

Untersuchung und Verbesserung des Entleerungsverhaltens von Füllgut-Verpackungssystemen

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Maike C. Schmidt
aus Solingen

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. T. Hirth, Universität Stuttgart
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. H.-C. Langowski, TU München
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. C. Bonten, Universität Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 05.08.2011

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

Untersuchung und Verbesserung des Entleerungsverhaltens von Füllgut-Verpackungssystemen

Maike C. Schmidt

2011

meiner Familie

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst und lediglich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.

Stuttgart, Januar 2011

Maika C. Schmidt

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	ix
Abkürzungen	xii
Zusammenfassung und <i>Abstract</i>	xiv
1 Einführung zum Thema Restentleerbarkeit von Verpackungen	1
1.1 Bedeutung der Restentleerbarkeit	1
1.2 Untersuchungen zum Thema Restentleerbarkeit	5
1.3 Technische Lösungsansätze	6
1.4 Zielsetzung und Aufbau der vorliegenden Arbeit	8
2 Allgemeine Grundlagen und Bestimmung der Adhäsion	11
2.1 Molekulare Wechselwirkungskräfte	11
2.2 Adhäsionsmechanismen	14
2.3 Methode zur Bestimmung der Restmenge	16
3 Eigenschaften des viskosen Füllgutes	23
3.1 Bisherige Arbeiten zum Anhaften von Flüssigkeiten	23
3.2 Theoretische Grundlagen zu den Eigenschaften von Flüssigkeiten	24
3.2.1 HLB-Analoga für Nichttenside	24
3.2.2 Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten	25
3.2.3 Rheologische Eigenschaften von viskosen und visko-elastischen Fluiden	27
3.3 Materialauswahl	31
3.3.1 Eingesetzte Füllgutsimulanzen	31
3.4 Experimentelle Vorgehensweise	33
3.4.1 Herstellung der Füllgutsimulanzen	34
3.4.2 Bestimmung der Grenzflächenspannung	35

3.4.3	Rheologische Untersuchungen der Flüssigkeiten	36
3.4.4	Ablaufversuche	36
3.5	Ergebnisse und Diskussion bezüglich der Eigenschaften viskoser Füllgüter . .	37
3.5.1	Vergleich verschiedener Füllguttypen	37
3.5.2	Vergleich der HLB-Wert-Analoga	38
3.5.3	Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Rückstands-mengen . . .	39
3.5.4	Einfluss der rheologischen Eigenschaften auf die Rest-menge	41
3.6	Fazit	43
4	Eigenschaften der Packstoffgrenzfläche	45
4.1	Bisherige Arbeiten zu anhaftenden Restmengen an festen Grenzflächen . . .	45
4.2	Theoretische Grundlagen zu den Grenzflächen-eigenschaften von Festkörpern	49
4.2.1	Bestimmung der Rauheit	49
4.2.2	Benetzbarkeit und Grenzflächenspannung der Verpackung	49
4.2.3	Hydrophilie nach McGuire	53
4.2.4	Adhäsionsstärke nach Rios	55
4.3	Verwendete Packstoffe	56
4.3.1	Bedeutung der Verpackungsmaterialien	56
4.3.2	Materialauswahl für die folgenden Versuche	57
4.4	Experimentelle Vorgehensweise	57
4.4.1	Reinigung der Kunststofffolien	59
4.4.2	Bestimmung der Rauheit mittels Rasterkraftmikroskopie	59
4.4.3	Messung der Kontaktwinkel	59
4.4.4	Untersuchungen des Kippwinkels	60
4.4.5	Ablaufversuche	61
4.5	Ergebnisse und Diskussion bezüglich der Eigenschaften der Packstoffgrenz- flächen	61
4.5.1	Rauheit der verwendeten Grenzflächen	61
4.5.2	Vergleich verschiedener Kunststoffe	62
4.5.3	Einfluss der chemischen Struktur auf die Rückstandsmenge	64
4.5.4	Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Rückstands-menge	67
4.5.5	Einfluss der Hydrophilie auf die Rückstandsmenge	71
4.5.6	Einfluss der Adhäsionsstärke auf die Rückstandsmenge	73
4.6	Fazit	75

5	Wechselwirkung zwischen Füllgut und Verpackungsmaterial	77
5.1	Bisherige Arbeiten zu Interaktionen von Flüssig-Fest-Systemen	77
5.2	Theoretische Grundlagen zur Wechselwirkung von Flüssigkeit und Festkörper	80
5.2.1	Adhäsionsarbeit nach Dupré	80
5.2.2	Zugspannungskurven von Flüssig-Fest-Systemen	80
5.2.3	Migration und Quellung	81
5.2.4	Adsorption von Tensiden auf Kunststoffen	82
5.2.5	Sorptionsmessung von Tensiden	84
5.3	Experimentelle Vorgehensweise	85
5.3.1	Messung der Kontaktwinkel zwischen Füllgut und Verpackung	85
5.3.2	Bestimmung der Zugspannungskurven	87
5.3.3	Benetzungsanalysen mit Tensidlösungen	87
5.3.4	Untersuchung des Sorptionsverhaltens mit Hilfe der Quarzmikrowaage	88
5.3.5	Versuche zum Ablaufverhalten	89
5.4	Ergebnisse und Diskussion	89
5.4.1	Einfluss der Adhäsionsarbeit	89
5.4.2	Ergebnisse der Zugspannungsversuche	91
5.4.3	Einfluss der Kontaktdauer auf das Ablaufverhalten	93
5.4.4	Änderung der Be- und Entnetzung durch Tensidzugabe	95
5.4.5	Quantifizierung der Ad- und Desorption von Tensiden	98
5.4.6	Rückstandsmengen tensidhaltiger Füllgüter und Einfluss von Tensid- schichten auf die Rückstandsmenge	101
5.5	Fazit	104
6	Beschichtung von Verpackungsmaterialien	107
6.1	Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Plasma-technologie	107
6.2	Theoretische Grundlagen der Polymerisation mittels PECVD	109
6.2.1	Erzeugung von Plasmapolymere n	109
6.2.2	Charakterisierung von plasmapolymersierten Beschichtungen	112
6.2.3	Stabilität der plasmapolymersierten Beschichtungen	112
6.2.4	Verhalten von Tensiden auf den plasmapolymersierten Beschichtungen	113
6.3	Experimentelle Vorgehensweise	114
6.3.1	Plasmapolymersation	114
6.3.2	Charakterisierung der Beschichtungen	116
6.3.3	Stabilitätsprüfung der Beschichtungen	117
6.3.4	Versuche zur Tensidadsorption	117

6.3.5	Ablaufversuche	117
6.4	Ergebnisse und Diskussion	118
6.4.1	Eigenschaften der plasmapolymersierten Beschichtungs-typen	118
6.4.2	Stabilität der plasmapolymersierten Beschichtungen	121
6.4.3	Verbesserung des Entleerungsverhaltens gegenüber herkömmlichen Verpackungsmaterialien	125
6.4.4	Tensidadsorption auf plasmapolymersierten Grenzflächen	127
6.5	Vergleich alternativer Verfahren	134
6.5.1	Technischer Vergleich	134
6.5.2	Wirtschaftliche Abschätzung	137
6.5.3	Ökologische Aspekte	138
6.6	Fazit	140
7	Zusammenfassung und Ausblick	143
7.1	Zusammenfassung	143
7.2	Ausblick	147
A	Anhang	149
	Literaturverzeichnis	153

Tabellenverzeichnis

1.1	Produktrestmengen realer Produkte	4
2.1	Verwendete Chemikalien und Materialien	17
3.1	HLB-analoge Zahlenwerte für chemische Gruppen	25
3.2	Zusammensetzung der verwendeten Öle	31
3.3	Verwendete Chemikalien und Materialien	33
3.4	HLB-analoge Werte der untersuchten Flüssigkeiten	38
3.5	Grenzflächenspannungen der untersuchten Flüssigkeiten	40
4.1	Modelle zur Berechnung der Grenzflächenspannung	52
4.2	Verwendete Chemikalien und Materialien	58
4.4	Grenzflächenspannung und deren Anteile der verwendeten Analyseflüssigkeiten	60
4.5	Grenzflächenspannung der eingesetzten Festkörper	68
5.1	Verwendete Chemikalien und Materialien	86
5.2	Adhäsionsarbeit pro Fläche der Flüssigkeits-/Festkörpersysteme	90
5.3	Bruchmodi beim Tacktest	92
5.4	Kontaktwinkel der Tensidlösungen auf den verwendeten Kunststoffen	95
6.1	Elementare Plasmaprozesse während der Polymerisation	110
6.2	Verwendete Chemikalien und Materialien	114
6.3	Plasmaprozessparametersätze für die systematische Untersuchung der hergestellten Beschichtungen	116
6.4	Grenzflächenspannung der plasmapolymersierten Schichten	120
6.5	Relative Restmengen auf den Beschichtungen	125
6.6	Kontaktwinkel der Tensidlösungen auf den plasmapolymersierten Grenzflächen	128
6.7	Vergleich technischer Beschichtungsverfahren	135
6.8	Ökologischer Vergleich	139
A.1	Kontaktwinkel der Analyseflüssigkeit auf den Festkörpern	149

A.2	Kippwinkel der Festkörper für das Abrollen von Wasser	149
A.3	Kontaktwinkel der Analyseflüssigkeit auf den plasmapolymerisierten Schichten	150
A.4	Atomare Zusammensetzung der ppC ₄ F ₈ -Proben	150

Abbildungsverzeichnis

1.1	Restmengen in alltäglichen Verpackungen	3
1.2	Hellmann's Easy-out-Verpackung	7
1.3	Aufbau der vorliegenden Arbeit	9
2.1	Intermolekulare Kräfte	12
2.2	Lennard-Jones-(12,6)-Potential	14
2.3	Schema des Ablaufteststand	16
2.4	Probengeometrie für die Ablaufversuche	17
2.5	Absolute Restmenge in Abhängigkeit der Zeit	18
2.6	Relative Restmenge in Abhängigkeit von der Probengeometrie I	19
2.7	Relative Restmenge in Abhängigkeit von der Probengeometrie II	19
2.8	Absolute Masse bei unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten	20
2.9	Absolute Masse in Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit	20
2.10	Absolute Masse in Abhängigkeit des Wägemodus	21
3.1	Schematische Darstellung der Kräfte im Volumen und an der Grenzfläche	26
3.2	Verhalten von Polymerknäulen unter Scherbelastung	28
3.3	Fließ- und Viskositätskurven	28
3.4	Beispiel einer Messung des Amplitudensweeps	29
3.5	Mechanische Modelle zur Erklärung der Viskoelastizität	30
3.6	Strukturformeln der eingesetzten Polymere und des Triricinolein des Ricinusöls	32
3.7	Tropfenkonturanalyse zur Bestimmung der Grenzflächenspannung	35
3.8	Relative Restmenge verschiedener wässriger und öliger Produktsimulanzien	37
3.9	Relative Restmenge in Abhängigkeit vom HLB-analogen Wert	39
3.10	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	40
3.11	Viskositätsänderung der Ölmischungen	42
3.12	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Viskosität für die Ölmischungen	42
3.13	Änderung der Nullviskosität und des Verlustfaktors der CM-Celluloselösungen	42
3.14	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Nullviskosität für CM-Celluloselösungen	43

4.1	Schematische Darstellung der Cassie- und Wenzel-Tropfen	47
4.2	Schematische Darstellung eines Tropfens auf einem Festkörper	50
4.3	Grenzflächenspannung des Festkörpers	54
4.4	Schema des rollenden Tropfens	55
4.5	Rauheitkoeffizient der verwendeten Polymere und Glas	62
4.6	Abnahme der relativen Restmenge von Ricinusöl und relative Restmengen auf den verschiedenen Grenzflächen	63
4.7	Abnahme der relativen Restmenge von CM-Celluloselösung und relative Restmengen auf den verschiedenen Grenzflächen	63
4.8	Abnahme der relativen Restmenge von der Emulsion und relative Restmengen auf den verschiedenen Grenzflächen	64
4.9	Relative Restmengen der Standardsimulanzien auf LDPE, PP und PVC	65
4.10	Relative Restmengen der Standardsimulanzien auf PE	65
4.11	Relative Restmengen auf Kunststoffen mit unterschiedlich hohem Sauerstoffgehalt	66
4.12	Relative Restmengen des Ricinusöls in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung der Kunststoffe	69
4.13	Relative Restmengen der CM-Celluloselösung in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung der Kunststoffe	69
4.14	Relative Restmengen der Emulsion in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung der Kunststoffe	70
4.15	Relative Restmengen des Ricinusöls in Abhängigkeit der Hydrophilie	72
4.16	Relative Restmengen der CM-Celluloselösung in Abhängigkeit der Hydrophilie	72
4.17	Relative Restmengen der Emulsion in Abhängigkeit der Hydrophilie	73
4.18	Adhäsionsstärke verschiedener Kunststoffe und relative Restmenge in Abhängigkeit der Adhäsionsstärke	74
5.1	Verlauf einer Diffusion durch eine flache Membran	82
5.2	Chemische Struktur von Natriumdodecylsulfat (SDS), Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Tween [®] 20	83
5.3	Beispiel für eine Ad- und Desorptionskurve	85
5.4	Relative Restmenge des Ricinusöls in Abhängigkeit von der Adhäsionsarbeit	90
5.5	Relative Restmenge der CM-Celluloselösung in Abhängigkeit von der Adhäsionsarbeit	91
5.6	Relative Restmenge der Emulsion in Abhängigkeit von der Adhäsionsarbeit	91
5.7	Rückstandsmengen und maximale Kraft aus den Zugspannungsversuchen	92

5.8	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Kontaktdauer	94
5.9	Differenz der Kontaktwinkel von SDS, DTAB und Tween [®] 20 im Vergleich zu Wasser	96
5.10	Vorrückrandwinkel von SDS, DTAB und Tween [®] 20 in Abhängigkeit des dispersen Anteils der Grenzflächenspannung des Kunststoffes	97
5.11	Änderung der Frequenz und der Dissipation verschiedener QCM-Versuche . .	98
5.12	Schichtdicken der Tensidadsorbate auf PP und Glas	99
5.13	Schema der ionischen Tensidadsorbate auf PP und Glas	100
5.14	Schichtdicke, Viskosität und Scherfestigkeit der Tween [®] 20-Adsorbate auf PP und Glas	101
5.15	Relative Restmengen von tensidhaltigen CM-Celluloselösungen	102
5.16	Relative Restmengen von tensidhaltigen CM-Celluloselösungen in Abhängigkeit der entsprechenden Vorrückrandwinkel	102
5.17	Relative Restmengen von CM-Celluloselösung und Ricinusöl mit und ohne SDS-Vorbehandlung	103
6.1	Schema eines Parallelplattenreaktors	115
6.2	Wachstumsrate in Abhängigkeit von den Yasuda-Faktoren	119
6.3	Änderung der Rauheit durch die Beschichtung mit Plasmapolymere	119
6.4	Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von den Yasuda-Faktoren	121
6.5	Änderung der Grenzflächenspannung durch Belastung mit aggressiven Medien	122
6.6	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Kontaktdauer - ppC ₄ F ₈	123
6.7	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Kontaktdauer - ppHMDSO	124
6.8	Relative Restmenge des Ricinusöls in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	126
6.9	Relative Restmenge der CM-Celluloselösung in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	126
6.10	Relative Restmenge der Emulsion in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	127
6.11	Differenz der Kontaktwinkel von SDS, DTAB und Tween [®] 20 im Vergleich zu Wasser auf den plasmapolymersierten Grenzflächen	129
6.12	Vergleich der Tensidadsorbatdicken auf verschiedenen plasmapolymersierten Beschichtungen	130
6.13	Kalottenmodell der Molekülstruktur von DTAB und SDS	131
6.14	Relative Restmengen von tensidhaltigen CM-Celluloselösungen auf den plasmapolymersierten Beschichtungen	132
6.15	Relative Restmengen von tensidhaltigen CM-Celluloselösungen in Abhängigkeit der Adhäsionsarbeit	133

6.16	Meterbezogene Herstellkosten der gegenübergestellten Verfahren	138
7.1	Zusammenfassende Abbildung der Einflussfaktoren	144
7.2	Beispiele für Verpackungsgeometrien	144
7.3	Einfluss der Viskosität auf die Restmengen	145
7.4	Einfluss des dispersen Anteils der Grenzflächenspannung der Verpackung auf die Restmengen	146
7.5	Reduzierung der Restmengen durch plasmapolymersierte Beschichtungen . .	147
A.1	Fließkurven der MCE 1500- und MCE 4000-Lösung	151
A.2	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	151
A.3	Relative Restmenge in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	151
A.4	Fließkurven der tensidhaltigen CM-Celluloselösungen	152

Abkürzungen

A	Fläche	POM	Polyoxymethylen
AFM	Atomic Force Microscopy	PP	Polypropylen
C	Platzhalter in London-Formel für Lennard-Jones-Potential	PTFE	Polytetrafluorethylen
C	Dämpfung	PVC	Polyvinylchlorid
CAP	<i>competitive ablation and polymerization</i>	PVD	<i>physical vapour deposition</i>
cC ₄ F ₈	Perfluorocyclobutan	Q	Güte eines Schwingkreises
cmc	Kritische Mizellkonzentration	q _{1, 2}	Ladung
CMC	Carboxymethylcellulose	QCM	<i>Quartz cristall microbalance</i>
D	Verlustfaktor	r	Abstand
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid	r	Radius des Tropfens
E _{pot}	potentielle Energie	RKM	Rasterkraftmikroskopie
E _S	Speicherenergie	S	Entropie
E _V	Verlustenergie	SDS	Sodiumdodecylsulfat
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse	T	Temperatur
f	Frequenz	t _q	Dicke des Schwingkristalls
F	Gasfluss	U ^{G, 1, 2}	Innere Energie
g	Erdbeschleunigung	UHMWPE	<i>Ultra high molecular weight Polyethylene</i>
G*	komplexes Modul	V	Volumen
G'	Speichermodul	W ^{P_a, Wasser}	Hydrophilie nach McGuire
G''	Verlustmodul	W _a	Adhäsionsarbeit
H ^h	HLB-Wert für hydrophilie Gruppen	α	Polarisierbarkeit
H ^l	HLB-Wert für lipophilie Gruppen	α	Kippwinkel
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i>	δ	Verlustfaktor
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic-Balance</i>	ε ₀	Permittivität des Vakuums
HMDSO	Hexamethyldisiloxan	γ _{sv, lv, sl}	Oberflächenspannung
I	Ionisierungsenergie	γ'	Fließgeschwindigkeit, Scherrate
k	Boltzmann-Konstante	γ	Deformation
K _A	Wechselwirkungsenergie	η	Viskosität
K _R	Adhäsionsstärke	η ₀	Nullviskosität
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i>	μ	Dipolmoment
LVE	linearviskoelastischer Bereich	μ	chemisches Potential
m	Masse des Tropfens	ν _q	Geschwindigkeit der Transversalwelle im Schwingkristall
M	Molekulargewicht	Θ	Kontaktwinkel
MCE	Methylcellulose	ρ	Dichte des Tropfens
P	ingespeiste Leistung	ρ _q	Dichte des Schwingkristalls
n _i	Stoffmenge	τ	Schubspannung
PECVD	<i>Plasma enhanced chemical vapor deposition</i>	ω	Kreisfrequenz
PET	Polyethylenterephthalat	%	Massenprozent
PLA	Polylactid		

Zusammenfassung

Das vollständige Entleeren einer Verpackung ist vor allem wichtig, wenn das Füllgut giftig, umweltgefährdend oder reizend ist. Aber auch teure Füllgüter wie Kosmetika oder Medikamente sollten aus ökonomischen Gründen möglichst keine Rückstände hinterlassen. Des Weiteren kann durch das verbesserte Entleeren die Kundenzufriedenheit gesteigert werden. Ein zusätzlicher Vorteil weitestgehend restentleerter Verpackungen ist die Erleichterung des Recyclingprozesses und die gesteigerte Qualität des Rezyklates.

Ziel der Arbeit war es, die Einflussfaktoren für das Anhaften von Füllgütern an Verpackungsmaterialien zu identifizieren und das Entleerungsverhalten zu verbessern. Hierzu wurde eine Bewertungsmethode entwickelt, um die Rückstandsmengen auf Flachproben gravimetrisch zu quantifizieren. Die so ermittelten Restmengen wurden den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Flüssigkeit und der Grenzfläche gegenübergestellt. Außerdem wurden die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Packstoffgrenzfläche untersucht. Dazu wurden außer den schon zuvor verwendeten Ölen und wässrigen Lösungen von Polymeren auch tensidhaltige Polymerlösungen verwendet. Die Erkenntnisse, die durch diese systematischen Untersuchungen erhalten werden konnten, wurden genutzt, um Beschichtungen zu entwickeln, die durch einen PECVD-Prozess (englisch für *plasma enhanced chemical vapor deposition*) hergestellt werden können und ein verbessertes Entleerungsverhalten zeigen. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Die Untersuchungen, deren Fokus auf den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Füllgutes lag, ergaben, dass allgemein Füllgüter mit einem hohen polaren Anteil der Grenzflächenspannung geringere Restmengen hinterlassen. Außerdem bestätigte sich die Annahme, dass die Viskosität einen entscheidenden Einfluss auf die anhaftenden Restmengen hat. Dünne flüssige Formulierungen fließen schneller und besser ab. Bei nichtnewtonschen Flüssigkeiten spielt zusätzlich die Elastizität eine Rolle. Da die Oberflächenspannung flüssiger Produkte durch die zugesetzten Bestandteile bestimmt wird und die Viskosität des Füllgutes eine wichtige Produkteigenschaft ist, können die Restmengen nur selten durch diese Stellschrauben reduziert werden. Daher wurden nachfolgend die Eigenschaften der festen Grenzfläche mit den anhaftenden Rückständen korreliert.

Die Packstoffgrenzfläche sollte möglichst niederenergetisch sein. Während für ölbasierte Füllgüter und Emulsionen wichtig ist, dass der disperse Anteil der Grenzflächenspannung gering ist, muss für wasserbasierte Füllgüter auch die Hydrophilie der Grenzfläche gesenkt werden. Die Grenzfläche sollte außerdem möglichst glatt sein, da Unebenheiten die Kontaktfläche erhöhen und sich immer negativ auswirken.

Um das Ausmaß der Rückstände vorhersagen zu können, kann man sich der Adhäsionsar-

beit nach Dupré bedienen. Sie gilt als Maß für die Interaktionen zwischen den beiden Phasen und korreliert gut mit den Restmengen, die ein Füllgut auf der Grenzfläche hinterlässt.

Ein weiteres Hauptaugenmerk wurde auf die grenzflächenaktiven Bestandteile eines Füllgutes gelegt. In der vorliegenden Arbeit wurden Tenside als Beispiel hierfür gewählt. Es wurden Vertreter der anionischen, kationischen und nichtionischen Tenside untersucht. Sie beeinflussen maßgeblich die Rückstandsmengen, da sie die Benetzung der Grenzfläche verändern. Zum einen senken sie die Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung, zum anderen adsorbieren sie auf den Grenzflächen und beeinflussen so die Grenzflächenspannung des Festkörpers. Da hydrophobe Wechselwirkungen hauptsächlich für die Adsorption der Tenside auf Kunststoffen verantwortlich sind, kann ein Zusammenhang zwischen dem ausgebildeten Kontaktwinkel und dem dispersen Anteil der Grenzflächenspannung des Kunststoffes hergestellt werden. Aus den Adsorptionsversuchen mittels QCM wurde deutlich, dass die Schichtdicken der Adsorbate in der Reihenfolge DTAB < Tween[®]20 < SDS zunehmen. Während nach dem Spülen mit Wasser eine starre Tween[®]20-Schicht auf allen Grenzflächen verbleibt, werden die ionischen Tenside vollständig desorbiert.

Um nun eine Verbesserung der Entleerbarkeit in Füllgut-Verpackungssystemen zu erzielen, bietet es sich an, die Grenzfläche durch eine Beschichtung zu modifizieren. So muss weder das flüssige Produkt noch die Verpackung in ihren bereits optimierten Eigenschaften verändert werden. Sowohl für Hohlkörper als auch für Flachproben ist die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung geeignet, um eine wenige Nanometer dicke Schicht zu applizieren. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist, mittels PECVD Teflon[®]- und silikonartige Schichten herzustellen, die ein verbessertes Entleerungsverhalten zeigen. Mit cC_4F_8 und HMDSO als Präkusoren wurden gezielt Beschichtungen hergestellt, deren Grenzflächenspannung sehr gering ist. Da die Schichten nur 30 nm dünn sind, verändern sie die Rauheit des Substrates nicht. Die Beschichtungen zeigen anhaftende Restmengen, die um bis zu 80 % geringer sind, als auf Glas beobachtet wurde. Selbst im Vergleich zu PET werden Restmengen erreicht, die um mindestens 52 % reduziert sind. Sie zeigen außerdem teilweise eine verringerte Affinität der Tenside.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es sich bei dem Anhaften von Füllgütern an Verpackungen um ein sehr komplexes Zusammenspiel der Eigenschaften und Bestandteile der Flüssigkeit und der Grenzfläche handelt. Dennoch konnten die Ergebnisse von Michalski *et al.* [1] bestätigt und auf hochviskose Öle und andere wasserbasierte Füllgüter ausgedehnt werden. Auch die Arbeiten zum Thema Grenzflächenspannung [1, 2] wurden um viele weitere Grenzflächensysteme ergänzt, die unterhalb des von Michalski *et al.* beobachteten Grenzwertes von 35 mN/m lagen. Bei diesen Grenzflächen handelt es sich hauptsächlich um Kunststoffe, die heute zu den wichtigsten Verpackungsmaterialien zählen.

Die Modifizierung solcher Verpackungsmaterialien mittels PECVD-Prozessen ist zwar in der Industrie schon etabliert, allerdings nicht um füllgutabweisende Beschichtungen für Kunststoffverpackungen herzustellen. So konnten mit der vorliegenden Arbeit wichtige Entwicklungen vorangetrieben werden, die nun im industriellen Maßstab umgesetzt werden können. In der Literatur werden häufig hydrophobe Grenzflächen vorgestellt. Diese Untersuchungen haben aber meist nur den Anspruch, möglichst hohe Wasserkontaktwinkel nachzuweisen. Einen Bezug zur Anwendung von antiadhäsiven Beschichtungen, die mittels PECVD aufgetragen werden können, wurde erst im Rahmen des Projektes „Restentleerbarkeit“ (FKZ: 13N8907), das von der vorliegenden Arbeit begleitet wurde, hergestellt.

Abstract

Especially with toxics or environmentally hazardous contents the complete emptying of a packaging is of pivotal importance. But also expensive filling materials such as cosmetics or medicines should not leave any residue in order to deliver a maximum of customer satisfaction. Furthermore, the increased quality of resulting recyclate is another advantage of almost clean packaging material.

The aim of the present work was to identify the factors affecting the adhesion of filling substances on the packaging materials. A method of evaluation was developed to quantify the amount of residue on flat samples. The relationship between the adhering residues and the properties of the liquid and the interface was to be established. In addition, the interaction of liquids with the packing material interface was studied. Therefore surfactant solutions were employed additionally to the before used oils and polymer solutions. Utilising PECVD processes the obtained knowledge was used to develop coatings, which show an improved emptying behavior. The key results will be outlined below.

The studies dealing with the physico-chemical properties of the viscous fluid showed that products with a high proportion of polar interface tension generally left lower residual amounts. Furthermore the assumption that the viscosity is important as well was confirmed. Low-viscous formulations flow faster and better. For non-Newtonian fluids the elasticity plays a role too. Due to the fact that the interface tension of a liquid product is caused by the ingredients and the viscosity is a key property, the residue amount often cannot be reduced by these adjusting screws. Therefore the properties of the solid interface were researched subsequent.

The packing material should be as low energetic as possible. For oil-based fillings and emulsions it is important that the dispersive part of low interface free energy is low. For aqueous fillings, the hydrophilicity of the interface has to be reduced. Since roughness increases the contact interface and this impact is always negative, the interface should also be as smooth as possible.

In order to predict the extent of the residua, one can make use of the work of adhesion according to Dupré. It is a measure of the interactions between the two phases and correlates well with the remaining quantities, which the fluid leaves on the interface.

Another focus of the present work was on interface active components of a filling substance. In the present work cationic, anionic, and non-ionic surfactants were chosen as an example for interface active substances. They significantly affect the amounts of residue, as they improve the wetting of the interface. On the one hand they lower the interface tension of the aqueous solution. On the other hand they adsorb at the interfaces and alter the free interface

energy. Since hydrophobic interaction is mainly responsible for the adsorption of surfactants on polymers, a link between the contact angle and the disperse part of free interface energy of the plastic material is made. Adsorption measurements by means of QCM showed that the thickness of the adsorbates increases in the order of DTAB < Tween[®]20 < SDS. Whereas a rigid Tween[®]20 layer remains at all interfaces after rinsing with water, the ionic surfactants are desorbed.

In order to achieve a reduction of residue amounts in Fluid-/Packaging-systems an inner coating of the packaging material is an appropriate solution. Thus nor the viscous product nor the packaging material has to be altered in their optimized properties. For hollow container as well as for flat sheets the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is a powerful tool to apply nanometer thick layers. In the present study it was shown that it is possible to establish Teflon[®]- and silicon-like layers by means of PECVD which show an improved emptying behavior. After various experiments with four precursors plasma process parameter sets with cC_4F_8 and HMDSO have been applied to produce coatings with very low interface free energy. As the layers are only 30 nm thin, they do not alter the roughness of the substrate. These coatings show adherent residues, which are up to 80 % lower than it was observed on glass. Even in comparison to PET remaining quantities which are reduced by at least 52 % can be achieved. Additionally, they also partly show a decreased affinity of surfactants.

In summary it can be said that the incidence of adhering filling is a very complex interplay of the properties and components of the liquids and of the interface. Nevertheless, the work of Michalski *et al.* [1] could be confirmed and extended for high-viscous oils and water-based filling materials. The studies on interface free energy [1, 2] were complemented by many other interfaces whose interface free energy lay below the limit of 35 mN/m observed by Michalski *et al.*. These interfaces mainly were polymers, which are the most important packaging materials nowadays.

