-$ 297, 311, 325, 339 deutlich heraus.

Durch Vergleiche mit der Literatur^{158,159} können diese Fragmente der linearen Alkylbenzol Sulfonsäure (LAS) zugeordnet werden.

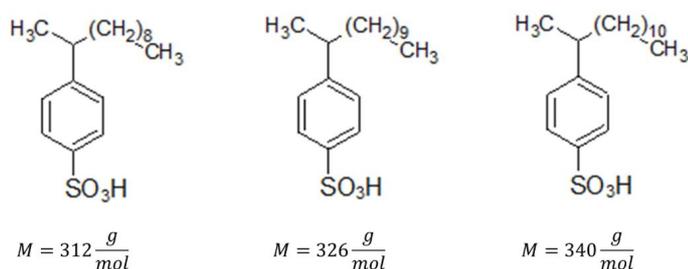


Abbildung IV.38: Strukturformeln der linearen Alkylbenzol Sulfonsäure und ihre molaren Massen in Abhängigkeit der Kettenlänge.

Die unterschiedlichen Signale ergeben sich dabei aus den unterschiedlichen molaren Massen der LAS in Abhängigkeit ihrer Kettenlängen (siehe Abbildung IV.38). Wie in Kapitel II-7.2.2 bereits eingehend

diskutiert wurde, kann die lineare Alkylbenzol Sulfonsäure als Emulgator eingesetzt werden. Die hautreizende Wirkung der LAS kann als verhältnismäßig hoch eingestuft werden.

Die Elementaranalyse der Extrakte (siehe Kapitel III-3.2.4.1) stellt eine weitere Analysemethode dar, um das Vorhandensein von Schwefel im Extrakt zu überprüfen. Für die Elementaranalyse wurde das Lösungsmittel nach der Extraktion verdampft und das Extrakt getrocknet. Tabelle IV.30 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der Elementaranalyse.

Tabelle IV.30: Übersicht über die Ergebnisse der Elementaranalyse der Extrakte der verschiedenen XNBR-Latices. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	Kohlenstoff C [Gew.-%]	Wasserstoff H [Gew.-%]	Stickstoff N [Gew.-%]	Schwefel S [Gew.-%]
A.1	24,3	3,7	2,0	3,0
A.2	22,0	3,2	1,7	2,1
A.3	26,2	4,2	1,5	3,6
A.4	28,8	4,5	0,3	2,1
A.5	19,1	2,9	1,5	2,0
A.6	19,6	3,1	0,4	2,3
A.7	15,2	3,7	2,8	1,7

Um die Werte besser miteinander vergleichen zu können, wurden sie auf die Extraktionsausbeute normiert (siehe Tabelle IV.31).

Tabelle IV.31: Übersicht über die normierten Ergebnisse der Elementaranalyse der Extrakte der verschiedenen XNBR-Latices. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	XNBR-Type	Extraktionsaus- beute [mg _{Extrakt} /g _{Latex}]	Anteil C	Anteil H	Anteil N	Anteil S
A.1	Zeon LX 556	65,5	15,8	2,4	1,3	2,0
A.2	Synthomer X2000	50,9	11,2	1,6	0,9	1,1
A.3	Synthomer 6328	49,0	12,7	2,1	0,7	1,8
A.4	Polylac 582N	15,4	4,4	0,7	0,1	0,3

A.5	KUMHO	70,6	13,5	2,0	1,1	1,4
A.6	BST 8502	24,2	4,7	0,8	0,1	0,5
A.7	BST 8503	31,4	4,8	1,2	0,9	0,6

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Elementaranalyse ergibt sich folgender Trend:

Extraktionsausbeute	A.4	A.6	A.7	A.3	A.2	A.1	A.5
Kohlenstoff	A.4	A.6	A.7	A.2	A.3	A.5	A.1
Wasserstoff	A.4	A.6	A.7	A.2	A.5	A.3	A.1
Stickstoff	A.4	A.6	A.3	A.2	A.7	A.5	A.1
Schwefel	A.4	A.6	A.7	A.2	A.5	A.3	A.1



Die Ergebnisse zeigen, dass Ansatz A.4 (Polylac 582N) den geringsten Anteil an Schwefel enthält. Im Gegensatz dazu enthält Ansatz A.1 (Zeon LX 556) in etwa das Vierfache an Schwefel (siehe Tabelle IV.31). Die Tatsache, dass alle Extrakte Schwefel enthalten, deutet ebenfalls darauf hin, dass die lineare Alkylbenzol Sulfonsäure als Emulgator eingesetzt wird.

5.1.2 Interpretation der Massenspektren im Bereich B

Abbildung IV.39 zeigt die Massenspektren der untersuchten Latices in Bereich B (6,2 – 7,2 min) nach positiver Ionisation.

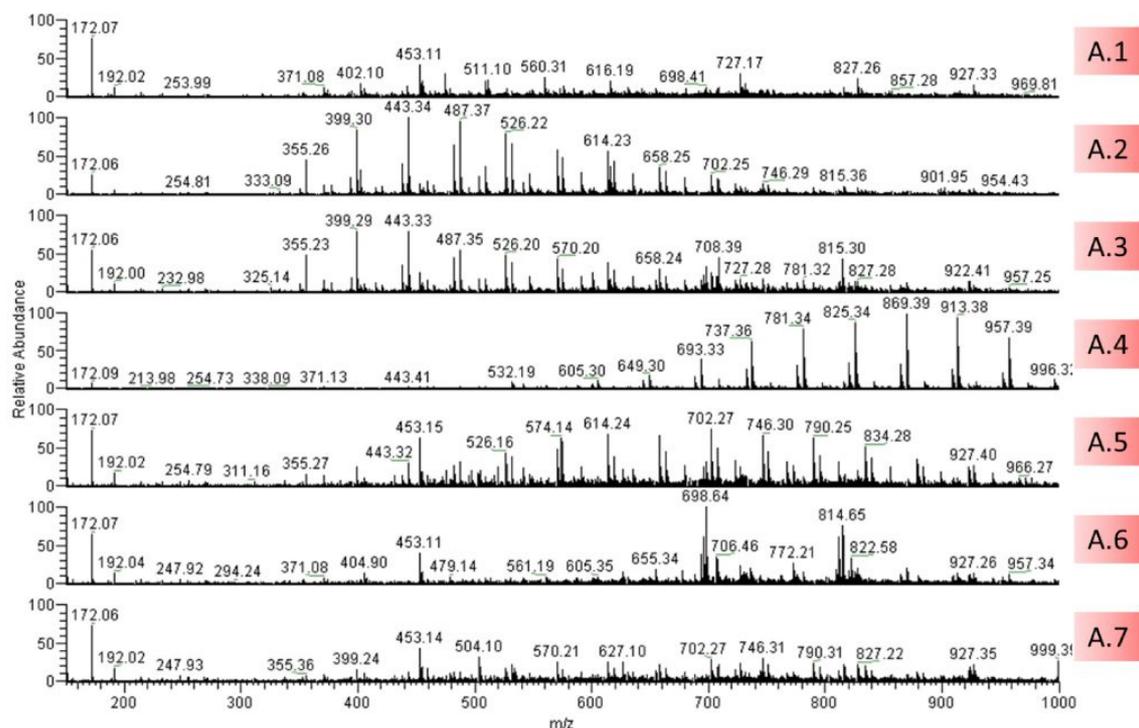


Abbildung IV.39: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich B (6,2 bis 7,2 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

Die Massenspektren der Ansätze A.2 bis A.5 zeigen Fragmentmuster, bei denen sich die Peaks um ein Vielfaches von 22 m/z unterscheiden. Eine Übersicht über die einzelnen Fragmentmuster ist in Tabelle IV.32 zu sehen. Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es sich dabei um Fragmente von Polyethylenglykol-Derivaten handelt.^{157,158} Die Fragmentmuster der Ansätze A.1, A.6 und A.7 sind nicht eindeutig zu erkennen. Da jedoch einzelne Peaks zu erkennen sind, kann der Einsatz von Polyethylenglykolderivaten als Additiv im XNBR-Latex nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle IV.32: Signale der Massenspektren nach positivere Ionisation in Bereich B (6,2 bis 7,2 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	XNBR-Type	Signale
A.1	Zeon LX 556	$[M + H]^+$ 453
A.2	Synthomer X2000	$[M + H]^+$ 355, 399, 443, 487, 526, ... , 746
A.3	Synthomer 6328	$[M + H]^+$ 355, 399, 443, 487, 526, ... , 746
A.4	Polylac 582N	$[M + H]^+$ 605, 649, 693, 737, 781, ... , 957
A.5	KUMHO	$[M + H]^+$ 526, 570, 614, 658, 702, ... , 966
A.6	BST 8502	$[M + H]^+$ 453, 605, 957
A.7	BST 8503	$[M + H]^+$ 355, 399, 702, 746, 790

Um besser einschätzen zu können, welches Polyethylenglykol-Derivat verwendet wurde, wurden drei unterschiedliche Substanzen mittels HPLC-MS untersucht und das erhaltene Fragmentmuster mit dem Extrakt eines XNBR-Latexfilms verglichen. Für den Vergleich mit der Referenz wurden die Substanzen Tween 20, Tween 60 und Synperonic NP30 in Acetonitril gelöst.

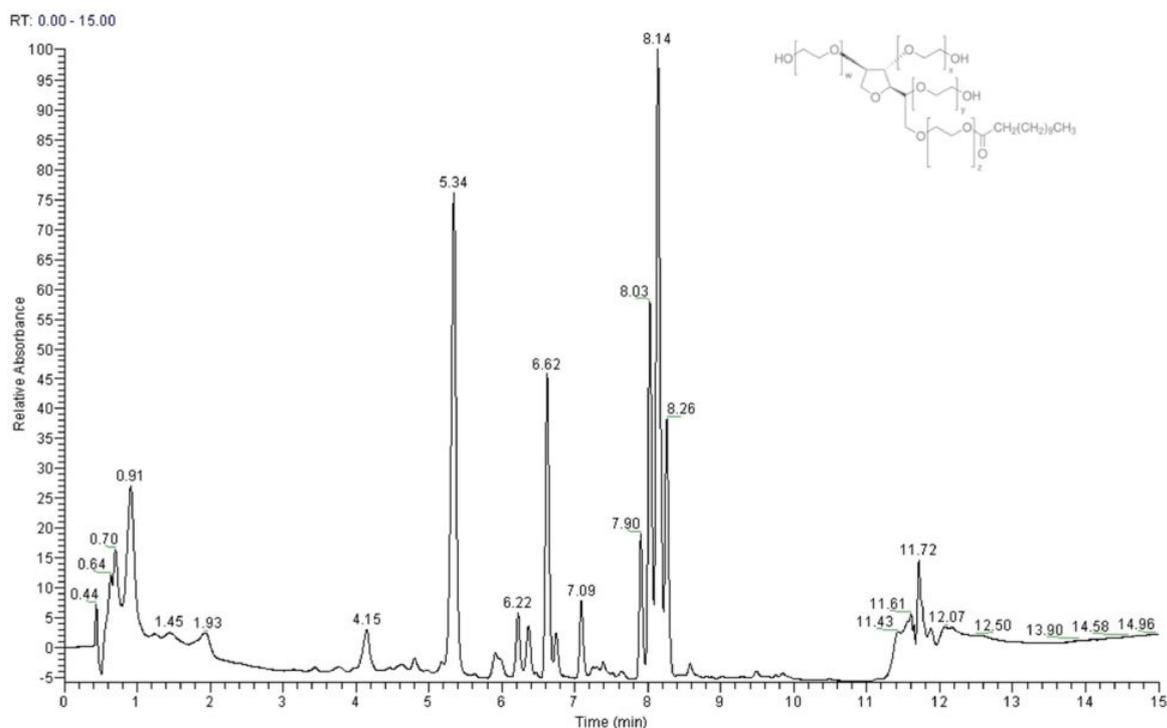


Abbildung IV.40: UV-Chromatogramm des PEG-Derivats Tween 20.

Abbildung IV.40 zeigt das UV-Chromatogramm von Tween 20, in Abbildung IV.41 ist das UV-Chromatogramm von Tween 60 und in Abbildung IV.42 das von Synperonic NP30 zu sehen.

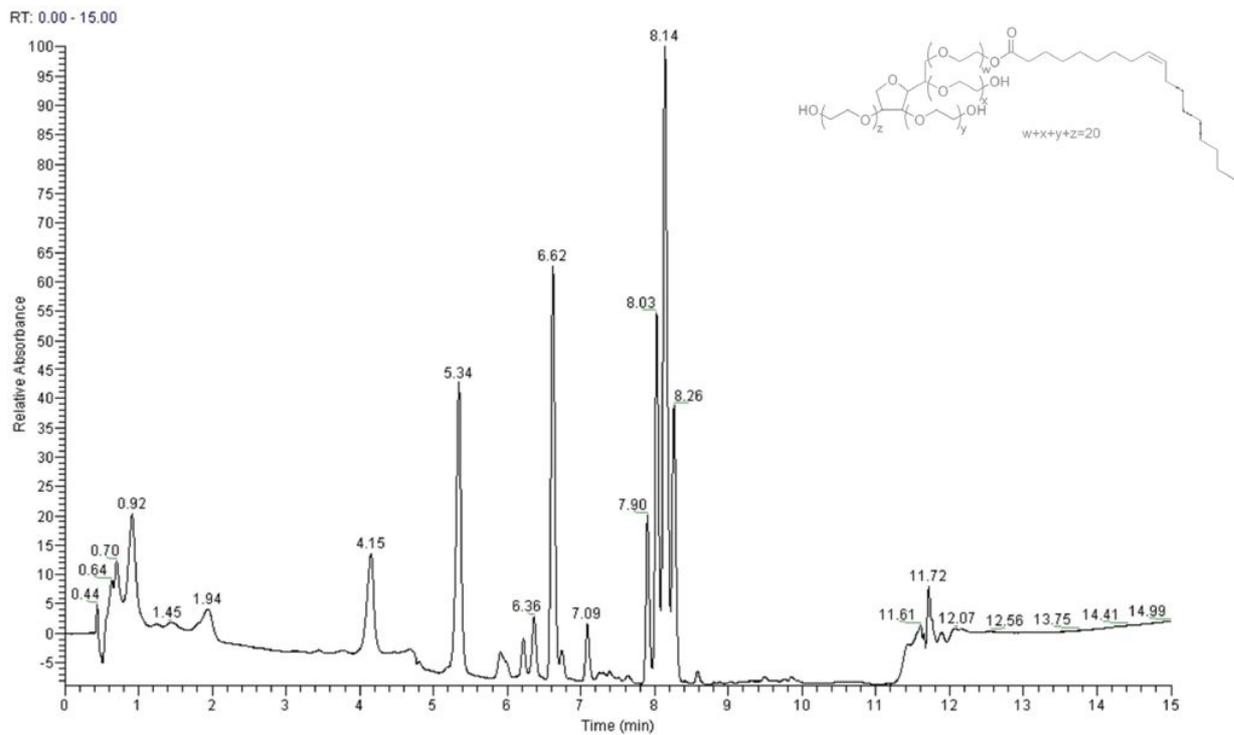


Abbildung IV.41: UV-Chromatogramm des PEG-Derivats Tween 60.

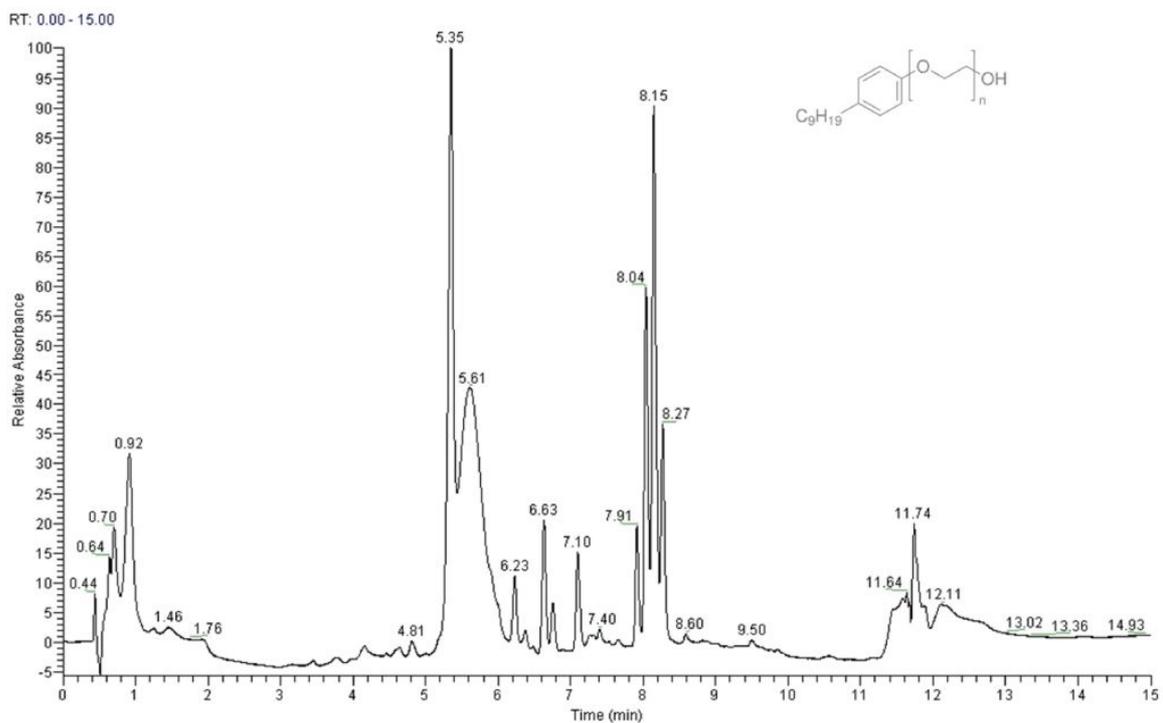


Abbildung IV.42: UV-Chromatogramm des PEG-Derivats Synperonic NP30.