PECVD processes are already established in the industry already, but not as residue reducing coatings for plastic packaging. Important developments were expedited with this work. In existing literature hydrophobic interfaces are in fact often mentioned but these studies generally have an academic claim and only demonstrate the highest possible water contact angle. The application related to adhering residues on plasma polymerized films was only made in the present PhD-thesis, which accompany the BMBF funded Project „Restentleerbarkeit“ (FKZ: 13N8907).

1 Einführung zum Thema Restentleerbarkeit von Verpackungen und Zielsetzung der Arbeit

*Mein großer Motivator ist
der Spaß an der Arbeit, am Erfolg.
zugeschrieben Siegfried Luther (1945 - heute)*

Im folgenden Kapitel soll zunächst geklärt werden, für welche Produkte eine möglichst vollständige Entleerung der Verpackung wichtig ist. Anhand von Restmengen in realen Verpackungen wird eine Abschätzung vorgenommen, um den wirtschaftlichen Verluste zu beziffern, der durch produzierte, aber ungenutzt entsorgte Produkte entsteht. Anschließend wird ein Überblick über die vorhandenen wissenschaftlichen Kenntnisse und bestehenden technischen Möglichkeiten zu dem Thema Restentleerbarkeit gegeben. Aus der dargestellten Herausforderung und der bisherigen wissenschaftlichen Basis ergibt sich nun die Aufgabenstellung und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, auf die im letzten Abschnitt dieses Kapitels eingegangen wird.

1.1 Bedeutung der Restentleerbarkeit

Durch die weltweite Ressourcenverknappung werden produktionsrelevante Hilfsmittel wie Wasser und Energie immer kostbarer. Ein Weg, der eingeschlagen wird, um Erdöl als Grundlage zu ersetzen, sind neue Prozesse auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Doch auch hier sind Grenzen wie die weltweite Anbaufläche und der Nahrungsbedarf der wachsenden Bevölkerung gesetzt [3, 4]. Eine andere Möglichkeit, die parallel genutzt werden sollte, um der Verknappung entgegen zu wirken, ist das Einsparen von Material und Energie. Dies wird unter anderem durch Recycling bewerkstelligt.

Eine verbesserte Restentleerbarkeit von Verpackungen hat also zwei positive Effekte. Zum einen kann ein Produkt vollständig genutzt werden, wodurch weniger produziert werden muss. Zum anderen gelangt die Verpackung sauberer in den Abfallkreislauf, wodurch weitere Reinigungsschritte vereinfacht werden. So können Energie, Wasser und Kosten gespart werden. Außerdem erhält man einen reineren Rohstoff für das Recyclat, das nun für höherwertigere Produkte wieder verwendet werden kann [5, 6]. Auf die Bedeutung verschiedener Polymere als Verpackungsmaterial wird in Kapitel 4.3.1 eingegangen, wenn der Fokus der Restmengenuntersuchung auf die festen Grenzflächen gelegt wird.

Flüssige und pastöse Füllgüter gibt es in zahlreichen Ausführungen. Hersteller dieser Produkte sind hauptsächlich die chemische, pharmazeutische und Lebensmittelindustrie. Gerade Letztere zeigt ein großes Interesse daran, das Anhaften ihrer Produkte zu vermindern. Falls das Füllgut gesundheitsschädlich oder reizend ist, ist es ohnehin unerlässlich, es vollständig zu entfernen, bevor die Verpackung entsorgt werden kann. Motoröle oder Farblacke sind gute Beispiele für solche schädlichen Füllgüter. Außerdem würden große Rückstände zu finanziellen Nachteilen bei dem Verbraucher führen, wenn das Füllgut sehr teuer ist.

Die Adhäsion von Flüssigkeiten und die daraus entstehenden Rückstände in Verpackungen verursachen nicht nur wirtschaftliche Verluste, sondern können das Produkt verändern, indem beispielsweise die Emulsionsspaltung gefördert wird [1, 7, 8]. Die Stabilität, Haltbarkeit und die optischen, haptischen oder geschmacklichen Eigenschaften können beeinflusst werden. Die Migration von Aromen aus dem Füllgut ebenso wie von Bestandteilen des Verpackungsmaterials wird durch Anhaften gefördert, postuliert Meiron [9]. Außerdem kann durch zu starke Interaktionen zwischen Produkt und Verpackung die Barriereeigenschaft einer möglicherweise vorhandenen Sperrschicht beschädigt werden, was zu einem vorzeitigen Verderb des Produktes führt [10]. Veränderungen des Produktes und eine kurze Haltbarkeit beeinträchtigen stark die Kundenzufriedenheit, so dass die Nachfrage nach einem Produkt sinken kann [11]. Stöberl [12] fand allerdings heraus, dass der Verbraucher nicht gewillt ist, für eine verbesserte Restentleerung einen Aufpreis zu akzeptieren, obwohl deutlich wird, dass 74 % der Befragten eine Restmenge als störend empfinden.

Bislang wurde in der Literatur noch keine konkrete Abschätzung vorgenommen, wie groß der tatsächliche, monetäre Schaden ist, der durch in der Verpackung verbleibende Füllgüter entsteht. Daher wurden für die vorliegende Arbeit Verbraucher gebeten, die Restmengen von häufig benutzten Produkten zu bestimmen.

Abbildung 1.1 zeigt gemittelte Restmengen verschiedener Produkte. Sie sind als prozentualer Anteil des Nominalgewichtes angegeben. Die im Diagramm angegebenen Werte sind die Anzahl der zugrunde liegenden Messungen. Die Standardabweichung deutet an, dass es sich um reproduzierbare Werte handelt. Im rechten Teil der Graphik ist das Konsumverhalten

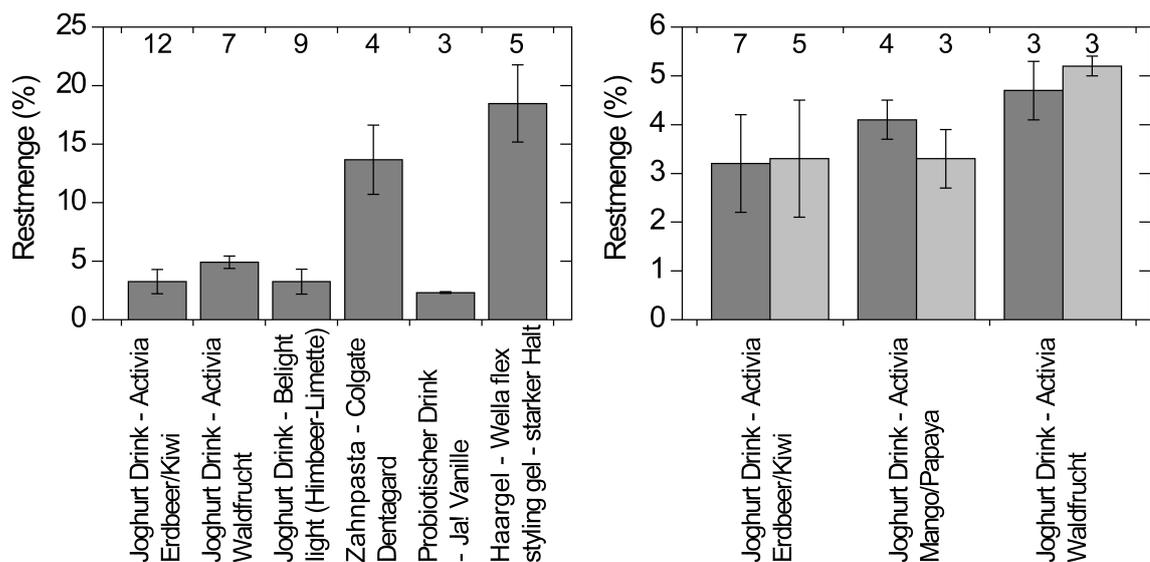


Abbildung 1.1: Restmengen in alltäglichen Verpackungen mit Angabe der Messwiederholungen und rechts der Vergleich der Ergebnisse zweier Verbraucher (Verbraucher 1: dunkelgrau und Verbraucher 2: hellgrau)

zweier Verbraucher in unterschiedlichen Grautönen dargestellt. Innerhalb der Standardabweichung ist kein Unterschied zu erkennen. Zwar sind diese Ergebnisse aufgrund der geringen Anzahl an Wiederholungen statistisch nicht abgesichert, sie können aber für eine erste wirtschaftliche Betrachtung verwendet werden. Für eine repräsentative Betrachtung müssten sowohl die Messwiederholung als auch die Anzahl an Versuchspersonen erhöht werden.

Tabelle 1.1 zeigt eine Auswahl von Verpackungen, die für die vorliegende Arbeit gesammelt wurden. Die Restmengen sind ebenfalls relativ zur ursprünglichen Füllmenge angegeben. Zusätzlich sind Informationen zur Packungsgröße und -geometrie angegeben. Zählflüssige Produkte wie Wandfarbe, die meist in einem Zug entleert werden, zeigen die größten Rückstände. Hat ein Produkt Zeit nachzurinnen, kann es besser entleert werden.

Eine komplexe Verpackungsgeometrie wie etwa die eines Deorollers oder einer Spenderflasche mit Pumpmechanik erschweren ebenfalls das vollständige Entleeren (siehe Tabelle 1.1). Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass gerade bei kleinen Füllmengen relativ große Restmengen zurückbleiben. Bedenkt man, dass besonders teure Produkte wie beispielsweise Medikamente und Kosmetika in kleinen Mengen abgepackt werden, wird deutlich, wie relevant die Reduzierung der Restmenge ist. Die Produktionszahlen, die das Statistische Bundesamt Deutschland für 2008 herausgegeben hat, können als Grundlage einer Abschätzung dienen [13]. Das Statistische Bundesamt bestimmt im deutschen Wirtschaftsraum für verschiedene Produktgruppen die Produktionsmenge und den Wert dieser Güter. Berechnet

Tabelle 1.1: Produktrestmengen realer Produkte (%)

Produktname	Nominalvolumen (ml)	Verpackungsform	Restmenge (%)
Roll-on Deodorant (Lacoste Inspiration)	50	Tube mit Dosierball	36,5
Deodorant (Vichy Traitement)	30	Tube mit Dosierloch	34,2
Voll- und Abtönfarbe (Opus 1 Colormix, weiß)	500	Flasche	30,6
Haarspülung (Schwarzkopf)	22,5	Flasche	26,7
Tagescreme (Eau Thermale Avène Cold creme)	50	Kopfstandflasche	24,2
Handcreme (Ombia Med 5%Urea)	150	Tube	20,1
Remulade (Knorr)	250	Kopfstandflasche	19,3
Haargel (Wella flex men styling gel - starker Halt)	150	Tube	18,5
Augencreme (Augentrost)	15	Tube	15,7
Handcreme (Weleda Granatapfelregenerationshandcreme)	50	Tube	15,1
Haarshampoo (Nivea Diamand Gloss)	250	Flasche	14,0
Zahncreme (Colgate Dentagard)	75	Tube	13,7
Flüssigseife (Palmolive Naturals)	300	Spenderflasche	12,5
Tagescreme (Creme21 Sanfte Feuchtigkeitspflege)	75	Kopfstandflasche	12,4
Haarshampoo (Garnier Fructis)	250	Flasche	11,6
Haarspülung (Pantene Pro-V)	200	Kopfstandflasche	11,5
Haarkur (Schwarzkopf Gliss-Kur)	250	Flasche	11,2
Salatsauce (Kühne Salatfix Dressing)	500	Flasche	8,4
Salatsauce (Rewe French Dressing)	200	Beutel	7,2
Sauermilch (Schwarzwald, 3,5%)	500	Becher	5,4

man nun auf Grundlage der Restmengen aus Tabelle 1.1, welcher Anteil der produzierten Werte verloren geht, beläuft sich der jährliche Verlust auf rund 1,2 Milliarden Euro. Dies ist der Betrag, der zwar durch die Produktion der Güter entsteht, allerdings nie vom Verbraucher genutzt werden kann, da er mit der Verpackung in die Entsorgung gelangt. Bedenkt man, dass dies nur ein kleiner Ausschnitt des alltäglichen Verbrauches ist, kann man erahnen, welches Einsparpotential die Reduktion der Restmengen darstellt. Agulla und Langowski gehen von einem Einsparpotential von mindestens 900 Millionen €/a aus [6].

1.2 Untersuchungen zum Thema Restentleerbarkeit

In den folgenden Kapiteln wird im Einzelnen auf den Stand der Wissenschaft eingegangen, der für die entsprechenden Fragestellungen relevant ist. Die Aufteilung der Kapitel wird in Kapitel 1.4 detailliert erklärt und begründet. An dieser Stelle soll nun vorerst erörtert werden, welche Untersuchungen bislang vorgenommen wurden, um Rückstandsmengen in Verpackungen bewerten zu können.

Rückstandsmengen in Verpackungen treten überall da auf, wo viskose Füllgüter in Flaschen und Dosen verpackt werden. Verpackt wird eine Vielzahl an Produkten. Beispiele sind Pflanzenschutzmittel, Farben und Lacke, pharmazeutische und kosmetische Cremes und Salben, Motoröle und andere Schmier- und Reinigungsmittel. Die meisten viskosen Füllgüter findet man jedoch in der Lebensmittelbranche. Daher ist es nicht verwunderlich, dass aus dieser Industrie auch die Hauptimpulse für die wissenschaftliche Bearbeitung dieses Themas kommen. Viele wissenschaftliche Studien beschäftigen sich empirisch mit dem Anhaften von speziellen Lebensmitteln, da dies im Herstellungsprozess ein großes Problem darstellt [11, 14–20]. Das Hauptaugenmerk wird in diesen Untersuchungen auf das Anhaften an Stahl gelegt, da die meisten Produktionsmaschinen aus diesem Werkstoff sind. Es wird allerdings auch versucht, das Anhaften durch geeignete Beschichtungen zu reduzieren. Lai [21] gibt einen Überblick über die vielseitigen Probleme, die sich aus den Wechselwirkungen zwischen Verpackung und Füllgut ergeben. Allgemeine Analysen von einzelnen Lebensmittelbestandteilen sind dagegen sehr selten [22]. Genauso selten findet man Studien, die sich mit Füllgütern beschäftigen, die keine Lebensmittel sind. Shen *et al.* [23] untersuchen das Anhaften von Druckertinte auf Teflon® und Polyurethan. Sie fanden heraus, dass unter den dynamischen Bedingungen des Verdruckens eine Vorhersage nicht über die Grenzflächenspannung des Festkörpers, aber über die Adhäsionsstärke möglich ist. Osterhold und Armbruster [24] wenden unterschiedliche Grenzflächenspannungsmodelle an, um die Adhäsion von wasserbasierten Farben auf vorbehandelten Kunststoffen zu beschreiben.

Michalski *et al.* und Adhikari *et al.* beschreiben in [7] und [25] verschiedene Methoden, mit denen die Adhäsion und die Benetzbarkeit gemessen werden können. Es wird festgestellt, dass es bislang noch keinen allgemeingültigen Mechanismus für das Anhaften eines Produktes an einen Festkörper gibt. Die Ursache hierfür liegt unter anderem in der Komplexität und Vielfalt der Lebensmittel. Michalski *et al.* veröffentlichten Untersuchungen von essbaren Ölen und daraus hergestellten Emulsionen [1, 2, 26, 27]. Dabei korreliert die Restmenge mit der Viskosität des Produktes, dem dispersen Anteil der freien Grenzflächenspannung des Festkörpers und der Rauheit des Festkörpers. Es wurden verschiedene Materialien getestet, die in der Lebensmittelproduktion eingesetzt werden. Dies sind vor allem rostfreier Stahl und Glas. Auch Kunststoffe als Referenzmaterial und Verpackungsmaterial wurden untersucht. Diese Analysen beschränkten sich allerdings meist auf Polyethylen und Polytetrafluorethylen. Als Erkenntnis aus den Arbeiten ergibt sich, dass das Ablaufverhalten von Ölen und Emulsionen von der Grenzflächenspannung des Festkörpers abhängt, wenn diese oberhalb von etwa 35 mN/m liegt. Auch die Rauheit spielt in gewissen Bereichen eine Rolle. Zudem sind das Fließverhalten und die Grenzflächenspannung des Füllgutes mitentscheidend.

Neben dem Messen der absoluten Restmenge oder der Geschwindigkeit mit Hilfe von Ablaufversuchen [19, 21, 28–30], wie Michalski und Loibl [31] sie etablierten, kann auch die so genannte *Stickiness* oder *Tackiness* bestimmt werden, die im Folgenden mit Klebrigkeit übersetzt wird. Besonders für klebrige Produkte wie Brotteige oder Kaubonbons wird diese Methode verwendet, um das Anhaftvermögen zu beurteilen [17, 32, 33].

1.3 Technische Lösungsansätze

In der Beschichtungsindustrie gibt es diverse Verfahren, um antiadhäsive Grenzflächen zu schaffen. Einige davon werden in Kapitel 6.5.1 erwähnt, wenn die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Beschichtungen einem technischen Vergleich unterzogen werden. Die meisten sind allerdings nicht geeignet, flexible, transparente und thermolabile Kunststoffe zu beschichten. Als besondere Herausforderung gilt auch die Beschichtung von Hohlkörpern wie Flaschen. Dies ist mit manchen Verfahren nicht möglich.

Beispiele für antiadhäsive Grenzflächen sind die Teflon[®]-beschichtete Pfanne oder die Silikonbackform. Polytetrafluorethylen, der Rohstoff, aus dem eine Teflon[®]-Beschichtung besteht, wurde von Plunkett auf der Suche nach einem Kühlmittel entdeckt und von DuPont 1941 patentiert. Im so genannten Manhattan-Projekt, das zur Entwicklung der ersten Atombombe führte, spielte es eine wesentliche Rolle als Dichtstoff für gasförmiges Fluor [34].

Kipping entdeckte Anfang des 20. Jahrhunderts harzartige Produkte bei Experimenten mit

Siliziumverbindungen, die er mit Hilfe der neu entdeckten Grignard-Reagenzien synthetisierte. Dabei erhielt er Organosiloxane der Summenformel R_2SiO , die er in Analogie zu den Ketonen Silikone nannte. Die ersten dieser Substanzen waren klebrige Mixturen, für die Kipping keine Anwendungen voraussah. Eine entscheidende Verbesserung der industriellen Herstellung brachte die von Eugene Rochow entwickelte Synthese der Alkylchlorsilane, aus denen die Silikone durch Hydrolyse gewonnen werden konnten. Dadurch wurde eine breite Palette verschiedenster Siliconprodukte zugänglich. 1943 nahm Dow Corning die großtechnische Produktion von Siliconprodukten auf, die vom Imprägniermittel bis zu den Siliconkautschuken reichte [34]. Siliconbackformen sind meist aus solchen Siliconkautschuken, also Polyorganosiloxan mit einem Vinylanteil, hergestellt. Die Vinylgruppen sorgen für eine ausreichende Vernetzung der einzelnen Organosiloxanketten.

Um Flachsubstrate zu veredeln, bietet sich ein Beschichtungsverfahren mittels Lacktechnologie an. Hier gibt es zum Beispiel schon Entwicklungen, die Schallschutzwände oder Mauern mit Hilfe von Nanotechnologie vor Graffiti zu schützen [35]. Easy-to-clean-Beschichtungen können als dauerhafte Beschichtung aufgetragen werden oder sind als Reinigungsmittel im Handel erhältlich. Diese basieren meist auf dem Lotus-Effekt[®]. Oft wird zudem auf eine photokatalytische Wirkung von Titandioxid gesetzt, um festsitzende Verschmutzungen abzubauen. Das erste kommerzielle Produkt war 1999 die selbstreinigende Fassadenfarbe (Firma Sto AG; www.lotusan.de). Selbstreinigende Gläser der Firma Ferro GmbH [36] werden beispielsweise an den Mautsystemkameras der Bundesautobahnen in Deutschland eingesetzt. Die Schweizer Firma Schoeller Textil AG (www.nanosphere.ch) hat eine Produktreihe namens NanoSphere entwickelt, bei der es sich um schmutzabweisende Textilien handelt, die mit einer nanostrukturierten, C_6F_{13} -fluorierten Schicht ausgestattet sind. Planen und Segel, die schnell verschmutzen und schwer zu reinigen sind, könnten mit einer selbstreinigenden Funktion ausgestattet werden. Durch superhydrophobe Grenzflächen lassen sich nicht nass werdende Schwimmanzüge (www.speedo.com) und besser gleitende Schiffsrümpfe entwickeln.



Abbildung 1.2: Hellmann's Easy-out-Verpackung auf dem US-amerikanischen Markt [37]

Unilevers Marke Hellmann's wirbt mit einem Easy-out-Konzept für die Verpackung von Mayonnaise (siehe Abbildung 1.2). Ein Jahr lang soll laut Unilever die Entwicklung gedauert haben, die durch Konsumentenbeschwerden und Panelltests angestoßen wurde. Das Produkt ist zur Zeit nur auf dem US-amerikanischen Markt verfügbar. Allerdings gibt es Konsumentenberichte, die behaupten, dass die verbesserte Restentleerbarkeit nicht zu bemerken ist [37]. In diesem Artikel wird Unilever zitiert, dass es sich bei der Verpackung um eine Multischichtflasche handele, deren innerste Schicht aus PP bestehe.

1.4 Zielsetzung und Aufbau der vorliegenden Arbeit

Die zentrale Fragestellung der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit den Ursachen und der möglichen Vermeidung von Produktrückständen in Verpackungen. Anhaftende Rückstände verursachen vielfältige Probleme, wie schon in Kapitel 1.1 deutlich wurde. Die bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet sind allerdings meist auf ein Teilproblem fokussiert. Daher soll mit der vorliegenden Arbeit umfassend gezeigt werden, welche Faktoren zur Bildung von Rückständen beitragen. Hierzu werden die Eigenschaften der Füllgüter und des Verpackungsmaterials untersucht. Des Weiteren werden die Wechselwirkungen, die beim Kontakt entstehen, diskutiert. Diese Eigenschaften werden mit den Ergebnissen aus den Ablaufversuchen korreliert. Es wird auch auf das Ad- und Desorptionsverhalten grenzflächenaktiver Substanzen eingegangen. Als weiteres Ziel sollen die so gewonnenen Erkenntnisse genutzt werden, um antiadhäsive Beschichtungen mittels Niederdruckplasmapolymersation auf Verpackungsmaterialien zu entwickeln. Durch die Applikation geeigneter Beschichtungen sollen die Rückstandsmengen reduziert werden.

Bei dem Entleerungsverhalten spielen die Eigenschaften des Füllgutes, der Grenzfläche des Verpackungsmaterials sowie die Wechselwirkung zwischen beiden eine Rolle. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb diese Aspekte in jeweils einem eigenen Kapitel dargestellt. Außerdem werden in einem weiteren Kapitel die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Beschichtungen für Verpackungsmaterialien vorgestellt und analysiert. Abbildung 1.3 verdeutlicht das Konzept der Arbeit.

Jedes Kapitel beschäftigt sich mit einem anderen Aspekt, der eine Rolle im Entleerungsverhalten spielen kann. Die bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem speziellen Gebiet werden an der geeigneten Stelle ebenso präsentiert wie die notwendigen theoretischen Grundlagen und die methodische Vorgehensweise.

Im folgenden Kapitel 2 werden zuerst die möglichen intermolekularen Kräfte und die gängigsten Adhäsionsmechanismen beschrieben. Diese sind den weiteren Betrachtungen voran-

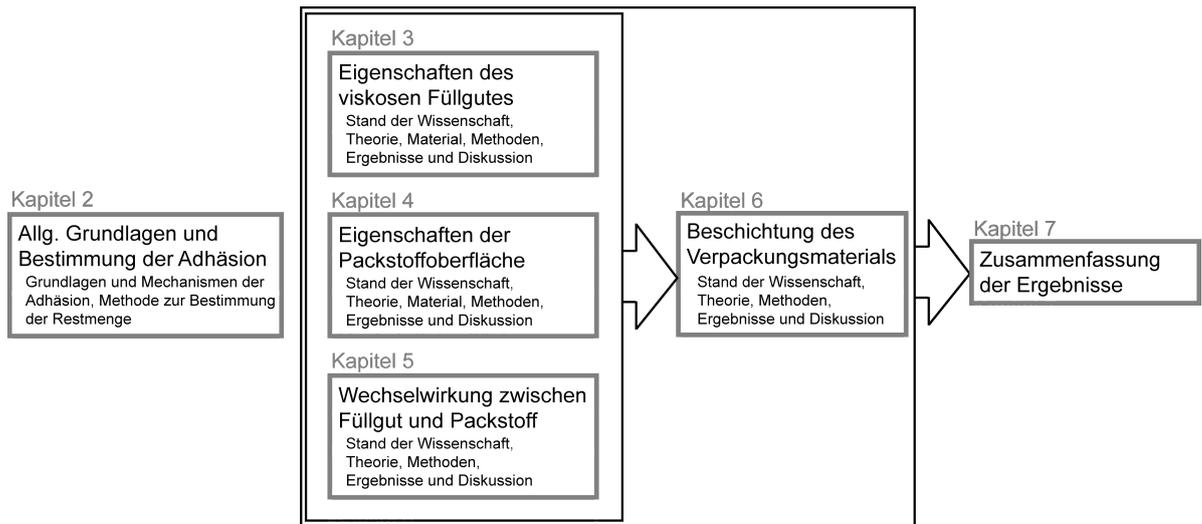


Abbildung 1.3: Aufbau der vorliegenden Arbeit

gestellt, da sie für alle nachfolgenden Kapitel wichtig sind. Außerdem soll die Methode zur Bewertung der Restmengen an dieser Stelle vorgestellt werden, da die relative Restmenge die zentrale Messgröße in dieser Arbeit ist. Sie drückt aus, wie gut ein Füllgut aus einem Kunststoffbehälter entleert werden kann. Alle Eigenschaften der Systeme werden dieser Messgröße gegenübergestellt.

In Kapitel 3 werden die Eigenschaften des flüssigen Füllgutes untersucht. Nachdem ein allgemeiner Überblick über die unterschiedlichen Arten von Füllgütern gegeben wird, werden ihre Charakteristika wie die Grenzflächenspannung und das Fließverhalten vorgestellt. Es wird immer ein Bezug zu den relativen Restmengen auf unterschiedlichen Kunststoffen hergestellt.

Kapitel 4 behandelt die Adhäsionseigenschaften der verschiedenen Grenzflächen und Verpackungsmaterialien. Hierzu gehören die chemische Beschaffenheit und die Rauheit. Auch die Grenzflächenspannung nach Wu und die Hydrophilie nach McGuire werden bestimmt. Aus dynamischen Messungen wird die Adhäsionsstärke nach Rios berechnet und ebenfalls mit den relativen Restmengen korreliert.

Bislang wurden nur die Eigenschaften der beiden Adhäsionspartner separat voneinander betrachtet. In Kapitel 5 wird nun auf die Kenngrößen eingegangen, die durch die Adhäsion selbst entstehen. Aus den Kontaktwinkeln zwischen Füllgut und Verpackung wird die Adhäsionsarbeit bestimmt. Außerdem wird noch der Versuch unternommen, mittels des sogenannten *Tacktests* Aussagen über die Adhäsion der Flüssigkeit an die Festkörpergrenzfläche zu treffen. Ein weiterer Schwerpunkt dieses Kapitels ist der Einfluss von Tensiden. In realen Füllgütern oder bei Spülprozessen werden diese oft eingesetzt. Daher wird zunächst die Benetzung und Adsorption von Tensidlösungen behandelt, bevor auf den Einfluss dieser

Zusatzstoffe auf die anhaftenden Restmengen eingegangen wird.

In den vorhergehenden Kapiteln 4 und 5 wird vorgestellt, welche Eigenschaften Grenzflächen haben sollten, damit möglichst wenig Rückstände auf ihnen verbleiben. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurden Plasmapolymerschichten für typische Verpackungsmaterialien entwickelt, um so ein verbessertes Restentleerverhalten zu erzielen (Kapitel 6). Hier werden zudem die Stabilität und das Adsorptionsvermögen von Tensiden untersucht. Die PECVD-Technologie wird außerdem mit anderen technisch möglichen Beschichtungsverfahren verglichen. Abschließend wird noch eine wirtschaftliche Abschätzung der Herstellkosten für eine Produktion im industriellen Maßstab gegeben.

2 Allgemeine Grundlagen und Bestimmung der Adhäsion

*Prediction is very difficult,
especially if it's about the future.
zugeschrieben Niels Bohr (1885-1962)*

Die Wechselwirkung auf molekularer Ebene ist für die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit entscheidend. Daher wird dem Leser an dieser Stelle ein Überblick über die Wechselwirkungskräfte möglicher Interaktionspartner gegeben. Außerdem sollen die allgemein gültigen Adhäsionsmechanismen vorgestellt werden, die für die gesamte Arbeit gelten. Abschließend wird im Detail auf den Teststand eingegangen, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde. Das allgemeine Messprinzip wird vorgestellt. Es wird gezeigt, welche Probengeometrie notwendig ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu liefern. Des Weiteren wird der Einfluss der Austauschgeschwindigkeit und des Wägemodus diskutiert.

2.1 Molekulare Wechselwirkungskräfte

Substanzen bleiben aneinander haften, wenn ihre Moleküle untereinander wechselwirken. Diese Wechselwirkungskräfte treten aber nicht nur zwischen ungleichen Molekülen auf, sondern auch zwischen gleichen Molekülen innerhalb einer Substanz. Für diese Arbeit sind diese Kräfte von enormer Bedeutung, da sie das gesamte Spektrum der hier untersuchten Eigenschaften bedingen. So sind beispielsweise die Viskosität und die Fließgrenze abhängig von der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten in der Lösung. Die Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten und Festkörpern wird durch das Gleichgewicht der Wechselwirkungen innerhalb der Substanz und zur umgebenden Phase bestimmt. Daher soll nun auf die molekularen Kräfte eingegangen werden, die all diese Eigenschaften bedingen. Lehrbücher der Physikalischen Chemie [38] behandeln diese Wechselwirkungsenergien im Detail.