Die Massenspektren der PEG-Derivate nach negativer Ionisation zeigen ein sehr schlechtes Signal, weshalb nur die Massenspektren nach positiver Ionisation ausgewertet wurden. Abbildung IV.43 zeigt das Massenspektrum von Tween 20 nach positiver Ionisation. Hier sind Gruppen von Peaks zu erkennen, die sich um 22 m/z oder ein Vielfaches davon unterscheiden (Beispiel für Fragmentmuster: $[M + H]^+$ 592, 614, 636, 685, 680, ..., 944).

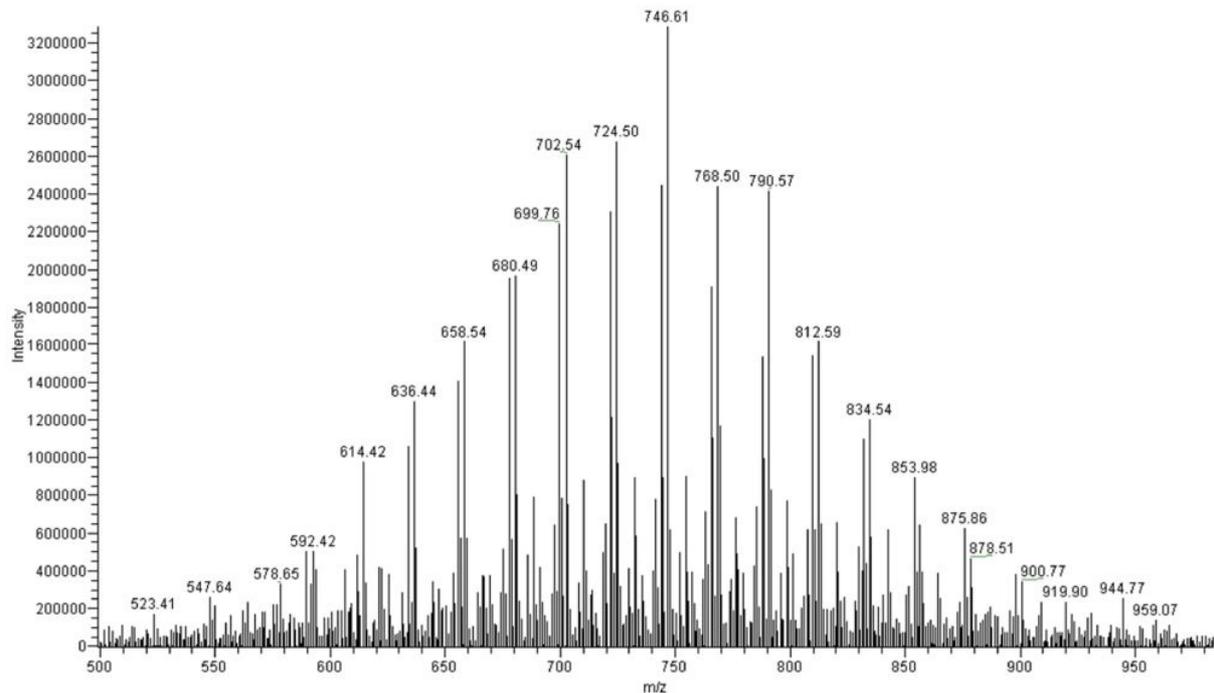


Abbildung IV.43: Massenspektrum von Tween 20 nach positiver Ionisation (Retentionszeit: 4,7 bis 5,4 min).

Analog dazu wurde Tween 60 analysiert. Abbildung IV.44 zeigt das Massenspektrum von Tween 60 nach positiver Ionisation. Auch hier sind Signalmuster zu erkennen, bei dem sich die einzelnen Signale um 22 m/z oder ein Vielfaches davon unterscheiden (Beispiel für Fragmentmuster: $[M + H]^+$ 620, 642, 664, ..., 884).

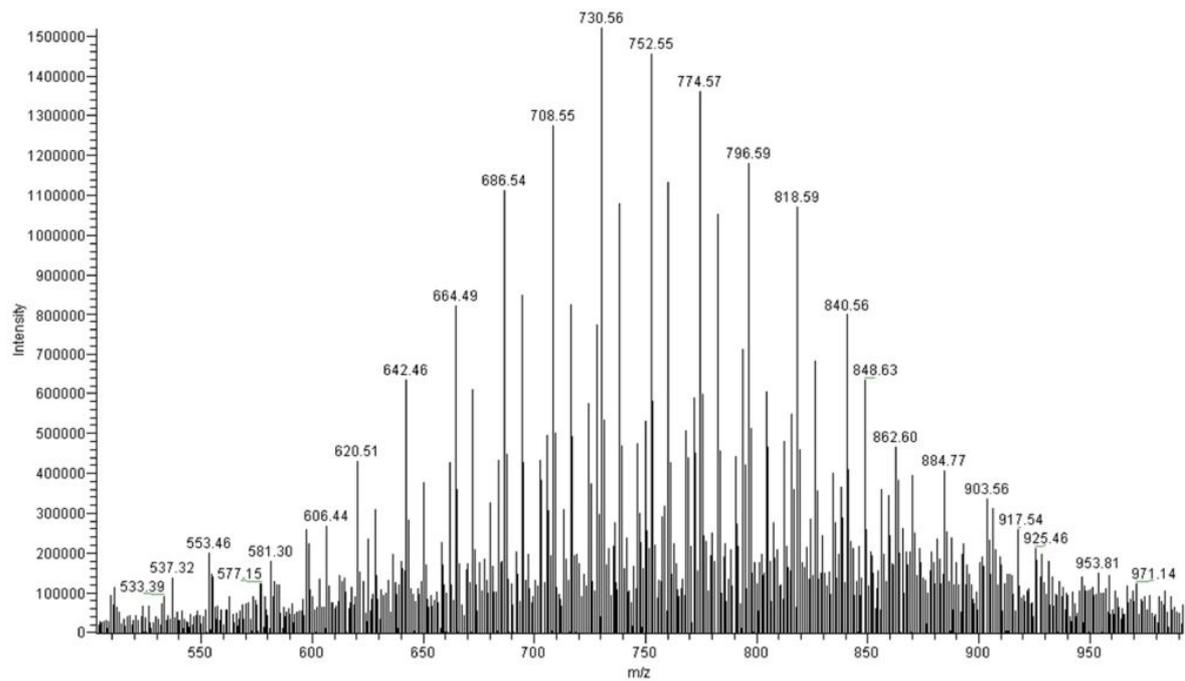


Abbildung IV.44: Massenspektrum von Tween 60 nach positiver Ionisation (Retentionszeit: 7 bis 8 min).

Bei der letzten untersuchten Substanz handelt es sich um Synperonic NP30.

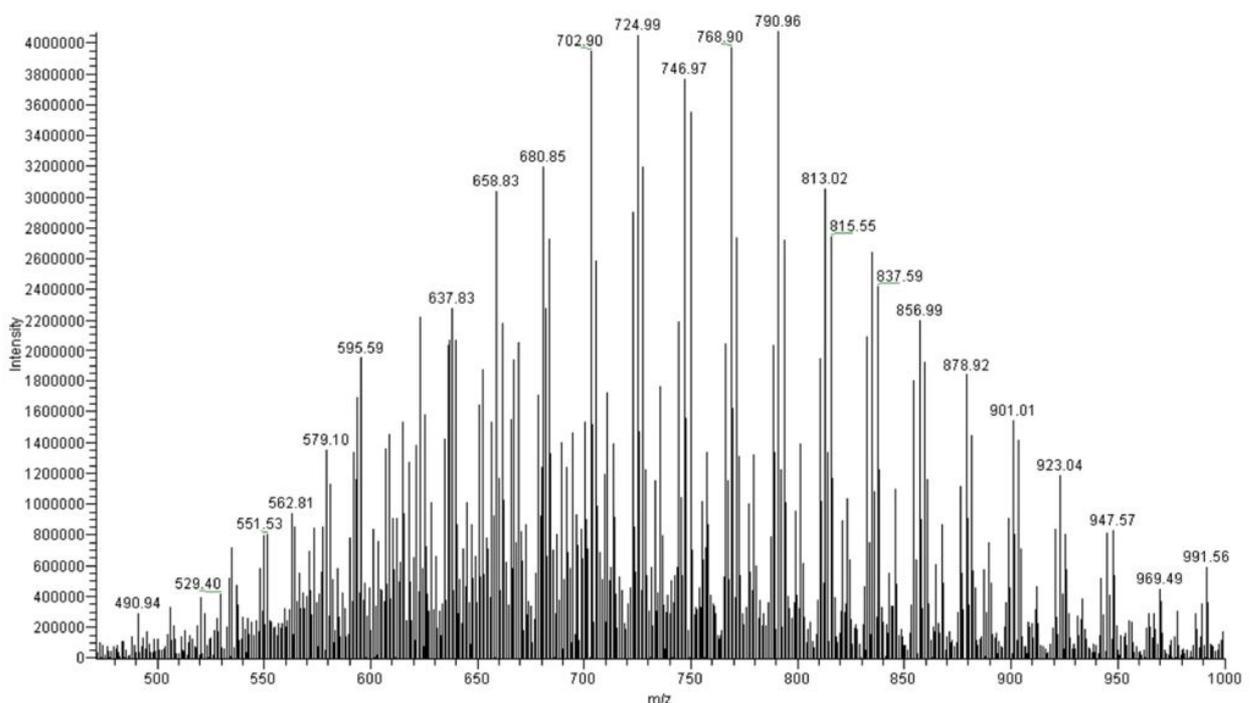


Abbildung IV.45: Massenspektrum von Synperonic NP30 nach positiver Ionisation (Retentionszeit: 5,3 bis 6,3 min).

Abbildung IV.45 zeigt das Massenspektrum nach positiver Ionisation. Analog zu den beiden anderen untersuchten Substanzen kann auch hier ein Unterschied von 22 m/z zwischen den Signalen beobachtet werden (Beispiel für Fragmentmuster: $[M + H]^+$ 592, 614, 636, 658, ..., 990).

Tabelle IV.33: Übersicht über die Signale der Massenspektren der untersuchten Latices und unterschiedlichen PEG-Derivaten nach positiver Ionisation. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	XNBR-Type	Signale
A.1	Zeon LX 556	$[M + H]^+$ 453
A.2	Synthomer X2000	$[M + H]^+$ 355, 399, 443, 487, 526, ..., 746
A.3	Synthomer 6328	$[M + H]^+$ 355, 399, 443, 487, 526, ..., 746
A.4	Polylac 582N	$[M + H]^+$ 605, 649, 693, 737, 781, ..., 957
A.5	KUMHO	$[M + H]^+$ 526, 570, 614, 658, 702, ..., 966
A.6	BST 8502	$[M + H]^+$ 453, 605, 957
A.7	BST 8503	$[M + H]^+$ 355, 399, 702, 746, 790
	Tween 20	$[M + H]^+$ 592, 614, 636, 658, 680, ..., 944
	Tween 60	$[M + H]^+$ 620, 642, 664, ..., 884
	Synperonic NP30	$[M + H]^+$ 592, 614, 636, 658, ..., 988

Durch den Vergleich der Massenspektren der untersuchten Latices mit den Massenspektren der untersuchten PEG-Derivate ist keine eindeutige Zuordnung möglich. Bei Betrachtung der Spektren der PEG-Derivate ist jedoch mehr als nur ein charakteristisches Signalmuster erkennbar.

Abbildung IV.46 zeigt die Massenspektren der Latices in Bereich B (6,2 – 7,2 min) nach negativer Ionisation.

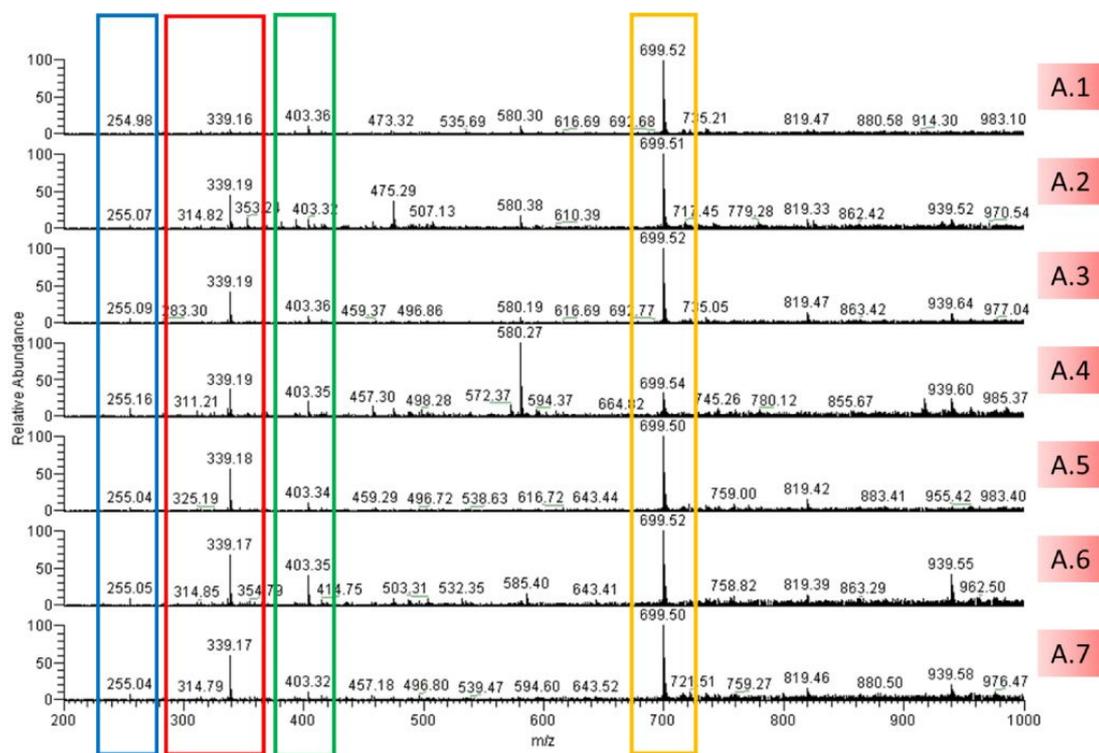


Abbildung IV.46: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich B (6,2 bis 7,2 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

Bei Betrachtung der Massenspektren sind vier Peaks in allen Latices zu finden. Die Substanz bei 255 m/z konnte durch Literaturrecherche als Fragment der Palmitinsäure identifiziert werden. Diese wird üblicherweise als Tensid eingesetzt.¹⁶⁰⁻¹⁶² Die Literaturrecherche ergab weiter, dass auch das Fragment bei 699 m/z einer Fettsäure zugeordnet werden kann.¹⁶¹ Wie bereits erwähnt entspricht das Fragmentmuster $[M - H]^-$ 311, 325, 339 dem der Linearen Alkylbenzol Sulfonsäure.^{158,159} Die Substanz mit dem Peak bei 403 m/z konnte weder durch den Abgleich mit der Datenbank, noch durch einen Vergleich mit der Literatur identifiziert werden.

5.1.3 Interpretation der Massenspektren im Bereich C

Abbildung IV.47 die Massenspektren der untersuchten Latices in Bereich C (8 bis 9 min) nach positiver Ionisation.

Analog zu Bereich B findet sich hier bei allen untersuchten Latices ein Peak bei 172 m/z (Neoxanthin^{155,156}). Die Ansätze A.2 bis A.5 zeigen deutliche Fragmentmuster, die darauf hinweisen, dass in den untersuchten Extrakten PEG-Derivate enthalten sind. Die restlichen Ansätze zeigen keine eindeutigen Fragmentmuster, es sind aber einzelne Peaks erkennbar, die Polyethylenglykol-Derivaten zugeordnet werden können.^{157,158}

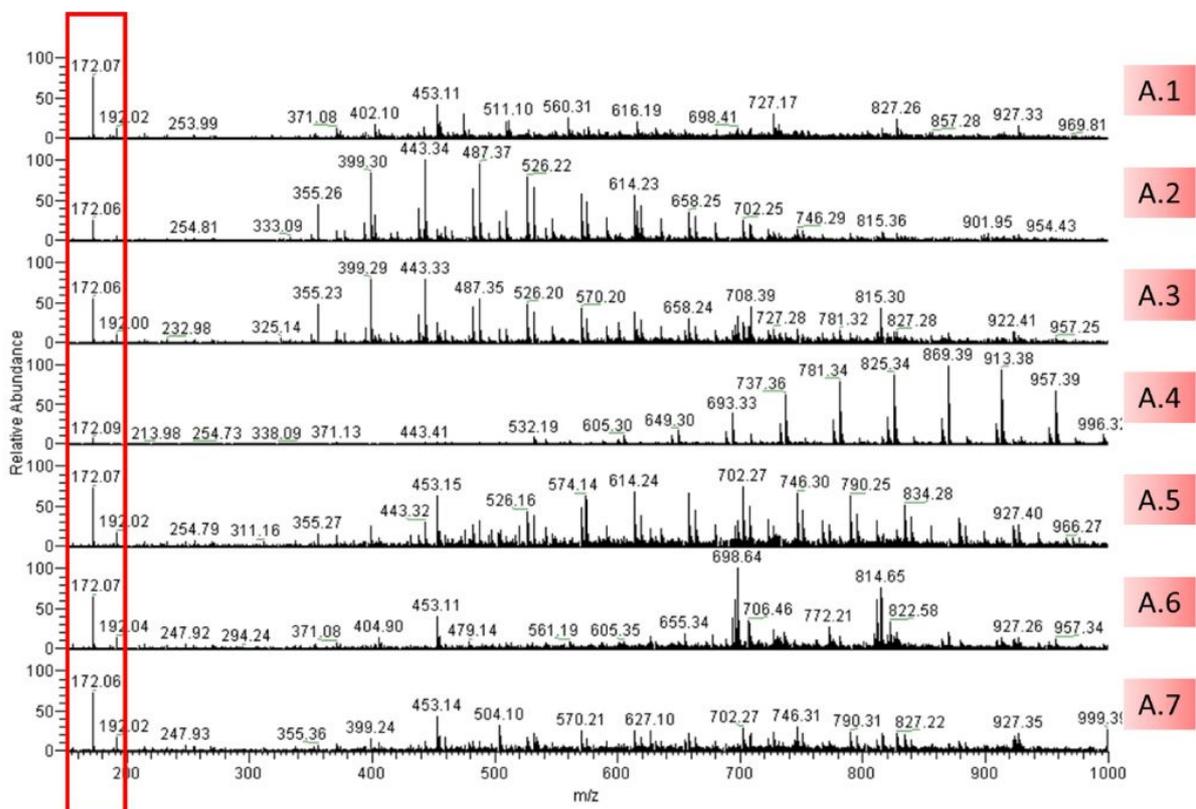


Abbildung IV.47: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich C (8 bis 9 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

Tabelle IV.34 zeigt eine Übersicht über die Fragmentmuster.

Tabelle IV.34: Signale der Massenspektren nach positiver Ionisation in Bereich C (8 bis 9 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III.3.2.1 zu finden.

Ansatz	XNBR-Type	Signale
A.1	Zeon LX 556	$[M + H]^+$ 453
A.2	Synthomer X2000	$[M + H]^+$ 355, 399, 443, 487, 526, ..., 746
A.3	Synthomer 6328	$[M + H]^+$ 355, 399, 443, 487, 526, ..., 746
A.4	Polylac 582N	$[M + H]^+$ 605, 649, 693, 737, 781, ..., 957
A.5	KUMHO	$[M + H]^+$ 526, 570, 614, 658, 702, ..., 966
A.6	BST 8502	$[M + H]^+$ 453, 605, 957
A.7	BST 8503	$[M + H]^+$ 355, 399, 702, 746, 790

Abbildung IV.48 zeigt die Massenspektren der Latices in Bereich C (8 – 9 min) nach negativer Ionisation.

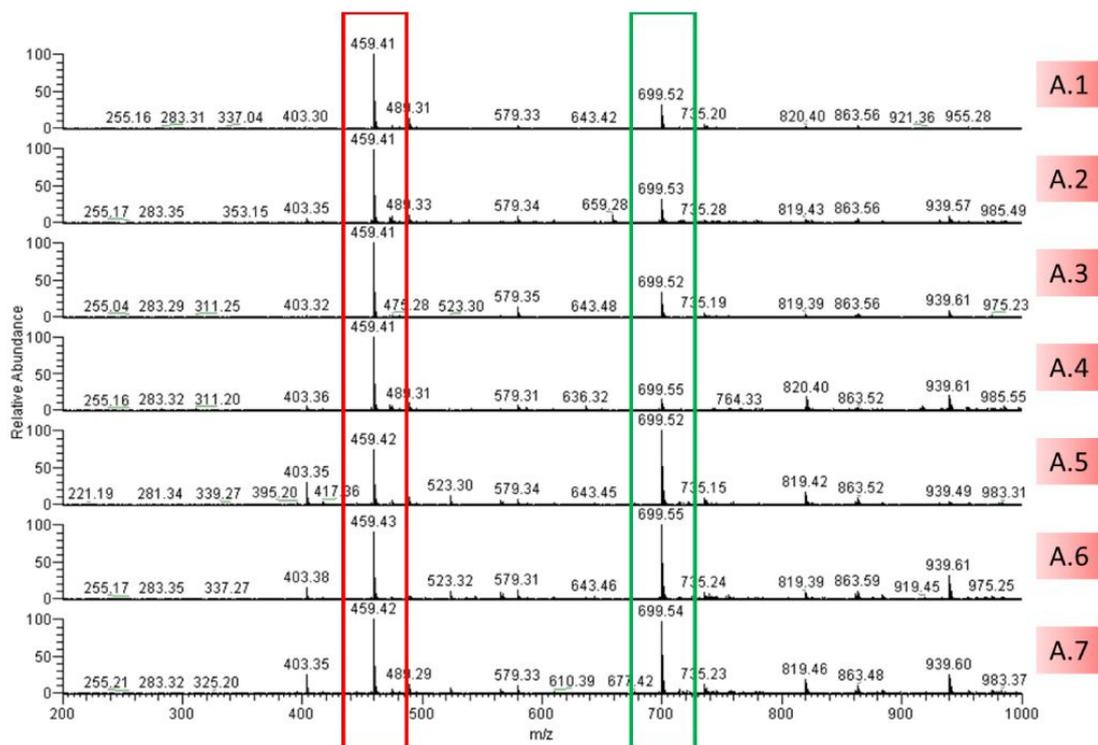


Abbildung IV.48: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich C (8 bis 9 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

Tabelle IV.35: Übersicht über die einzelnen Signale der Massenspektren nach negativer Ionisation in Bereich C (8 bis 9 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices. Die mit * gekennzeichneten Substanzen konnten weder durch einen Abgleich der Datenbank, noch durch einen Vergleich mit der Literatur identifiziert werden.

Signal	Vergleich mit der Literatur
255	Fragment einer Fettsäure (Palmitinsäure) ¹⁶⁰⁻¹⁶²
283	Fragment einer Fettsäure (Ölsäure, Stearinsäure, Arachidonsäure) ^{163,164}
403	*
459	*
523	*
579	*
699	Fragment einer Fettsäure ¹⁶¹
725	Fragment eines Polyphenols ¹⁶⁵
819	*
863	Fragment eines Polyphenols ¹⁶⁶
939	Fragment eines Tannins ¹⁶⁷

Sowohl die Flavonoide, als auch die Tannine gehören zur Stoffklasse der Polyphenole.¹⁶⁸ Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es sich bei den identifizierten Substanzen entweder um Fragmente einer Fettsäure oder um Polyphenole handelt.

5.1.4 Interpretation der Massenspektren im Bereich D

Abbildung IV.49 zeigt die Massenspektren der einzelnen Latices in Bereich C (8,9 bis 11,3 min) nach positiver Ionisation.

Bei Betrachtung des Massenspektrums nach positiver Ionisation in einem Retentionszeit-Bereich von 8,9 bis 11,3 min sind Peaks zu erkennen, die sich um 29 m/z unterscheiden (Fragmentmuster: $[M + H]^+$ 553, 582, 611, 640). Die m/z -Differenz von 29 deutet auf die Abspaltung eines $C_2H_5^+$ -Ions hin.¹⁶⁹ Die Substanz mit dem gefundenen Fragmentmuster konnte allerdings weder durch einen Abgleich mit der NIST-Datenbank noch durch Literaturrecherche identifiziert werden.

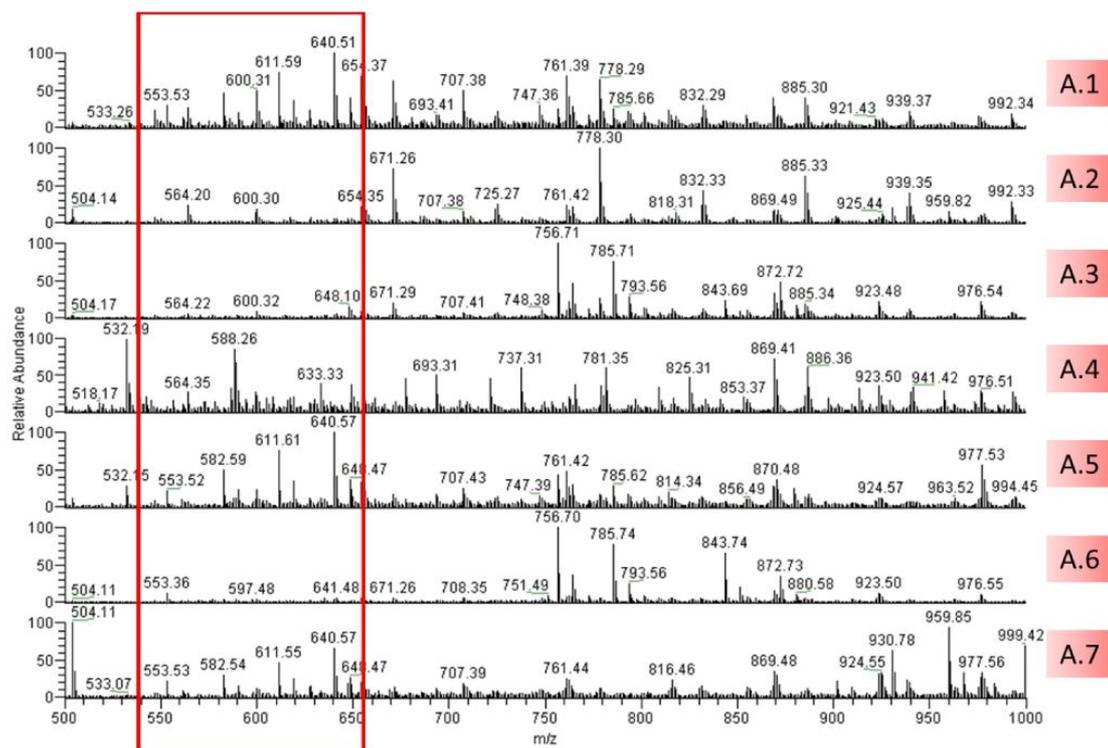


Abbildung IV.49: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich C (8,9 bis 11,3 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

In Abbildung IV.50 sind die Massenspektren der einzelnen Latices in Bereich C (8,9 bis 11,3 min) nach negativer Ionisation zu sehen.

Die Signale mit der größten Intensität (farblich hervorgehoben) konnten bereits identifiziert werden. Es handelt sich dabei mit großer Wahrscheinlichkeit um Fragmente von Fettsäurederivaten oder verschiedenen Pflanzenstoffen. Zusätzlich zeigen die Massenspektren Signale bei 519 und 643 m/z mit geringer Intensität.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es sich bei der Substanz bei 519 m/z um eine nicht identifizierte Phenol-Verbindung handelt, die in Haselnusskernen zu finden ist.¹⁷⁰ Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier auch um das Fragment eines Pflanzenstoffs handelt. Die Substanz bei 643 m/z konnte weder durch einen Abgleich mit der Datenbank, noch durch Literaturrecherche identifiziert werden.

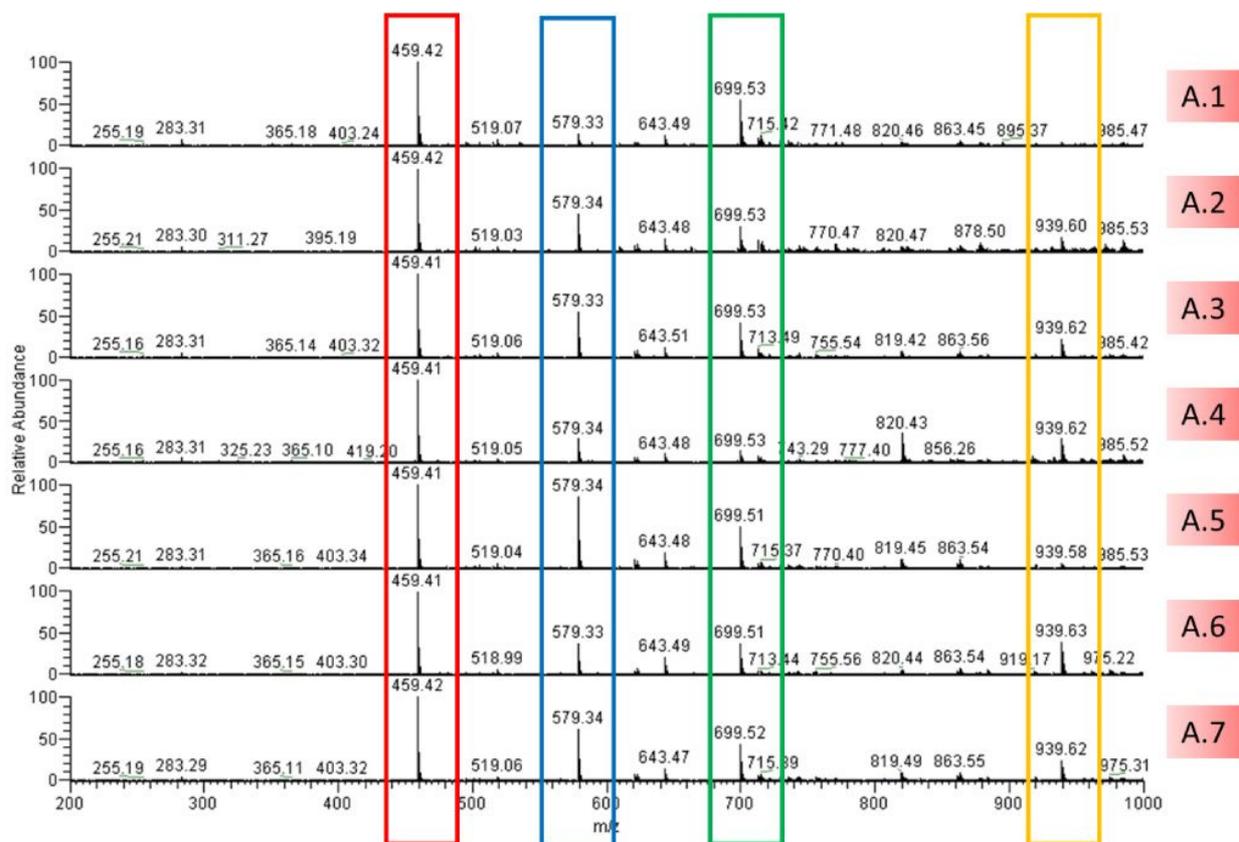


Abbildung IV.50: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich C (8,9 bis 11,3 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.

In Tabelle IV.36 ist eine Übersicht über die Substanzen und eine mögliche Identifizierung durch Literaturrecherche zu sehen. Es zeigt sich, dass es sich bei den identifizierten Peaks hauptsächlich um Fragmente von Fettsäuren oder Pflanzenstoffen handelt.

Tabelle IV.36: Übersicht über die einzelnen Signale der Massenspektren nach negativer Ionisation in Bereich C (8,9 bis 11,3 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices. Die mit * gekennzeichneten Substanzen konnten weder durch einen Abgleich der Datenbank, noch durch einen Vergleich mit der Literatur identifiziert werden.

Signal	Vergleich mit der Literatur
255	Fragment einer Fettsäure (Palmitinsäure) ¹⁶⁰⁻¹⁶²
283	Fragment einer Fettsäure (Ölsäure, Stearinsäure, Arachidonsäure) ^{163,164}
403	*
459	*
519	* ¹⁷⁰

579	*
643	*
699	Fragment einer Fettsäure ¹⁶¹
939	Fragment eines Tannins ¹⁶⁷

Zusammenfassend konnten durch die HPLC-MS Analyse und die Elementaranalyse verschiedene Bestandteile der Extrakte identifiziert werden. Bei allen Extrakten der untersuchten Latices wurden Fragmente von PEG-Derivaten, linearer Alkylbenzol Sulfonsäure und Fettsäuren nachgewiesen. Für eine eindeutige Identifizierung sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig. Durch eine Tandem-Massenspektroskopie wäre eine weitere Auftrennung der einzelnen Fragmente möglich.

Für die Entwicklung einer Barrierschicht zur Verringerung des Allergiepotentials von Latex-Handschuhen sind die im Extrakt enthaltenen Naturbestandteile nur von geringer Bedeutung. Wie bereits diskutiert, werden PEG-Derivate und LAS als Tenside eingesetzt und verfügen über eine allergene Wirkung (siehe Kapitel II-7.2.2). Durch die Entwicklung einer Barrierebeschichtung auf Basis von Polyvinylalkohol soll die Migration dieser Substanzen und der mögliche Kontakt mit der Haut durch das Tragen von Latex-Handschuhen verhindert werden.

5.2 ENTWICKLUNG VON NEUEN BARRIEREBESCHICHTUNGEN FÜR ELASTOMERE

Für die Entwicklung von neuen Barrierebeschichtungen für Elastomere wurden verschiedene Blends auf ihre Barriereigenschaften untersucht. Die vorangegangenen Kapitel beschäftigten sich eingehend mit der Barrierewirkung von Polyvinylalkohol und seinem flexibleren Copolymer Poly(vinylalkohol-co-vinylamin). Da eine Beschichtung von Latexhandschuhen eine hohe Flexibilität aufweisen muss, um eine Beschädigung durch mechanische Einwirkungen beim Anziehen der Handschuhe zu vermeiden, wurden die Barrierematerialien zusätzlich mit XNBR gemischt.