Zwischen den Teilchen eines Stoffes bestehen Abstoßungs- und Anziehungskräfte. Die Gesamtheit dieser Kräfte umfasst der Begriff zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Abbildung

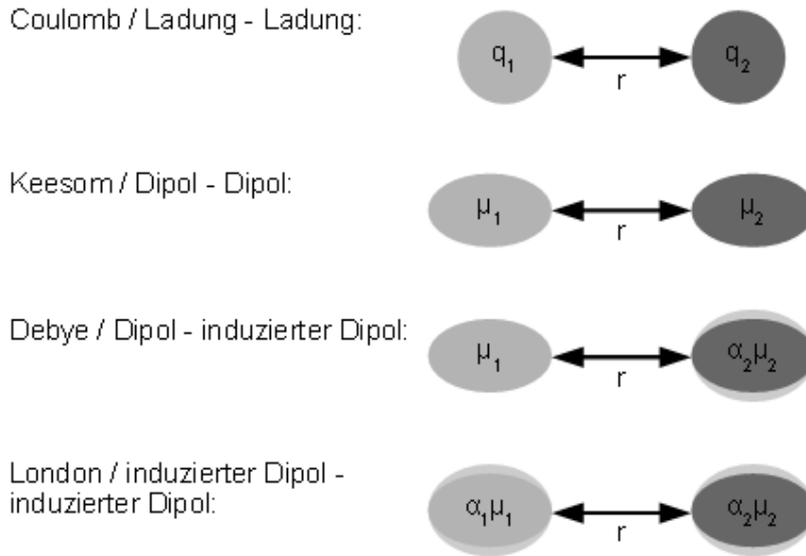


Abbildung 2.1: Intermolekulare Kräfte; q : Ladung, μ : Dipolmoment, α : Polarisierbarkeit eines Teilchens nach [38]

2.1 zeigt die verschiedenen Fälle von intermolekularen Interaktionen, auf die nun näher eingegangen wird. Für die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen mit den Ladungen q_1 und q_2 im Abstand r gilt das Coulombsche Gesetz.

$$E_{pot}(q_1, q_2) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.1)$$

Die potentielle Energie E_{pot} ist bei entgegengesetzten Ladungen also negativ. Die Teilchen sind somit bestrebt, den Abstand r zu verringern, um E_{pot} zu minimieren. Die elektrische Feldkonstante oder Permittivität des Vakuums ϵ_0 gibt das Verhältnis der elektrischen Flussdichte zur elektrischen Feldstärke im Vakuum an.

Keesom beschrieb die Wechselwirkungen zwischen zwei permanenten Dipolen. Dipole sind Teilchen, deren Ladung räumlich voneinander getrennt sind. Ein Dipol orientiert sich im elektrischen Feld eines anderen Dipols. Dem wirkt die Temperaturbewegung entgegen. Die Gleichung 2.2 gilt nur für Dipole in Flüssig- oder Gasphase, da hier eine zufällige gegenseitige Orientierung vorliegt. So können die Moleküle also nicht frei rotieren. Hierbei sind μ_1 und μ_2 die Dipolmomente der beiden Teilchen.

$$E_{pot}(\mu_1, \mu_2) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2r^6} \quad (2.2)$$

Zwischen einem Dipol und einem neutralen Teilchen können Wechselwirkungen entstehen, wenn Letzteres polarisierbar ist. Das bedeutet, seine positiven und negativen Ladungen lassen sich unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes im Teilchen gegeneinander verschieben. Das

Dipolmoment des induzierten Dipols resultiert aus seiner Polarisierbarkeit α und dem durch den permanenten Dipol erzeugten Feld. Debye formulierte die potentielle Energie für diesen Fall als:

$$E_{pot}(\mu, \alpha) = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2.3)$$

Ohne Beteiligung permanenter Dipolmomente kommen die Wechselwirkungen ausschließlich aufgrund der zeitlich schwankenden Ladungsverteilung in den Teilchen zustande. Diese Wechselwirkung wird auch als Dispersionswechselwirkung oder Londonsche Wechselwirkung bezeichnet. Sie leistet bei ungeladenen Teilchen in Flüssigkeiten und Gasen den größten Beitrag zur gesamten Wechselwirkung.

$$E_{pot}(\alpha_1, \alpha_2) = -\frac{3\alpha_1\alpha_2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (2.4)$$

Die potentielle Energie hängt hier nicht nur von den Polarisierbarkeiten α der beiden Teilchen ab, sondern auch von den Ionisierungsenergien I . Die potentielle Energie ist in den vorliegenden Fällen stets negativ. Es handelt sich also um attraktive Wechselwirkungen. Mit Ausnahme der Coulomb-Wechselwirkung ist die Energie immer umgekehrt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes r . Im Fall einer Annäherung zweier Teilchen beginnen die Abstoßungskräfte der abgeschlossenen, inneren Elektronenschalen den oben genannten anziehenden Kräften zu überwiegen. Die repulsiven Kräfte sind in Abbildung 2.2 dunkelgrau dargestellt, die attraktiven hellgrau. Die resultierende Kurve wird Lennard-Jones-Potential genannt. Die allgemeine Formel lautet:

$$E_{pot} = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_6}{r^6} \quad (2.5)$$

Dabei fasst C die Faktoren wie Polarisierbarkeit und Dipolmomente zusammen und ist somit von der Art der Moleküle abhängig. Als typischer Wert für n hat sich $n = 12$ erwiesen [38]. So ist bei kleinen Abständen der erste Term sehr viel größer als der zweite. Man spricht hier von dem Lennard-Jones-(12,6)-Potential. Die Teilchen, die diesem Potential unterliegen, werden sich nun so zueinander anordnen, dass die Energie möglichst minimal ist. So können beispielsweise unterschiedliche Grenzflächenspannungen entstehen, da die Wechselwirkungsenergien zwischen den beteiligten Molekülen unterschiedlich groß sind. Genauso wird auch die Adhäsionsarbeit durch diese intermolekularen Kräfte direkt beeinflusst. Daher ist die Kenntnis der hier vorgestellten Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkungsenergie für die vorliegende Arbeit von essenzieller Wichtigkeit.

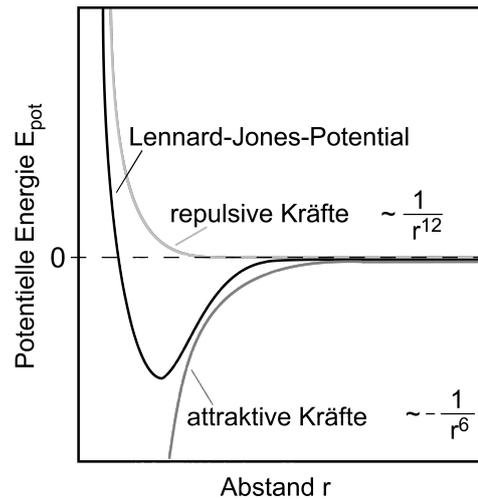


Abbildung 2.2: Lennard-Jones-(12,6)-Potential (schwarz) mit den repulsiven (dunkelgrau) und attraktiven (hellgrau) Kräften nach [38]

2.2 Adhäsionsmechanismen

Interaktionen zwischen Flüssigkeiten und Festkörpern beschäftigen schon sehr lange die Wissenschaft. Besonders in der Klebstofftechnologie sind die Wechselwirkungen zwischen zwei Phasen eine zentrale Frage. In der vorliegenden Arbeit ist natürlich eine möglichst geringe Wechselwirkung gewünscht, da aus einer schlechten Adhäsion geringe Rückstände resultieren sollten. Den Betrachtungen liegen aber die gleichen Theorien zugrunde wie der Klebetechnik. Daher werden an dieser Stelle sieben Modelle vorgestellt, die zum Anhaften von Flüssigkeiten an Festkörpern beitragen. Jedes Modell beschreibt einen Teilaspekt der Adhäsion. Die Summe aller Beiträge ergibt die Haftung. Je nach System tragen die einzelnen Aspekte unterschiedlich stark zur Haftung bei.

Ist ein Substrat sehr rau, kann es zu mechanischen Vorgängen wie dem Verzahnen der beiden Phasen kommen. Dabei wird die Flüssigkeit in die Vertiefungen des Festkörpers eingelagert. Beim Aushärten des Klebstoffes entsteht so ein stark verankertes Gefüge. Oft muss die Grenzfläche aufgeraut werden, um die benötigte Struktur zu erhalten. Kinloch [39] macht deutlich, dass die beobachtete verstärkte Adhäsion auch mit einer Vergrößerung der Grenzfläche zu erklären ist. So entsteht gleichzeitig eine größere Kontaktfläche, was eine größere Adhäsion bedeutet.

Auch elektrostatische Wechselwirkungen werden zur Erklärung der Adhäsion herangezogen [40]. Hierbei wird das System Adhäsiv/Substrat als Kondensator betrachtet, der aufgrund des Kontaktes geladen ist. Es wird angenommen, dass die Adhäsion durch die anziehenden Kräfte innerhalb der elektrischen Doppelschicht zustande kommt. Dieser theoretische Ansatz wird

meist auf Metall/Polymer-Systeme angewendet, bei denen die oft vorhandene Oxidschicht nicht berücksichtigt wird [39].

Nach Voyutskiis Theorie basiert die Adhäsion zwischen Polymeren auf der Diffusion der Ketten. Bei ausreichender Temperatur und Kontaktdauer verschlingen sich die Polymerketten der beiden Materialien miteinander. Dazu muss die Mobilität der Ketten groß genug sein [39]. Diese Theorie ist selbstverständlich nur auf geeignete Kunststoffe anwendbar und nicht auf harte Materialien wie Metall oder Glas. Mittal [41] mutmaßt, dass die Diffusion nicht ausreicht, um eine Adhäsion zu bewerkstelligen. Allerdings geht er in der Studie nicht auf die zugrunde liegenden Umstände ein. Würden die Kunststoffe, die verklebt werden sollen, ausreichend von dem Lösemittel des Klebers angequollen, kann eine Migration einzelner Polymerketten auftreten. Allen erwähnt in [42] die sogenannte *solvent bonding*-Technik. Dabei werden zwei Polymere, die verklebt werden sollen, durch ein Lösemittel angequollen und zusammengepresst. So entsteht nach Abdampfen des Lösemittels eine Bindung, die auf diffundierten Polymerketten beruht.

In der Klebstofftechnologie ist die Adhäsion über chemische Bindungen optimal, da durch sie die höchste Wechselwirkungskraft generiert wird. In der Lackindustrie wird Kunststoff plasmaaktiviert, damit der Lack an die so erzeugten funktionellen Gruppen kovalent binden kann. Bei der Plasmaaktivierung entstehen auch polare Gruppen, die durch andere Mechanismen zur Adhäsion beitragen. Der Mechanismus der chemischen Wechselwirkung kann allerdings nur in Spezialfällen ablaufen. Dazu werden die entsprechenden Reaktionspartner und Bedingungen benötigt.

Die Theorie der so genannten *weak boundary layers* erklärt eher die Gründe des Adhäsionsbruchs als einen fundamentalen Mechanismus. Wenn die Benetzbarkeit des Substrates durch die Flüssigkeit nicht gut ist, können Luftblasen eine dünne Schicht bilden, in der die Kohäsion sehr schlecht ist. Diese Schicht wäre dann die *weak boundary layer*, an der das Gefüge bricht [7].

Die Polarisierungstheorie nach De Bruyne beruht auf dem Dipolcharakter der Moleküle [43]. Er besagt, dass die Dipole in beiden Adhäsionspartnern weitere Dipole erzeugen und so miteinander wechselwirken können. Dieser Erklärungsansatz ist jedoch auf polare Stoffe beschränkt.

Die Adsorptionstheorie, die auf thermodynamischen Betrachtungen beruht, leistet wohl den größten Beitrag zu den in dieser Arbeit beobachteten Adhäsionsvorgängen. Hierbei spielt vor allem die Benetzung, die über die Grenzflächenspannungen beziehungsweise über die Adhäsionsarbeit ausgedrückt werden kann, eine Rolle [7, 25, 44]. Dabei werden Grenzflächen, die eine hohe Grenzflächenspannung aufweisen, gut von Flüssigkeiten benetzt, deren Grenzflächenspannung sehr gering ist.

2.3 Methode zur Bestimmung der Restmenge

Um bewerten zu können, wieviel Füllgut an den Festkörperproben haften bleibt, wurde ein Teststand konstruiert, der bei geringem Materialeinsatz reproduzierbare Ergebnisse des Ablaufverhaltens gewährleistet. In Abbildung 2.3 ist der Aufbau gezeigt. Die zu testende Verpackungsfolie wurde mit doppelseitigen Klebeband um eine Platte geklebt, so dass nur die beiden seitlichen Ränder nicht bedeckt waren. Abbildung 2.4 verdeutlicht die Geometrie der Probe. Diese Platte wurde an die Aufhängung an der Unterseite der Waage PM 460 (Mettler Toledo, Giessen) angebracht. Durch Anheben des Flüssigkeitsreservoirs wurde der Festkörper bis zu einer Markierung in die Flüssigkeit getaucht und nach einer definierten Zeit wieder herausgezogen. Die Gewichtsänderung durch das Abtropfen der Flüssigkeit wurde über einen PC (LabVIEW, NI, Austin, Texas, USA) registriert. So erhält man eine Restmenge pro Fläche in Abhängigkeit der Zeit. Der Aufbau ist durch eine Einhausung vor Zugluft geschützt. Für die wässrigen Füllgüter wurde zusätzlich ein Luftbefeuchter in der Kammer installiert, um die Austrocknung während der Messung zu unterdrücken.

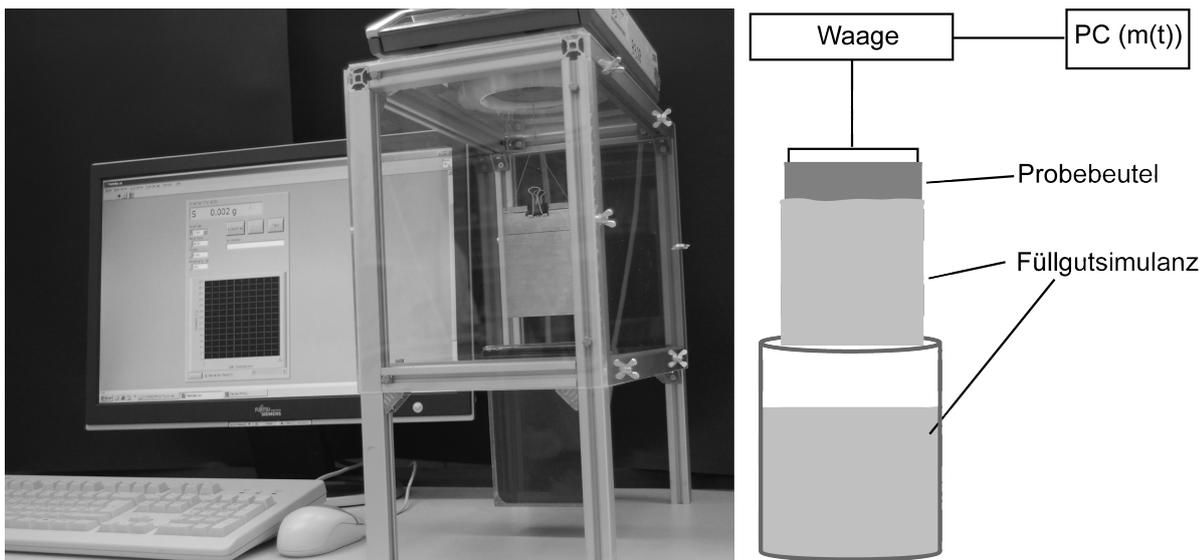


Abbildung 2.3: Foto und Schema des Ablaufteststand

Jede Messung wurde mindestens dreimal wiederholt. Die benetzte Fläche betrug bei den regulären Untersuchungen zum Ablaufverhalten 112 cm^2 . Da handelsübliche Glasobjektträger als Vergleichsmaterial verwendet wurden, betrug hier die benetzte Fläche nur 34 cm^2 . In dem vorliegenden Kapitel wurden Polypropylen (PP) und Polyethylenterephthalat (PET) als Folienmaterial verwendet. Die Versuche wurden mit Ricinusöl und einer 1 % Carboxymethylcelluloselösung (kurz: CM-Celluloselösung) durchgeführt. Die verwendeten Materialien sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

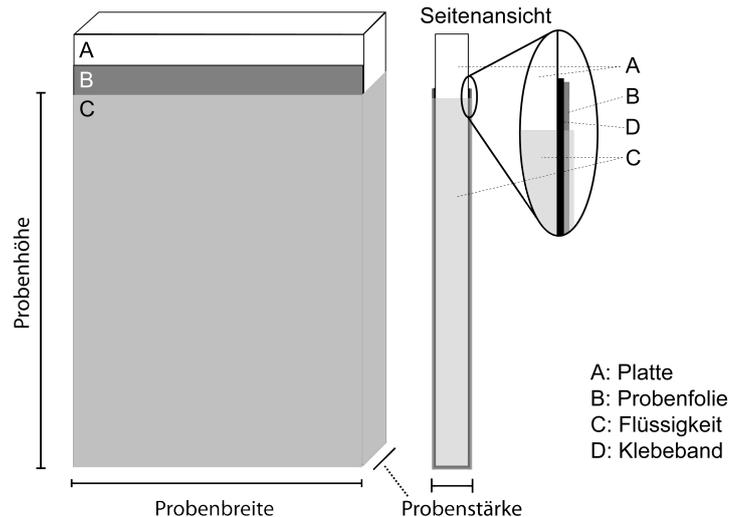


Abbildung 2.4: Probengeometrie für die Ablaufversuche

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien und Materialien

Name	CAS	Reinheit	Hersteller
Carboxymethylcellulose	9004-32-4	99,5 %	HARKE Services GmbH
Ricinusöl	8001-79-4	Ph.Eur., reinst	Carl Roth GmbH & Co. KG
PET	25038-59-9	-	Alcan Packaging Singen GmbH
PP	9003-07-0	-	Profol Kunststoffe GmbH
Ethanol	64-17-5	absolut, > 99,8 %	Th.Geyer GmbH & Co.KG
Wasser	7732-18-5	> 18,2 MΩ	Milli-Q-Anlage, Millipore Corp.

Das Ergebnis einer typischen Messung wird in Abbildung 2.5 beispielhaft gezeigt. Die maximale Masse, die gemessen wird, ist hauptsächlich durch die Austauschgeschwindigkeit beeinflusst. Darauf wird später in diesem Kapitel noch genauer eingegangen. Zu Beginn erhält man einen steilen Abfall, da hier der Hauptteil des flüssigen Produktes abläuft. Nach etwa 50s wird die anhaftende Restmenge nur noch durch die Eigenschaften der Flüssigkeit bestimmt. Nach einer charakteristischen Zeit erreicht der Massewert ein Plateau. Diese Zeit ist sowohl von dem Füllgut als auch von der Grenzfläche abhängig. Die Endrestmenge, die im Folgenden nach 25 min abgelesen wird, ist hauptsächlich durch die Art der Grenzfläche bestimmt.

Um verlässliche Daten über das Ablaufverhalten der verschiedenen Systeme zu erhalten, musste der konstruierte Teststand zunächst evaluiert werden. Hierfür wurden Parameter wie die Probenabmessung, die Austauschgeschwindigkeit und die Wägemodi variiert.

Sowohl die Probenbreite als auch die Probenhöhe wurden jeweils verändert, so dass der

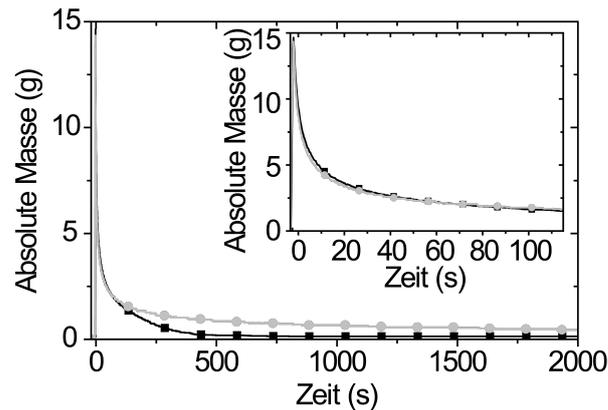


Abbildung 2.5: Beispiel für die gemessene absolute Restmenge in Abhängigkeit der Zeit für eine antiadhäsive (schwarze Quadrate) und eine adhäsive (graue Kreise) Grenzfläche; im Inlet ist nur der Anfangsbereich dargestellt

Kanteneffekt durch die nicht von Folienmaterial bedeckten Seitenkanten der Platte im Verhältnis zur eigentlichen Probenfläche variiert werden konnte. Abbildung 2.4 verdeutlicht dies. Setzt man nun die variierte Größe, also die Breite oder Höhe, in Relation zur Probenstärke, erhält man einen Wert, der dem Verhältnis der Probenfläche zur nicht bedeckten Störfläche entspricht. In der ersten Versuchsreihe bleiben die Probenstärke und -höhe konstant, während die Probenbreite variiert wurde. In der zweiten Versuchsreihe wurde nur die Probenhöhe verändert.

Als Folienmaterial wurde PP gewählt, da hier ein gutes Abfließen der CM-Celluloselösung und Ricinusöl beobachtet wurde. Daher müsste der Effekt von Störstellen gut erkennbar sein. Abbildung 2.6 links macht deutlich, dass eine wässrige CM-Celluloselösung auf der nicht mit PP bedeckten Probenfläche (geringes Breite-/Stärkenverhältnis) merklich haftet. Dies führt zu höheren relativen Restmengen bei schmalen Proben, also hohen Verhältnissen von Stör- zu Probenfläche. Ab einem Verhältnis von etwa 20 ist kein Effekt mehr feststellbar. Dies entspricht einer Probenbreite von über 30 mm.

Ricinusöl fließt ohne erkennbaren Einfluss der unbedeckten Seitenflächen ab (Abbildung 2.6 rechts). Bei beiden Flüssigkeiten kann also mit der gewählten Standardprobenfläche von $2 \times 7 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$, also 112 cm^2 , gewährleistet werden, dass der Einfluss der nicht bedeckten Kanten zu vernachlässigen ist. Die Fläche der unbedeckten Kanten entspricht hier etwa 2 % der Gesamtfläche.

Abbildung 2.7 zeigt den Einfluss der Eintauchhöhe auf das Ablaufverhalten von der CM-Celluloselösung und Ricinusöl auf PP. Das Verhältnis ist der Quotient von Höhe zu Breite der Probe, wobei die Höhe variabel ist. Geringe Höhen ergeben also ein geringes Verhältnis. Hier bleibt besonders viel Masse haften, wenn eine geringe Höhe gewählt wird. Dies ist allerdings

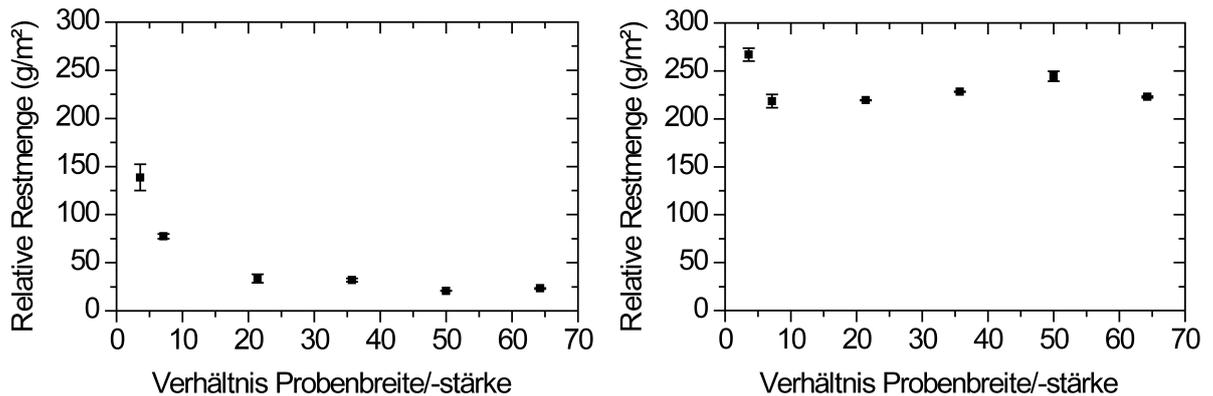


Abbildung 2.6: Relative Restmenge von CM-Celluloselösung (links) und Ricinusöl (rechts) auf verschieden breiten PP-Proben

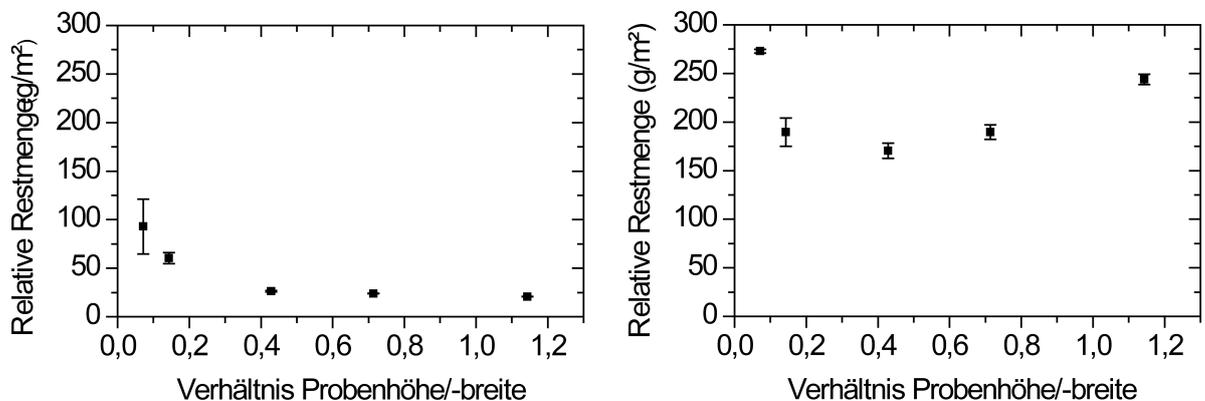


Abbildung 2.7: Relative Restmenge von CM-Celluloselösung (links) und Ricinusöl (rechts) auf verschieden hohen PP-Proben

nicht auf Benetzungseffekte durch die seitlichen Kanten zurückzuführen. Diese wären in dem Fall besonders klein. Es ist eher damit zu erklären, dass die Gewichtskraft der nachrückenden Masse zu gering ist. Bei höheren Massen drückt diese nach unten, so dass eine gewisse Dynamik entsteht. Ab einer Eintauchtiefe von 30 mm ist solch ein Effekt nicht mehr zu beobachten.

Nachdem die Probengeometrie festgelegt ist, muss noch der Einfluss der Austauschgeschwindigkeit ermittelt werden. Die gemessene Masse während des Herausziehens setzt sich aus Zug- und Gewichtskraft zusammen. Durch die Variation der Geschwindigkeit soll deutlich werden, welche Geschwindigkeit gewählt werden muss, um das Ergebnis nicht durch eine zu große Zugkraft zu beeinflussen. Andererseits muss das Reservoir schnell genug wieder heruntergezogen werden, bevor zu viel Flüssigkeit schon abgelaufen ist.

Die Systeme CM-Celluloselösung/PP, Ricinusöl/PP, CM-Celluloselösung/PET und Ricinusöl/PET wurden bei drei unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten getestet. Abbil-

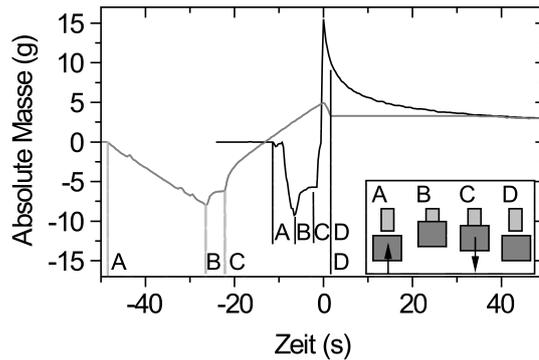


Abbildung 2.8: Absolute Masse einer CM-Celluloselösung auf PET gegen die Zeit bei unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeiten; 60 cm/s (schwarz) und 0,3 cm/s (grau); A: Eintauchen der Probe, B: Wartezeit, C: Austauschen der Probe und D: Start der Detektion der reinen Gewichtsabnahme

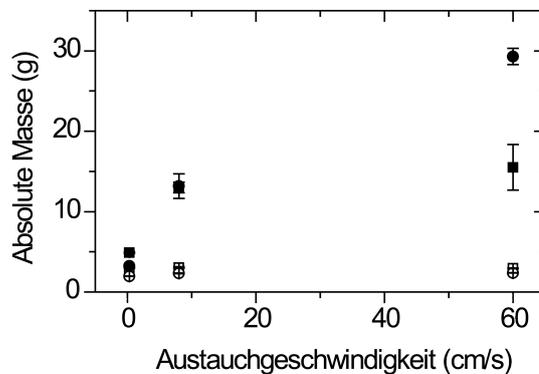


Abbildung 2.9: Absolute Masse in Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit für CM-Celluloselösung/PET (Quadrate) und Ricinusöl/PET (Kreise) bei $t = 0$ s (volle Symbole) und $t = 50$ s (leere Symbole)

Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch die Abfließkurven einer 1% CM-Celluloselösung auf PET bei etwa 60 cm/s und 0,3 cm/s. Im Inlet sind die jeweiligen Positionen des Flüssigkeitsreservoirs zur Probe gezeigt, um die Charakteristika der Abfließkurve zu erklären.

Während in Bereich A eingetaucht wird, stellt Bereich B die Wartezeit von 3 s dar. Der Austauschvorgang ist durch C gekennzeichnet, bevor in Bereich D die eigentliche Messung des Abfließvorgangs beginnt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei kleinen Geschwindigkeiten schon große Mengen abgelaufen sind, bevor die Probe ohne Flüssigkeitskontakt gewogen wird. Der Maximalwert wird ebenfalls von der Austauschgeschwindigkeit beeinträchtigt. So steigt dieser mit steigender Geschwindigkeit. Auf das Endgewicht nimmt die Austauschgeschwindigkeit keinen Einfluss, wie man an der Überlappung der Abfließkurven nach etwa 40 s erkennen kann. Abbildung 2.9 zeigt nochmals die Maximalmasse und die absolute Masse nach 50 s für die Systeme CM-Celluloselösung/PET und Ricinusöl/PET.