Abbildung IV.51 zeigt eine schematische Darstellung der untersuchten Proben. Die Ansätze B.1, B.2 und B.4 unterscheiden sich in dem verwendeten Koagulationsbad und der Tauchzeit, was keinen Einfluss auf den grundlegenden Aufbau der Proben hat.



Abbildung IV.51: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung verschiedener Blend-Materialien zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.

- Trägermaterial: XNBR (unvernetzt)
- Barriereaterial: XNBR (unvernetzt) - Referenz
- Barriereaterial: XNBR/PVOH-Blend (unvernetzt)
- Barriereaterial: XNBR/Co(PVOH-PVAm)-Blend (unvernetzt)

Für die Untersuchung der Blends wurden die hergestellten Proben (siehe Kapitel III-3.2.1 Tabelle III.17) 24 h mit Methanol extrahiert. Die Extraktionsausbeute gibt einen Hinweis darauf, ob die Extraktion der Bestandteile durch die Barrierschicht verringert bzw. verhindert werden kann. Tabelle IV.37 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion.

Tabelle IV.37: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 24 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung der Barriereigenschaften von verschiedenen Blend-Materialien (XNBR Zeon LX 556).

Ansatz	Koagulationsbad	Barriereaterial	Tauchzeit [s]	Extraktionsausbeute [mg _{Extrakt} /g _{Latex}]
B.1	Koag1	XNBR + 5 phr PVOH	5	89,8

B.2	Koag1	XNBR + 5 phr PVOH	20	82,4
B.3	Koag3	XNBR	5	97,0
B.4	Koag3	XNBR + 5 phr PVOH	5	80,7
B.5	Koag3	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	5	73,3

Betrachtet man die Extraktionsausbeuten der beiden Ansätze B.1 und B.2, so sind keine großen Unterschiede zu erkennen. Die beiden Proben unterscheiden sich in der Tauchzeit des Blend-Materials, was zu einem Unterschied in der Schichtdicke führt ($d_{B1} = 53 \mu m$ und $d_{B2} = 62 \mu m$). Eine Erhöhung der Schichtdicke hat wiederum einen Einfluss auf die Barriereigenschaften des Materials, da die Länge der Diffusionswege erhöht wird. Entgegen der Erwartungen zeigen die Ergebnisse, dass die Tauchzeit des Blends keinen großen Einfluss auf die Barrierewirkung hat.

Bei den Ansätzen B.4 und B.5 wurden unterschiedliche Materialien in der Barrierschicht eingesetzt. Bei Ansatz B.3 handelt es sich um einen XNBR-Referenzfilm ohne Barrierschicht. Die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion zeigen, dass die Extraktionsausbeute durch den Einsatz von Polyvinylalkohol (Ansatz B.4) und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) (Ansatz B.5) im Blend verringert werden kann. Es zeichnet sich folgender Trend ab:

Ansatz	B.3	B.4	B.5
Zusammensetzung des Blends	XNBR	XNBR + 5 phr PVOH	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)
Extraktionsausbeute [$mg_{Extrakt}/g_{Latex}$]	97,0	80,7	73,3



Da an Latex-Handschuhe Anforderungen in Hinblick auf ihre Festigkeit gestellt werden (Norm EN 455-2), ist es notwendig das Elastomer zu vernetzen. Die Vernetzung von XNBR und den Barriere-materialien führt zu Strukturänderungen, die in weiterer Folge die Barriereigenschaften beeinflussen können. Daher wurde zusätzlich zu den Barriereigenschaften von unterschiedlichen Blend-Materialien der Einfluss der Vernetzung untersucht (Herstellung der Proben siehe Kapitel III-3.2.1 Tabelle III.18).

Für die Vulkanisation wurden zwei unterschiedliche Vernetzer eingesetzt. Die Vernetzung von XNBR mit rima sil 1200 erfolgt durch nukleophile Ringöffnung der Epoxy-Gruppen des Vernetzers (siehe Abbildung IV.52a) oder die ionische Bindung an das Calciumsilikat (siehe Abbildung IV.52b).

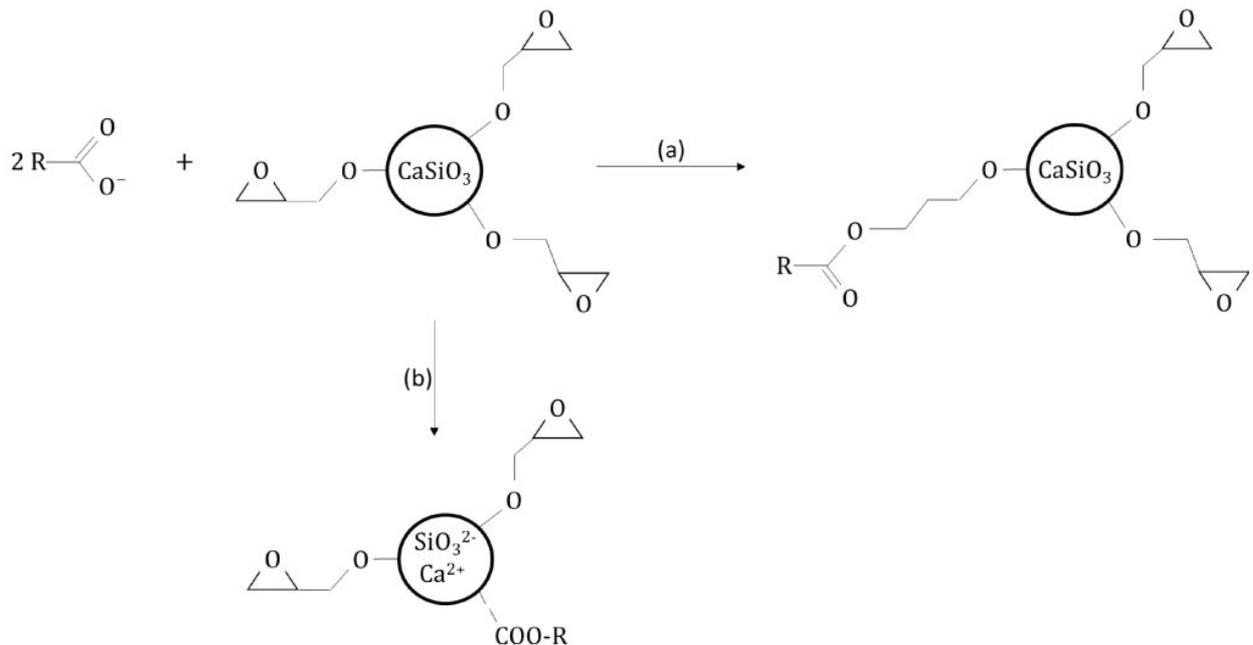


Abbildung IV.52: Reaktionsmechanismus bei der Vernetzung von XNBR (R) mit epoxy-funktionellen Calciumsilikat-Partikeln (rima sil 1200).

Die Vernetzung des Blends mit DEPEG kann über die Carboxylgruppe (XNBR), über die Alkoholgruppe (PVOH und Co(PVOH-PVAm)) oder die Aminogruppe (Co(PVOH-PVAm)) stattfinden (siehe Abbildung IV.53). Durch die Funktionalität des DEPEG kann es auch zur Vernetzung von zwei unterschiedlichen Polymeren kommen.

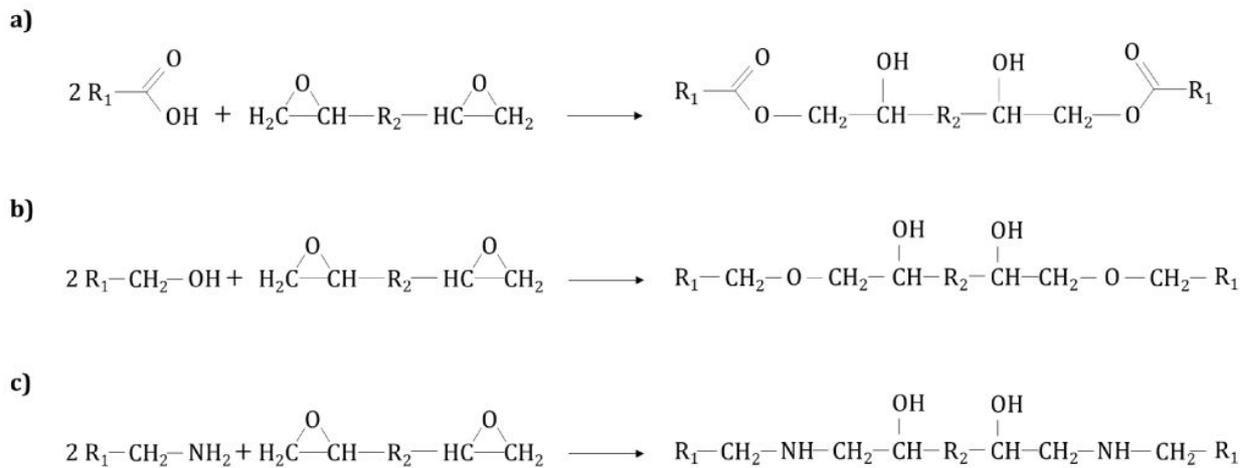


Abbildung IV.53: Reaktionsmechanismus bei der Vernetzung von XNBR, PVOH und Co(PVOH-PVAm) mit einem epoxyterminiertem PEG-Derivat (DEPEG) über a) die Carboxyl-, b) die Alkohol- oder c) die Aminogruppe der Polymeren.

Durch die Vulkanisation können möglicherweise niedermolekulare Verbindungen in der Elastomer-matrix immobilisiert werden, wodurch die Migration dieser Moleküle erschwert wird. Diese Tatsache sollte zu einer Verringerung der Extraktionsausbeute führen. Zusätzlich nimmt durch die Vernetzung von PVOH und Co(PVOH-PVAm) aber die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindung ab, was die Migration von Molekülen begünstigt und zu einer Erhöhung der Extraktionsausbeute führen kann.



Abbildung IV.54: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzung auf die Barriereigenschaften verschiedener Barriermaterialien zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.

- Trägermaterial: XNBR (vernetzt)
- ▨ Barriere-material: XNBR-PVOH Blend (unvernetzt)
- ▨ Barriere-material: XNBR-PVOH Blend (nur XNBR vernetzt)
- ▨ Barriere-material: XNBR-Co(PVOH-PVAm) Blend (vernetzt)

Tabelle IV.38 zeigt die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion. Bei Ansatz C.1 wurde das Trägermaterial mit 3 phr rima sil 1200 vernetzt (30 min bei 60 °C), bei den Proben für Ansatz C.2 wurde zusätzlich der XNBR im Blend mit 5 phr DEPEG vernetzt (150 min bei 60 °C). Bei der letzten Probe (Ansatz C.3)

wurde das gesamte Blend-Material mit 5 *phr* DEPEG vernetzt (150 *min* bei 60 °C). Die Ergebnisse zeigen, dass die Extraktionsausbeute mit zunehmender Vernetzung zunimmt. Das bedeutet, dass die Barriereigenschaften des Blend-Materials durch die Vernetzung herabgesetzt werden. Daher kann angenommen werden, dass die Barrierewirkung des PVOH im Blend auf die Wasserstoffbrückenbindungen im unvernetzten Material zurückgeführt werden kann.

Tabelle IV.38: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 24 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Barriereigenschaften (Trägermaterial: XNBR Zeon LX 556, Blend-Material: XNBR Zeon LX 556 + 5 *phr* PVOH). Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	Vernetzung von	Extraktionsausbeute [<i>mg</i> _{Extrakt} / <i>g</i> _{Latex}]
C.1	Trägermaterial	70,9
C.2	XNBR im Blend-Material	78,5
C.3	gesamtes Blend-Material	94,0

Aus den Ergebnissen der Soxhlet-Extraktion ergibt sich folgender Trend:

Ansatz	C.1	C.2	C.3
Vernetzung von	Trägermaterial	XNBR im Blend-Material	Blend-Material
Extraktionsausbeute [<i>mg</i> _{Extrakt} / <i>g</i> _{Latex}]	70,9	78,5	94,0



Da gezeigt werden konnte, dass eine Vernetzung des Trägermaterials XNBR zu den besten Ergebnissen in Hinblick auf die Extraktionsausbeute führt, wurde in weiterer Folge der Einfluss des Vernetzer-Typs untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss des Wet-Gel Leaching auf die Menge der extrahierbaren Bestandteile untersucht. Bei dem Wet-Gel Leaching handelt es sich um einen Waschvorgang im Herstellungsprozess von Latex-Handschuhen, bei dem Prozesschemikalien ausgewaschen werden. Durch das Leaching ist es folglich möglich, dass nicht vernetzte, kleine Moleküle bereits vor der Extraktion aus der Probe gewaschen werden, und die Extraktionsausbeute dadurch verringert wird. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um unterschiedlich vernetzte XNBR-Filme ohne Barrierschicht.

Tabelle IV.39 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion zur Bestimmung des Einflusses des Vernetzer-Typs und des Wet-Gel Leaching auf die Extraktionsausbeute.

Tabelle IV.39: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 10 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses des Vernetzer-Typs und des Wet-Gel Leaching auf die Barriereigenschaften (XNBR Zeon LX 556). Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	Vernetzer	Wet-Gel Leaching	Extraktionsausbeute [$mg_{\text{Extrakt}}/g_{\text{Latex}}$]
D.1	3 <i>phr</i> rima sil 1200	nein	50,3
D.2	5 <i>phr</i> rima sil 1200	nein	51,1
D.3	7,5 <i>phr</i> DEPEG	nein	152,5
D.4	3 <i>phr</i> rima sil 1200	ja	51,6
D.5	5 <i>phr</i> rima sil 1200	ja	41,6

Die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion zeigen, dass die Extraktionsausbeute der mit rima sil 1200 vernetzten Filme (Ansätze D.1 und D.2) um ca. ein Drittel geringer ist, als die der mit DEPEG vernetzten Filme (Ansatz D.3). Dieses Ergebnis deutet, darauf hin, dass es durch den Einsatz von rima sol 1200 zu einer stärkeren Vernetzung kommt und die Anzahl der migrationsfähigen Moleküle verringert wird. Eine Vernetzung mit rima sil 1200 ist daher zu bevorzugen. Eine Erhöhung der Vernetzerkonzentration von rima sil 1200 hat keinen Einfluss auf die Menge der extrahierbaren Bestandteile. Es ergibt sich folgender Trend in Abhängigkeit des Vernetzer-Typs:

Ansatz	D.2	D.3
Vernetzer	rima sil 1200	DEPEG
Extraktionsausbeute	51,1	152,5
[$mg_{\text{Extrakt}}/g_{\text{Latex}}$]		



Weiter kann festgestellt werden, dass das Wet-Gel Leaching bei einer Vernetzerkonzentration von 3 *phr* rima sil 1200 keinen Einfluss hat (Ansätze D.1 und D.4). Nach der Zugabe von 5 *phr* rima sil 1200

und einem Wet-Gel Leaching konnte die Extraktionsausbeute um ca. 20 % verringert werden (Ansätze D.2 und D.5). Ein möglicher Grund hierfür ist, dass ein Teil des rima sil 1200 nicht vernetzt und im Zuge des Leaching-Prozesses aus der Probe gewaschen wird.

5.3 EINFLUSS DER EXTRAKTIONSZEIT AUF DIE BARRIEREEIGENSCHAFTEN

Wie in Kapitel II-7.1 bereits beschrieben wurde, werden die Latexhandschuhe in der Medizin in unterschiedliche Kategorien eingeteilt. Je nach Kategorie werden die Handschuhe in der Praxis unterschiedlich lange getragen. Aus diesem Grund stellt die Extraktionszeit eine wesentliche Größe bei der Beurteilung der Barriereeigenschaften dar. Durch die Variation der Extraktionszeit können unterschiedliche Tragezeiten der Handschuhe simuliert werden.



Abbildung IV.55: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses der Extraktionszeit bei der Entwicklung von Barrierematerialien zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.

- Trägermaterial: XNBR (unvernetzt)
- ▨ Barrierematerial: XNBR/PVOH-Blend (unvernetzt)
- ▨ Barrierematerial: XNBR/Co(PVOH-PVAm)-Blend (unvernetzt)

Bei den untersuchte Proben handelt es sich um unvernetzte Filme ohne (Ansatz E.1-E.3) und mit Barrierschicht (Ansatz E.4-E.9). Als Blend-Materialien für die Barrierschicht wurden Mischungen aus XNBR und 5 phr Polyvinylalkohol bzw. Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) verwendet. Tabelle IV.40 zeigt eine Übersicht über die Extraktionsausbeuten für die Bestimmung des Einflusses der Extraktionszeit (0,5 h, 1 h und 24 h). Der Einfluss der Extraktionszeit wurde für reine XNBR-Latexfilme ohne Blend (Ansatz E.1-E.3), für Latexfilme mit XNBR/PVOH-Blend (Ansatz E.4-E.6) und Filme mit XNBR-Co(PVOH-PVAm)-Blend (Ansatz E.7-E.9) untersucht.

Tabelle IV.40: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach der Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses der Extraktionszeit auf die Barriereeigenschaften (XNBR Zeon LX 556). Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	Barrierematerial	Extraktionszeit [h]	Extraktionsausbeute [mg _{Extrakt} /g _{Latex}]
E.1	-	0,5	8,9
E.2	-	1	35,9
E.3	-	24	97,0
E.4	XNBR + 5 phr PVOH	0,5	6,1

E.5	XNBR + 5 phr PVOH	1	29,1
E.6	XNBR + 5 phr PVOH	24	80,7
E.7	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	0,5	5,0
E.8	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	1	32,2
E.9	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	24	73,3

Durch die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion zeichnet sich also folgender Trend ab:

Ansatz	E.1/E.4/E.7	E.2/E.5/E.8	E.3/E.6/E.9
Extraktionszeit [h]	0,5	1	24
Extraktionsausbeute	8,9/6,1/5,0	35,9/29,1/32,2	97,0/80,7/73,3
[mg_{Extrakt}/g_{Latex}]			



Die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion zeigen, dass die Extraktionsausbeute durch Erhöhung der Extraktionszeit erhöht wird. Das bedeutet, dass das Allergiepotential durch längeres Tragen der Handschuhe zunimmt. Des Weiteren zeigt sich, dass das Blenden des XNBR mit Polyvinylalkohol und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) zu einer Verringerung der Extraktionsausbeuten führt. Daraus kann geschlossen werden, dass die beiden Polymere die Migration verschiedener Bestandteile des XNBR verlangsamen bzw. unterbinden. Dabei zeigt der Einsatz des Copolymers Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) im Blend, vor allem nach einer Extraktionszeit von 24 h, eine bessere Barrierewirkung als Polyvinylalkohol.

5.4 EINFLUSS VON DEHNUNGSBEANSPRUCHUNGEN AUF DIE BARRIEREEIGENSCHAFTEN

Bei der Untersuchung der Dehnungsbeanspruchung auf Barriereigenschaften, soll die Schädigung simuliert werden, die durch das Anziehen der Handschuhe möglicherweise hervorgerufen wird. Eine Schädigung der entwickelten Blend-Schicht, würde zu einer Verringerung der Barriere Wirkung und damit einer erneuten Erhöhung des Allergiepotentials führen.



Abbildung IV.56: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses der Dehnungsbeanspruchung auf die Barriereigenschaften verschiedener Blend-Materialien zur Verringerung des Allergiepotentials von XNBR-Latexhandschuhen.

- Trägermaterial: XNBR (unvernetzt)
- Barrierematerial: XNBR/PVOH-Blend (unvernetzt)
- Barrierematerial: XNBR/Co(PVOH-PVAm)-Blend (unvernetzt)

Die untersuchten Proben unterscheiden sich in der Blend-Zusammensetzung und in der Dehnungsbeanspruchung, der die Filme unterzogen werden. Tabelle IV.41 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion zur Bestimmung des Einflusses der Dehnungsbeanspruchung auf die Barriereigenschaften von XNBR-Latex Blend-Materialien. Dabei wurden Filme mit XNBR-PVOH Blends (Ansatz F.1-F.4) und XNBR-Co(PVOH-PVAm) Blends (F.5-F.7) untersucht. Bei den Ansätzen F.1 und F.5 handelt es sich um die Referenzproben, die keiner Dehnungsbeanspruchung ausgesetzt wurden.

Tabelle IV.41: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 24 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses der Dehnungsbeanspruchung auf die Barriereigenschaften (XNBR Zeon LX 556). Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	Blend-Material	Dehnungsbeanspruchung	Extraktionsausbeute [mg _{Extrakt} /g _{Latex}]
F.1	XNBR + 5 phr PVOH	-	80,7
F.2	XNBR + 5 phr PVOH	1x auf 150%	89,2
F.3	XNBR + 5 phr PVOH	3x auf 200 %	92,2

F.4	XNBR + 5 phr PVOH	5x auf 300 %	88,7
F.5	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	-	73,3
F.6	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	3x auf 200 %	68,5
F.7	XNBR + 5 phr Co(PVOH-PVAm)	5x auf 300 %	73,6

Die Ergebnisse der Ansätze F.1 bis F.4 zeigen, dass die Dehnungsbeanspruchung der Filme mit einem XNBR-PVOH Blend als Barrierschicht zu einem leichten Anstieg der Extraktionsausbeuten führt. Das deutet darauf hin, dass durch die Dehnung Risse in die Barrierschicht eingebracht werden und die Barrierewirkung damit nicht mehr vollständig gewährleistet werden kann. Im Gegensatz dazu hat die Dehnungsbeanspruchung der Filme mit einem XNBR-Co(PVOH-PVAm) Blend (Ansätze F.5-F.7) keine Auswirkung auf die Extraktionsausbeute und damit die Barrierewirkung. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Barrierschicht aus dem XNBR-Co(PVOH-PVAm) Blend flexibler und damit nicht so anfällig für Rissbildung ist.

Die folgenden Abbildungen¹⁵⁴ zeigen Mikroskopieaufnahmen von Filmen mit einem XNBR-PVOH Blend als Barrierschicht vor und nach der Dehnung. Nach der Dehnung sind deutliche Risse im Material zu erkennen

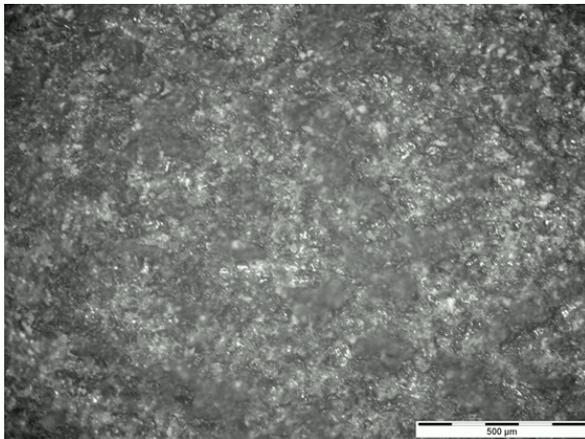


Abbildung IV.57a: Mikroskopieaufnahme eines ungedehnten Films

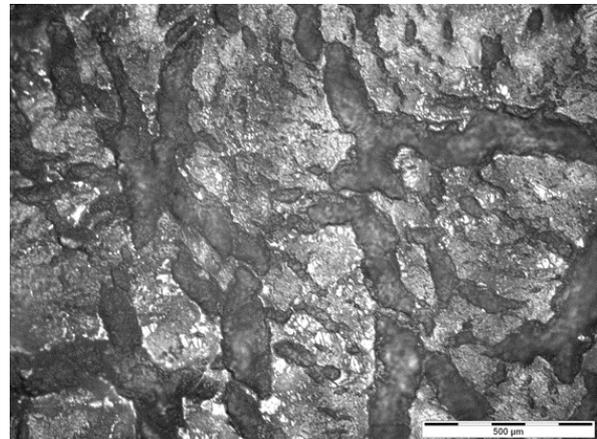


Abbildung IV.57b: Mikroskopieaufnahme eines Films nach einer 5fachen Dehnung auf 300 %.

Abbildung IV.57: Mikroskopieaufnahmen (10fache Vergrößerung) von Filmen mit einem XNBR-PVOH Blend als Barrierschicht vor und nach der Dehnung.

5.5 EINFLUSS VON HOCH PORÖSEN FÜLLSTOFFEN AUF DIE BARRIEREEIGENSCHAFTEN

Durch das Einmischen von hoch porösen Füllstoffen in das Blend-Material soll die Migration von kleinen Molekülen zusätzlich erschwert werden. Die Porösität des Füllstoffs führt zur Bildung von Hohlgängen und Kanälen, in denen kleinere Moleküle leicht absorbiert werden können.



Abbildung IV.58: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses von hoch porösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften eines Blend-Materials zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.

- Trägermaterial: XNBR (unvernetzt)
- Barriereaterial: XNBR (unvernetzt)
- Barriereaterial: XNBR/PVOH-Blend (unvernetzt)
- Barriereaterial: XNBR/PVOH-Blend (unvernetzt) mit Füllstoff

In Tabelle IV.42 ist eine Übersicht über die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktionen zur Bestimmung des Einflusses von hochporösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften zu sehen. Die Ansätze G.1 und G.2 dienen als Referenz.

Tabelle IV.42: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 1 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses von hochporösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften (XNBR Zeon LX 556). Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung und der Zusammensetzung der untersuchten Proben ist in Kapitel III-3.2.1 zu finden.

Ansatz	Blend-Material	Anteil Zeolith	Extraktionsausbeute [mg _{Extrakt} /g _{Latex}]
G.1	XNBR	-	35,9
G.2	XNBR + 5 phr PVOH	-	29,1
G.3	XNBR + 5 phr PVOH	10 phr	32,2
G.4	XNBR + 5 phr PVOH	20 phr	22,8
G.5	XNBR + 5 phr PVOH	30 phr	42,4
G.6	XNBR + 5 phr PVOH	40 phr	44,0

Die Ergebnisse zeigen, dass die Extraktionsausbeute durch die Zugabe von 20 *phr* im XNBR-Blend verringert werden kann. Bei weiterer Erhöhung der Füllstoffkonzentration nimmt die Extraktionsausbeute wieder zu, was darauf zurückgeführt werden kann, dass überschüssiger Füllstoff bei der Extraktion aus dem Film gewaschen wird.

V ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Inhalt der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung von Barrierematerialien basierend auf Polyvinylalkohol und seinem Copolymer Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) für unterschiedliche technische Anwendungen. Neben der Bestimmung des Einflusses von chemischen Struktureigenschaften auf die Permeabilität des Polymers, wurden Versuche hinsichtlich der Steuerung der Barriereigenschaften mittels Vernetzung oder der Zugabe von Füllstoffen angestellt.

Der Einsatz von Polyvinylalkohol als Barrierematerial zur Verringerung der Permeation von Wasserdampf

Für die Bestimmung der Permeabilität von Polymer-Folien wurde eine gravimetrische Methode entwickelt, die leicht im Labormaßstab durchführbar und kostengünstig ist. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse der gravimetrischen Methode aufgrund der abweichenden Messbedingungen nicht mit denen von gängigen instrumentellen Verfahren vergleichbar sind. Nichtsdestotrotz bildet die entwickelte Methode aber die Möglichkeit einer ersten Abschätzung der Permeabilität und des raschen Vergleichs unterschiedlicher Materialien mit guter Reproduzierbarkeit.

Die Permeabilität eines Polymers kann in bestimmten Grenzen durch chemische Struktureigenschaften beeinflusst werden. Untersuchungen an Polyvinylalkohol-Folien zeigten, dass die Oberflächenpolarität und das Molekulargewicht keinen Einfluss auf die Permeationseigenschaften haben. Allerdings konnte nachgewiesen werden, dass sich sowohl der Hydrolysegrad, als auch die Kristallinität des Polyvinylalkohols auf die Permeabilität auswirken. Ein teilhydrolysiertes Polymer wie PVOH(S) mit einem Hydrolysegrad von 87,0 - 89,0 mol-% weist mit $22 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ einen höheren Permeationskennwert auf als ein vollhydrolysiertes Polymer, wie z.B. PVOH(D) mit einem Hydrolysegrad größer als 99,0 mol-% und einem PK von $6,4 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$. Das deutet darauf hin, dass eine hohe Anzahl von Acetylgruppen die Permeation begünstigt. Die Tatsache, dass der Permeationsprozess über die amorphen Bereiche im Kunststoff stattfindet, konnte durch die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden, da Polyvinylalkohol-Filme mit höherer Kristallinität eine geringere Permeabilität aufweisen (z.B. PVOH(S) mit einem Kristallisationsgrad von 19 % im Vergleich zu PVOH(D) mit einem Kristallisationsgrad von 44 %). Die Tatsache, dass es sich bei Polyvinylalkohol um ein wasserlösliches Polymer handelt führt dazu, dass für viele Anwendungen eine Vernetzung des Polymers notwendig ist, um die Wasserlöslichkeit zu verringern. Laut Literatur führt eine Vernetzung des Materials zu einer Verringerung der Permeabilität (siehe Kapitel II3). Die Versuche zeigten allerdings, dass die Vernetzung von Polyvinylalkohol eine Erhöhung der Permeationskennwerte

zur Folge hat. So hat eine reine PVOH(D)-Folie einen PK von $6,4 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$, eine mit 2,5 phr Polyacrylsäure vernetzte Folie einen PK von $15 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Vernetzung des Polymers über die Alkohol-Gruppen stattfindet, wodurch die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen verringert wird.

Abschließend wurde die Barrierewirkung von Polyvinylalkohol in Mehrschichtverbunden untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich entgegen der Theorie eine Erhöhung der Anzahl der Barrierschichten nicht auf die Permeabilität von Wasserdampf auswirkt. Allerdings konnte die Permeabilität bei Erhöhung der Anzahl der Barrierschichten in einem abwechselnden Aufbau von Polyethylen und Polyvinylalkohol verringert werden. Ein Verbund aus vier Lagen Polyethylen à $75 \mu m$ mit drei Polyvinylalkohol-Schichten mit ca. $5 \mu m$ hat einen PK von $2,7 \cdot 10^{-2} (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ im Vergleich zu einer reinen PE-Folie mit $4,6 \cdot 10^{-2} (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$. Das bedeutet, dass der PK annähernd halbiert werden konnte. Durch REM-Aufnahmen wurde nachgewiesen, dass sich durch das Aufbringen von Polyvinylalkohol auf Polyethylen eine Grenzschicht bildet, die vermutlich für die Barrierewirkung verantwortlich ist. Da in der Literatur kein Hinweis auf diesen Effekt gefunden werden konnte, wurde ein Patent zum Einsatz von Polyvinylalkohol als Barrierschicht in Verpackungen eingereicht.¹⁴⁵ Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass Polyvinylalkohol auch bei erhöhter oder verringerter Temperatur die geforderten Anforderungen erfüllt.

Der Einsatz von Polyvinylalkohol und seinen Copolymeren als Barrierematerial mit gesteuerter Wasserdampfdurchlässigkeit bei gleichzeitiger Sperrwirkung gegen Wasser in flüssiger Phase

Nach den erhaltenen Ergebnissen stellte sich in weiterer Folge die Frage, ob die Permeabilität von Polyvinylalkohol steuerbar ist und ob neben der Wasserdampfbarriere auch eine Sperrwirkung gegen Wasser in flüssiger Phase gegeben ist. Aufgrund der Anforderungen in der Baustoffindustrie für den Einsatz von Polymeren als Dachbahnen im Gebäudebau, ist es notwendig, dass das entwickelte Barrierematerial eine ausreichend hohe Flexibilität aufweist. Versuche zeigten, dass ein Blend aus Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) und Polyurethan über diese Eigenschaften verfügt.

Basierend auf diesem Blend-System wurde untersucht, ob die Wasserdampfdurchlässigkeit durch die Zugabe verschiedener Füllstoffe (Cellulose und Zeolith) gesteuert werden kann. Die Permeabilität kann durch den Einsatz von Füllstoffen sowohl bei reinen Polymerfilmen, als auch bei Barrierschichten in Verbundsystemen erhöht werden. Damit ist es möglich die Wasserdampfdurchlässigkeit den Anforderungen entsprechend einzustellen. Die Ergebnisse zur Wasserdurchlässigkeit des entwickelten Materials im Verbund zeigen jedoch, dass aufgrund Wasserlöslichkeit des Copolymers keine Sperrwirkung gegeben ist. Da eine Vernetzung des Materials zu einer erhöhten Beständigkeit gegen

Wasser führt, stellt diese Maßnahme eine mögliche Lösung für das Problem dar. Daher werden weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet nötig sein, um die Möglichkeit eines Einsatzes von Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) in der Baustoffindustrie besser einschätzen zu können.

Vernetzung von Polyvinylalkohol zur Verringerung der Wasserlöslichkeit

Nachdem bereits nachgewiesen werden konnte, dass die Vernetzung von Polyvinylalkohol zu einer merklichen Erhöhung der Permeabilität führt, was auf die Verringerung der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden kann, wurde in weiterer Folge der Einfluss auf das Quellverhalten in Wasser untersucht. Für bestimmte Anwendungen ist eine Wasserbeständigkeit des Polymers notwendig und ein Kompromiss zwischen Permeabilität und Quellgrad muss gefunden werden.

Bei den Versuchen wurden zwei unterschiedliche Vernetzer eingesetzt (Polyacrylsäure und Maleinsäureanhydrid) und die Vernetzungsbedingungen wurden variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wasserbeständigkeit des Polymers durch die Vernetzung und eine entsprechend hohe Vernetzungszeit deutlich verbessert werden kann. Dabei konnte weiter festgestellt werden, dass bei der Vernetzung mit Polyacrylsäure eine geringere Menge an Vernetzer für vergleichbare oder teilweise bessere Ergebnisse notwendig ist. Durch den Einsatz von bis zu 20 phr PAS konnte bei allen vier untersuchten PVOH-Typen ein Gelanteil von bis zu 99 % (im Vergleich zu beispielsweise PVOH(C) mit einem Gelanteil von 45 % im unvernetzten Zustand) erreicht werden.