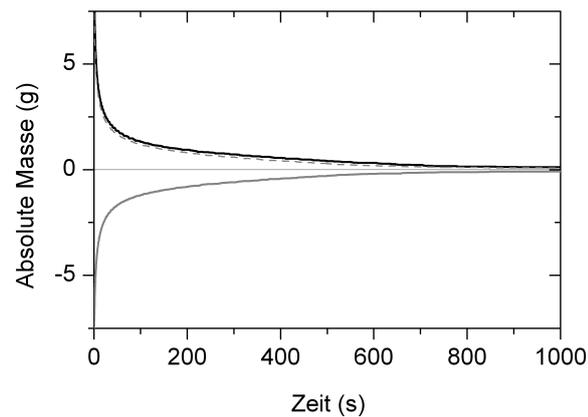


Abbildung 2.10: Absolute Masse in Abhängigkeit des Wägemodus für Ricinusöl/PP; von oben gewogen (schwarz), von unten gewogen (dunkelgrau durchgezogen) und die von unten gewogene, nach oben gespiegelte Kurve (dunkelgrau gestrichelt)

Für alle weiteren Untersuchungen wurde eine Geschwindigkeit von 8 cm/s gewählt, da diese reproduzierbar dazu führte, dass das Abgleiten der Flüssigkeit früh genug erfasst werden konnte und die Prozedur dennoch gut handhabbar war.

Zum Abschluss wurde noch die Möglichkeit geprüft, ob eine alternative Wägung zusätzliche Informationen liefert. Die abtropfende Masse kann auf zwei Arten erfasst werden. Entweder wird die Probe von unten angehängen und gewogen oder das Flüssigkeitsreservoir steht auf der Waage. Da die verwendete Waage ein Limit von 400 g hat, darf die Masse des Flüssigkeitsreservoirs diesen Wert nicht überschreiten. So musste für diese Wiegeversuche ein kleineres Reservoir und damit auch eine kleinere Probengeometrie gewählt werden. Zwar ist das Messen der zunehmenden Abtropfmenge möglich, sie bringt aber keine zusätzlichen Erkenntnisse als das Messen der abnehmenden Restmenge, wie Abbildung 2.10 zeigt. Daher wird in den weiteren Versuchen stets die Abnahme der anhaftenden Masse gewogen.

3 Eigenschaften des viskosen Füllgutes

Die komplexen Polysaccharide in Reaktion mit dem Kohlendioxid produzieren eine ungewöhnliche Kombination von Struktur und Schaum. Aber weder mag ich es, noch mag ich es nicht. zugeschrieben Lieutenant Commander Data, 24. Jahrhundert

Ein bereits optimiertes flüssiges Produkt sollte möglichst nicht mehr verändert werden müssen, um sein Ablaufverhalten im Kontakt mit dem Verpackungsmaterial zu verbessern. Allerdings kann es bei der Entwicklung neuer Produktformulierungen interessant sein, zu wissen, welche Eigenschaften des Füllgutes für das Anhaften eine Rolle spielen können. In diesem Kapitel werden die rheologischen Charakteristika, die Chemie und andere physikalisch-chemische Eigenschaften wie die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit untersucht. Nachdem zuerst die bisherigen Erkenntnisse aus der Literatur zusammengefasst werden, sollen dann die theoretischen Grundlagen und die Materialauswahl vorgestellt werden. Die Durchführung der Versuche wird beschrieben und schließlich werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

3.1 Bisherige Arbeiten zum Anhaften von Flüssigkeiten

Als reale Füllgüter wurden in wissenschaftlichen Publikationen bislang vornehmlich Haushaltsöle und daraus hergestellte Emulsionen bezüglich ihres Entleerungsverhaltens untersucht [2, 27]. Letztere waren zur Stabilisierung mit Proteinen versetzt, die aufgrund ihrer Grenzflächenaktivität einen entscheidenden Einfluss auf die Restmengen hatten. Untersuchungen zum Ablaufverhalten von realen wässrigen Füllgütern gibt es nur in geringem Maße [30]. Eine Rheozanlösung als auf Wasser basierendes Simulanz wurde von Loibl, Schmidt *et al.* [31, 45] untersucht. Diese Ergebnisse entstanden hauptsächlich im Rahmen eines vom BMBF-geförderten Verbundprojektes (FKZ: 13N8907), das unter anderem auch die vorliegende Arbeit ermöglichte. Des Weiteren gibt es Arbeiten von Adhikari und Werner [22, 25, 46]

zum Thema Haftvermögen von Zuckerlösungen. Hier wird allerdings nur die Kohäsionsstärke mittels Zugspannungsmessungen bestimmt.

Adhikari zeigt in [22], dass die Grenzflächenspannung Einfluss auf die Zugspannung zu Edeltstahlgrenzflächen hat. Dies legt den Schluss nahe, dass die Grenzflächenspannung auch die Restmengen in Ablaufversuchen bestimmt. Da die Grenzflächenspannung allerdings nicht variiert werden kann, ohne andere Eigenschaften der Flüssigkeit zu verändern, kann hier nur ein qualitativer Vergleich gemacht werden. In den Entleerungsversuchen von Michalski *et al.* wird die Grenzflächenspannung der flüssigen Komponenten vorwiegend dazu benutzt, um die Adhäsionsarbeit zu bestimmen.

Michalski *et al.* [1, 2, 27] zeigten für niederviskose Öle und Emulsionen, dass die relative Restmenge proportional zur Viskosität steigt. In den Untersuchungen wurden handelsübliche Öle mit Viskositäten bis 80 mPa*s getestet. Die Emulsionen aus diesen Ölen zeigten scherverdünnendes Verhalten. Die Viskosität wurde daher bei einer Scherbelastung von 15 Pa angegeben und überstieg die der Öle nur geringfügig. Auf Wasser basierende Lebensmittel wurden im Hinblick auf den Einfluss der Viskosität oder der Grenzflächenspannung nicht untersucht.

3.2 Theoretische Grundlagen zu den Eigenschaften von Flüssigkeiten

3.2.1 HLB-Analoga für Nichttenside

Aus der chemischen Struktur der Verbindungen lassen sich oft Aussagen über das Wechselwirkungsvermögen machen. An dieser Stelle soll eine Stoffgröße vorgestellt werden, mit der man die Polarität des Moleküls beschreibt. Griffin schlug 1954 den sogenannten HLB-Wert vor. HLB steht für *Hydrophilic-Lipophilic-Balance* und beschreibt den hydrophilen und lipophilen Anteil von hauptsächlich nichtionischen Tensiden. Ab einem Wert über 10 gilt eine Verbindung als hydrophil. Der Wert gibt Auskunft darüber, ob ein Tensid beispielsweise als Netzmittel genutzt werden kann.

In Anlehnung an den HLB-Wert für Tenside wurde für die wässrigen Verdickerlösungen und Ricinusöl ein Wert berechnet, der das Verhältnis von hydrophilen und lipophilen Gruppen im Molekül ausdrückt. Die Berechnung erfolgte wie in Gleichung 3.1 dargestellt aus Zahlenwerten für die einzelnen chemischen Gruppen nach Davies und Rideal [47, 48]. Die Werte für die benötigten Gruppen sind in Tabelle 3.1 angegeben.

$$HLB = 7 + \sum m_i H_i^h + \sum n_j H_j^l \quad (3.1)$$

Tabelle 3.1: HLB-analoge Zahlenwerte für chemische Gruppen nach Davies [47, 48]

Chemische Gruppe	H^h/H^l
-COONa	19,1
Ester	2,4
-COOH	2,1
-OH	1,9
-O-	1,3
-CH ₂ ; -CH ₃	-0,48

In dieser Gleichung stehen die Abkürzungen m_i und n_j für die Anzahl der entsprechenden Gruppen pro Molekül. H_i^h und H_j^l sind die zu verwendenden Zahlenwerte aus Tabelle 3.1.

3.2.2 Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Grenzflächenspannung γ_{lv} ist eine zentrale Eigenschaft der Flüssigkeit, die nach Dupré (Gleichung 3.2) die Be- und Entnetzung von Festkörpern bestimmt. Daher ist sie für diese Arbeit sehr relevant.

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos\Theta) \quad (3.2)$$

Die Adhäsionsarbeit W_a , auf die in Kapitel 5.2.1 noch näher eingegangen wird, ist von der Grenzflächenspannung γ_{lv} und dem Kontaktwinkel Θ zwischen Flüssigkeit und Grenzfläche abhängig.

Die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit ist die resultierende Kraft, die einem Tropfen seine Form gibt. Innerhalb eines Volumens erfahren die Moleküle von allen Seiten gemittelt gleich große Anziehungs- und Abstoßungskräfte. Ein Teilchen, das an eine Phase mit anderer Teilchendichte grenzt, unterliegt nicht mehr diesen ausgleichenden Kräften. Abbildung 3.1 verdeutlicht dies. Dieses Kräftegleichgewicht kann als Erklärung der Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit dienen [49].

Die zu leistende Arbeit pro Fläche entspricht einer Energie, daher spricht man von einer Grenzflächenenergie. Auf ein Molekül an der Grenzfläche wirkt die Grenzflächenspannung, die dazu führt, dass ein Tropfen ausgebildet wird. Beide Ausdrücke, die Grenzflächenspannung und die Grenzflächenenergie, sind für Flüssigkeiten gleichberechtigt, da sich die Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand befindet. Je nach Eigenschaft der Substanz sind dies die Kräfte, die in Kapitel 2.1 beschrieben sind.

Es wird zwischen Oberflächen- und Grenzflächenspannung unterschieden. Dabei spricht man für gewöhnlich von einer Oberfläche, wenn die Grenzfläche zu Vakuum gemeint ist. Im allgemeinen Sprachgebrauch aber wird der Begriff Oberflächenspannung benutzt, wenn die

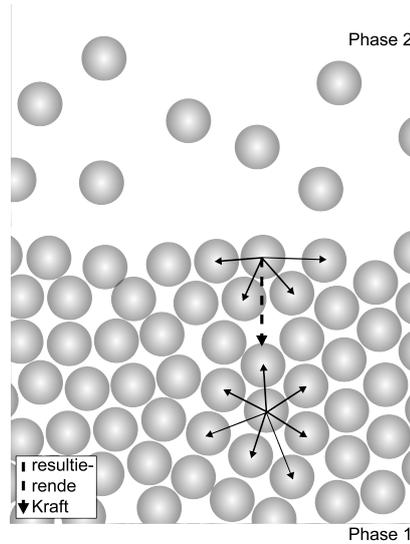


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Kräfte im Volumen und an der Grenzfläche nach Wolf [50]

Grenzfläche zu einem Gas und nicht zu einer Flüssigkeit gemeint ist. Da dies nicht ganz richtig ist, wird in der vorliegenden Arbeit konsequent der Begriff Grenzflächenspannung verwendet. Wenn es nicht anders vermerkt ist, ist hiermit die Grenzfläche zu Luft beziehungsweise zur Gasphase gemeint.

Auch aus thermodynamischer Sicht kann die Grenzflächenspannung hergeleitet werden. In einem physikalischen System mit zwei Fluiden existieren drei Regionen, zwei Volumenphasen und die Grenzphase. Die Zusammensetzung der Letztgenannten ändert sich kontinuierlich über die Dicke der Phase.

In seinen Abhandlungen über die Grenzfläche vereinfacht Gibbs [51] diese dreidimensionale Grenzphase zu einer zweidimensionalen Grenzfläche. Alle thermodynamischen Größen, die der Grenzfläche zugeordnet werden, verstehen sich als Überschussgrößen der beiden Volumenphasen. Das bedeutet für die innere Energie der Grenzfläche U^G :

$$U^G = U - U^1 + U^2 \quad (3.3)$$

mit den inneren Energien U^1 und U^2 der Volumenphasen 1 und 2 und U als innere Energie des Systems.

Die Änderung der inneren Energie dU^G der Grenzfläche kann nach thermodynamischen Betrachtungen [52] auch als Gleichung 3.4 ausgedrückt werden.

$$dU^G = TdS + \sum_i \mu_i dn_i^G + \gamma dA \quad (3.4)$$

Dabei ist T die Temperatur und dS die Änderung der Entropie. Der Summenterm gibt die Änderung der Anzahl dn_i^G der einzelnen Spezies i mit ihrem chemischen Potential μ_i an. γ ist die Grenzflächenspannung und dA die Änderung der Fläche.

Mit Hilfe der inneren Energie wird nun die Gibbsche Energie für die Grenzfläche (Gleichung 3.5) als Gleichung 3.6 erhalten. Da die ideale Grenzfläche kein Volumen V besitzt, entfällt der sonst übliche Term pdV hier.

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (3.5)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^G \quad (3.6)$$

Daraus lässt sich für konstante Temperatur T , Druck p und Stoffmenge n schließen, dass die Grenzflächenspannung die Änderung der Gibbschen Energie nach der Fläche ist (Gleichung 3.7).

$$\left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,p,n} = \gamma \quad (3.7)$$

Genaue thermodynamische Betrachtungen werden beispielsweise von Ip [53] gemacht. Die Grenzflächenspannung kann nach Fowkes [54] in polare und disperse Komponenten unterteilt werden. Die genaue Herleitung wird in Kapitel 4.2.2 gegeben, da hier die Kontaktwinkel auf unpolaren Grenzflächen eine erhebliche Rolle spielen. Weitere Überlegungen zur Grenzflächenspannung von festen Grenzflächen werden ebenfalls in Kapitel 4.2.2 angestellt.

3.2.3 Rheologische Eigenschaften von viskosen und viskoelastischen Fluiden

Der Begriff Rheologie stammt aus dem Griechischen und leitet sich von *fließen/der Fluß* ab. Newton beschrieb schon 1687 das unterschiedlich schnelle Abgleiten einer Platte auf verschiedenen Ölen bei gleicher Zugkraft. Aus seinen Beobachtungen leitete er die Proportionalität zwischen Schubspannung τ und Fließgeschwindigkeit γ' ab (Gleichung 3.8). Der Fließwiderstand oder auch Viskosität η ist ein Maß für das Aneinanderhaften der Moleküle einer Flüssigkeit und beschreibt so die Fließfähigkeit. Idealviskose Flüssigkeiten folgen diesem Newtonschen Gesetz für irreversible Deformation. Ein Beispiel sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Öle.

$$\tau = \eta \gamma' \quad (3.8)$$

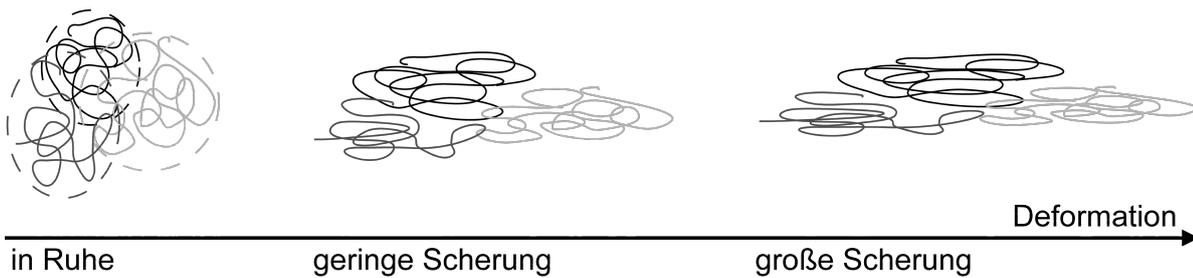


Abbildung 3.2: Verhalten von drei Polymerknäulen (schwarz, dunkelgrau, hellgrau) in konzentrierten Lösungen unter Scherbelastung

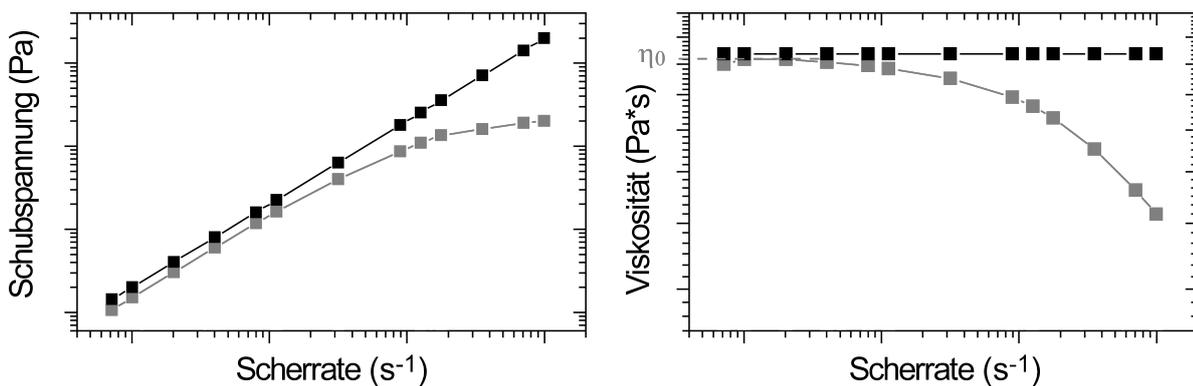


Abbildung 3.3: Fließ- (links) und Viskositätskurve (rechts) eines idealviskosen (schwarz) und scherverdünnenden (grau) Fluids

Dahingegen verhalten sich die in dieser Arbeit verwendeten Verdickerlösungen wie viele andere Polymerlösungen scherverdünnend. Ihre innere Struktur wird durch die Belastung zerstört, wodurch die Viskosität sinkt.

Wie Abbildung 3.2 zeigt, werden die Verschlaufungen der Ketten untereinander immer weniger, je stärker die Deformation ist. Die scherverdünnende Wirkung beruht auf der Tatsache, dass im Mittel immer weniger Schlaufen wieder ausgebildet werden können. Neben diesem *Entanglement*-Konzept von Bueche [55] gibt es weitere Theorien, die viskoelastisches Verhalten erklären [56]. Zu nennen ist hier beispielsweise das *Reptation*-Konzept von Doi und Edwards [57].

Der Vollständigkeit halber sei hier noch die sogenannte Dilatanz, also die Scherverdickung, als weiteres nicht-Newtonsches Verhalten erwähnt. Einen umfassenden Überblick verschafft Kulicke [58].

Mit Hilfe eines Rheometers kann das Fließverhalten einer Flüssigkeit bestimmt werden. Der beispielhafte Verlauf einer Fließkurve von scherverdünnenden und Newtonschen Flüssigkeiten ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

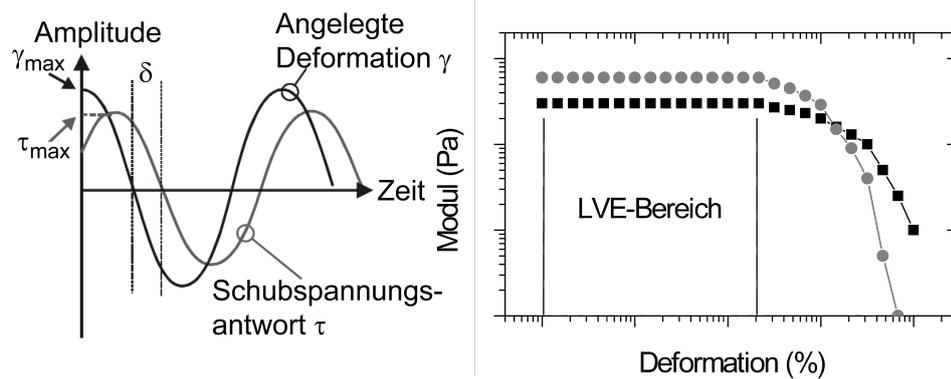


Abbildung 3.4: Beispiel einer Messung des Amplitudensweeps (links) und dem daraus erhaltenen Speicher- (Quadrate) und Verlustmodul (Kreise)

Während die Schubspannung für die idealviskose Flüssigkeit konstant ansteigt, flacht die Kurve für die scherverdünnende Probe mit steigender Scherrate ab. Zur Beschreibung dieser Kurvenverläufe gibt es eine Vielzahl mathematischer Modelle, die in [59] erklärt werden. Die aus der Fließkurve resultierende Viskosität der Polymerlösung zeigt bei kleinen Scherraten ein Plateau, das auf die Nullviskosität η_0 extrapoliert werden kann, wie es rechts in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Die Nullviskosität gilt als wichtige Materialgröße von viskoelastischen Materialien.

Bei sehr kleinen Beanspruchungen befindet man sich im so genannten linearviskoelastischen Bereich (LVE) der Flüssigkeit. Dieser ist im rechten Teil der Abbildung 3.4 dargestellt. Hier gelten das Hooksche Federgesetz (Gleichung 3.9), nach dem die Schubspannung τ proportional zur Deformation γ ist.

$$\tau = G^* \gamma \quad (3.9)$$

Um das komplexe Schubmodul G^* zu bestimmen, führt man Messungen mit oszillierender Beanspruchung durch. Dabei wird die Probe mit immer größeren Deformationen γ bei gleichbleibender Kreisfrequenz ω belastet. Als Antwort erhält man eine Schubspannung, die um δ verschoben ist (siehe Abbildung 3.4 links). Mit den Gleichungen 3.10 und 3.11 resultieren daraus die Speicher- und Verlustmodule G' und G'' .

$$G' = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \cos \delta \quad (3.10)$$

$$G'' = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \sin \delta \quad (3.11)$$

Die Module sind das Produkt des Verhältnisses der maximalen Schubspannung τ_{max} und der maximalen Deformationsamplitude γ_{max} sowie dem Cosinus beziehungsweise Sinus der

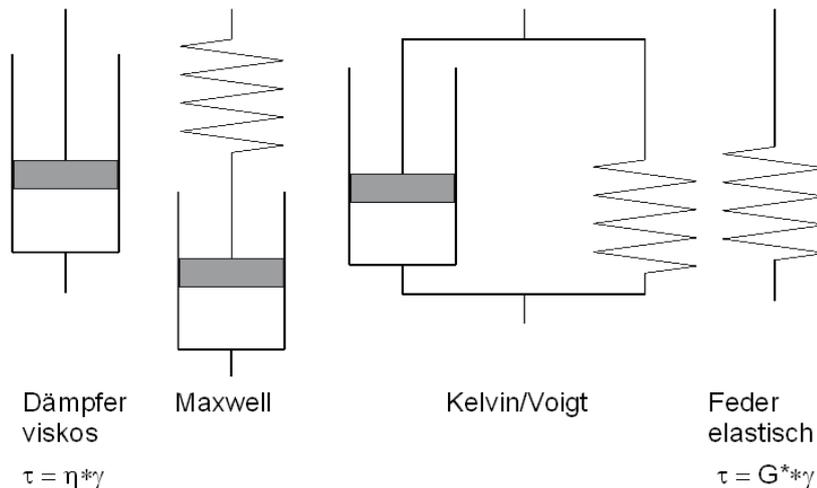


Abbildung 3.5: Darstellung mechanischer Modelle nach Kelvin/Voigt und Maxwell zur Erklärung der viskoelastischen Eigenschaften

Phasenverschiebung δ . Während das Speichermodul G' den Teil der Energie angibt, der vom System reversibel aufgenommen wird, spiegelt das Verlustmodul G'' den dissipativ freigesetzten viskosen Anteil der eingebrachten Energie wider.

Im LVE sind diese konstant. Die viskoelastischen Eigenschaften können als Kombination des Hookschen und Newtonschen Gesetzes durch die Modelle von Maxwell und Kelvin/Voigt beschrieben werden. Wie in Abbildung 3.5 dargestellt ist, handelt es sich beim Maxwell-Modell um eine Reihenschaltung von Dämpfer und Feder. Nach der Beanspruchung schnellt die Feder wieder in ihren Ausgangszustand zurück. Die Energie, die für die irreversible Komprimierung des Dämpfers benötigt wurde, ist jedoch verloren. Im Gegensatz dazu relaxiert der Dämpfer des Kelvin/Voigt-Modells wieder vollständig aufgrund der Parallelschaltung mit der Feder. Allerdings geschieht die Reaktion zeitverzögert. Als Grenzfälle zeigt Abbildung 3.5 einen Dämpfer als Modell für ein viskoses Material und eine Feder als Modell für einen elastischen Material [60].

Das Verhältnis von Verlust- zu Speichermodul $\tan \delta$ (Gleichung 3.12) gilt als Maß für die Viskoelastizität einer Probe. Ist der Verlustfaktor $\tan \delta$ größer eins, handelt es sich bei der Probe um eine viskose Flüssigkeit. Ist hingegen $G' > G''$, handelt es sich um ein elastisches Gel.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.12)$$

Außerhalb des linearviskoelastischen Bereichs verformt sich die innere Struktur der Probe irreversibel. Die viskoelastische Flüssigkeit beginnt zu fließen. Der Übergang von elastischem zu viskosen Verhalten ist in dieser Arbeit besonders wichtig, da die abtropfende Flüssigkeit

nur der Deformation ihrer eigenen Gewichtskraft ausgesetzt ist. Ist diese zu gering, da sich kleine Tropfen gebildet haben, kann die Flüssigkeit unter Umständen nicht abfließen und verbleibt auf der Grenzfläche.

3.3 Materialauswahl

3.3.1 Eingesetzte Füllgutsimulanzien

Reale Füllgüter sind in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr komplex. Oft enthalten sie mehrere Komponenten, die grenzflächenaktiv sein können. Faktoren wie der pH-Wert, die Ionenstärke oder die Konzentrationen einzelner Bestandteile sind nur dem Hersteller bekannt. Außerdem kann die Zusammensetzung schwanken, wenn beispielsweise auf Naturprodukte zurückgegriffen wird. Daher wird in der vorliegenden Arbeit auf Simulanzien zurückgegriffen, deren Herstellung einfach und reproduzierbar ist. Als Simulanzien werden drei Öle, verschiedene wässrige Verdickerlösungen und eine Emulsion genutzt, deren Herstellung in Kapitel 3.4.1 beschrieben ist. So kann ein großes Spektrum der flüssigen Produkte abgedeckt werden. Die verwendeten Öle unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Viskosität und Zusammensetzung. Die niederviskosen Öle wurden ausgewählt, um die Ergebnisse mit den Literaturwerten zu vergleichen. Dabei handelt es sich um natürliches Sonnenblumen- und Rapsöl. Um die oben erwähnten Schwankungen, die bei der Produktion entstehen, vernachlässigen zu können, wurde nur eine Charge je Öl verwendet. Die mittlere Zusammensetzung der Öle ist in Tabelle 3.2 gegeben.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der verwendeten Öle aus [61]

	Sonnenblumenöl	Rapsöl	Ricinusöl
Palmitinsäure	5,0-7,6 %	2,5-7,0 %	0,0-1,6 %
Stearinsäure	2,7-6,5 %	0,8-3,0 %	1,5-3,0 %
Ölsäure	14,0-39,4 %	51,0-70,0 %	3,6-9,0 %
Linolsäure	48,3-74,0 %	15,0-30,0 %	3,0-5,0 %
Linolensäure	0,0-0,3 %	5,0-14,0 %	0,0-0,4 %
Arachidinsäure	0,1-0,5 %	0,2-1,2 %	0,0-1,0 %
Gadoleinsäure	0,0-0,3 %	0,1-4,3 %	-
Behensäure	0,3-1,5 %	0,0-0,6 %	-
Ricinolsäure	-	-	77,0-83,0 %

Als Verdickerlösungen dienen niedrigkonzentrierte Polysaccharidlösungen. Diese Polymere werden hauptsächlich in der lebensmittelverarbeitenden Industrie, aber teilweise auch in verschiedenen Haushaltswaren eingesetzt. Der Vorteil dieser Verbindungen ist, dass eine starke

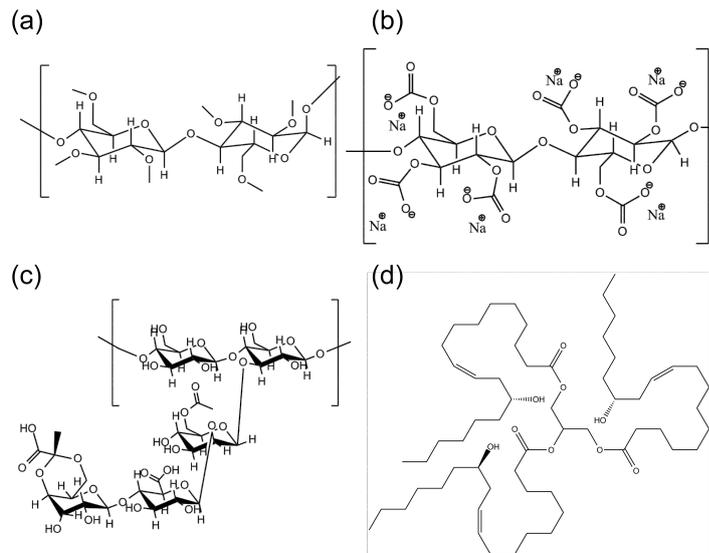


Abbildung 3.6: Strukturformeln der eingesetzten Polymere mit einem Substitutionsgrad von 1 und des Triricinolein des Ricinusöls; (a) Methylcellulose, (b) Carboxymethylcellulose, (c) Xanthan, (d) Triricinolein

Viskositätserhöhung bei geringem Materialeinsatz möglich ist. Zum einen handelt es sich um Rheozan und Xanthan, die im Lebensmittelbereich, in Körperpflegemitteln, aber auch in Sprengstoff und Bohrschlämmen eingesetzt werden. Zum anderen werden modifizierte Cellulosen untersucht, die nicht nur als Verdicker, sondern auch als Entschäumer oder Beschichtungsmittel für Tabletten genutzt werden. Die scherverdünnenden Methylcelluloselösungen zeigen beispielsweise filmbildende Eigenschaften. Für die meisten Untersuchungen wurden daher Carboxymethylcelluloselösungen gewählt, die nicht zur Filmbildung neigen, und deren Scherverdünnung schwächer ausgeprägt ist.