Der Einsatz von Polyvinylalkohol als Barrierematerial zur Verringerung der Permeation von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen

Die Möglichkeit die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol durch Vernetzung zu verringern und die Tatsache, dass das Polymer gute Barriereigenschaften gegenüber niedermolekularen Kohlenwasserstoffen aufweist, führte zu der Idee, Barrierschichten für Rohrsysteme zu entwickeln. Diese sollten einerseits die Permeation des für die Dämmwirkung in Fernwärmerohren verantwortlichen Treibmittels verhindern und andererseits einen Witterungsschutz für die Stirnflächen der Rohre bei der Lagerung gewährleisten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Permeation von Kohlenwasserstoffen zeigen, dass sich PVOH als Barrierematerial gegen Cyclopentan eignet ($PK_{\text{PVOH(D)}} = 0,01 \cdot 10^{-2} (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$). Im Vergleich dazu hat Polyethylen mit $100 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ einen deutlich höheren PK als EVOH mit $0,01 \cdot 10^{-2} (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$. Sowohl die Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure als

auch die Zugabe von Cellulose als Füllstoff führen zu einer Erhöhung der Permeabilität von Polyvinylalkohol-Filmen. Auch in Mehrschichtverbunden zeigt Polyvinylalkohol gute Barriereigenschaften. Ein Verbund aus Polyethylen und PVOH(D) hat mit $0,01 \cdot 10^{-2} (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$ einen deutlich kleineren PK als die reine PE-Folie mit $100 (g \cdot mm) \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$. Die Permeabilität konnte durch Aufbringen der PVOH-Barrierschicht um den Faktor 10^6 verringert werden. Aufgrund der Versprödung des Materials durch die Vernetzung kann eine dauerhafte Barrierewirkung allerdings nicht gewährleistet werden. Der Einsatz von Cellulose-basierenden Füllstoffen erweist sich als exzellente Möglichkeit die Permeabilität von Polyvinylalkohol-Filmen zu steuern. In Abhängigkeit von der Kompatibilität des eingesetzten Cellulosederivats mit dem Matrixpolymer Polyvinylalkohol und dem Gehalt des Füllstoffs kann eine deutliche Abstufung der Permeabilität gegenüber Cyclopentan erreicht werden. Der Einsatz von 5 phr mikrokristalliner Cellulose als Füllstoff in einem PVOH(D)-Film beispielsweise führt zu einer Erhöhung der Permeabilität um den Faktor 10^6 im Vergleich zum reinen Polymerfilm. Wegen der extremen Auswirkung des Füllstoffs, kann schon mit geringen Mengen an Cellulose die Permeabilität des Films beeinflusst werden, wodurch sich eine relativ einfache Möglichkeit ergibt diese zu steuern und entsprechend den Forderungen anzupassen.

Der Einsatz von Polyvinylalkohol und seinen Copolymeren als Beschichtung zur Verringerung der Permeation von allergenen Prozesschemikalien

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse, wurden in weiterer Folge Versuche angestellt, um die Eignung des Materials als Barrierschicht für XNBR-Latexhandschuhe zur Verringerung des Allergiepotentials zu überprüfen.

Um die Barrierewirkung untersuchen zu können, wurden in einem ersten Schritt die Bestandteile der Extrakte von XNBR-Latex charakterisiert. Es konnte festgestellt werden, dass es sich bei den extrahierbaren Substanzen hauptsächlich um Fragmente von Fettsäuren handelt. Auch der Einsatz von linearer Alkylbenzol Sulfonsäure und PEG-Derivaten konnte nachgewiesen werden. Diese Substanzen verfügen über ein allergieauslösendes Potential. Aus diesem Grund soll die Migration dieser Substanzen durch die entwickelte Barrierschicht verhindert werden.

Es konnte weiter nachgewiesen werden, dass die Extraktionsausbeute durch den Einsatz einer Barrierschicht bestehend aus XNBR und Polyvinylalkohol oder Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) um bis zu 25 % verringert werden kann. Die Extraktionsausbeute des reinen XNBR-Films beträgt $97,0 \text{ mg}_{\text{Extrakt}}/\text{g}_{\text{Latex}}$, wohingegen die eines Verbundes mit einer Barrierschicht bestehend aus XNBR und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) $73,3 \text{ mg}_{\text{Extrakt}}/\text{g}_{\text{Latex}}$ beträgt. Um die Festigkeit der Filme zu erhöhen,

wurde das Material vulkanisiert, wobei sich für die Vernetzung in Hinblick auf die Extraktionsausbeute die epoxyfunktionalisierten Ca-Silikate besser eignen, als das terminierte PEG-Derivat. Durch Variation der Extraktionszeit wurde die Tragezeit der XNBR-Latexhandschuhe simuliert. Die Untersuchungen zeigen, dass die Extraktionsausbeute mit erhöhter Extraktionszeit zunimmt (am Beispiel des reinen XNBR: $0,5\text{ h} \rightarrow 8,9\text{ mg}_{\text{Extrakt}}/\text{g}_{\text{Latex}}$ und $24\text{ h} \rightarrow 97,0\text{ mg}_{\text{Extrakt}}/\text{g}_{\text{Latex}}$), wodurch nachgewiesen kann, dass das Allergiepotential von Latexhandschuhen mit zunehmender Tragezeit steigt. Da an die Barriere hohe Anforderungen hinsichtlich ihrer Flexibilität gestellt werden, war es notwendig ein geeignetes Blend-Material zu finden. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Blend aus XNBR und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) die geforderten Eigenschaften aufweist und die Barrierewirkung auch nach Dehnungsbeanspruchung noch gegeben ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von hoch porösen Füllstoffen zu einer Verringerung der Extraktionsausbeute um bis zu 20 % führt. Die Auswirkungen der Vulkanisation auf die Festigkeiten und die Charakterisierung der Extrakte von Latexhandschuhen mit einer Barrierschicht müssen in weiterführenden Untersuchungen überprüft werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich Polyvinylalkohol und Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) als Barrierematerial gegen Wasserdampf, Cyclopentan sowie allergieauslösende Bestandteile von medizinischen Latexprodukten eignen, wobei das Copolymer eine höhere Flexibilität aufweist. Eine Vernetzung der Materialien führt zu einer Erhöhung der Permeabilität, die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol kann jedoch verringert werden. Durch die Zugabe von Füllstoffen ist eine Steuerung der Permeabilität möglich. Auch in Mehrschichtverbunden zeigen Polyvinylalkohol und seine Copolymere ausgezeichnete Barriereigenschaften, was zu zwei Patentanmeldungen führte.

VI LITERATURVERZEICHNIS

1. Graham, T. *American Journal of the Medical Sciences* **1833**, *23*, 189–193.
2. Franz, R. *Packaging Technology and Science* **1993**, *6*, 91–102.
3. Arora, D.K.; Hansen, A.P.; Armagost, M.S. *Journal of Food Science* **1991**, *56*, 1421–1423.
4. Paik, J.S. *Journal of Agricultural Food Chemistry* **1992**, *40*, 1822–1825.
5. Linssen, J.P.H.; Verheul, A.; Roozen, J.P. *International Dairy Journal* **1992**, *2*, 33–40.
6. Willige, R. W. G. van; Linssen, J.P.H.; Meinders, M.B.J.; Stege, H. J. van der; Voragen, A.G.J. *Food Additives & Contaminants* **2002**, *19*, 303–313.
7. Willige, R. W. G. van; Linssen, J.P.H.; Voragen, A.G.J. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2000**, *80*, 1790–1797.
8. Willige, R. W. G. van; Linssen, J.P.H.; Voragen, A.G.J. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2000**, *80*, 1779–1789.
9. Nielsen, T.J.; Jägerstad, I.M.; Öste, R.E. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1992**, *60*, 377–381.
10. International Building Performance Simulation Association, Ed. *Heat and Moisture Transfer Through Clothing*, **2009**.
11. Lee, S.; Obendorf, S.K. *Journal of Textile Industry* **2007**, *98*, 87–97.
12. Moser, E.M.; Urech, R.; Hack, E.; Künzli, H.; Müller, E. *Thin Solid Films* **1998**, *317*, 388–392.
13. Massey, L.K. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers: A Guide to Packaging and Barrier Materials*; Elsevier: Burlington, **2002**.
14. Kreinhöfner, R.; Reip, H. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1961**, *63*, 855–862.
15. Goodship, V.; Jacobs, D. *Polyvinyl alcohol: Materials, processing and applications*; Smithers Rapra Technology: Shrewsbury, Shropshire, **2008**.
16. Ullmann, F.; Foerst, W. *Encyklopädie der technischen Chemie*; Urban & Schwarzenberg, **1969**.
17. Braun, D. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* **1985**, *33*, 414–417.
18. Carlowitz, B. *Kunststoff-Tabellen*; Hanser: München/Wien: Carl Hanser Verlag, **1995**.
19. Farmer, N. *Trends In Packaging Of Food, Beverages And Other Fast-Moving Consumer Goods (Fmcg): Markets, Materials And Technologies*; Elsevier Science: Burlington, **2013**.
20. Zhang, Z.; Britt, I.J.; Tung, M.A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1866–1872.
21. Welle, F. *Chemie in unserer Zeit* **2007**, *41*, 96–106.
22. Kaßmann, M., Ed. *Grundlagen der Verpackung: Leitfaden für die Fächerübergreifende Verpackungsausbildung*; Beuth: Berlin, **2014**.

23. Wittke, R.H. Darstellung und Untersuchung funktionalisierter Polymeroberflächen; An-Institut: Krefeld, **2005**.
24. Gu, L.; Zhu, S.; Hrymak, A.N.; Pelton, R.H. *Polymer* **2001**, *42*, 3077–3086.
25. Pinschmidt, R.K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2257–2283.
26. Fox, M.A.; Whitesell, J.K. Organic chemistry; Jones and Bartlett Publishers: Sudbury, Mass., **2004**.
27. Muppalaneni, S.; Omidian, H. *Journal of Developing Drugs* **2013**, *2*.
28. Heinert, D.; Nowak, R.; Woo, J. Copolymers of vinyl amine and vinyl alcohol as flocculants.
29. Smigo, J.G.; Robeson, L.M.; Davidowich, G.; Miller, G.D.; Carroll, W.E. Crosslinked vinyl alcohol/vinylamine copolymers for dry end paper addition, **1994**.
30. Fussnegger, B.; Strube, K.-H. Use of Composite Films as a Packaging Material for Oxidation-Sensitive Polymers, Method for Packaging Oxidation-Sensitive Polymers, and Packaging Forms Containing Said Composite Films, **2009**.
31. Hirayama, Y.; Kase, Y.; Tanihara, N.; Sumiyama, Y.; Kusuki, Y.; Haraya, K. *Journal of Membrane Science* **1999**, *160*, 87–99.
32. Lin, H.; Freeman, B.D. *Journal of Membrane Science* **2004**, *239*, 105–117.
33. Miller, K.S.; Krochta, J.M. *Trends in Food Science & Technology* **1997**, *8*, 228–237.
34. Krevelen, D.W. van. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions; Elsevier Science Publishers B.V., **1990**.
35. Piringer, O. *Chemie Ingenieur Technik* **1988**, *60*, 255–265.
36. Haack, G. Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Lebensmittelverpackungen auf Kartonbasis mit deren Füllgütern - Bestimmung und Abschätzung von Verteilungskoeffizienten zwischen Kartons und Lebensmittel(simulantien); Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik: München, **2006**.
37. Kresse, I. Gastransporteigenschaften Flüssigkristalliner Seitengruppenpolymere, **2000**.
38. Rück, C. Untersuchung der Permeation von Etikettenklebstoffen auf Polyacrylatbasis Durch Pharmazeutische Kunststoffbehältnisse; Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie: Berlin, **2009**.
39. Wedler, G. Lehrbuch der physikalischen Chemie; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
40. Paul, D. *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32*, 197–205.
41. Rautenbach, R. Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; Berlin: Springer, **1997**.
42. Chiou, J.S.; Paul, D.R. *Journal of Membrane Science* **1989**, *45*, 167–189.

43. Wind, J.D.; Sirard, S.M.; Paul, D.R.; Green, P.F.; Johnston, K.P.; Koros, W.J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6442–6448.
44. Frisch, H.L. *Polymer Engineering and Science* **1980**, *20*, 2–13.
45. Frisch, H.L.; Stern, S.A. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **1983**, *11*, 123–187.
46. Soney, G.C.; Sabu, T. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 985–1017.
47. Orzinski, M. Untersuchung der Permeation von anorganischen Gasen und organischen Verbindungen durch barriereverbesserte Kunststoffflaschen und ihre messtechnische Erfassung; Prozesswissenschaften: Berlin, **2007**.
48. Fayoux, S.C.; Seuvre, A.-M.; Voilley, A. *Packaging Technology and Science* **1997**, *10*, 145–160.
49. Siegert, M.R. Berechnung von Löslichkeitskoeffizienten in Polymer-Materialien; Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie: Berlin, **2006**.
50. Weh, B. Permeationseigenschaften von Polydimethylsiloxan-Membranen in Abhängigkeit von der Netzbogenlänge; Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie; Institut für Pharmazeutische Technologie: Würzburg, **2002**.
51. Cohen, M.H.; Turnbull, D. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 1164.
52. Pace, R.J.; Datyner, A. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, *17*, 437–451.
53. Pace, R.J.; Datyner, A. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, *17*, 1675–1692.
54. Turnbull, D.; Cohen, M.H. *The Journal of Chemical Physics* **1961**, *34*, 120.
55. Charati, S.G.; Stern, S.A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5529–5535.
56. Ballhorn, M. Entwicklung von Polymermembranen für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströmen; Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften: Aachen, **2000**.
57. Fujita, H.; Kishimoto, A.; Matsumoto, K. *Transactions of the Faraday Society* **1990**, *56*, 424–437.
58. Rösler, H.-W. *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 487–503.
59. Roberts, R.W.; Kammermeyer, K. *Journal of Applied Polymer Science* **1963**, *7*, 2175–2182.
60. Lehermeier, H.J.; Dorgan, J.R.; Way, J.D. *Journal of Membrane Science* **2001**, *190*, 243–251.
61. Preston, W.E.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, *29*, 845–852.
62. Wang, D.; Li, K.; Teo, W.K. *Journal of Membrane Science* **1999**, *163*, 211–220.
63. Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen; Imprint: Springer Spektrum: Berlin, Heidelberg, **2014**.
64. Horacek, H. *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, *1*, 415–439.
65. Kuchinka, E.; Siebrecht, A. Eigenschaften der Kunststoffe.
66. Block, T. Verdrehwiderstände bewehrter Elastomerlager; Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften: Bochum, **2010**.
67. Coran, A.Y.; Boustany, K.; Hamed, P. *Journal of Applied Polymer Science* **1971**, *15*, 2471–2485.

68. Das, B. *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, *17*, 1019–1030.
69. Varghese, S.; Kuriakose, B.; Thomas, S.; Joseph, K. *Rubber Chemistry and Technology* **1995**, *68*, 37–49.
70. Piringer, O.G.; Baner, A.L. *Plastic Packaging Materials for Food: Barrier Function, Mass Transport, Quality Assurance, and Legislation*; John Wiley & Sons, **2008**.
71. Kümmerle, K. *Chemie Ingenieur Technik* **1964**, *36*, 916–921.
72. Frisch, H.L.; Stannett, V. *Journal of Polymer Science* **1954**, *13*, 131–136.
73. Barrer, R.M.; Skirrow, G. *Journal of Polymer Science* **1948**, *3*, 549–563.
74. Sun, H.; Ren, P.; Fried, J.R. *Computational and Theoretical Polymer Science* **1998**, *8*, 229–246.
75. Wang, X.-Y.; Lee, K.M.; Lu, Y.; Stone, M.T.; Sanchez, I.C.; Freeman, B.D. *Polymer* **2004**, *45*, 3907–3912.
76. Fried, J.R.; Ren, P. *Computational and Theoretical Polymer Science* **2000**, *10*, 447–463.
77. Fried, J.R.; Sadat-Akhavi, M.; Mark, J.E. *Journal of Membrane Science* **1998**, *149*, 115–126.
78. Hu, N.; Fried, J.R. *Polymer* **2005**, *46*, 4330–4343.
79. Cai, Z.; Berdichevsky, A.L. *Polymer Composites* **1993**, *14*, 314–323.
80. Cai, Z.; Berdichevsky, A.L. *Polymer Composites* **1993**, *14*, 529–539.
81. Berdichevsky, A.L.; Cai, Z. *Polymer Composites* **1993**, *14*, 132–143.
82. Salame, M. *Polymer Engineering and Science* **1961**, *1*, 153–163.
83. Salame, M. *Polymer Engineering and Science* **1986**, *26*, 1543–1546.
84. Nusser, B.; Krus, M.; Fitz, C. Vergleich der Instationären Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Stationären Normverfahren.
85. Hübner, S.; Pulker, H.K. *Vakuum in Forschung und Praxis* **2006**, *18*, 6–11.
86. Schirmer, B.; Durst, F. *Bauphysik* **2002**, *24*, 265–272.
87. Liersch, K.W.; Schelisch, J. *Bauphysik* **2002**, *24*, 150–156.
88. Ebnesajjad, S. *Plastic films in food packaging: Materials, technology and applications*; William Andrew: Oxford, **2013**.
89. Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2005**.
90. Humpenöder, J. *Gaspermeation von Faserverbunden mit Polymermatrices*: Karlsruhe, **1997**.
91. Fahlteich, J. *Transparente Hochbarriereschichten auf Flexiblen Substraten*; Fakultät für Naturwissenschaften: Chemnitz, **2010**.
92. Fahlteich, J.; Fahland, M.; Straach, S.; Günther, S.; Schiller, N. *Vakuum in Forschung und Praxis* **2011**, *23*, 29–37.

93. Lopes, C.A.M.; Carmo Gonçalves, M.d.; Felisberti, M.I. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 2524–2535.
94. Marsh, K.; Bugusu, B. *Journal of Food Science* **2007**, *72*, R39-55.
95. Miesbauer, O.; Schmidt, M.; Langowski, H.-C. *Vakuum in Forschung und Praxis* **2008**, *20*, 32–40.
96. Hertlein, J. Untersuchungen über Veränderungen der Barriereigenschaften metallisierter Kunststofffolien beim maschinellen Verarbeiten; Utz, Wiss: München, **1998**.
97. Ma, Q.; Luo, L.; Wang, R.Z.; Sauce, G. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13*, 1532–1540.
98. Lund, H. *Energy* **2007**, *32*, 912–919.
99. Lund, H.; Mathiesen, B.V. *Energy* **2009**, *34*, 524–531.
100. Lund, H.; Möller, B.; Mathiesen, B.V.; Dyrelund, A. *Energy* **2010**, *35*, 1381–1390.
101. Dalla Rosa, A.; Li, H.; Svendsen, S. *Energy* **2011**, *36*, 2407–2418.
102. Merten, R.; Lauerer, D.; Braun, G.; Dahm, M. *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, *101*, 337–366.
103. Jarfelt, U.; Ramnäs, O. In 10th International Symposium on District; 2006.
104. Zabel, F. *Chemie in unserer Zeit* **1987**, *21*, 141–150.
105. Sodeau, J.R. *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *23*, 10–15.
106. Bonin, W.v.; Müller, H.-P.; Kapps, M. Verfahren zur Herstellung von Gegebenenfalls Zellförmigen Polyurethanen, **1995**.
107. Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition; Taylor & Francis: Abingdon, **2012**.
108. Salyer, I.O.; Jefferson, R.T. Process for Closed-Cell Rigid Polyurethane Foams, **1971**.
109. Volkert, O. Process for the Preparation of Polyurethane Rigid Foams Having a Low Thermal Conductivity and Their Use, **1992**.
110. Persson, C.; Fröling, M.; Svanström, M. *The International Journal of Life Cycle Assessment* **2006**, *11*, 437–446.
111. Schoen, H. Handbuch der Reinsten Gase; Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
112. Peifer, T.; Profos, P. Handbuch der industriellen Messtechnik; Oldenbourg Industrieverlag, **2008**.
113. Klein, M. Ein Beitrag zur Erfassung von Emissionen bei der thermischen Belastung von Polyurethanhartschäumen; Utz, Wiss: München, **1999**.
114. Ohlrogge, K.; Ebert, K., Eds. Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen; Wiley-VCH: Weinheim, **2012**.
115. Krause, B.; Göhl, H.; Wiese, F. In Membranen; Ohlrogge, K., Ebert, K., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, **2006**, pp 147–188.

116. Raulf-Heimsoth, M.; Sander, I.; Rihs, H.-P.; Merget, R.; Brünig, T. *Aktuelle Dermatologie* **2003**, *29*, 176–184.
117. Gell, P.G.H.; Coombs, R.R.A., Eds. *Clinical Aspects of Immunology*; Blackwell Scientific Publications Ltd: Oxford, Edinburgh, **1963**.
118. Ownby, D.R. *The Journal of allergy and clinical immunology* **2002**, *110*, S27-32.
119. Yassin, M.S.; Lierl, M.B.; Fischer, T.J.; O'Brien, K.; Cross, J.; Steinmetz, C. *Annals of Allergy* **1994**, *72*, 245–249.
120. Schlögl, S. Photochemische Techniken zur Vernetzung von Naturkautschuk- und Isopren-Latex für die Herstellung von allergiefreien Latexartikeln: Graz, **2008**.
121. Akiba, M.; Hashim, A.S. *Progress in Polymer Science* **1997**, *22*, 475–521.
122. Heese, A.; Peters, K.-P.; Koch, H.U.; Hahn, H.; Riedl, B.; Hornstein, O.P. *Deutsches Ärzteblatt* **1989**, *86*, 3506–3513.
123. Cacioli, P. *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique* **1997**, *37*, 1173–1176.
124. John Wiley & Sons, Ed. *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2002**.
125. Utama, M.; Herwinarni, M.S.; Siswanto, S.; Ruslim, S. *National Nuclear Energy Agency Technical Report* **2005**.
126. Fritze, J.; Mehrhoff, F. *Die ärztliche Begutachtung: Rechtsfragen Funktionsprüfungen Beurteilungen*; Steinkoff Verlag: Darmstadt, **2008**.
127. Weilenmann, U. *Schweizer Monatschrift für Zahnmedizin* **2009**, *119*, 1–13.
128. Basketter, D.A.; Smith Pease, C.K.; Patlewicz, G.Y. *Clinical and Experimental Dermatology* **2003**, *28*, 218–221.
129. Saripalli, Y.V.; Achen, F.; Belsito, D.V. *Journal of the American Academy of Dermatology* **2003**, *49*, 65–69.
130. Effendy, I.; Maibach, H.I. *Contact Dermatitis* **1995**, *33*, 217–225.
131. Fischer, H.-M.; Freymuth, H.; Häupl, P.; Homann, M.; Jenisch, R.; Richter, E.; Stohrer, M. *Lehrbuch der Bauphysik: Schall - Wärme - Feuchte - Licht - Brand - Klima*; Teubner: Wiesbaden, **2008**.
132. Gruber, F. *Untersuchungen von Stofftransportphänomenen an Dachaufbauten Unter Besonderer Berücksichtigung von Extrusionslaminaten*; Institute of Polymer Extrusion and Building Physics: Linz, **2013**.
133. Moschig, G.F. *Bausanierung: Grundlagen - Planung - Durchführung*; Teubner, **2008**.

134. Häupl, P.; Homann, M.; Kölzow, C.; Riese, O.; Maas, A.; Höfker, G.; Nocke, C.; Willems, W. Lehrbuch der Bauphysik: Schall - Wärme - Feuchte - Licht - Brand - Klima; Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, **2013**.
135. Jesse, M. Bestimmung Wesentlicher Einflussgrößen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasserdichtheit von Verbundfolien für den Baubereich, **2010**.
136. Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F. *Advances in Colloid and Interface Science* **1990**, *32*, 79–116.
137. Zhang, L.; Dillert, R.; Bahnemann, D.; Vormoor, M. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7491–7507.
138. Owens, D.K.; Wendt, R.C. *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*, 1741–1747.
139. Zenkiewicz, M. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **2007**, *24*, 137–145.
140. Elliott, J.E.; Macdonald, M.; Nie, J.; Bowman, C.N. *Polymer* **2004**, *45*, 1503–1510.
141. Chronska, K.; Przepiórkowska, A. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 1984–1991.
142. Paranhos, C.M.; Soares, B.G.; Pliveira, R.N.; Pessan, L.A. *Macromolecular Materials and Engineering* **2007**, *292*, 620–626.
143. Nam, S.Y.; Nho, Y.C.; Hong, S.H.; Chae, G.T.; Jang, H.S.; Suh, T.S.; Ahn, W.S.; Ryu, K.E.; Chun, H.J. *Macromolecular Research* **2004**, *12*, 219–224.
144. Roohani, M.; Habibi, Y.; Belgacem, N.M.; Ebrahim, G.; Karimi, A.N.; Dufresne, A. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 2489–2498.
145. Brandstätter, A.; Kramer, R.; Schlögl, S.; Riess, G. Verpackungselement.
146. Morscher, E. Die zementlose Fixation von Hüftendoprothesen; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1983**.
147. Greiner, A.; Wendorff, J.H. *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 5770–5805.
148. Patzsch, K.; Riedel, K.; Pietzsch, M. *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 87–92.
149. Audic, J.-L.; Chaufer, B. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 1934–1942.
150. Arndt, K.-F.; Richter, A.; Ludwig, S.; Zimmermann, J.; Kressler, J.; Kuckling, D.; Adler, H.-J. *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 383–390.
151. Kramer, R.; Schlögl, S.; Riess, G. Rohr, insbesondere Fernwärmerohr.
152. Hollemann, A.F.; Wiberg, E. Lehrbuch der anorganischen Chemie; Walter de Gruyter: Berlin, **1995**.
153. Riedel, E.; Janiak, C. Anorganische Chemie; Walter de Gruyter: Berlin, **2007**.
154. Schmidt, M. Entwicklung funktioneller Polymerblends mit maßgeschneiderten Barriereigenschaften. Masterarbeit: Leoben, **2015**.

155. Bouvier, F.; D'Harlingue, A.; Backhaus, R.A.; Kumagai, M.H.; Camara, B. *European Journal of Biochemistry* **2000**, *267*, 6346–6352.
156. Azevedo-Meleiro, C.H.; Rodriguez-Amaya, D.B. *Journal of Food Composition and Analysis* **2004**, *17*, 385–396.
157. McEwen, C.N.; McKay, R.G.; Larsen, B.S. *Analytical chemistry* **2005**, *77*, 7826–7831.
158. González, S.; Barceló, D.; Petrovic, M. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2007**, *26*, 116–124.
159. Cuzzola, A.; Raffaelli, A.; Salvadori, P. *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *59*, 113–120.
160. Chen, S.; Claeys, M. *Journal of Agricultural Food Chemistry* **1996**, *44*, 3120–3125.
161. Hsu, F.F.; Ma, Z.; Wohltmann, M.; Bohrer, A.; Nowatzke, W.; Ramanadham, S.; Turk, J. *The Journal of biological chemistry* **2000**, *275*, 16579–16589.
162. Brouwers, J.F.H.M.; Versluis, C.; Golde, L.M.G. van; Tielens, A.G.M. *Biochemical Journal* **1998**, *334*, 315–319.
163. Nichols, K.K.; Ham, B.M.; Nichols, J.J.; Ziegler, C.; Green-Church, K.B. *Investigative Ophthalmology & Visual Science* **2007**, *48*, 34–39.
164. Wenk, R.M.; Lucast, L.; Di Paolo, G.; Romanelli, A.J.; Suchy, S.F.; Nussbaum, R.L.; Cline, G.W.; Shulman, G.I.; McMurray, W.; De Camilli, P. *Nature Biotechnology* **2003**, *21*, 813–817.
165. Llorach, R.; Martínez-Sánchez, A.; Tomás-Barberán, F.A.; Gil, M.I.; Ferreres, F. *Food Chem* **2008**, *108*, 1028–1038.
166. Souza, L.M. de; Cipriani, T.R.; Iacomini, M.; Gorin, P.A.J.; Sasaki, G.L. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2008**, *47*, 59–67.
167. Soong, Y.Y.; Barlow, P.J. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1085*, 270–277.
168. Kuhnert, N. *Chemie in unserer Zeit* **2013**, *47*, 80–91.
169. Mandal, S.M.; Dey, S. *Journal of Biomolecular Techniques* **2008**, *19*, 116–121.
170. Jakopic, J.; Petkovsek, M.M.; Likožar, A.; Solar, A.; Stampar, F.; Veberic, R. *Food Chemistry* **2011**, *124*, 1100–1106.

VII ANHANG

6 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung II.1: Wechselwirkungen und Stoffübergänge zwischen Verpackungsgut, Verpackung und Umwelt.....	16
Abbildung II.2: Adsorption (a) und Absorption (b) als Teilprozesse der Permeation.....	17
Abbildung II.3: Diffusion als Teilprozess der Permeation.	17
Abbildung II.4: Desorption als Teilprozess der Permeation.....	17
Abbildung II.5: Einteilung der Membranen nach Rautenbach.....	18
Abbildung II.6: Anforderungen an die Barriereigenschaften von Polymeren in verschiedenen technischen Anwendungen gegen Sauerstoff und Wasserdampf.....	28
Abbildung II.7: Darstellung eines Fernwärmerohrs.....	30
Abbildung II.8: Darstellung von auf Gebäude einwirkendes Wasser und seine Bezeichnungen.....	37
Abbildung II.9: Schematische Darstellung der Wasserdampfdiffusion inklusive mittlerer freier Weglänge.....	38
Abbildung II.10: Schematische Darstellung der Effusion im Bauwesen.	39
Abbildung II.11: Schematische Darstellung der Lösungsdiffusion im Bauwesen.....	39
Abbildung III.1: Versuchsaufbau für gravimetrische Messungen zur Bestimmung der Permeation von Kohlenwasserstoffen.....	63
Abbildung III.2: Exemplarische Auftragung des Gewichtsverlusts über die Zeit zur Bestimmung der Permeabilität von a) einer reinen PE-Folie und b) einem Verbund, bei dem zum Zeitpunkt t_1 ein plötzlicher Anstieg des Gewichtsverlusts, hervorgerufen durch eine Rissbildung in der Barrierschicht, beobachtet werden kann.	64
Abbildung III.3: Abbildung des a) Messsystems Gintronic GraviTest 6300 zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Filmen, Folien und Flächengebilden und b) seiner Messkammer.	65
Abbildung III.4: Schematische Darstellung des Wet-Cup Messverfahrens zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem Gintronic GraviTest 6300.....	65
Abbildung III.5: Schematische Darstellung des Dry-Cup Messverfahrens zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem Gintronic GraviTest 6300.....	66
Abbildung III.6: Schematische Darstellung der Infrarotsensor-Messung zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit mit dem Messsystem Mocon Permatran W1A.....	67
Abbildung III.7: Darstellung der Benetzbarkeit einer Oberfläche in Abhängigkeit der Polarität.	68

Abbildung III.8: Kontaktwinkelbildung auf einer Festkörperoberfläche nach Young	69
Abbildung III.9: Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der Festkörperoberflächenspannung nach Rabel.....	70
Abbildung III.10: Aufbau der XNBR-Latexfilme nach dem Koagulier-Tauchverfahren.....	75
Abbildung III.11: Methodenoptimierung für die Charakterisierung der Extrakte aus XNBR-Vulkanisaten mittels HPLC-MS.....	82
Abbildung IV.1: Grafische Darstellung der Permeationskennwerte verschiedener Polyvinylalkohol-Typen in Abhängigkeit des Hydrolysegrads.....	88
Abbildung IV.2: Grafische Darstellung der Permeationskennwerte verschiedener Polyvinylalkohol-Typen in Abhängigkeit des Kristallisationsgrads.....	89
Abbildung IV.3: Reaktionsschema bei der Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure.....	92
Abbildung IV.4: Grafische Darstellung der Permeationskennwerte von unterschiedlich vernetztem PVOH der Firma DuPont.....	92
Abbildung IV.5: Aufbau von Verbunden zur Bestimmung des Einflusses der Anzahl der Barrierschichten auf die Permeation von Wasserdampf.....	93
Abbildung IV.6: Aufbau von Verbunden zur Bestimmung des Einflusses der Grenzflächen auf die Permeation von Wasserdampf.....	94
Abbildung IV.7: REM-Aufnahmen eines Mehrschichtverbunds, bestehend aus einer PE-Folie mit einer aufgerakelten PVOH-Schicht.....	95
Abbildung IV.8: REM-Aufnahmen eines Mehrschichtverbunds, bestehend aus zwei PE-Folien mit einer dazwischenliegenden aufgerakelten PVOH-Schicht.....	96
Abbildung IV.9: Trends bei der Zugabe von verschiedenen Füllstoffen zur Erhöhung der Wasserdampfdurchlässigkeit eines Blend-Materials bestehend aus Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) und 100 phr Polyurethan Impranil DL 1380 (Co(PVOH-PVAm)/PU ₁ (100)).....	103
Abbildung IV.10: Beispiel einer gequollenen Beschichtung nach der Messung zur Bestimmung des hydrostatischen Drucks bis zur ersten Permeation des Wassers.....	107
Abbildung IV.11: Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Polyacrylsäure.....	110
Abbildung IV.12: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts).....	111
Abbildung IV.13: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts) ...	112
Abbildung IV.14: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts).....	112

Abbildung IV.15: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Polyacrylsäure und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts)	113
Abbildung IV.16: Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Maleinsäureanhydrid.	115
Abbildung IV.17: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts).....	115
Abbildung IV.18: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Quellgrad von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts).....	116
Abbildung IV.19: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(C)-Filmen (links) und PVOH(S)-Filmen (rechts)	116
Abbildung IV.20: Darstellung des Einflusses der Vernetzerkonzentration von Maleinsäureanhydrid und der Vernetzungszeit auf den Gelanteil von PVOH(D)-Filmen (links) und PVOH(K)-Filmen (rechts).....	117
Abbildung IV.21: Permeation von Cyclopentan durch ausgewählte Polymere.....	121
Abbildung IV.22: Mikroskop-Aufnahme eines PVOH(D)-Films bei 10-facher Vergrößerung.	124
Abbildung IV.23: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit Methylcellulose (1 und 5 <i>phr</i>) bei unterschiedlicher Vergrößerung.....	125
Abbildung IV.24: Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Methylcellulose.	126
Abbildung IV.25: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit Hydroxypropylmethylcellulose (1 und 5 <i>phr</i>) bei unterschiedlicher Vergrößerung.....	127
Abbildung IV.26: Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Hydroxypropylmethylcellulose.....	128
Abbildung IV.27: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit Ethylcellulose (1 und 5 <i>phr</i>) bei unterschiedlicher Vergrößerung.....	129
Abbildung IV.28: Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Ethylcellulose.....	130
Abbildung IV.29: Mikroskop-Aufnahmen von PVOH(D)-Filmen mit mikrokristalliner Cellulose (1 und 5 <i>phr</i>) bei unterschiedlicher Vergrößerung.....	131
Abbildung IV.30: : Permeation von Cyclopentan durch PVOH(D)-Filme zur Bestimmung des Einflusses von mkrokristalliner Cellulose.	132