In Abbildung 3.6 sind die Strukturformeln für die entsprechenden Moleküle dargestellt. Rheozan und Xanthan haben einen ähnlichen Aufbau. Das Rückgrat von Xanthan wird von β -(1,4)-verknüpften D-Glucoseeinheiten gebildet. An jede zweite Glucoseeinheit ist α -(1,3)-glycosidisch eine Seitenkette geknüpft, die aus Mannosen und Pyranosen besteht. Bei Rheozan wird das Rückgrat aus β -(1,4)-verknüpften D-Glucoseeinheiten von einer β -(1,3)-verknüpften Galactose unterbrochen. Dieser Unterschied verändert die Steifheit der Kette und bewirkt, dass Rheozanmoleküle flexibler sind als Xanthanketten [62–64]. Die modifizierten Cellulosen bestehen aus dem Disaccharid Cellobiose, dessen Hydroxylgruppen zum Teil verethert sind. Im Fall der Methylcelluloseether sind etwa ein Drittel aller Hydroxylgruppen mit Methylgruppen verethert. Es liegt also ein Substitutionsgrad von 0,3 vor. Die Carboxymethylcellulose zeichnet sich durch Carboxygruppen aus, die als Gegenion Natrium haben. Diese freien Ladungen bestimmen zum Teil die Grenzflächenspannung und die rheologischen

Eigenschaften. Ricinusöl dagegen wurde untersucht, da es aufgrund der cis-Konfiguration am C₁₁ der Ricinolsäure eine sehr viel höhere Viskosität hat.

Die Emulsion besteht aus einer CM-Celluloselösung, Sonnenblumenöl und dem Emulgator Polyoxyethylen-(20)-sorbitanmonolaurat (Tween[®]20). Die Zusammensetzung wurde so gewählt, dass ihre Viskosität bei kleinen Scherraten der von Ricinusöl und einer 1 % Lösung der CM-Cellulose entspricht. Im Kapitel 3.4 ist die Herstellung der Lösungen und der Emulsion beschrieben. Da die Art des flüssigen Produktes für das Ablaufverhalten entscheidend ist, wird in Kapitel 3.5 noch näher darauf eingegangen.

3.4 Experimentelle Vorgehensweise zur Charakterisierung von Flüssigkeiten und Bestimmung der Restmengen

Die in diesem Kapitel verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Verwendete Chemikalien und Materialien

Name	CAS	Reinheit	Hersteller
Carboxymethylcellulose	9004-32-4	99,5 %	HARKE Services GmbH
Methylcellulose MCE 1500	9004-67-5	Food Grade	HARKE Services GmbH
Methylcellulose MCE 4000	9004-67-5	Food Grade	HARKE Services GmbH
Rapsöl	-	-	ALDI Einkauf GmbH & Co. oHG
Rheozan	73667-50-2	Food Grade	HARKE Services GmbH oder Rhodia
Ricinusöl	8001-79-4	Ph.Eur., reinst	Carl Roth GmbH & Co. KG
Sonnenblumenöl	-	-	ALDI Einkauf GmbH & Co. oHG
Xanthan	11138-66-2	Food Grade	HARKE Services GmbH
Paraffinwachs	8002-74-2	-	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
PET	25038-59-9	-	Alcan Packaging Singen GmbH
POM	9002-81-7	High Stan- dard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
PP	9003-07-0	-	Profol Kunststoffe GmbH
PVC	9002-86-2	Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
Tween [®] 20	9005-64-5	-	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Ethanol	64-17-5	absolut, > 99,8 %	Th.Geyer GmbH & Co.KG
Wasser	7732-18-5	> 18,2 MΩ	Milli-Q-Anlage, Millipore Corp.

3.4.1 Herstellung der Füllgutsimulanzien

Als ölbasierte Füllgüter wurden Ricinusöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl verwendet. Ricinusöl hat aufgrund der cis-Konfiguration der Doppelbindung und der Alkoholgruppe in den Ricinolsäureresten bei Raumtemperatur eine Viskosität von $1,07 \pm 0,01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Sonnenblumenöl und Rapsöl haben eine geringere Viskosität, unterscheiden sich allerdings in der Zusammensetzung. Bei den letztgenannten Ölen handelt es sich um normale Haushaltsöle, die im Handel erhältlich und Schwankungen in der Zusammensetzung unterworfen sind.

Als wässrige Füllgutsimulanzien wurden verschiedene Polysaccharide eingesetzt. Die Tabelle 3.3 führt diese auf. Alle Lösungen wurden als massenprozentige Lösungen angesetzt. Falls nicht anders angegeben, handelt es sich also bei der Angabe der Konzentration um Massen-%. Um die Lösungen herzustellen, wurde die entsprechende Menge Pulver abgewogen und unter starkem Rühren in Wasser gelöst. Die Lösungen wurden über Nacht auf einem Taumel-Rollenmischer gerührt. So wurde sichergestellt, dass die Polymere vollständig gelöst waren.

Da es sich bei vielen realen Produkten um Dispersionen aus einer Vielzahl von Bestandteilen handelt, wurden Emulsionen aus CM-Celluloselösung und Sonnenblumenöl als Vertreter der Dispersionen untersucht. Um die Stabilität zu gewährleisten, wurde Tween[®]20 als Emulgator zugesetzt. Eine makroskopische Phasenseparierung der so hergestellten Emulsion konnte erst nach etwa fünf Tagen beobachtet werden. Rheologische Untersuchungen ergaben, dass ein Tag Alterung nötig war, um eine gleichbleibende Viskosität von etwa $1,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ zu erhalten. Eine 1 % CM-Celluloselösung wurde mit 0,5 % Tween[®]20 versetzt. Während der Ölzugabe wurde die wässrige Phase mit Hilfe eines KPG-Rührers mit 800 rpm gerührt. Nach erfolgter Zugabe wurde bei 1200 rpm für 15 min emulgiert.

Sowohl die wässrigen Lösungen als auch die verschiedenen Öle und die Emulsion wurden in Ablaufuntersuchungen auf PET und Polyvinylchlorid (PVC) hinsichtlich ihrer anhaftenden Restmengen untersucht. Diese Kunststoffe wurden gewählt, da sie als Standardverpackungsmaterialien für den Lebensmittel- und Pharmabereich relevant sind. Die Messungen wurden durch PP und Polyoxymethylen (POM) als Folienmaterial ergänzt. Nähere Angaben zum verwendeten Kunststoff sind Kapitel 4.3.2 zu entnehmen. Da die wässrigen Verdüner unterschiedlich stark scherverdünnend wirken und nicht klar ist, welche Scherungen bei den Ablaufuntersuchungen auftreten, ist die Minimierung des Viskositätseinflusses nur bedingt möglich. Der Einfluss der Viskosität wird in Kapitel 3.5.4 genauer beleuchtet. Die Konzentrationen der Lösungen wurden so gewählt, dass bei einer Scherung von 1 s^{-1} die Viskosität etwa $1,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ beträgt.

Für die Untersuchungen zur Viskosität wurden CM-Celluloselösungen mit Konzentratio-

nen zwischen 0,1 und 2 % hergestellt. Außerdem wurden Ricinus- und Sonnenblumenöl im Volumenverhältnis 1:1, 1:2 und 1:4 gemischt, um die Viskosität des ölbasierten Füllgutes zu variieren.

3.4.2 Bestimmung der Grenzflächenspannung

Um die Grenzflächenspannung der Flüssigkeiten zu bestimmen, wurde die Methode des hängenden Tropfens gewählt. Mit Hilfe des Kontaktwinkelmesssystems OCA40 (DataPhysics GmbH, Filderstadt) wurden die Versuche durchgeführt. Dabei wurde in den hängenden Tropfen soviel Flüssigkeit dosiert, bis er gerade noch an der Kanüle gehalten wurde. In diesem hydromechanischen Gleichgewicht zwischen der Gewichtskraft und dem kapillaren Krümmungsdruck nahm der Tropfen eine charakteristische Form und Größe an, wie in Abbildung 3.7 dargestellt ist.

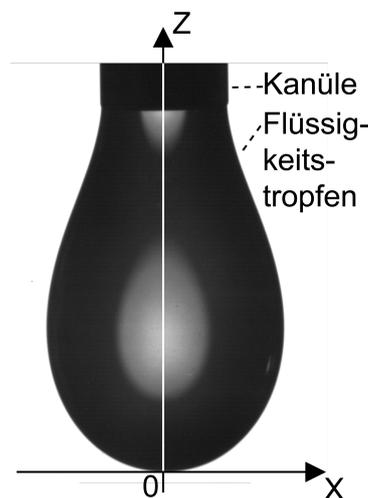


Abbildung 3.7: Tropfenkonturanalyse zur Bestimmung der Grenzflächenspannung mit den entsprechenden geometrischen Größen

Die Software SCA20 bestimmte dann die Tropfengeometrie unter Berücksichtigung des Volumens und der Dichte und errechnete so die Grenzflächenspannung. Die mathematische Herleitung hierfür ist ausführlich in [65] beschrieben. Es wurden mindestens 10 Messwiederholungen pro Probe gemacht. Um Rückschlüsse auf den dispersen und polaren Anteil der Grenzflächenspannung ziehen zu können, wurden zudem noch die Kontaktwinkel der Flüssigkeiten auf Paraffinwachs gemessen. Für die Bestimmung wurde ein Tropfen der entsprechenden Flüssigkeit vordosiert und mit der Grenzfläche in Kontakt gebracht. Der aufgesetzte Tropfen wurde auf $3 \mu\text{l}$ Volumen aufgepumpt. Nachdem die Kanüle aus dem Tropfen entfernt wurde, konnten zwei Vorrückrandwinkel auf den jeweils gegenüberliegenden Seiten bestimmt

werden. Der Tropfen wurde noch zweimal um je einen Mikroliter aufgepumpt und vermessen. Um eine Paraffinwachsgrenzfläche herzustellen, wurden Pellets auf einem Objektträger aufgeschmolzen und kühlten anschließend auf der ausgeschalteten Heizplatte ab.

Die so erhaltenen Ergebnisse wurden mit Ablaufversuchen auf PET korreliert.

3.4.3 Rheologische Untersuchungen der Flüssigkeiten

Die Experimente in der vorliegenden Arbeit werden mit einem Rotationsrheometer Physica MCR301 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) und einem Kegel-Platte-System durchgeführt. Für dickflüssige Flüssigkeiten mit Viskositäten oberhalb von $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ wurde ein System mit dem Durchmesser von 40 mm und einem Spalt von 4° verwendet. Lag die Viskosität unter dem genannten Wert, wurde auf ein Kegel-Platte-System gewechselt, dessen Durchmesser 60 mm und dessen Spalt 1° war, da so eine genauere Messung im Bereich kleiner Scherraten möglich war.

Die Fließkurven wurden in Rotation bei Scherraten zwischen $0,05 - 100 \text{ s}^{-1}$ aufgezeichnet. Eine Relaxationszeit von 5 min wurde eingehalten, um einen Einfluss der Vorscherung durch die Dosierung zu verhindern. Jede Kurve wurde zweimal reproduziert. Aus den Kurven der Verdickerlösungen wurde die Nullviskosität als Plateauwert extrapoliert, wie es in Abbildung 3.3 angedeutet ist.

Des Weiteren wurden von allen wässrigen Polymerlösungen die Verlust- und Speichermodule per Stress-Amplitudensweep bestimmt. Auch hier wurde eine Relaxationszeit von 5 min eingehalten. Bei einer Frequenz von $\omega = 10 \text{ rad/s}$ wurde die Deformation von 0,01 bis 300 % variiert. Die Ergebnisse wurden zweimal reproduziert. Aus den Daten wurden die Verlustfaktoren bestimmt.

Diesen rheologischen Ergebnissen wurden relative Restmengen der Flüssigkeiten gegenübergestellt, die in Ablaufversuchen auf POM und PP gemessen wurden.

3.4.4 Ablaufversuche

Die Ablaufversuche mit den unterschiedlichen Füllgütern wurden wie in Kapitel 2.3 beschrieben durchgeführt. Jeder Versuch wurde dreimal durchgeführt. Die Ergebnisse wurden ebenfalls für die Gegenüberstellung mit der Grenzflächenspannung der Flüssigkeiten verwendet. Weitere Ablaufversuche wurden mit den unterschiedlich konzentrierten CM-Celluloselösungen und den Ölmischungen aus Ricinusöl und Sonnenblumenöl durchgeführt, um den Einfluss der Viskosität zu bestimmen. Auch diese Versuche wurden zweimal reproduziert.

3.5 Ergebnisse und Diskussion bezüglich der Eigenschaften viskoser Füllgüter

3.5.1 Vergleich verschiedener Füllguttypen

Neben den Eigenschaften der Verpackung spielen die Charakteristika des Füllgutes eine Rolle für das Entleerungsverhalten. Hierzu zählt die Polarität, die unter anderem die rheologischen Eigenschaften sowie die Grenzflächeneigenschaften beeinflusst. Die Ladungen der gelösten Molekülen tragen auch zur Löslichkeit und zum Adsorptionsverhalten bei. Um einen Überblick zu erhalten, werden zunächst einfache verdickte wässrige Lösungen und Öle untersucht, bevor weitere Zusatzstoffe wie Tenside hinzugegeben werden. Für die wässrigen Lösungen wurde auf Polysaccharide zurückgegriffen. Im Folgenden wird eine Übersicht der Restmengen aus den Ablaufversuchen auf PP, POM, PVC und PET gegeben, bevor auf die physikalisch-chemischen und rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeiten detailliert eingegangen wird.

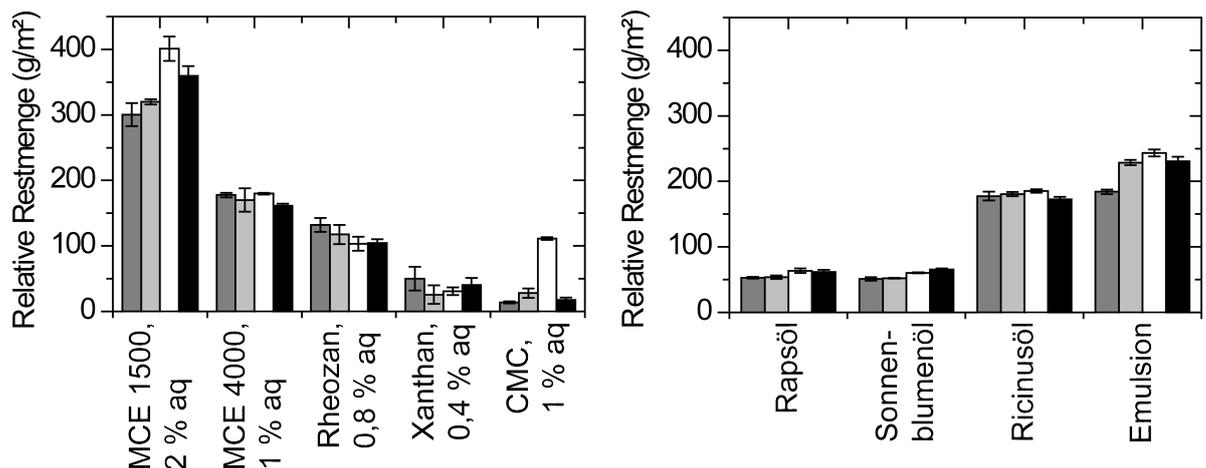


Abbildung 3.8: Relative Restmenge verschiedener wässriger (links) und öliger (rechts) Produktsimulanzien nach 100 s; von links nach rechts: PP, PET, POM, PVC

Abbildung 3.8 links zeigt die relativen Restmengen nach 100 s für die fünf verschiedenen wässrigen Simulanzien auf den vier Grenzflächen. Die Lösungen der Methylcelluloseether 1500 und 4000 (MCE 1500 beziehungsweise MCE 4000) zeigen unterschiedlich hohe Restmengen. Die 2 % Lösung des MCE 1500 bildet nicht nur größere Rückstände, sondern auch einen deutlicheren Unterschied zwischen den einzelnen Kunststoffgrenzflächen. Die Viskosität der beiden Lösungen liegt in der selben Größenordnung. Allerdings reagiert MCE 4000 stärker auf die Scherbelastung als MCE 1500, wie es im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt ist. Die beiden Lösungen aus Methylcelluloseether unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kettenlänge. Die mittlere Molmasse von MCE 4000 ist deutlich höher und bedingt so eine höhere

Viskosität bei gleicher Konzentration. Daher wurde die MCE 4000-Lösung in geringerer Konzentration angesetzt als die MCE 1500-Lösung. Der Substitutionsgrad beider Verbindungen liegt bei 30 %, das heißt, dass durchschnittlich eine Hydroxylgruppe pro Glucoseeinheit verethert ist. Allerdings unterscheiden sich die beiden Lösungen auch in anderen Eigenschaften wie beispielsweise der Grenzflächenspannung erheblich (siehe Tabelle 3.5).

Rheozan und Xanthan sind wegen der stärker verzweigten Struktur der Makromoleküle bessere Verdicker. Sie können daher in noch geringeren Konzentrationen eingesetzt werden. Allerdings ist auch die Viskosität empfindlicher gegen Belastungen. Dadurch war mit diesen Polysacchariden die Reproduktion der Ablaufversuche schwieriger. Sehr gute Reproduktionen ließen sich hingegen mit CM-Celluloselösungen erzielen. Bei einer Konzentration von 1 % wird eine Nullviskosität erreicht, die der Viskosität von Ricinusöl ähnelt. Alle weiteren Versuche wurden auf Basis einer CM-Celluloselösung durchgeführt.

Die Restmengen der Öle nach 100 s sind in Abbildungen 3.8 auf der rechten Seite dargestellt. Die Lebensmittelöle hinterlassen nach 100 s viel geringere Restmengen als Ricinusöl. Dies ist hauptsächlich durch die niedrigere Viskosität bedingt. Bei keinem der Öle ist ein Einfluss des Substrates zu beobachten. Auf allen vier Kunststoffen verbleibt innerhalb der Fehler gleich viel Rückstand. Neben den einfachen Lösungen und Ölen wurde auch die Restmenge einer Emulsion untersucht. Die Herstellung aus CM-Celluloselösung, Sonnenblumenöl und Tween®20 ist in Kapitel 3.4.1 beschrieben. Die Restmengen sind deutlich höher als bei der CM-Celluloselösung, obwohl diese der Hauptbestandteil ist. In Kapitel 4.5.4 wird noch im Detail auf die möglichen Gründe eingegangen.

3.5.2 Vergleich der HLB-Wert-Analoga

Aus Gleichung 3.1 ergeben sich die in Tabelle 3.4 aufgeführten HLB-Werte für die verschiedenen Füllgüter. Die Berechnung wird nur auf Grundlage der chemischen Struktur der eingesetzten Polymere beziehungsweise des Triricinoleins durchgeführt. Es wird also nicht beachtet, dass die Verbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen in den Lösungen vorliegen.

Tabelle 3.4: HLB-analoge Werte der untersuchten Flüssigkeiten

Verbindung	HLB-Wert
Ricinusöl	-4,3
Methylcellulose	13,2
CM-Cellulose	30,5
Xanthan	34,9

Rein rechnerisch ergibt sich für Ricinusöl ein negativer Wert, der physikalisch nicht sinnvoll ist. Die HLB-Theorie darf jedoch eigentlich nicht auf Ricinusöl angewendet werden, da

es kein Tensid ist. Die wasserlöslichen Verbindungen haben alle einen HLB-Wert über 10 und sind somit hydrophil. Der Methylether der Cellulose hat erwartungsgemäß einen geringeren Wert als die teilweise geladenen Carboxymethylcellulose oder Xanthan. In Abhängigkeit dieser Werte ist die relative Restmenge aus dem Ablaufversuch auf POM in Abbildung 3.9 aufgetragen.

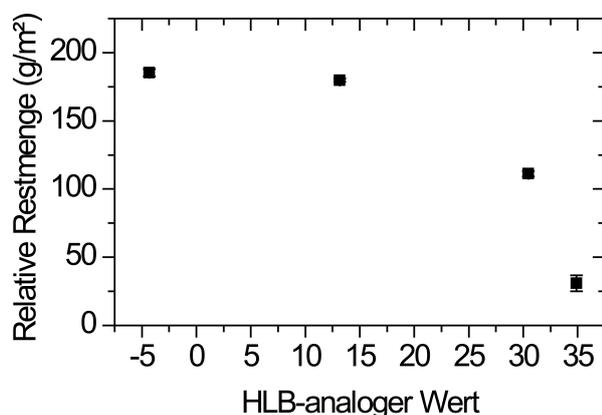


Abbildung 3.9: Relative Restmenge nach 100 s auf POM in Abhängigkeit vom HLB-analogen Wert verschiedener Füllgüter

Je polarer die Verbindung ist, desto geringer ist die Restmenge. Dies kann mit der stärkeren Wechselwirkung der Moleküle untereinander erklärt werden. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beispielsweise begünstigt sowohl den Zusammenhalt der Flüssigkeit als auch die Adhäsion an eine Grenzfläche, wenn die Wasserstoffbrücken zum Substrat ausgebildet werden können.

3.5.3 Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Rückstandsmengen

Die gemessenen Grenzflächenspannungen der untersuchten Flüssigkeiten sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Außer der Lösung aus Methylcellulose MCE 4000 setzen alle Verdicker die Grenzflächenspannung des Wassers herab. Die 1 % CM-Celluloselösung beeinflusst die Grenzflächenspannung am geringsten. Auch die Aufteilung in dispersen und polaren Anteil wird mit 2/3 zu 1/3 beibehalten. Xanthan verringert die Grenzflächenspannung sogar soweit, dass man in den Bereich öliger Flüssigkeiten kommt. Diese haben unabhängig von der Viskosität einen Gesamtwert zwischen 30 und 35 mN/m. Der polare Anteil ist hier erwartungsgemäß gering.

Wie eingangs im Theorieteil 3.2.2 erwähnt, ist es nicht möglich, die Grenzflächenspannung zu variieren, ohne andere Eigenschaften zu beeinflussen.

Tabelle 3.5: Grenzflächenspannungen der untersuchten Flüssigkeiten bei Raumtemperatur (mN/m)

Flüssigkeit	gesamt	disperser Anteil	polarer Anteil
MCE4000, 1 % aq	87,0 ± 2,7	55,3 ± 1,7	31,7 ± 1,0
CMC, 1 % aq	61,8 ± 0,3	28,9 ± 0,3	32,8 ± 0,3
Rheozan, 0,8 % aq	50,9 ± 1,5	16,0 ± 0,3	35,0 ± 0,6
MCE1500, 2 % aq	49,6 ± 0,5	33,0 ± 0,3	16,6 ± 0,2
Xanthan, 0,4 % aq	39,7 ± 0,9	8,7 ± 0,2	31,0 ± 0,7
Ricinusöl	34,7 ± 0,1	25,7 ± 1,1	9,0 ± 0,4
Sonnenblumenöl	31,4 ± 0,1	25,2 ± 1,0	6,1 ± 0,2
Rapsöl	31,1 ± 0,1	28,6 ± 1,4	2,6 ± 0,1
Emulsion	37,1 ± 0,3	26,0 ± 0,3	11,1 ± 0,1
Wasser	72,8 ± 0,1	21,8 ± 0,7	51,0 ± 0,0

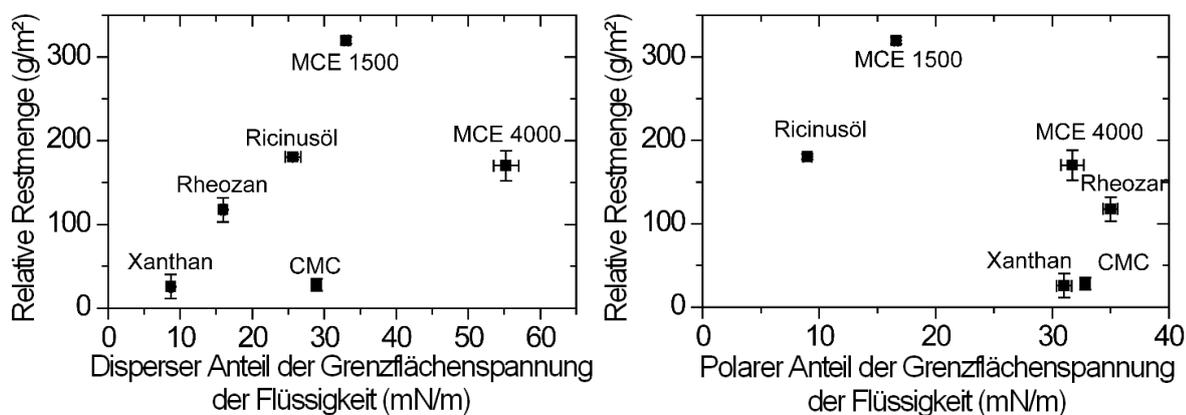


Abbildung 3.10: Relative Restmenge nach 100 s auf PET in Abhängigkeit des dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung verschiedener Produktsimulanzen

Daher ist an dieser Stelle nur ein qualitativer Vergleich möglich. In Abbildung 3.10 links ist die relative Restmenge der verschiedenen mittelviskosen Füllgutsimulanzen gegen deren Anteile der Grenzflächenspannung aufgetragen. Der Verlauf deutet auf einen positiven Trend für den dispersen Anteil hin. Je größer dieser ist, desto größer ist auch die Restmenge des Füllgutes. Korrespondierend dazu ist in Abbildung 3.10 rechts die relative Restmenge dem polaren Anteil entgegengestellt. Hier kehrt sich der Trend um. Je polarer das Füllgut ist, desto geringer die Restmenge. In beiden Fällen ist nur PET als Substrat dargestellt. Auf anderen, auch weniger polaren Grenzflächen ergibt sich ein ähnlicher Sachverhalt, wie Abbildung A.2 im Anhang für PP und PVC zeigt.

Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass beim Ablaufverhalten die Kohäsion im flüssigen Produkt eine größere Rolle spielt als die Adhäsion zum Substrat. Diese These wird von Adhikari *et al.* [66] gestützt, der beobachtet hat, dass bei Zugspannungsversuchen

die benötigte Kraft größer wird, je höher die Grenzflächenspannung der Zuckerlösungen ist. Da nur Kohäsionsbrüche beobachtet wurden, ist diese Kraft also genutzt worden, um die Kohäsion zu überwinden.

3.5.4 Einfluss der rheologischen Eigenschaften auf die Restmenge

Je dünnflüssiger ein Produkt ist, desto weniger Rückstand ist zu erwarten. Um diese These von Michalski *et al.* [1, 2, 27] zu überprüfen, wurde das Ablaufverhalten von rheologisch charakterisierten, verschieden konzentrierten Ricinus-/Sonnenblumenölmischungen und CM-Celluloselösungen auf POM und PP getestet.

Abbildung 3.11 zeigt die Zunahme der Viskosität mit steigendem Anteil an Ricinusöl in der Ölmischung. Die Fließkurven zeigen unabhängig von dem Mischungsverhältnis einen Newtonschen Verlauf. Für diese öligen Produkte stellt man eine Linearität der relativen Restmenge in Abhängigkeit der Viskosität fest (siehe Abbildung 3.12). Dies gilt für alle untersuchten Zeiten, auch wenn der Effekt für kurze Zeiten stärker ausgeprägt ist. Der Einfluss der Grenzfläche wird erst nach langer Zeit deutlich. Nach 100 s sind die relativen Restmengen der Ölmischungen für beide Kunststoffe noch gleich. Nach 25 min zeigt PP allerdings deutlich geringere Restmengen im Vergleich zu POM. Dieser Effekt lässt sich über den gesamten Viskositätsbereich beobachten. Am linken oberen Rand sind die Literaturdaten aus der Veröffentlichung Michalskis *et al.* [2] eingezeichnet. Es wurden verschiedene Öle mit Viskositäten zwischen 20 und 70 mPa*s untersucht. Als Substrate dienten PET und LDPE, die zuvor mit Detergentien und Wasser gereinigt wurden. Die Restmengen, die von Michalski *et al.* bestimmt wurden, liegen zwischen 12 und 20 g/m², also deutlich über denen, die in der vorliegenden Arbeit für dünnflüssige Öle und Ölmischungen beobachtet wurden. Die direkte Vergleichbarkeit ist ohnehin eingeschränkt, da ein anderer Messstand zur Bestimmung der anhaftenden Masse verwendet wurde. Allerdings erhalten Michalski *et al.* auch eine lineare Abhängigkeit zwischen der Viskosität der Öle und den verbleibenden Restmengen. Es kann also Michalskis These auf höherviskose Öle erweitert werden.

Die CM-Celluloselösungen zeigen scherverdünnendes Verhalten. Um den Einfluss des Fließverhaltens auch für wässrige Simulanzien bestimmen zu können, wurde für die Auswertung des Ablaufverhaltens die Nullviskosität bestimmt. Diese ist in Abbildung 3.13 in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Die Konzentration wurde von 0,1 % bis 2 % variiert. Der Verlustfaktor ist ebenfalls in Abbildung 3.13 als Funktion der Konzentration dargestellt. Während die Nullviskosität mit der Konzentration erwartungsgemäß zunimmt, sinkt der Verlustfaktor [67]. Die Lösungen werden also immer elastischer, je konzentrierter sie sind.