Abbildung IV.31: Einfluss von Cellulose-basierenden Füllstoffen auf die Permeationskennwerte von PVOH-Filmen (DuPont) gegenüber Cyclopentan.....	133
Abbildung IV.32: Permeation von Cyclopentan durch unterschiedliche Mehrschichtverbunde.	134
Abbildung IV.33: Permeation von Cyclopentan durch unterschiedliche Mehrschichtverbunde zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzung der PVOH-Barriereschicht.	136
Abbildung IV.34: UV-Chromatogramm nach der HPLC-MS Analyse der Extrakte der unterschiedlichen XNBR-Latices.	142
Abbildung IV.35: Definition der Bereiche der HPLC-MS UV-Chromatogramme für die Interpretation der Massenspektren nach positiver und negativer Ionisation.....	143
Abbildung IV.36: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich A (1,6 bis 3,5 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....	144
Abbildung IV.37: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich A (1,5 bis 3,5 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....	145
Abbildung IV.38: Strukturformeln der linearen Alkylbenzol Sulfonsäure und ihre molaren Massen in Abhängigkeit der Kettenlänge.	145
Abbildung IV.39: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich B (6,2 bis 7,2 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....	148
Abbildung IV.40: UV-Chromatogramm des PEG-Derivats Tween 20.....	149
Abbildung IV.41: UV-Chromatogramm des PEG-Derivats Tween 60.....	150
Abbildung IV.42: UV-Chromatogramm des PEG-Derivats Synperonic NP30.	150
Abbildung IV.43: Massenspektrum von Tween 20 nach positiver Ionisation (Retentionszeit: 4,7 bis 5,4 <i>min</i>).	151
Abbildung IV.44: Massenspektrum von Tween 60 nach positiver Ionisation (Retentionszeit: 7 bis 8 <i>min</i>).....	152
Abbildung IV.45: Massenspektrum von Synperonic NP30 nach positiver Ionisation (Retentionszeit: 5,3 bis 6,3 <i>min</i>).....	152
Abbildung IV.46: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich B (6,2 bis 7,2 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....	154
Abbildung IV.47: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich C (8 bis 9 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....	155
Abbildung IV.48: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich C (8 bis 9 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....	156
Abbildung IV.49: Massenspektren nach positiver Ionisation im Bereich C (8,9 bis 11,3 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....	158

Abbildung IV.50: Massenspektren nach negativer Ionisation im Bereich C (8,9 bis 11,3 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.....159

Abbildung IV.51: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung verschiedener Blend-Materialien zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.....161

Abbildung IV.52: Reaktionsmechanismus bei der Vernetzung von XNBR (R) mit epoxy-funktionellen Calciumsilikat-Partikeln (rima sil 1200).....163

Abbildung IV.53: Reaktionsmechanismus bei der Vernetzung von XNBR, PVOH und Co(PVOH-PVAm) mit einem epoxyterminiertem PEG-Derivat (DEPEG) über a) die Carboxyl-, b) die Alkohol- oder c) die Aminogruppe der Polymeren.164

Abbildung IV.54: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses der Vernetzung auf die Barriereigenschaften verschiedener Barrierematerialien zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.164

Abbildung IV.55: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses der Extraktionszeit bei der Entwicklung von Barrierematerialien zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.168

Abbildung IV.56: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses der Dehnungsbeanspruchung auf die Barriereigenschaften verschiedener Blend-Materialien zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.170

Abbildung IV.57: Mikroskopieaufnahmen (10fache Vergrößerung) von Filmen mit einem XNBR-PVOH Blend als Barrierschicht vor und nach der Dehnung.....171

Abbildung IV.58: Schematische Darstellung der Proben zur Untersuchung des Einflusses von hoch porösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften eines Blend-Materials zur Verringerung des Allergiepentials von XNBR-Latexhandschuhen.172

7 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle II.1: Übersicht über verschiedene Messverfahren zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Polymeren.....	24
Tabelle II.2: Übersicht über Literaturwerte für die Permeabilität von ausgewählten Kunststoffen gegenüber verschiedenen Gasen.....	26
Tabelle II.3: Übersicht über die Wärmeleitfähigkeit von ausgewählten Gasen bei 0, 15* oder 25 °C** und Atmosphärendruck (1 bar).....	31
Tabelle II.4: Risikoklassen zur Klassifizierung von Latex-Produkten im medizinischen Bereich.....	33
Tabelle II.5: Zusammenfassung der Allergietypen nach Robin Coombs.....	34
Tabelle II.6: Übersicht über verschiedene Vernetzungsverfahren und die toxikologischen und physiologischen Eigenschaften der Vernetzungschemikalien. ¹²⁰⁻¹²²	35
Tabelle II.7: Übersicht über häufig eingesetzte Tenside und ihr In-vivo Sensibilisierungspotential.	36
Tabelle III.1: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Materialien.....	40
Tabelle III.2: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien.....	48
Tabelle III.3: Verwendete Geräte und Messinstrumente.....	51
Tabelle III.4: Spektroskopische und Mikroskopische Geräte.	53
Tabelle III.5: Analytik	54
Tabelle III.6: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polymer-Folien.	56
Tabelle III.7: Übersicht über die hergestellten Polymer-Folien zur Bestimmung der Permeabilität.	57
Tabelle III.8: Übersicht über die hergestellten Polymer-Folien zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Permeabilität und das Quellverhalten.....	58
Tabelle III.9: Übersicht über die hergestellten Polymer-Filme zur Bestimmung des Einflusses von Füllstoffen auf die Permeabilität.	59
Tabelle III.10: Übersicht über die hergestellten Verbunde zur Bestimmung der Permeabilität.....	60
Tabelle III.11: Übersicht über die hergestellten Verbunde aus Polyethylen und aufgerakeltem Polyvinylalkohol zur Bestimmung des Einflusses der Schichtdicke auf die Permeabilität.....	61
Tabelle III.12: Übersicht über die hergestellten Verbunde aus Polyethylen und aufgerakeltem Polyvinylalkohol zur Bestimmung des Einflusses der Grenzflächen auf die Permeabilität.	61
Tabelle III.13: Übersicht über die hergestellten Verbunde mit erhöhter Wasserdampfdurchlässigkeit bei gleichzeitiger Sperrwirkung gegen Wasser.....	62
Tabelle III.14: Übersicht über die verschiedenen Koagulationsbäder, die für die Herstellung von XNBR-Latexfilmen im Koagulations-Tauchverfahren eingesetzt wurden.....	75

Tabelle III.15: Übersicht über die hergestellten Proben für die Untersuchung des Einflusses der Kreide im Koagulationsbad auf die Extraktionsausbeute von XNBR-Latexfilmen.	76
Tabelle III.16: Übersicht über die hergestellten Proben für die Untersuchung der extrahierbaren Additive in XNBR-Latex.	76
Tabelle III.17: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung der Barriereigenschaften von verschiedenen Blend-Materialien.	77
Tabelle III.18: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung der Barriereigenschaften von vernetzten XNBR-Latexfilmen.	77
Tabelle III.19: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Untersuchung der Extrahierbarkeit verschiedener Vernetzer-Typen und des Einflusses von Wet-Gel Leaching.	78
Tabelle III.20: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung des Einflusses der Extraktionszeit auf die Barriereigenschaften.	78
Tabelle III.21: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung des Einflusses der Dehnungsbeanspruchung auf die Barriereigenschaften.	79
Tabelle III.22: Übersicht über die hergestellten XNBR-Latexfilme zur Bestimmung des Einflusses von hoch porösen Füllstoffen auf die Barriereigenschaften.	80
Tabelle III.23: Methode für die Charakterisierung der Extrakte aus XNBR-Vulkanisaten mittels HPLC-MS.	82
Tabelle IV.1: Permeabilitätskennwerte PK verschiedener Polymer-Folien zur Evaluierung der Messmethoden zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit.	84
Tabelle IV.2: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK verschiedener Polymer-Folien mit unterschiedlicher Polarität zur Bestimmung des Einflusses auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	86
Tabelle IV.3: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polyvinylalkohol-Typen mit unterschiedlichem Hydrolysegrad zur Bestimmung des Einflusses auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	87
Tabelle IV.4: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polyvinylalkohol-Typen zur Bestimmung des Einflusses der Kristallinität auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	88
Tabelle IV.5: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polyvinylalkohol-Typen zur Bestimmung des Einflusses des Molekulargewichts auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	90
Tabelle IV.6: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von unterschiedlich vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	91

Tabelle IV.7: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Mehrschichtverbunden zur Bestimmung des Einflusses der Anzahl der Barrierschichten auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	93
Tabelle IV.8: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Mehrschichtverbunden zur Bestimmung des Einflusses von Grenzflächen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	94
Tabelle IV.9: Permeabilität P von optimierten Mehrschichtverbunden unter ausgewählten Bedingungen	97
Tabelle IV.10: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polymer-Filmen zur Bestimmung des Einflusses der Polyurethankonzentration auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.....	100
Tabelle IV.11: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polymer-Filmen zur Evaluierung verschiedener Blend-Materialien und des Einflusses der Polyurethankonzentration auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	101
Tabelle IV.12: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polymer-Filmen zur Bestimmung des Einflusses der Füllstoffkonzentration auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.....	102
Tabelle IV.13: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Verbundmaterialien zur Bestimmung des Einflusses von Füllstoffen auf die Wasserdampfdurchlässigkeit.	104
Tabelle IV.14: Übersicht über die Ergebnisse zur Bestimmung des hydrostatischen Drucks bis zur ersten Permeation des Wassers von ausgewählten Verbundmaterialien.	106
Tabelle IV.15: Bezeichnung der Proben für die Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf das Quellverhalten von Polyvinylalkohol-Filmen in Wasser.	109
Tabelle IV.16: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung bezüglich des Quellgrads in % von mit Polyacrylsäure vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen.	113
Tabelle IV.17: Zusammenfassung der Ergebnisse der Gleichgewichtsquellung von mit Maleinsäureanhydrid vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen.	118
Tabelle IV.18: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von ausgewählten Polymer-Materialien zur Bestimmung ihrer Cyclopentandurchlässigkeit.	122
Tabelle IV.19: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von mit Polyacrylsäure vernetzten Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Cyclopentandurchlässigkeit.	123
Tabelle IV.20: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von Methylcellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan.....	126

Tabelle IV.21: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von Hydroxypropylmethylcellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan.....	128
Tabelle IV.22: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von Ethylcellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan.....	130
Tabelle IV.23: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Polyvinylalkohol-Filmen (DuPont) zur Bestimmung des Einflusses von mikrokristalliner Cellulose als organischem Füllstoff auf die Permeation von Cyclopentan.....	132
Tabelle IV.24: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Verbunden aus Polyvinylalkohol und Polyethylen.....	135
Tabelle IV.25: Permeabilität P und Permeationskennwerte PK von Verbunden aus Polyvinylalkohol und Polyethylen zur Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Cyclopentandurchlässigkeit.	136
Tabelle IV.26: Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der Kreide im Koagulationsbad auf die Extraktionsausbeute von XNBR-Latexfilmen.....	139
Tabelle IV.27: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 10 stündigen Soxhlet-Extraktion mit Methanol für die Untersuchung der extrahierbaren Additive in XNBR-Latex.	140
Tabelle IV.28: Liste der Konzentrationen der in Acetonitril gelösten Extrakte der unterschiedlichen XNBR-Latices für die Analyse mittels GC-MS und HPLC-MS.....	141
Tabelle IV.29: Definition der Bereiche der HPLC-MS UV-Chromatogramme für die Interpretation der Massenspektren nach positiver und negativer Ionisation.....	142
Tabelle IV.30: Übersicht über die Ergebnisse der Elementaranalyse der Extrakte der verschiedenen XNBR-Latices.	146
Tabelle IV.31: Übersicht über die normierten Ergebnisse der Elementaranalyse der Extrakte der verschiedenen XNBR-Latices.	146
Tabelle IV.32: Signale der Massenspektren nach positiver Ionisation in Bereich B (6,2 bis 7,2 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.	149
Tabelle IV.33: Übersicht über die Signale der Massenspektren der untersuchten Latices und unterschiedlichen PEG-Derivaten nach positiver Ionisation.....	153
Tabelle IV.34: Signale der Massenspektren nach positiver Ionisation in Bereich C (8 bis 9 min) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices..	156

Tabelle IV.35: Übersicht über die einzelnen Signale der Massenspektren nach negativer Ionisation in Bereich C (8 bis 9 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.	157
Tabelle IV.36: Übersicht über die einzelnen Signale der Massenspektren nach negativer Ionisation in Bereich C (8,9 bis 11,3 <i>min</i>) des UV-Chromatogramms der in Acetonitril gelösten Extrakte von unterschiedlichen XNBR-Latices.	159
Tabelle IV.37: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 24 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung der Barriereeigenschaften von verschiedenen Blend-Materialien (XNBR Zeon LX 556).....	161
Tabelle IV.38: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 24 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses der Vernetzung auf die Barriereeigenschaften (Trägermaterial: XNBR Zeon LX 556, Blend-Material: XNBR Zeon LX 556 + 5 <i>phr</i> PVOH).....	165
Tabelle IV.39: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 10 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses des Vernetzer-Typs und des Wet-Gel Leaching auf die Barriereeigenschaften (XNBR Zeon LX 556).....	166
Tabelle IV.40: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach der Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses der Extraktionszeit auf die Barriereeigenschaften (XNBR Zeon LX 556).	168
Tabelle IV.41: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 24 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses der Dehnungsbeanspruchung auf die Barriereeigenschaften (XNBR Zeon LX 556).....	170
Tabelle IV.42: Übersicht über die Extraktionsausbeuten nach einer 1 stündigen Soxhlet-Extraktion für die Bestimmung des Einflusses von hochporösen Füllstoffen auf die Barriereeigenschaften (XNBR Zeon LX 556).....	172

8 CURRICULUM VITAE

PERSÖNLICHE DATEN

Name Rebecca Melanie Kramer
Geburtsdatum 14.04.1985
Geburtsort Starnberg/Deutschland



BERUFLICHE ERFAHRUNG

11/2015 → zurzeit Biolink GmbH (Projektleiter Entwicklung)
04/2012 - 04/2015 Polymer Competence Center Leoben GmbH (Researcher)
05/2011 - 03/2012 Polymer Competence Center Leoben GmbH (Studentische Hilfskraft)
05/2010 - 04/2011 Polymer Competence Center Leoben GmbH (Junior Researcher)
11/2009 - 04/2010 Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe (Studentische Wissenschaftliche Mitarbeiterin)
05/2009 - 06/2009 Polymer Competence Center Leoben GmbH (Junior Researcher)
07/2007 - 09/2007 BMW Werk Landshut, Technologie Interieur – Verfahrensentwicklung (Praktikum)
07/2005 - 09/2005 BMW Werk Landshut, Technologie Interieur – Verfahrensentwicklung (Praktikum)

AUSBILDUNG

05/2012 → zurzeit Doktoratsstudium der montanistischen Wissenschaften (Kunststofftechnik), Montanuniversität Leoben
11/2011 - 04/2012 Master of Science der Kunststofftechnik, Montanuniversität Leoben
10/2004 - 11/2011 Bachelor of Science der Kunststofftechnik, Montanuniversität Leoben
06/2004 Abitur, Maristen Gymnasium Furth

VERÖFFENTLICHUNGEN

Beiträge bei nationalen und internationalen Fachkonferenzen

Poster Kramer R., Yue L., Puchleitner R., Riess G., Kern W. "Improved curing of UV-curable resin formulations" XXIVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra, Portugal, 15-20 Juli 2012
Poster Kramer R., Yue L., Puchleitner R., Riess G., Kern W. "Advanced UV-curable resins for adhesion application" 3rd Austrian-Slovenian Polymer Meeting, Bled (Slovenia) 3-5 April 2013

Poster Lenko D., Schlögl S., Kramer R., Kern W., Schaller R., Holzner A. "Contributions to the characterization of chlorinated polyisoprene surfaces" 2nd Joint Austrian & Slovenian Polymer Meeting ASPM 2010 and 10th Austrian Polymer Meeting, Leoben (Austria) 08-10 September 2010

Vortrag Riess G., Kramer R., Kern W. "Novel silicone elastomers for oil and gas applications" NGF Rubbercon 2012, Oslo (Norway) 14-16 Mai 2012

Vortrag Kramer R., Maier K., Schlögl S., Riess G., Brandstätter A., Ratschmann E. "Development of polymer based composite materials with tailored barrier properties" Advances in Polymer Science and Technology 2013, Johannes Kepler University Linz, (Austria) 09-10 September 2013

Beiträge in wissenschaftlichen Fachjournalen

1. Schlögl S., Kramer R., Lenko D., Schröttner H., Schaller R., Holzner A. et al. Fluorination of elastomer materials. Eur. Polym. J. 2011;47(12):2321-30.
2. Lenko D., Schlögl S., Kramer R., Schaller R., Holzner A. Contributions to the Characterization of Chlorinated Polyisoprene Surfaces. Macromol. Symp. 2012;311(1):9-17.
3. Manhart, J., Kramer R., Schaller, R., Holzner, A., Kern, W., Schlögl, S. (12/2015), "Surface functionalization of natural rubber by UV-induced thiol-ene chemistry", Macromolecular Symposia, Polychar 23, 2015.

Patente

1. Kramer R., Schlögl S., Riess G. Österreichische Patentanmeldung „Rohr, insbesondere Fernwärmerohr“ A 50662/2013
2. Kramer R., Schlögl S., Riess G. Österreichische Patentanmeldung „Verpackungselement“ A50441/2015