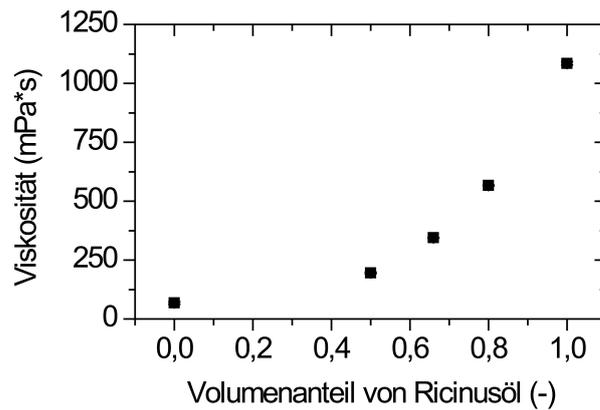


Abbildung 3.11: Viskositätsänderung der Ölmischungen mit der Zusammensetzung

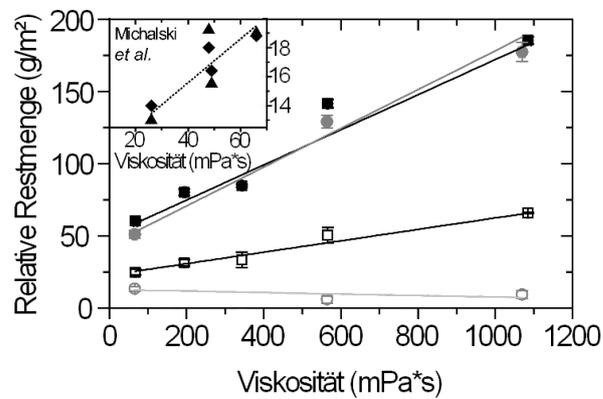


Abbildung 3.12: Relative Restmenge in Abhängigkeit der Viskosität für Ricinus-Sonnenblumenölmischungen auf POM (Quadrate) und auf PP (Punkte); $t = 100$ s (geschlossen), $t = 1500$ s (offen); im Vergleich dazu Ergebnisse von Michalski *et al.* [2]

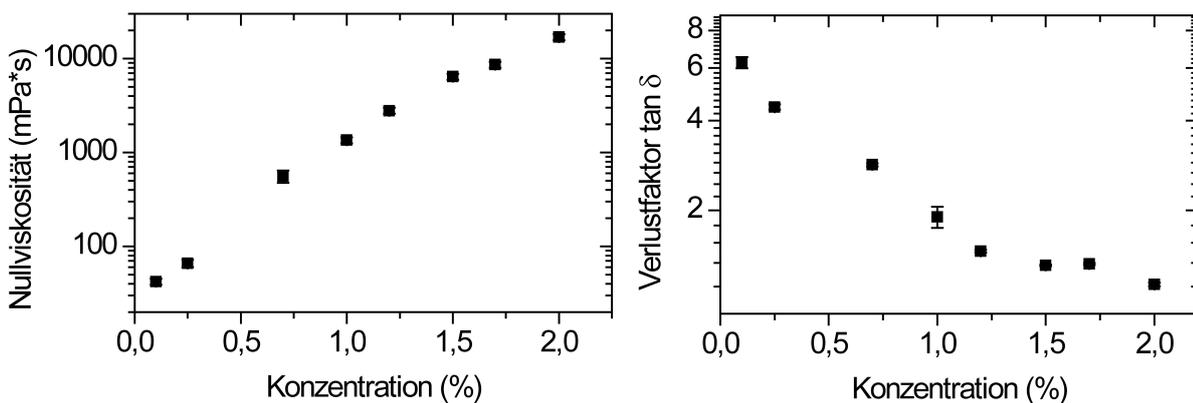


Abbildung 3.13: Änderung der Nullviskosität (links) und des Verlustfaktors (rechts) der CM-Celluloselösungen in Abhängigkeit der Konzentration

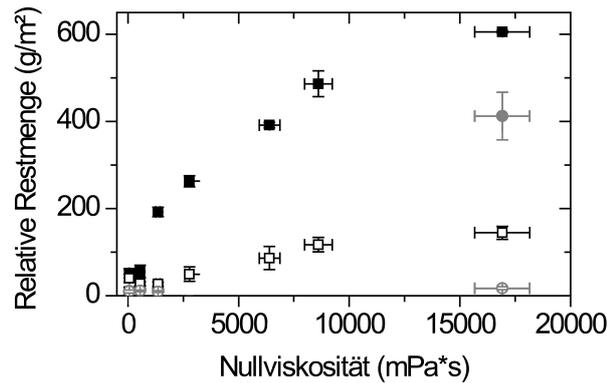


Abbildung 3.14: Relative Restmenge in Abhängigkeit der Nullviskosität für CM-Celluloselösungen auf POM (Quadrate) und auf PP (Punkte); $t = 100$ s (geschlossen), $t = 1500$ s (offen)

Abbildung 3.14 zeigt die relativen Restmengen der CM-Celluloselösung auf PP und POM zu den Zeiten 100 s und 25 min. Für geringe Ablaufzeiten ($t = 100$ s) ist ein deutlicher Anstieg der relativen Restmenge mit der Nullviskosität zu beobachten. Dieser ist allerdings nicht linear. Dies kann daran liegen, dass sich die rheologischen Eigenschaften der Lösungen mit zunehmender Konzentration verändern, wie es Abbildung 3.13 darstellt. So wird der Verlustfaktor immer geringer. Das bedeutet, dass der elastische Charakter immer dominanter wird. Dadurch kann es möglich sein, dass kleine Tropfen nicht mehr über genügend Eigengewicht verfügen, um abzufließen. Im vorliegenden Fall wird der Einfluss des Kunststoffes auch bei kurzen Zeiten deutlich. Auf PP bleibt weniger haften als auf POM. Auch nach 25 min ist dieser Trend für hochviskose Lösungen gegeben.

3.6 Fazit

In Kapitel 3 wurden die Eigenschaften der Füllgutsimulanzien analysiert, um festzustellen, welchen Einfluss sie auf das Anhaften der Flüssigkeiten an Packstoffgrenzflächen haben. Als Maß für die chemische Struktur wurde der HLB-analoge Wert der verschiedenen Polymermoleküle und des Triricinoleins berechnet. Außerdem wurden die Anteile der Grenzflächenspannung untersucht. Zudem wurden auch die rheologischen Eigenschaften charakterisiert, da sie das Abfließen maßgeblich beeinflussen. Diese Stoffgrößen wurden den Ergebnissen der Ablaufuntersuchungen gegenübergestellt.

Als wesentliches Ergebnis konnte gezeigt werden, dass die folgenden Eigenschaften des flüssigen Produktes entscheidend für das Ablaufverhalten sind:

- Allgemein lässt sich für Ein-Komponenten-Lösungen sagen, dass die Polarität einen

Einfluss auf die anhaftende Restmenge hat. Diese Füllgüter mit einem hohen polaren Anteil der Grenzflächenspannung hinterlassen eher geringe Restmengen auf den Kunststoffgrenzflächen.

- Den entscheidenden Einfluss jedoch hat auf Seiten des Füllgutes die Viskosität. Nimmt diese zu, werden auch die Rückstandsmengen größer. Der von Michalski postulierte lineare Anstieg konnte auch für Öle gezeigt werden, deren Viskosität über $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ liegt. Für wässrige Produkte kann ebenfalls diese These angewandt werden. Allerdings ist hier der Anstieg nicht linear, da noch andere rheologische Eigenschaften wie beispielsweise die Elastizität eine Rolle spielen.

Der scheinbare Widerspruch, der sich durch die gegenläufigen Trends der Grenzflächenspannung und der Viskosität ergibt, kann aufgelöst werden, wenn man beachtet, dass die Betrachtung der Grenzflächenspannung nur qualitativ möglich ist, da eine Variation der Grenzflächenspannung immer eine Änderung anderer Eigenschaften der Flüssigkeit bedingt. Die untersuchten Flüssigkeiten variierten nicht nur in ihrer Grenzflächenspannung, sondern auch in ihren rheologischen Eigenschaften.

Flüssige Produkte haben üblicherweise eine definierte Viskosität, die auf die Anwendung optimiert ist. Des Weiteren bestimmt die Zusammensetzung die Grenzflächenspannung. So ist es also kaum möglich, das Produkt noch auf ein verbessertes Entleerungsverhalten zu optimieren. Daher müssen andere Methoden gefunden werden, um die Restmengen im System Verpackung/Füllgut zu reduzieren. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel auf die Eigenschaften der Packstoffgrenzfläche eingegangen.

4 Eigenschaften der Packstoffgrenzfläche

Oberfläche, wie schön!
zugeschrieben Wolfgang Joop (1944 - heute)

Verpackungsmaterialien sind meist aus Kunststoff oder Glas. Die Grenzfläche des Materials hat einen großen Einfluss auf die anhaftenden Restmengen der flüssigen Füllgüter. Daher wird in diesem Kapitel untersucht, welche Eigenschaften verpackungsseitig einen Einfluss auf die Restentleerbarkeit haben. Durch die Verarbeitung erhält die Grenzfläche des Kunststoffes oft eine raue Struktur. Die resultierende Rauheit wird im vorliegenden Kapitel für alle untersuchten Grenzflächen bestimmt. Eine wichtige Größe ist die aus der chemischen Struktur resultierende Polarität der Grenzflächen. Die Grenzflächenspannung der Grenzfläche wird oft als ein Hauptfaktor für die Adhäsion genannt. Diese wird im vorliegenden Kapitel durch die Hydrophilie nach McGuire ergänzt. Diese thermodynamischen Größen werden ebenso mit den Ergebnissen der Ablaufversuche korreliert wie die Adhäsionsstärke, die aus den dynamischen Abrollwinkeln von Wassertropfen berechnet wird.

4.1 Bisherige Arbeiten zu anhaftenden Restmengen an festen Grenzflächen

Michalski *et al.* [26] wiesen nach, dass die Rückstände von Ölen und Emulsionen größer werden, wenn man das Glas, von dem es abläuft, aufraut. Als Erklärung dienen zwei Annahmen. Zum einen wird durch die Aufrauung die Kontaktfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit erhöht. Zum anderen können kleine Löcher als Ergebnis der Aufrauung durch Kapillarkräfte zusätzliche Adhäsion der Flüssigkeit erzeugen.

Milledge *et al.* [28, 29] veröffentlichten Studien über das Ablaufverhalten von Zuckerlösungen in modifizierten Bostwick-Konsistometern. Dazu wurde die Stahlgrenzfläche in verschiedene Richtungen makroskopisch aufgeraut. Dies beeinflusste den Grenzflächenfilm, der

gebildet wurde. Der Flüssigkeitsfilm zieht sich entlang der Schleifrichtung zusammen. Die Restmenge der Zuckerlösung war auf unterschiedlich polierten Stahlgrenzflächen verschieden hoch. Allerdings korreliert die Beobachtung nicht mit der Rauheit der Grenzfläche.

Oft wird im Zusammenhang mit rauen Grenzflächen auch der Begriff Lotuseffekt[®] genannt. Superhydrophobie ist seit den Pionierarbeiten von Wenzel, Cassie und Baxter in den 30er und 40er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt [68–70]. Die Superhydrophobie kann über den Kontaktwinkel definiert werden. Dabei ist jedoch noch umstritten, welche Grenze der Wasserkontaktwinkel überschreiten muss. In den meisten Fällen wird ein Winkel von über 150 ° angegeben [71].

Die erste wissenschaftlich grundlegende Analyse des Effektes erfolgte an Lotusblättern, die diesem auch seinen Namen gaben. Weitere Pflanzen, die diesen Effekt zeigen, sind zum Beispiel Erbsen (*Pisum sativum*), Wasserbrotwurzel (*Colocasia esculenta*) oder Lupinen (*Lupinus*). Mitte der 1990er Jahre gelang den beiden Botanikern Barthlott und Neinhuis [72, 73] auch die erste Umsetzung auf technische Prototypen. Seit Ende der 1990er Jahre wurde das Phänomen intensiv untersucht. Es existieren inzwischen eine sehr umfangreiche Literatur [74–77] und eine Vielzahl von Patenten [78–82]. Der Fortschritt des letzten Jahrzehntes ermöglicht es, mikrostrukturierte Grenzflächen gezielt herzustellen [83]. Oft basieren die Grenzflächen auf fluorierten anorganischen Nanopartikeln [36, 84–86]. Zusätzlich zu den anorganisch/organischen Systemen gibt es Ansätze, die sich der Plasmatechnik bedienen, um strukturierte wasserabweisende Grenzflächen zu erzeugen [82, 87, 88]. Weitere Methoden, um Rauheiten im Mikro- und Nanometerbereich herzustellen, sind zum Beispiel die optische Lithographie [89], Elektronenstrahlithographie [90] oder das Spin coating [91, 92]. Auch Techniken wie das Ätzen, das so genannte Templating oder die Kristallzucht können genutzt werden, um raue Grenzflächen zu erzeugen [93]. Um die gewünschte Chemie auf der Grenzfläche zu erhalten, wird zum Beispiel mit perfluoroalkylierten Silanen gearbeitet, die auf Amino- oder Hydroxygruppen der Grenzfläche gepropft werden [94, 95]. Weitergehende Studien beschäftigen sich nicht nur mit der Herstellung, sondern auch mit den Wechselwirkungen grenzflächenaktiver Substanzen mit diesen superphoben Grenzflächen [96].

Auf wasserabweisenden Grenzflächen wird durch eine rauere Strukturierung die Kontaktfläche weiter verringert. Tropfen können aufgrund von Lufteinschlüssen innerhalb der Struktur sehr leicht von einer solchen Grenzfläche abgleiten. Allerdings ist der Lotuseffekt[®] nur möglich, wenn keine Flüssigkeit in der Kavität kondensiert. Hierzu wurden in den letzten Jahren intensive Forschungsarbeiten durchgeführt. Es wurden meist hoch geordnete, künstlich hergestellte Grenzflächen untersucht, bei denen die Abstände, Geometrien und Dimensionen der Strukturen variiert wurden [92, 97].

Sobald einzelne Tropfen größer werden als die Skalenlänge der Struktur, kann man zwei

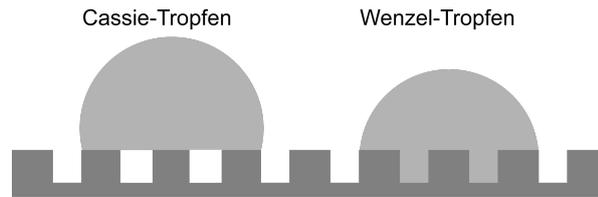


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Cassie- und Wenzel-Tropfen nach [98]

Zustände unterscheiden, wie sie in der Abbildung 4.1 dargestellt sind. Ein Tropfen, der nur auf den Säulen und Luftpolstern sitzt, befindet sich im so genannten Cassie-Zustand [69, 98]. Wenzel-Tropfen hingegen sinken in die Struktur ein und bilden so kleinere Kontaktwinkel. Sie sind aufgrund der Verankerung mit der Grenzfläche unbeweglicher. Der letztgenannte Zustand gilt allgemein als der Stabilere der beiden [99].

Sind nun Bedingungen gegeben, in denen Wasser an der Grenzfläche kondensiert, kann es passieren, dass das Wasser die Luft aus den Zwischenräumen verdrängt und so Tropfen im Wenzelzustand bildet [100]. Allerdings kondensiert das Wasser ebenso auf den Säulen. Durch Koaleszenz zweier Tropfen können Brücken und somit Cassie-Tropfen gebildet werden. Wird die Brücke über einem teilweise gefüllten Hohlraum geschlagen, kann die dort befindliche Flüssigkeit durch die Kapillarkraft aufgesogen werden. Allerdings wird bei längerer Kontaktzeit auch ein Übergang vom Cassie- in den Wenzel-Zustand beobachtet. Mit der Zeit kondensiert Wasser aus dem Tropfen in den Hohlräumen und füllt diese so auf [99].

All diese Beobachtungen gelten für diskrete Tropfen und nicht für geschlossene Flüssigkeitsfilme, wie sie in der vorliegenden Arbeit vermessen werden. Allerdings kann es während der Ablaufversuche dazu kommen, dass einzelne Tropfen von dem Film abreißen und so vereinzelt auf dem Kunststoff verbleiben. Diese Tropfen können auf hydrophoben Grenzflächen beide Zustände annehmen. Abhängig von den äußeren Umständen können diskrete Tropfen Cassie- oder Wenzelform ausbilden.

In ihren Arbeiten aus den Jahren 1998 [2] und 1999 [1] haben sich Michalski *et al.* intensiv mit der Grenzflächenspannung und deren Komponenten auseinandergesetzt. Dabei wurden nach verschiedenen Modellen der disperse und polare, Säure-Base- oder Wasserstoffbrücken-Anteil berechnet. Diese Werte wurden gegen die Restmengen niederviskoser Öle und Emulsionen gestellt. Dabei konnten folgende allgemeine Trends festgestellt werden. Für Emulsionen gibt es eine kritische Gesamtgrenzflächenspannung, die bei etwa 40 mN/m liegt. Oberhalb dieses Wertes steigt die Restmenge stark an. Allerdings war die Auswahl niederenergetischer Kunststoffe in der Untersuchung auf Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyethylen niedriger Dichte (*Low Density Polyethylene*, LDPE) beschränkt. Weitere Polymere, deren Grenzflächenspannung unterhalb der kritischen Grenzflächenspannung liegt, wurden nicht untersucht.

Wässrige Produkte wurden in den Arbeiten außer Acht gelassen.

In [1] berechnen Michalski *et al.* die Grenzflächenspannung nach van Oss und stellen diese den Restmengen verschiedener Emulsionen gegenüber. Sie argumentieren, dass die Proteine, die als Emulgator eingesetzt wurden, auf die basischen Anteile der Spannung ansprechen. Das Modell nach van Oss, das in Kapitel 4.2.2 näher beschrieben wird, ist allerdings umstritten, da der Referenzwert für Wasser willkürlich gesetzt wird. Die Werte anderer Substanzen sind nur Relativwerte [101–103]. Für Öle finden Michalski *et al.* [2] heraus, dass die Grenzflächenspannungsanteile, die nach Germain und nach McGuire bestimmt wurden, am besten mit den Ablaufversuchen korreliert werden können. Für niederviskose Öle wie beispielsweise Olivenöl nimmt die Restmenge zu, wenn der disperse Anteil der Grenzflächenspannung steigt und der polare Anteil sinkt. Die Autoren schließen aus ihren Ergebnissen, dass das Säure-Base-Modell nach van Oss nicht auf Öle angewendet werden kann, da sie keine Säuren oder Basen enthalten. Ein Modell zur Bestimmung der Grenzflächenspannung, das für alle untersuchten Arten der flüssigen Produkte gilt, wurde nicht gefunden.

Für die Ablaufuntersuchungen nutzen Michalski *et al.* rostfreien Stahl, Glas, PET, Polyethylen hoher Dichte (*High Density Polyethylene*, HDPE) und PTFE. Da nicht nur Kunststoffe verwendet werden, kann die Theorie nach Wu nicht angewendet werden [2]. Darauf wird im späteren Kapitel 4.2.2 noch näher eingegangen.

In Ablaufversuchen mit einer wässrigen Rheozanlösung fanden Loibl, Schmidt *et al.* [31, 45] einen linearen Zusammenhang zwischen der relativen Ablaufmenge und der polaren Komponente der Grenzflächenspannung. Die relative Ablaufmenge ist die Masse, die relativ zur definierten Anfangsmasse von der Grenzfläche abgelaufen ist. Dabei wird zunächst nicht beachtet, welche Fläche des Kunststoffes benetzt wird. Die Autoren beobachteten eine Abnahme der Ablaufmenge mit steigendem polaren Anteil. Eine Erklärung für diesen Zusammenhang wird nicht gegeben.

Ein weiteres Merkmal einer Grenzfläche ist ihre Adhäsionsstärke K_R . Hierbei handelt es sich um die Kraft, die auf einen Tropfen Wasser auf einer geneigten Grenzfläche wirkt. In Bezug auf die Analyse der Rückstände von den drei Standardfüllgütern CM-Celluloselösung, Ricinusöl und Emulsion ist diese Grenzflächengröße noch nicht untersucht worden. Es gibt aber umfangreiche Arbeiten, die die Entwicklung der entsprechenden Theorie behandeln und die Ergebnisse mit beispielsweise quantenmechanischen Berechnungen unterstützen [104–109].

4.2 Theoretische Grundlagen zu den Grenzflächen-eigenschaften von Festkörpern

4.2.1 Bestimmung der Rauheit

Binnig, Quate und Gerber entwickelten 1986 die Rasterkraftmikroskopie [110]. Die heute geläufigste Bezeichnung ist AFM und steht für *Atomic Force Microscopy*, also frei übersetzt Atomkraftmikroskopie. Im deutschsprachigen Raum ist Rasterkraftmikroskopie aber geläufiger.

Mit dieser Technik ist es möglich, die Topographie einer Grenzfläche im Nanometerbereich abzubilden. Die laterale Auflösung liegt dabei im Å-Bereich. Das Messprinzip beruht auf der Erfassung der Wechselwirkungskraft zwischen der Probengrenzfläche und der Messspitze im Pico- bis Nanonewtonbereich. Diese Kräfte beruhen auf den molekularen Wechselwirkungen, die in Kapitel 2.1 beschrieben sind. In dem in dieser Arbeit verwendeten so genannten Tappingmodus wird dynamisch gemessen. Die Änderung der Schwingungseigenschaften, also Amplitude und Phase, werden als Maß für den Abstand erfasst. Der Offset-Abstand wird dabei so gewählt, dass nur attraktive Kräfte nach dem Lennard-Jones-Potential wirken. Dieser Messmodus ist von Vorteil, wenn eine zerstörungsfreie Messung angestrebt wird. Außerdem kann so eine Kontamination und somit eine Beeinflussung späterer Messungen vermieden werden. In der vorliegenden Arbeit soll die Technik genutzt werden, um die Rauheit der Probengrenzfläche zu bestimmen. Hierzu wird eine definierte Fläche der Probe abgerastert.

Als Kenngröße für die Rauheit wird der Rauheitskoeffizient genutzt. Dieser ist das Verhältnis von gemessener Grenzfläche zur abgerasterten Fläche. Dieser ist für reale Proben immer größer eins, da jede Unebenheit die Grenzfläche vergrößert. Der Vorteil dieser Kenngröße ist, dass es sehr leicht ist, Flächen zu vergleichen, deren Rasterfläche leicht voneinander abweichen. Weitere Kenngrößen sind die mittlere und die quadratische Rauheit (Wurzel des mittleren Abstandquadrates). Diese stellen mathematische Modelle dar, um die Abweichung der Peaks und Täler von einem Mittelwert auszudrücken. Einen tiefergehenden Einblick verschafft beispielsweise [111].

4.2.2 Benetzbarkeit und Grenzflächenspannung der Verpackung

Berührt ein Flüssigkeitstropfen eine Grenzfläche, bildet sich zwischen den drei Phasen, Gas, Flüssigkeit und Festkörper, ein Winkel aus [112]. Abbildung 4.2 zeigt die vektorielle Darstellung der Kräfte, die in dem 3-Phasen-Punkt wirken.

Young stellte eine mathematische Gleichung für den Zusammenhang des Kontaktwinkels

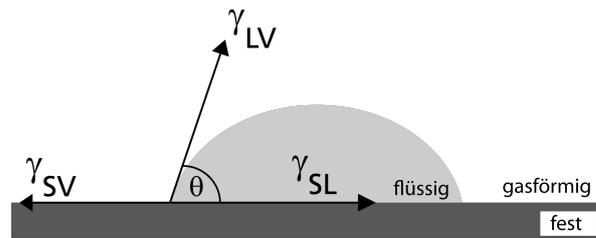


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Tropfens auf einem Festkörper mit den Grenzflächenspannungen zwischen den Phasen flüssig-gas γ_{lv} , fest-gas γ_{sv} und fest-flüssig γ_{sl}

Θ und den Grenzflächenspannungen zwischen den Phasen flüssig-gas γ_{lv} , fest-gas γ_{sv} und fest-flüssig γ_{sl} auf:

$$\gamma_{lv} \cos \Theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4.1)$$

Dupré erweiterte die Youngsche Gleichung um die Adhäsionsarbeit W_a :

$$W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4.2)$$

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos \Theta) \quad (4.3)$$

Die Adhäsionsarbeit W_a ist die Arbeit, die geleistet werden muss, um die Grenzfläche flüssig-fest zu trennen und durch zwei Grenzflächen (gas-flüssig und gas-fest) zu ersetzen. Gleichung 4.3 ist als Young-Dupré-Gleichung bekannt.

Man unterscheidet die Benetzbarkeit eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit in vier Bereiche. Für $\Theta = 180^\circ$, also vollständiger Unbenetzbarkeit, wird nach Gleichung 4.3 keine Adhäsionsarbeit geleistet. Liegt der Kontaktwinkel zwischen 90° und 180° , findet weder eine Benetzung noch ein Spreiten der Flüssigkeit statt. Beträgt der Kontaktwinkel weniger als 90° , findet eine Benetzung statt. Nur wenn der Kontaktwinkel $\Theta = 0^\circ$ ist, spricht man von vollständiger Benetzung und dem Spreiten der Flüssigkeit. Um eine Grenzfläche weiter zu charakterisieren, kann neben dem statischen Vorrückrandwinkel, der sich ausbildet, wenn das Volumen eines Tropfens vergrößert wird, auch der Rückzugsrandwinkel gemessen werden. Beide Winkel können eine sehr geringe Standardabweichung haben und trotzdem sehr weit auseinander liegen. Wu [113] bildet verschiedene Methoden ab, mit denen beide Kontaktwinkel bestimmt werden können. Wird das Volumen eines Tropfens verkleinert, indem man Flüssigkeit abzieht, zieht sich auch der 3-Phasen-Punkt zurück. Der sich dabei ausbildende Rückzugrandwinkel ist nur auf idealen Grenzflächen gleich dem Vorrückrandwinkel. Chemische und strukturelle Heterogenitäten bedingen einen kleineren Winkel. Die Differenz wird

Kontaktwinkelhysterese genannt und ist umso kleiner, je glatter und homogener die Probe ist [68–70, 89, 114].

Im allgemeinen Sprachgebrauch werden die Begriffe Grenzflächenspannung und freie Grenzflächenenergie oft auch für Festkörper synonym verwendet. Für Flüssigkeiten gilt diese Äquivalenz, da die Moleküle der Flüssigkeit im Inneren und in der Grenzphase in einem Gleichgewicht stehen. Da Festkörper aber auf Grund ihrer kinetischen Hinderung nicht in der Lage sind, die Grenzflächenspannung aufzubauen, ist die Gleichwertigkeit der beiden Begriffe in diesem Fall nicht gegeben. Angesichts der experimentellen Messfehler kann eine Gleichsetzung allerdings hingenommen werden [115].

Bei amorphen Festkörpern wie beispielsweise Pech [116] oder nichtkristalline Kunststoffen [117] kann zwar theoretisch eine Grenzflächenspannung ausgebildet werden, es ist aber fraglich, in welchem zeitlichen Rahmen dies geschieht. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich der Begriff Grenzflächenspannung des Festkörpers benutzt. Dies geschieht in Anlehnung an die Arbeiten von Wu, dessen Model zur Berechnung der Grenzflächenspannung verwendet wird. Auf die Arbeiten von Wu wird im folgenden noch genauer eingegangen.

Um die Grenzflächenspannung fest-gasförmig indirekt experimentell bestimmen zu können, verwendet man bekannte Flüssigkeiten, die den Festkörper unterschiedlich gut benetzen. Aus den gemessenen Kontaktwinkeln kann unter Annahme eines theoretischen Modells die Grenzflächenspannung des Festkörpers bestimmt werden.

Es gibt eine Vielzahl von Theorien zur Bestimmung und Aufteilung der gesamten Grenzflächenspannung, von der eine Auswahl in Tabelle 4.1 aufgeführt ist. Diese Theorien unterscheiden sich in den zugrunde liegenden Annahmen, in der Aufteilung der Grenzflächenspannung in einzelne Komponenten oder in der Berechnungsmethode. So unterteilt van Oss beispielsweise in disperse und Säure-Base-Anteile. Er nahm an, dass die Elektronenakzeptoren und -donoren miteinander wechselwirken. Owens, Wendt, Rabel und Kälble teilen nur in disperse und polare Anteile und legen ein geometrisches Mittel zugrunde. Wu teilt in die selben Anteile auf, nutzt jedoch das harmonische Mittel.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Grenzflächenspannung mit Hilfe des harmonischen Mittels aus Kontaktwinkeln nach Wu [129, 130] bestimmt. In diesem Modell wird angenommen, dass der disperse Anteil der attraktiven Kräfte mit Hilfe des harmonischen Mittels berechnet werden kann, wenn die Polarisierbarkeit der Moleküle gleich ist. Aus der Herleitung [132] ergibt sich Gleichung 4.4 für den dispersen Teil der Adhäsionsarbeit W_a^d :

$$W_a^d = \frac{4\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d}{\gamma_{lv}^d + \gamma_{sv}^d} \quad (4.4)$$

Dieser Anteil wird aus den dispersen Anteilen γ^d der Flüssigkeit l und des Festkörpers s gebildet. Der polare Anteil der Adhäsionsarbeit wird analog gebildet. Dabei beachtet Wu

Tabelle 4.1: Verschiedene Modelle zur Berechnung der Grenzflächenspannung von Festkörpern

Modell nach		Mathematische Formel
Gibbs	[51]	$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n}$
Antonow	[118, 119]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv}$
Zisman	[120]	$\gamma_{krit} = \gamma_{lv}$ bei $\cos\Theta = 1$
Good, Girifalco	[121]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\Phi\sqrt{\gamma_{sv} * \gamma_{lv}}$ mit Φ als Wechselwirkungsparameter
Neumann, Spelt	[122]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv} * \gamma_{lv}} * e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2}$ mit β als willkürliche Konstante
Driedger, Neumann, Sell	[123, 124]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(1 - 0,0075\gamma_{sl})\sqrt{\gamma_{sv} * \gamma_{lv}}$
Fowkes	[125]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}$
Fowkes, Germain	[54]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\left(\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} + \sqrt{\gamma_{sv}^H \gamma_{lv}^H}\right)$ mit γ^H für den Anteil durch Wasserstoffbrücken
van Oss, Good, Chadhury	[102]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\left(\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+}\right)$ mit γ^+ und γ^- als Anteil durch die Säure-Base-Wechselwirkung
Owens, Wendt, Rabel, Kälble	[126–128]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\left(\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}\right)$
Wu	[129–131]	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4\left(\frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p}\right)$

Kräfte, die von Dipolen, induzierten Dipolen und Wasserstoffbrücken hervorgerufen werden, wie sie in Kapitel 2.1 erörtert werden. Für das harmonische Mittel nach Wu erhält man:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4 \left(\frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} \right) \quad (4.5)$$

Für niederenergetische Systeme kann dieses Modell zur Berechnung herangezogen werden. Dabei gelten auch Wasser und polarere Polymere im Gegensatz zu Metalloxiden oder Quecksilber als niederenergetisch. Die Grenze zwischen hoch- und niederenergetischen Systemen definiert Wu bei 200 mN/m [133]. Eine Begründung gibt er allerdings nicht. In [117] vergleicht Wu ausführlich seine Methode mit anderen gängigen Verfahren. Dabei hebt er hervor, dass die Methode des harmonischen Mittels mit anderen Bestimmungsmethode wie der „Liquid homolog Method“ vergleichbar ist. Auch die Bestimmung der Grenzflächenspannung der Schmelzen und anschließende Extrapolation auf Raumtemperatur liefert gute Übereinstimmung mit den aus den Kontaktwinkel berechneten Werten.

Das geometrische Mittel, das Owens, Wendt, Rabel und Kälble entwickelten, sei laut Wu besonders für Systeme anwendbar, bei denen eine niederenergetische und eine hochenergetische Komponente miteinander wechselwirken. In der vorliegenden Arbeit wird nur das Berechnungsmodell nach Wu verwendet, um die Daten mit den Ergebnissen der Restmengenbestimmung zu korrelieren. Es wurde auch immer die Grenzflächenspannung nach Owens, Wendt, Rabel und Kälble berechnet. Jedoch zeigte sich bei den vorliegenden Ergebnissen kein beachtenswerter Unterschied.

Will man die Kontaktwinkel auf nicht idealen Grenzflächen messen, um daraus die Grenzflächenspannung zu bestimmen, sieht man sich einem Problem gegenübergestellt. Eine Flüssigkeit bildet auf einer Grenzfläche einen Vorrückrandwinkel und einen Rückzugsrandwinkel aus.

Weitläufig wird in praktischen Arbeiten der Vorrückrandwinkel zur Berechnung verwendet. Dies wird allerdings nicht begründet. Vielmehr müsste ein Bereich genannt werden, den Vorrück- und Rückzugrandwinkel eingrenzen. Abbildung 4.3 zeigt anhand ausgewählter Beispiele, wie groß die Unterschiede der berechneten Grenzflächenspannung nach Wu sein können, je nachdem welche Datengrundlagen man wählt. In der vorliegenden Arbeit wird die Grenzflächenspannung hauptsächlich aus den Vorrückrandwinkeln bestimmt, um die Ergebnisse besser mit den in der Literatur gegebenen Werten vergleichen zu können.

4.2.3 Hydrophilie nach McGuire

Fowkes [125] schlug vor, die Grenzflächenspannung in disperse und polare Anteile zu unterteilen (Gleichung 4.6). Dabei sollte der disperse Anteil für die London-Kräfte stehen, während

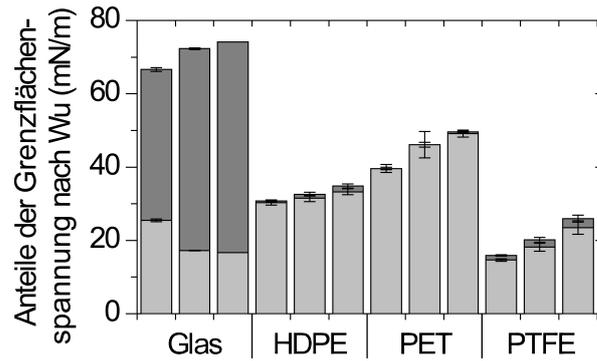


Abbildung 4.3: Veränderung der Grenzflächenspannung des Festkörpers nach Wu durch Änderung der Berechnungsgrundlage; Grundlage der Berechnung von links nach rechts: Vorrückrandwinkel, Mittelwert und Rückzugsrandwinkel; polarer (dunkelgrau) und disperser (hellgrau) Anteil der Grenzflächenspannung

der polare Anteil die Summe aller nichtdispersen Kräfte repräsentiert. Diese sind beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb-Kräfte oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die in Kapitel 2.1 aufgeführt wurden. Kälble [128] wandte dieses Konzept auf niederenergetische Grenzflächen an und entwickelte Gleichung 4.7.

$$\gamma_{sv}^g = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p \quad (4.6)$$

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\Theta) = 2 \left(\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d \right)^{1/2} + 2 \left(\gamma_{lv}^p \gamma_{sv}^p \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

McGuire [134] widerspricht der Vorgehensweise Kälbles und argumentiert, dass es keine theoretische Basis dafür gibt, aus den polaren Komponenten γ_{lv}^p und γ_{sv}^p das geometrische Mittel zu bilden. Er ersetzt den letzten Term der Gleichung 4.7 durch den Term $W_{aWasser}^p$ und erhält so:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\Theta) = 2 \left(\gamma_{lv}^d \gamma_{sv}^d \right)^{1/2} + W_{aWasser}^p \quad (4.8)$$

$W_{aWasser}^p$ ist die polare Komponente der Adhäsionsarbeit zwischen der Grenzfläche und Wasser. Laut McGuire gilt dieser Anteil als Index für die Hydrophilie.

Mit den Randwinkeln unterschiedlicher Wasser-Methanol- und Wasser-Ethanolmischungen ermittelte McGuire [44] einen Zusammenhang zwischen dem polaren Anteil der Adhäsionsarbeit W_a^p und dem polaren Anteil der Grenzflächenspannung der Messflüssigkeit. Auf diese Weise erhält McGuire eine Geradengleichung 4.9, deren Ordinatenabschnitt b und Steigung k spezifisch für den untersuchten Kunststoff sind.

$$W_a^p = k\gamma_l^p + b \quad (4.9)$$

Um nun die Grenzflächenspannung des Kunststoffes errechnen zu können, wird der Term für den polaren Anteil nach Kälble in Gleichung 4.10 durch den polaren Anteil der Adhäsionsarbeit von Wasser ersetzt.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + k\gamma_{Wasser}^p + b \quad (4.10)$$

Die Gültigkeit der entwickelten Gleichung wird in [135] nochmals demonstriert.

4.2.4 Adhäsionsstärke nach Rios

Alternativ zu den thermodynamischen Betrachtungen, die auf Basis der sitzenden Tropfen gemacht wird, kann die so genannte Adhäsionsstärke bestimmt werden. Dazu wird ein Tropfen bekannten Gewichtes auf eine Grenzfläche aufgesetzt. Die Fläche wird nun so lange gekippt, bis der Tropfen zu rollen beginnt. Mit diesem Kippwinkel α und Kenntnissen über die Flüssigkeit, können nun diese dynamischen Größen berechnet werden. Es gibt hierfür zwei Ansätze. Für den einen wird die Tropfengrenzlinie in Betracht gezogen [106, 108], da die Adhäsion aus den Kräften entlang dieser Linie resultiert. Es wird dabei angenommen, dass sich für die benetzte Fläche nichts ändert.

Rios *et al.* [104, 105] betrachten dagegen die gesamte Fläche eines Tropfen als Basis für ihre Berechnungen, da sie davon ausgehen, dass die Adhäsion eines Tropfens auf einem Festkörper das Resultat der intermolekularen Kräfte an der gesamten Grenzfläche ist. Sie berechnen sowohl die Wechselwirkungsenergie K_A für das Grenzlinienmodell als auch die Adhäsionsstärke K_R für die Grenzfläche. Dabei wird deutlich, dass die Adhäsionsstärke besonders für größere Tropfen gilt. Letztere wird in dieser Arbeit auch berechnet.

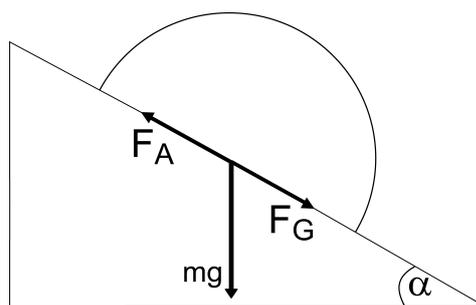


Abbildung 4.4: Schema des rollenden Tropfens nach Rios [104]

In Abbildung 4.4 ist schematisch dargestellt, welche Kräfte der Betrachtung zugrunde liegen. In dem Moment, da die Adhäsionskraft F_A kleiner wird als die gerichtete Erdanziehungskraft F_G , beginnt der Tropfen zu rollen. Im Gleichgewicht sind die Gleichungen 4.11

und 4.12 äquivalent und es gilt Gleichung 4.13.

$$F_A = K_R \pi r^2 \quad (4.11)$$

$$F_G = mg \sin \alpha \quad (4.12)$$

$$\sin \alpha = \frac{K_R \pi r^2}{mg} \quad (4.13)$$

Für den Radius des Tropfens r kann nach geometrischen Betrachtungen auch Gleichung 4.14 verwendet werden.

$$r = \sin \Theta \left(\frac{3m}{\rho \pi (2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta)} \right)^{1/3} \quad (4.14)$$

Die Herleitung ist in [105] gegeben und endet mit der Formel für die Adhäsionsstärke K_R :

$$K_R = \left(\frac{\rho (2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta)}{3} \right)^{2/3} g \left(\frac{m}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\sin \alpha}{\sin^2 \Theta} \quad (4.15)$$

Dabei ist ρ die Dichte der Flüssigkeit, m die Masse und g die Erdbeschleunigung. Die Winkel Θ und α sind der Vorrückrandwinkel und der Kippwinkel der Grenzfläche. Rios *et al.* fanden heraus, dass diese Gleichung für Tropfen gilt, deren Masse größer als etwa 20 mg ist. Dies trifft auf Tropfen zu, die in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

4.3 Verwendete Packstoffe

4.3.1 Bedeutung der Verpackungsmaterialien

PET ist vor allem aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften in der Verpackungsbranche beliebt. Neben guter Verarbeitbarkeit und geringen Kosten sind glasklare Transparenz, Bruchsicherheit und ein geringes Gewicht gefragt. Außerdem hat es eine gute Chemikalienbeständigkeit und ist rezyklierbar. Die guten Barriereigenschaften können zusätzlich durch Additive, Plasmabeschichtungen oder andere Mehrschichtsysteme unterstützt werden. In den letzten 30 Jahren stieg daher die Produktion rapide an [5].

Rund drei Viertel der Produktion von LDPE wird für die Folienherstellung genutzt. Weitere Anwendungen sind Extrusionsbeschichtungen, Spritzgießen und Blasformen [136]. Die größte Einzelanwendung für HDPE ist das Blasformverfahren zur Herstellung von Behältnissen zum Beispiel für Produkte des täglichen Bedarfs wie Haushaltsreiniger [137].

Die Transparenz und die glänzende Grenzfläche prädestiniert Polylactid (PLA) als Ersatz von PET im Verpackungssektor [138]. Außerdem kann PLA heiß gesiegelt werden und bietet

gute Barriereigenschaften für Aromastoffe. PLA kann durch Extrusion, Blasextrusion oder Faserspinnen verarbeitet werden. Heute werden daraus hauptsächlich kurzlebige Produkte wie Einwegteller, -becher und Besteck sowie Verpackungsmaterialien für Tiefkühlkost, Salate und Kosmetik sowie Getränkeflaschen hergestellt [34].

Als weitere Kunststoffe werden in dieser Arbeit PTFE, Silikon, POM, PVC und PP zu systematischen Vergleichen herangezogen. An dieser Stelle soll nicht näher auf sie eingegangen werden, da ihre Bedeutung für den Verpackungssektor eher gering ist. Standardwerke [34] geben aber einen guten Einblick in die einzelnen Eigenschaften und Anwendungsfelder.

4.3.2 Materialauswahl für die folgenden Versuche

Die Herstellerdaten der verwendeten Festkörper sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Als Standardverpackungsmaterial wurden PET und PE ausgewählt. Um den Einfluss der Polymerstruktur zu untersuchen, werden verschiedene Polyethylene HDPE, LDPE und Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht (*Ultra High Molecular Weight Polyethylen*, UHMWPE) mit aufgenommen. Da bioabbaubare Kunststoffe immer relevanter werden, wurden die Versuchsreihen durch PLA ergänzt.

Um den Einfluss der funktionellen Seitengruppe im Polymer zu untersuchen, wurde das Portfolio um PP und PVC ergänzt. So kann vom PE ausgehend der Wasserstoff durch eine Methylgruppe beziehungsweise durch ein Chloratom substituiert werden.

Von weiterem Interesse scheint die Fragestellung, ob polare Gruppen innerhalb der Polymerkette einen Einfluss auf die Grenzflächeneigenschaften haben. Daher wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlicher Polarität aufgestellt. Diese beinhaltet PE, POM, PLA und PET, da so der Sauerstoffanteil von null auf circa 53 % erhöht wird.

PTFE und Silikon sind für ihre abweisende Grenzfläche bekannt. Daher lag es nahe, diese Kunststoffe als so genannte Positivreferenz mit einzubeziehen.

Die Hersteller und Qualitäten der verwendeten Grenzflächen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

4.4 Experimentelle Vorgehensweise bei der Charakterisierung der festen Grenzflächen und der Bestimmung der Restmengen

Die in diesem Kapitel verwendeten Materialien sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Verwendete Chemikalien und Materialien

Name	CAS	Reinheit	Hersteller
Glas	65997-17-3	-	Gerhard Menzel, Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG
HDPE	9002-88-4	High Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
LDPE	9002-88-4	High Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
PET	25038-59-9	-	Alcan Packaging Singen GmbH
PLA	9051-89-2	-	Goodfellow GmbH
POM	9002-81-7	High Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
PP	9003-07-0	-	Profol Kunststoffe GmbH
PTFE	9002-84-0	virginal, High Quality	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
PVC	9002-86-2	Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
Silikon	63148-57-2	Food, High Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
UHMWPE	9002-88-4	-	Goodfellow GmbH
Carboxymethylcellulose	9004-32-4	99,5 %	HARKE Services GmbH
Ricinusöl	8001-79-4	Ph.Eur., reinst	Carl Roth GmbH & Co. KG
Sonnenblumenöl	-	-	ALDI Einkauf GmbH & Co. oHG
Tween®20	9005-64-5	-	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Diiodomethan	75-11-6	99 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Ethanol	64-17-5	absolut, > 99,8 %	Th.Geyer GmbH & Co.KG
Ethylenglykol	107-21-1	p.A.	Merck KGaA
Wasser	7732-18-5	> 18,2 MΩ	Milli-Q-Anlage, Millipore Corp.

4.4.1 Reinigung der Kunststofffolien

Die Folien wurden vor jeder Messung zugeschnitten und gereinigt. Die Reinigung bestand aus drei Schritten. Die Proben wurden 10 min im Ultraschallbad in Wasser und anschließend in einer Wasser/Ethanol-Mischung behandelt. Abschließend wurde die zu vermessende Seite mit Ethanol abgespült. Vor Gebrauch wurden die Proben über Nacht getrocknet, um mögliche Feuchtigkeitsspuren auszuschließen. PET, POM und Glas wurden beidseitig gereinigt, da sie zu starr waren, um auf die Probenplatte geklebt zu werden. Silikon wurde vor der eigentlichen Reinigung mit vollentsalztem Wasser abgespült, um die Puderschicht zu entfernen, die zum Schutz der Folie aufgetragen war.

4.4.2 Bestimmung der Rauheit mittels Rasterkraftmikroskopie

In dieser Arbeit soll nicht der Effekt der Rauheit überprüft werden, wie Michalski *et al.* [27] es schon getan haben. Es soll lediglich überprüft werden, wie groß die Unterschiede zwischen den verschiedenen Kunststoffen sind. Daher ist im Folgenden nicht die gemessene Rauheit gegen die Mengen der anhaftenden Füllgüter aufgetragen.

Die Rauheit einer Grenzfläche und damit ihre tatsächliche Fläche kann mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie bestimmt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten und hergestellten Grenzflächen wurden mit einem AFM Autoprobe CP (Park Scientific Ltd.) abgerastert. Dabei wurde der Rauheitskoeffizient von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Flächen bestimmt. Es wurde im Tappingmodus gemessen. Die Software ProScan steuerte die Messung und analysierte die Ergebnisse. Die Messungen wurden mindestens an drei Stellen der Probe wiederholt. Dabei war die Auswahl der geeigneten Stellen sehr subjektiv, da auf einem Bildschirm die zu messende Stelle ausgewählt werden konnte.

4.4.3 Messung der Kontaktwinkel

Um die Grenzflächenspannung und die Hydrophilie zu bestimmen, bedient man sich der Messung von Kontaktwinkeln. In der vorliegenden Arbeit wurden diese mit Hilfe des Goniometers OCA40 (DataPhysics GmbH, Filderstadt) gemessen. Das Gerät wird über die Software SCA20 bedient, die auch die Tropfenkonturanalyse vornimmt. Für die Bestimmung der Kontaktwinkel wurde ein Tropfen der entsprechenden Flüssigkeit vordosiert und mit der Grenzfläche in Kontakt gebracht. Der aufgesetzte Tropfen wurde auf $3 \mu\text{l}$ Volumen aufgepumpt. Nachdem die Kanüle aus dem Tropfen entfernt wurde, konnten zwei Vorrückrandwinkel auf den jeweils gegenüberliegenden Seiten bestimmt werden. Der Tropfen wurde noch zweimal um je einen Mikroliter aufgepumpt und vermessen, bevor der Rückzugsrandwinkel bestimmt wurde. Dies

Tabelle 4.4: Grenzflächenspannung und deren Anteile der verwendeten Analyseflüssigkeiten (mN/m)

Flüssigkeit	gesamt	dispenser Anteil	polarer Anteil
Wasser	72,8	21,8	51,0
Diiodmethan	50,8	50,8	0,0
Ethylenglykol	47,7	30,9	16,8
Ethanol	23,7	19,3	4,4
Ethanol/Wasser	24,7	12,3	12,4

geschah, indem so viel Flüssigkeit aus dem Tropfen gesogen wurde, bis ein Zurückschreiten der Drei-Phasen-Punkte zu beobachten war. Bei besonders guter Wechselwirkung konnte so kein Randwinkel bestimmt werden.

Um die Grenzflächenspannung der gereinigten Polymergrenzflächen zu berechnen, wurden die Kontaktwinkel von Wasser, Diiodomethan und Ethylenglykol gemessen. Die so bestimmten Werte sind in Tabelle A.1 im Anhang zu finden.

Die jeweiligen Grenzflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten [139] wurden der Datenbank der Software entnommen, die auch die Berechnung der Grenzflächenspannung der Festkörper nach verschiedenen Modellen vornimmt. Sie sind in Tabelle 4.4 noch einmal aufgeführt. Die Ergebnisse der Berechnung finden sich in Tabelle 4.5. Zur Bestimmung der Hydrophilie wurden ergänzende Messungen mit Ethanol und einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1) durchgeführt. Die so ermittelten Werte werden im folgenden Kapitel mit den Ergebnissen der Ablaufversuche korreliert.

4.4.4 Untersuchungen des Kippwinkels

Die Versuche wurden mit dem oben erwähnten Kontaktwinkelmessgerät OCA40 durchgeführt. Auf die gereinigten Proben wurde ein Tropfen Wasser aufgesetzt, dessen Volumen $25 \mu\text{l}$ entsprach. Nun wurde das Gerät mit einer Geschwindigkeit von $2,7^\circ/\text{s}$ gekippt, bis der Tropfen sichtlich rollte. Die Messung wurde mit 25 Hz als Videosequenz aufgezeichnet. Der Kippwinkel wurde ebenfalls aufgezeichnet, so dass im Anschluss an die Messung die Auswertung erfolgen konnte. Der statische Vorrückrandwinkel, der ebenfalls für die Berechnung benötigt wird, wurde gemessen, bevor der Kippvorgang gestartet wurde. Die Kippwinkel wurden auf Glas, LDPE, PTFE, PP, PET, POM und Silikon mit Wasser bestimmt. Jede Messung wurde mindestens dreimal wiederholt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle A.2 im Anhang aufgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden den Restmengen der Standardfüllgüter entgegen gestellt.

4.4.5 Ablaufversuche

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Ablaufversuche wurden mit Flüssigkeiten ähnlicher Viskosität durchgeführt, um den in Kapitel 3.5.4 beobachteten Einfluss der Viskosität auszuschließen. Dabei handelt es sich um Ricinusöl, eine wässrige 1 % Lösung von Carboxymethylcellulose und die Emulsion, deren Herstellung in Kapitel 3.4.1 beschrieben ist. Die Vorgehensweise während der Messung ist in Kapitel 2.3 beschrieben.

4.5 Ergebnisse und Diskussion bezüglich der Eigenschaften der Packstoffgrenzflächen

Nachdem eine Auswahl bezüglich der Produktsimulanzien getroffen ist, kann nun das Ablaufverhalten von Ricinusöl, der wässrigen CM-Celluloselösung und der Emulsion auf verschiedenen Kunststoffen untersucht werden. In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse zunächst qualitativ betrachtet werden. Die Korrelation mit Stoffdaten wie zum Beispiel der Rauheit oder der Grenzflächenspannung erfolgt in späteren Kapiteln 4.5.1 und 4.5.4.

4.5.1 Rauheit der verwendeten Grenzflächen

Abbildung 4.5 zeigt den Rauheitskoeffizienten der Kunststoffe für zwei verschieden große Flächen. Dabei handelt es sich um das Verhältnis von real gemessener Fläche zu abgerasterter Fläche. Es sind jeweils drei Einzelmessungen pro Probe und Dimension dargestellt. Die Messstellen, an denen eine Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ abgerastert wurde, wurden über eine Mikroskopansicht bestimmt. Die kleineren Messstellen wurden innerhalb der größeren zuvor abgerasterten Fläche ausgewählt. So hat der Operator einen unmittelbaren Einfluss auf das Messergebnis. Die geringe Anzahl an Messwiederholungen erlaubt daher keine statistische Aussage.

Silikon zeigt einen sehr hohen Wert für die $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ große Fläche. Dies kann daran liegen, dass trotz gründlicher Reinigung Puder auf der Grenzfläche verblieben ist. Das Silikon wurde mit einer Puderschicht geliefert, die das Zusammenhaften der Rolle verhindern sollte. Dieses Puder wurde gründlich unter fließendem Wasser abgewaschen, bevor die Proben wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben gereinigt wurden. Allerdings scheint es, als wäre das Puder nicht vollständig entfernt worden. Auch PTFE zeigt einen leicht erhöhten Koeffizienten. Dieser ist aber nur geringfügig höher als UHMWPE oder POM. Die restlichen Kunststoffe und Glas sind alle ähnlich glatt.

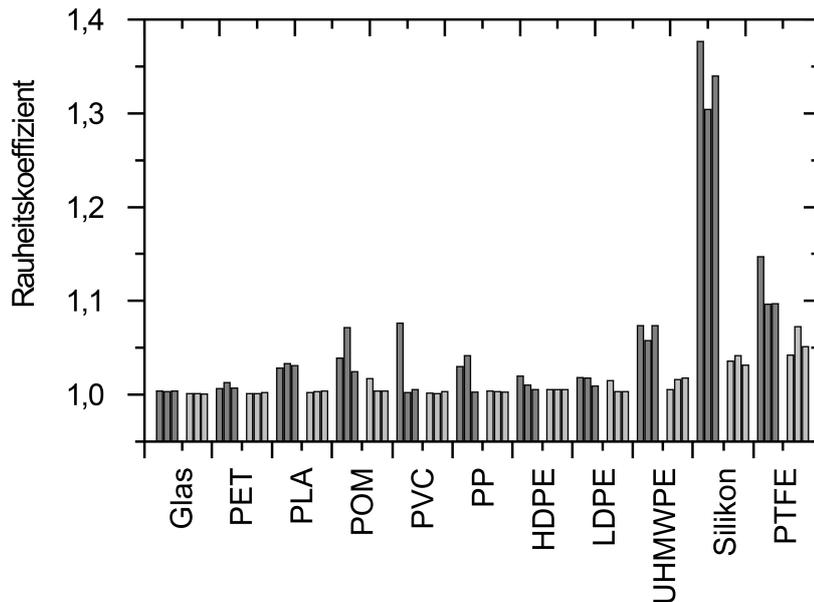


Abbildung 4.5: Rauheitskoeffizient der verwendeten Polymere und Glas für Flächen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (dunkelgrau) und $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (hellgrau)

Für die Betrachtung der Rückstandsmengen ist dieses Ergebnis sehr gut, da so die Rauheit weitgehend außer Acht gelassen werden kann. Lediglich bei Silikon können eventuelle Abweichungen der Restmengen von den Erwartungswerten mit einer erhöhten Rauheit erklärt werden.

4.5.2 Vergleich verschiedener Kunststoffe

Abbildung 4.6 zeigt links die Messkurve von Ricinusöl auf PTFE, PP, POM und Glas. Auf der rechten Seite sind dann die relativen Restmengen nach 25 min für alle getesteten Kunststoffe dargestellt. Ricinusöl hinterlässt auf nahezu allen Kunststoffen große benetzte Flächen und somit große Restmengen. Für die meisten Kunststoffe wird nach einer Zeit von 25 min ein Endwert erreicht, der zwischen 48 und 66 g/m^2 liegt. Positive Ausnahmen stellen Silikon, PP und PTFE dar. Auf Silikon läuft Ricinusöl sehr schnell ab und hinterlässt $27,4 \text{ g/m}^2$. Auf PP und PTFE verbleiben nur $9,5$ beziehungsweise $12,4 \text{ g/m}^2$, wobei es bei PP sehr lange dauert, bis dieser Wert erreicht ist (1100 s).

Abbildung 4.7 links zeigt beispielhaft die Messkurven von CM-Celluloselösung auf PTFE, PP, POM und Glas. Der Abfluss der 1 % CM-Celluloselösung erfolgt in der Regel sehr schnell. Der Großteil der Kunststoffe erreicht nach 100 s nahezu den Endwert. Dieser liegt unterhalb von 18 g/m^2 . PP und PTFE erreichen den niedrigsten Endwert. PVC erreicht zwar auch diesen Endwert, benötigt hierfür aber länger. Auf LDPE liegt der Endwert etwas über dem der

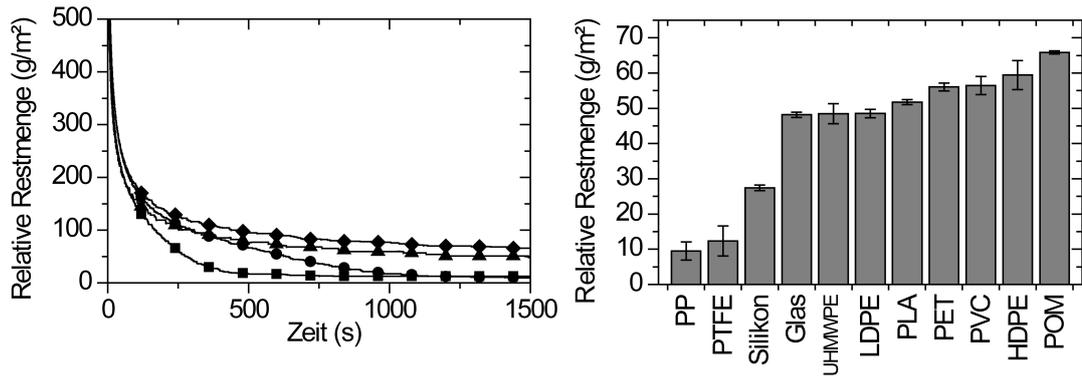


Abbildung 4.6: Abnahme der relativen Restmenge von Ricinusöl auf PTFE (Quadrate), PP (Punkte), POM (Rauten) und Glas (Dreiecke) mit der Zeit (links) und relative Restmengen von Ricinusöl nach 25 min auf den verschiedenen Grenzflächen (rechts)

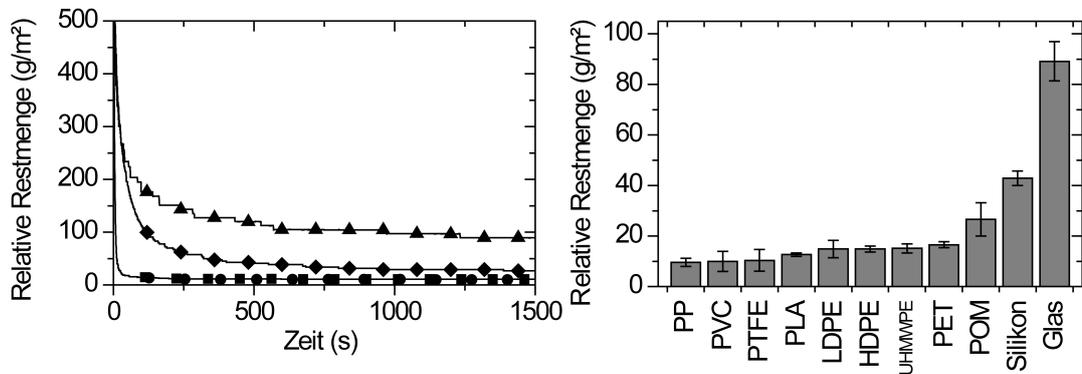


Abbildung 4.7: Abnahme der relativen Restmenge von CM-Celluloselösung auf PTFE (Quadrate), PP (Punkte), POM (Rauten) und Glas (Dreiecke) mit der Zeit (links) und relative Restmengen von CM-Celluloselösung (1 %) nach 25 min auf den verschiedenen Grenzflächen (rechts)

Besten. PET, HDPE, UHMWPE und PLA bilden das Mittelfeld. Ihr Endwert liegt in der Größenordnung des LDPE. POM und Silikon sind die beiden Kunststoffe mit den schlechtesten Ergebnissen. Ihre Endwerte scheinen nach 25 min noch nicht erreicht, betragen aber hier 26,6 beziehungsweise 42,9 g/m². Die CM-Celluloselösung zeigt auf allen Kunststoffgrenzflächen ein deutlich besseres Ablaufverhalten als auf Glas.

Wie Abbildung 4.8 links zeigt, ähneln die Abfließkurven der Emulsion eher denen des Ricinusöls, obwohl sie hauptsächlich aus der wässrigen CM-Celluloselösung besteht. Auf Glas und den meisten Kunststoffgrenzflächen werden Endwerte zwischen 31 und 95 g/m² erreicht. Polyolefine wie PP, LDPE und UHMWPE sind besser. Sie erzielen nahezu Endwerte wie PTFE, benötigen hierfür allerdings deutlich mehr Zeit. PTFE ist der Kunststoff, auf dem die

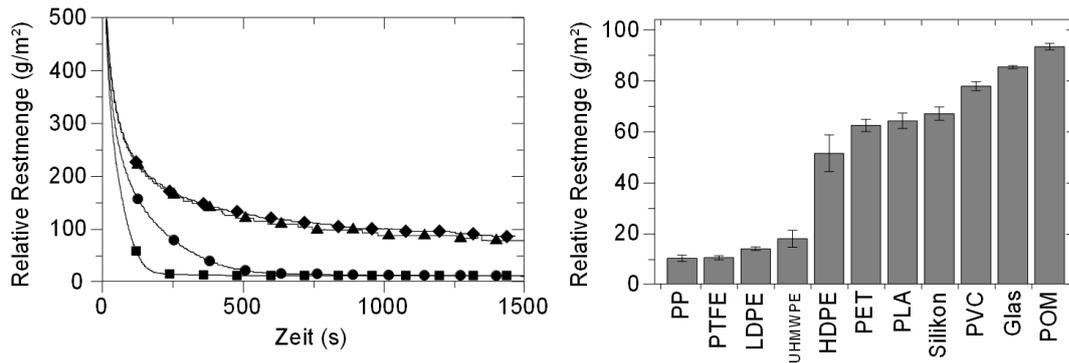


Abbildung 4.8: Abnahme der relativen Restmenge von der Emulsion auf PTFE (Quadrate), PP (Punkte), POM (Rauten) und Glas (Dreiecke) mit der Zeit (links) und relative Restmengen von der Emulsion nach 25 min auf den verschiedenen Grenzflächen (rechts)

Emulsion zu Beginn der Messung am schlechtesten haftet. Da die Restmengen der Emulsion eher in der Größenordnung der Restmengen des Ricinusöls liegen, kann angenommen werden, dass die Öltröpfen stärker mit den Kunststoffen interagieren als die kontinuierliche Phase der Emulsion. Die Arbeiten von Dresselhuis *et al.* [140] stützen diese These. Sie untersuchten das Spreitverhalten von proteinstabilisierten Emulsionstropfen auf hydrophoben und hydrophilen Grenzflächen und fanden heraus, dass sich Öltröpfen an hydrophoben Grenzflächen anlagern und dort spreiten.

4.5.3 Einfluss der chemischen Struktur auf die Rückstandsmenge

Wie eingangs erwähnt soll auch auf die strukturellen Unterschiede der Kunststoffe eingegangen werden. So sollen unterschiedliche Substituenten verglichen werden. Außerdem soll untersucht werden, ob die Dichte des Polyethylens einen Einfluss haben kann.

In Abbildung 4.9 sind die Restmengen der Standardfüllgüter auf PE, PP und PVC nach 25 min Ablaufdauer dargestellt. Für Ricinusöl gibt es einen Trend, der mit dem induktiven Effekt einhergeht. So steigt die Restmenge in der Reihenfolge $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl}$. Die CH_3 -Gruppe hat bekanntlich einen +I-Effekt, der Wasserstoff keinen und das Chloratom einen -I-Effekt. Somit ändert die Partialladung der Substituenten von positiv über neutral bis negativ. Eigentlich sollte Ricinusöl mit polarisierten Grenzflächen schlechter wechselwirken als mit neutralen, da es selbst ungeladen ist. Es ist wahrscheinlich, dass weitere Faktoren wie beispielsweise die Grenzflächenspannung des Festkörper einen überlagernden Einfluss auf die Restmenge haben. Die Restmengen der CM-Celluloselösungen werden in dieser Messreihe nicht beeinflusst. Sie sind innerhalb des Fehlers gleich. Von der Emulsion verbleiben auf den Polyolefinen innerhalb

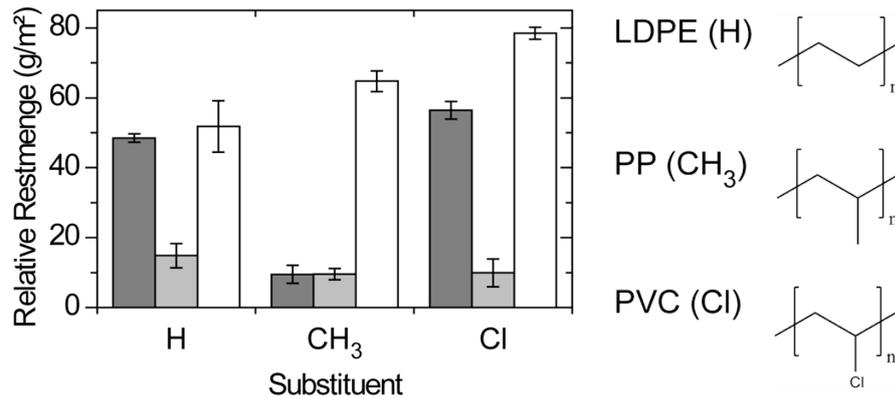


Abbildung 4.9: Relative Restmengen von Ricinusöl (dunkelgrau), CM-Celluloselösung (hellgrau) und Emulsion (weiß) nach 25 min auf LDPE (H), PP (CH₃) und PVC (Cl)

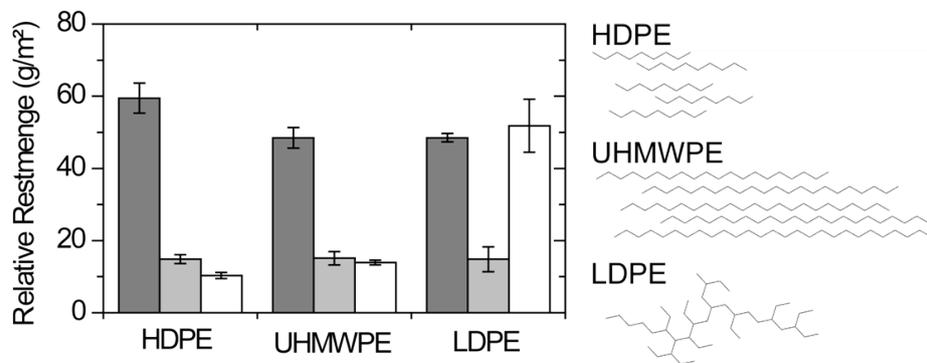


Abbildung 4.10: Relative Restmengen von Ricinusöl (dunkelgrau), CM-Celluloselösung (hellgrau) und Emulsion (weiß) nach 25 min auf HDPE, UHMWPE und LDPE

des Fehlers gleiche Restmengen. Auf dem chlorhaltigen Polymer sind die Rückstände größer. Hier wird der in Kapitel 4.5.4 diskutierte Einfluss der Grenzflächenspannung der Festkörper deutlich.

Für die Untersuchung verschiedener Polyethylene wurden HDPE, LDPE und UHMWPE ausgewählt. Diese Kunststoffe unterscheiden sich in ihrer Herstellungsmethode und haben unterschiedliche Eigenschaften wie beispielsweise die Kristallinität oder Dichte. Diese Eigenschaften können wichtig sein, da bei Kontakt zu einem Füllgut niedermolekulare organische Bestandteile den Kunststoff anquellen oder in ihn hinein migrieren könnten. In Abbildung 4.10 sind die relativen Restmengen von Ricinusöl, CM-Celluloselösung und der Emulsion auf PE gezeigt. Die Restmengen des Ricinusöls nehmen mit sinkender Dichte leicht ab. Eigentlich sollten sich die Seitenketten der Ricinolsäure in ein weniger dichtes Netzwerk von PE-Ketten besser einhängen können und so mit sinkender Dichte größere Restmengen erzeugen. Aller-

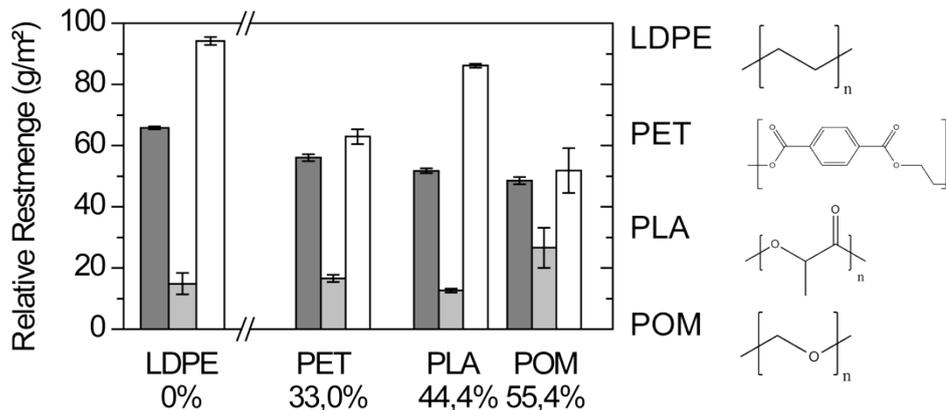


Abbildung 4.11: Relative Restmengen auf Kunststoffen mit unterschiedlich hohem Sauerstoffgehalt von Ricinusöl (dunkelgrau), CM-Cellulose (hellgrau) und Emulsion (weiß) nach 25 min

dings sind die Unterschiede sehr gering, so dass es schwer fällt, eine konkrete Aussage zu treffen. Für die wässrige Lösung von CM-Cellulose ist kein Einfluss feststellbar. Dies war auch nicht zu erwarten, da weder Wasser noch die Cellulose besonders gut mit Polyolefinen wechselwirken sollten. Für die Emulsion kehrt sich der Trend um. Hier verbleibt auf LDPE eine deutlich größere Restmenge als auf den beiden anderen Polyethylenen. Dies könnte daran liegen, dass der Emulgator Tween[®]20 besser auf LDPE absorbiert als auf den beiden anderen Kunststoffen.

Während HDPE und UHMWPE aufgrund ihrer linearen Struktur kristalline Domänen ausbilden, ist dies bei dem stark verzweigten LDPE nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß möglich. Gerade diese verzweigte Struktur kann als Grund für die verstärkte Adhäsion der Emulsion gelten. Auch Tween[®]20 hat eine eher globuläre Struktur, die sich an das LDPE anlagern kann und so die Polarität der Grenzfläche heraufsetzen kann. Um diese These zu verifizieren, könnte man Adsorptionsversuche an den drei PE-Typen durchführen.

Nachfolgend wird die Polarität des Kunststoffes, die durch die chemische Struktur bedingt ist, näher betrachtet. Polyolefine sind zum Beispiel unpolar. Sie besitzen keine Heteroatome oder sonstige polarisierbaren Gruppen. Führt man nun der Polymerkette Sauerstoff hinzu, indem man beispielsweise vom PE zum POM übergeht, erhöht sich der Sauerstoffanteil und somit die Polarität. In Abbildung 4.11 ist dieser Übergang gezeigt. Der Sauerstoffanteil wird von 0 % bei LDPE auf etwa 55 % bei POM erhöht. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass es sich bei dem Sauerstoffanteil um eine theoretische Eigenschaft des Volumens handelt. An der Grenzfläche eines Kunststoffes allerdings orientieren sich die Polymerketten so, dass die Wechselwirkungen minimal sind. Daher stimmt die chemische Grenzflächenzusammensetzung oft nicht mit der der Volumenphase überein.

Für Ricinusöl ist ein leicht fallender Trend zu erkennen. Je mehr Sauerstoff im Kunststoff vorhanden ist, desto weniger Restmenge bleibt zurück. Dies ist auch zu erwarten, da es sich bei Ricinusöl um eine eher unpolare Flüssigkeit handelt. Die Restmengen der CM-Celluloselösung bleiben konstant, bis der Sauerstoffanteil bei POM über 50 % gestiegen ist. Dann ist ein Anstieg zu verzeichnen. Bei den anhaftenden Massen der Emulsion ist ein ähnlicher Trend zu beobachten wie bei Ricinusöl. Nur treten hier bei PLA deutlich höhere Restmengen auf als erwartet. Da kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar ist, müssen wohl andere überlagernde Effekte vorhanden sein. Eine weiter gehende Aussage ist an dieser Stelle nicht möglich.

4.5.4 Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Rückstandsmenge

Die nach Wu berechneten Grenzflächenspannungsanteile der getesteten Kunststoffe sind in Tabelle 4.5 angegeben. Zur Berechnung wurden die Vorrückrandwinkel und die Rückzugsrandwinkel verwendet. So ergibt sich ein Bereich, in dem sich die Grenzflächenspannung des Festkörpers befindet. Die Kontaktwinkel der Standardflüssigkeiten befinden sich im Anhang in Tabelle A.1.

Die meisten Kunststoffe haben eine Gesamtgrenzflächenspannung zwischen 29 und 43 mN/m, wenn man den Vorrückrandwinkel der Analyseflüssigkeiten als Berechnungsgrundlage nutzt. Nur PTFE zeigt erwartungsgemäß eine geringere Grenzflächenspannung. Glas, das in der Arbeit als Negativbeispiel verwendet wird, hat eine Grenzflächenspannung von 66,6 mN/m. Alle Polyolefine, aber auch PTFE, PET und Silikon weisen nahezu nur einen dispersen Anteil auf. PLA, POM und Glas haben einen höheren polaren Anteil. Dieser macht für Glas sogar rund zwei Drittel der Gesamtspannung aus.

Betrachtet man die Anteile der Grenzflächenspannung auf Grundlage der Rückzugsrandwinkel, erhält man im allgemeinen höhere Werte. Dabei sind die Veränderungen für den polaren Anteil deutlich geringer als für den dispersen Anteil der Grenzflächenspannung. Der disperse Anteil von POM steigt am stärksten, was an der starken Hysterese aller drei Messflüssigkeiten liegt. Auch für Glas liegen die Anteile der Grenzflächenspannung je nach Berechnungsgrundlage deutlich auseinander. Während der disperse Teil hier aber abnimmt, steigt der eh schon hohe polare Anteil noch an.

Im Folgenden wird die Grenzflächenspannung betrachtet, die aus den Vorrückrandwinkeln berechnet wurde, da diese meist in der Literatur herangezogen wird, die sich mit der Adhäsion von Füllgütern beschäftigt. Die beiden Komponenten der Grenzflächenspannung werden nun den relativen Restmengen des Ricinusöls, der CM-Celluloselösung und der Emulsion

Tabelle 4.5: Grenzflächenspannung der eingesetzten Festkörper nach Wu (mN/m)

Kunststoff	berechnet aus Vorrückrandwinkeln		berechnet aus Rückzugrandwinkeln	
	disperser Anteil	polarer Anteil	disperser Anteil	polarer Anteil
PTFE	14,7 ± 0,3	1,3 ± 0,2	25,4 ± 1,6	1,9 ± 0,8
Silikon	23,2 ± 0,5	0,8 ± 0,2	33,4 ± 0,9	3,0 ± 0,4
LDPE	28,4 ± 0,5	0,3 ± 0,2	34,3 ± 0,9	2,1 ± 0,4
PP	28,6 ± 0,5	1,0 ± 0,2	30,2 ± 0,3	3,1 ± 0,1
HDPE	30,3 ± 0,6	0,5 ± 0,3	34,8 ± 0,5	1,2 ± 0,4
UHMWPE	30,3 ± 0,6	1,5 ± 0,4	37,7 ± 0,9	5,4 ± 0,7
PVC	32,3 ± 1,0	2,0 ± 0,3	41,0 ± 2,1	4,9 ± 0,7
PET	39,6 ± 1,1	0,0 ± 0,3	49,1 ± 0,5	0,4 ± 0,2
POM	30,2 ± 1,0	10,9 ± 0,4	47,1 ± 0,6	7,2 ± 0,3
PLA	35,2 ± 0,8	6,8 ± 0,4	45,4 ± 0,4	7,7 ± 0,3
Glas	25,5 ± 0,4	41,2 ± 0,5	16,8 ± 0,0	56,7 ± 0,1

entgegengestellt.

Wie in Abbildung 4.12 dargestellt ist, steigt die relative Restmenge des Ricinusöls, wenn der disperse Anteil der Grenzflächenspannung zunimmt. Es kann also für ölige Produkte die Beobachtung Michalskis bestätigt werden. PP sticht hier hervor. Bei einem dispersen Anteil der Grenzflächenspannung von 28,6 mN/m verbleiben nur 9,6 g/m² auf der Grenzfläche. Eine Erklärung könnte sein, dass die Methylgruppen des PP sich so günstig anordnen können, dass eine sehr geringe Wechselwirkung, ähnlich der des Silikons, erzielt wird. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten PP handelt es sich um eine technische Folie, die laut Hersteller einem Gemisch unterschiedlicher Granulate hergestellt wurde. Ein Großteil des industriell genutzten PP ist isotaktisch [34].

Für den polaren Anteil ist kein eindeutiger Trend feststellbar. Für Werte zwischen 0 und 2 mN/m sind Restmengen bis zu 60 g/m² zu beobachten. Kunststoffe mit höherem polaren Anteil haben ebenfalls hohe Rückstandsmengen. Man könnte annehmen, dass gerade im niederenergetischen Bereich weitere Faktoren die Menge der adhähierenden Flüssigkeit beeinflussen. Die Beobachtungen von Loibl, Schmidt *et al.* [31, 45] für Ricinusöl können hier nicht direkt bestätigt werden. Zwar wird sowohl in der Literatur als auch in der vorliegenden Arbeit ein Anstieg beobachtet, allerdings ist er hier nicht linear. Die Divergenz der Ergebnisse können durch die unterschiedlichen Versuchsaufbauten erklärt werden. Während die in dieser Arbeit präsentierten Daten auf die benetzte Fläche normiert werden, sind die Ergebnisse der Publikationen relativ zur aufgetragenen Masse.

In der Abbildung 4.13 sind die relativen Restmengen der CM-Celluloselösung gegen die Anteile der Grenzflächenspannung aufgetragen. Als erstes bemerkt man, dass diese deutlich unterhalb derer des Ricinusöls liegen. Dies wurde in Kapitel 4.5.2 schon erwähnt. Des Wei-

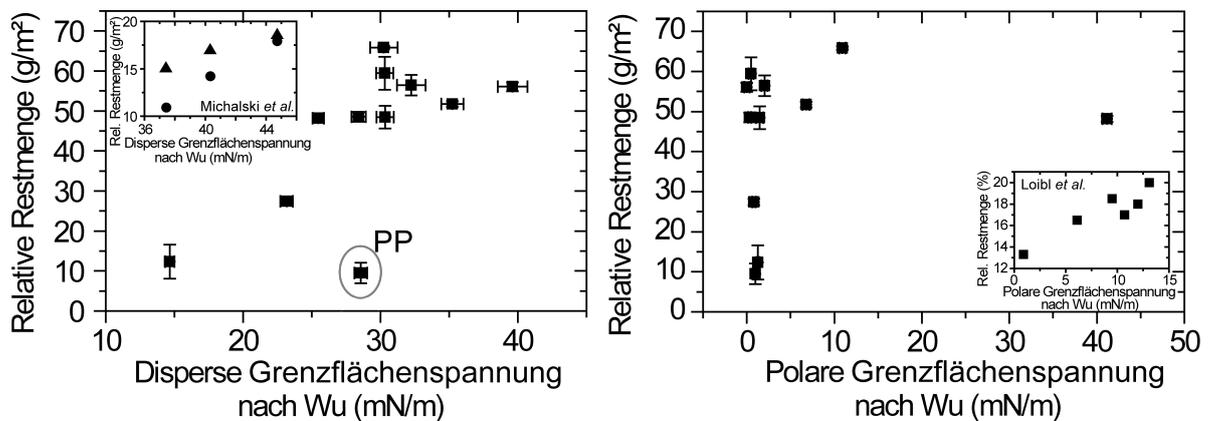


Abbildung 4.12: Relative Restmengen des Ricinusöls nach 25 min in Abhängigkeit des dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung der Kunststoffe; im Vergleich dazu Ergebnisse von Michalski *et al.* [2] für Olivenöl (Dreiecke) und Sonnenblumenöl (Kreise) und Loibl, Schmidt *et al.* [31, 45] für Ricinusöl

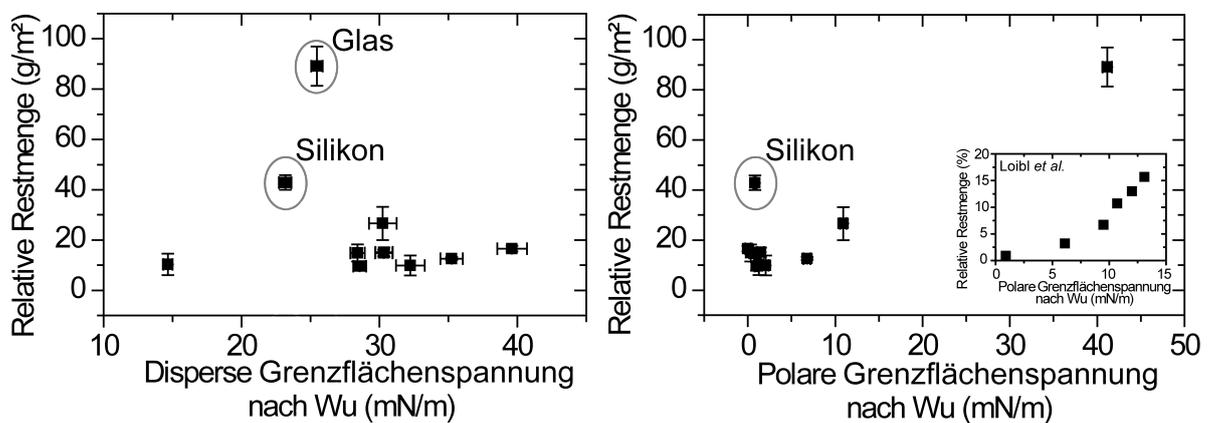


Abbildung 4.13: Relative Restmengen der CM-Celluloselösung nach 25 min in Abhängigkeit des dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung der Kunststoffe; im Vergleich dazu Ergebnisse von Loibl *et al.* [31, 45] für eine Rheozanlösung (0,8 %)

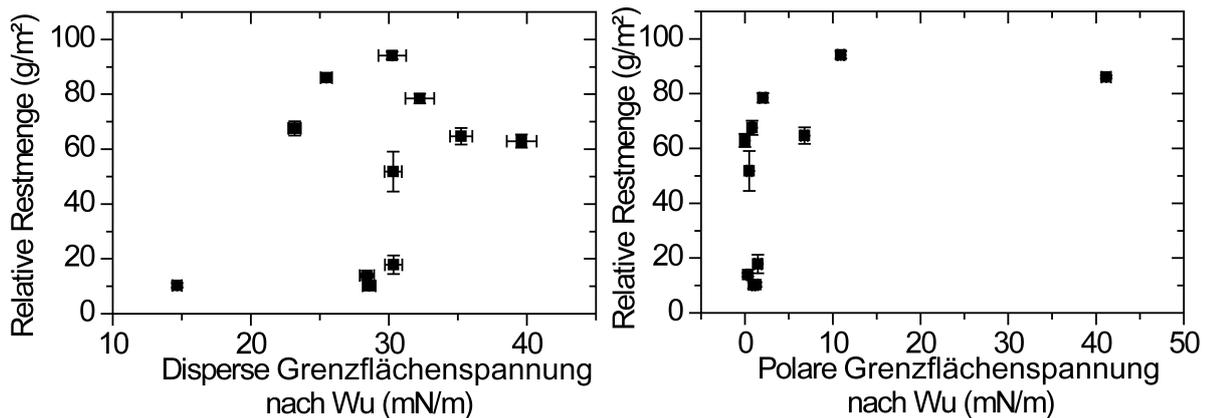


Abbildung 4.14: Relative Restmengen der Emulsion nach 25 min in Abhängigkeit des dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung der Kunststoffe

teren kann hier ebenfalls ein leicht steigender Trend für den dispersen Anteil angenommen werden, wenn man die Werte für Silikon und Glas außer Acht lässt. Für Silikon darf hier nochmals darauf verwiesen werden, dass die Rauheit sehr hoch ist. Dies kann zu höheren Rückständen führen. Außerdem kann durch mögliche Puderrückstände eine andere chemische Grenzflächenzusammensetzung vorherrschen, wenn es sich bei dem Puder beispielsweise um hydrophile Verbindungen handelt. Das Glas hingegen ist sehr glatt, hat aber die höchste Grenzflächenspannung, da der polare Anteil sehr hoch ist.

Ein deutlicherer Zusammenhang kann zwischen der relativen Restmenge und dem polaren Anteil festgestellt werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Lösung selbst aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung polar ist, was sich in ihrem polaren Anteil der Grenzflächenspannung ausdrückt (vergleiche hierzu Kapitel 3.5.3). So kann auch die große Restmenge auf Glas erklärt werden. Diese hängt also nicht vom dispersen, sondern vom polaren Anteil ab. Dieses Ergebnis ist mit den Beobachtungen von Loibl, Schmidt *et al.* [31, 45] gut zu vereinbaren. Sie beobachteten ebenfalls einen Anstieg der Restmengen von einer wässrigen Rheozanlösung mit steigendem polaren Anteil. Ein Zusammenhang zwischen dem dispersen Anteil der Grenzflächenspannung und der Restmengen konnte nicht hergestellt werden.

Bei der Interpretation der Ergebnisse für die Emulsion ist Vorsicht geboten, da hier grenzflächenaktive Substanzen eingesetzt wurden, die die Grenzflächen beeinflussen. Michalski *et al.* [1] schlossen aus den gemessenen Restmengen, dass Glas durch die Emulgatoren hydrophobiert wird. Auf hydrophoben Grenzflächen dagegen lagern sich die Tenside und Proteine so an, dass die Grenzfläche hydrophiler wird.

Dieser autohydrophobe Effekt wird in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Für die Gegenüberstellung der Restmenge gegen

den dispersen Anteil der Grenzflächenspannung lässt sich kein eindeutiger Verlauf ausmachen. Zwar weist PTFE mit dem geringsten dispersen Anteil die wenigsten Rückstände auf, aber alle anderen aufgetragenen Werte streuen stark.

Der Verlauf der Restmenge gegen den polaren Anteil zeigt Ähnlichkeit zu den Ergebnissen für Ricinusöl. So scheint es, dass der hohe Anteil an Wasser in der Emulsion keinen Einfluss hat. Das würde bedeuten, dass hauptsächlich der Emulgator und die Ölphase mit der Grenzfläche wechselwirken.

Die relativen Restmengen der Standardfüllgüter sind in allen drei Fällen gegen die Anteile der Grenzflächenspannung aufgetragen, die aus den Vorrückrandwinkeln nach dem Modell von Wu berechnet wurden. Dies war notwendig, um die Ergebnisse mit den Literaturwerten von Michalski *et al.* [1] und Loibl, Schmidt *et al.* [31, 45] vergleichen zu können. Wie in Tabelle 4.5 jedoch dargestellt ist und im Vorfeld in Kapitel 4.2.2 schon diskutiert wurde, wird die Grenzflächenspannung größer, wenn der Rückzugsrandwinkel als Berechnungsgrundlage angenommen wird. Da bei realen Proben der „wahre“ Kontaktwinkel zwischen diesen beiden bestimmbar Randwinkeln liegt, ist die angenommene Grenzflächenspannung stets zu hoch, wenn der Vorrückrandwinkel als Grundlage dient. Die Korrelation zwischen den Restmengen und den Grenzflächenspannungsanteilen aus den Rückzugsrandwinkeln ergab jedoch keinen deutlichen Unterschied. Im Anhang in Abbildung A.3 ist dennoch die Auftragung der relativen Restmenge gegen die Grenzflächenspannung aus den Rückzugrandwinkeln dargestellt.

Eine Grundsatzdiskussion zur Bestimmung der Grenzflächenspannung aus Kontaktwinkelanalysen ist gegenwärtig in der Literatur zu verfolgen [89, 97, 114, 141, 142]. Dabei wird diskutiert, welche Be- und Entnetzungsanalysen sinnvoll generell sind.

4.5.5 Einfluss der Hydrophilie auf die Rückstandsmenge

Die Hydrophilie $W_{aWasser}^p$ soll den Term des polaren Anteils der Grenzflächenspannung ersetzen. Es handelt sich hierbei um eine Funktion des polaren Anteils der Grenzflächenspannung von Wasser und zweier grenzflächenspezifischer Kenngrößen. Die Bestimmung ist in Kapitel 4.2.3 beschrieben.

Korreliert man die Restmengen aus den Ablaufversuchen mit der Hydrophilie, kann für Ricinusöl ein logarithmischer Verlauf in Abbildung 4.15 erkannt werden. Da das Öl nur geringe polare Eigenschaften hat, sollte es kaum zu Wechselwirkungen kommen. Der Einfluss der Hydrophilie sollte also viel geringer sein als für die CM-Celluloselösung.

Im Gegensatz dazu sollte die Restmenge der CM-Celluloselösung auf die Hydrophilie der Grenzfläche reagieren, da sie hauptsächlich aus Wasser besteht. In Abbildung 4.16 ist so auch ein deutlich positiver Trend zu erkennen. Die großen Rückstandsmengen auf Silikon kann mit

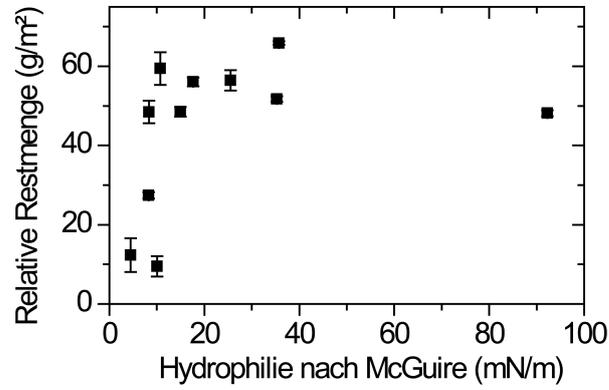


Abbildung 4.15: Relative Restmengen des Ricinusöls nach 25 min in Abhängigkeit der Hydrophilie nach McGuire der Kunststoffe

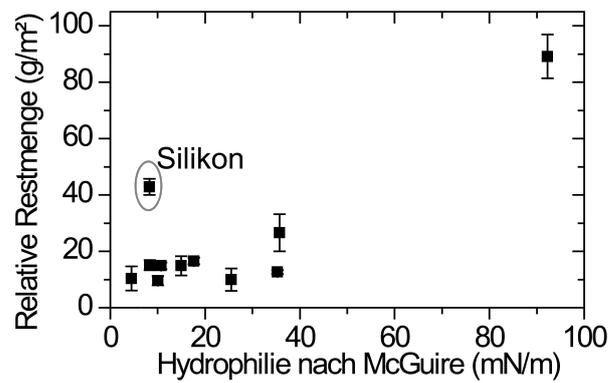


Abbildung 4.16: Relative Restmengen der CM-Celluloselösung nach 25 min in Abhängigkeit der Hydrophilie nach McGuire der Kunststoffe

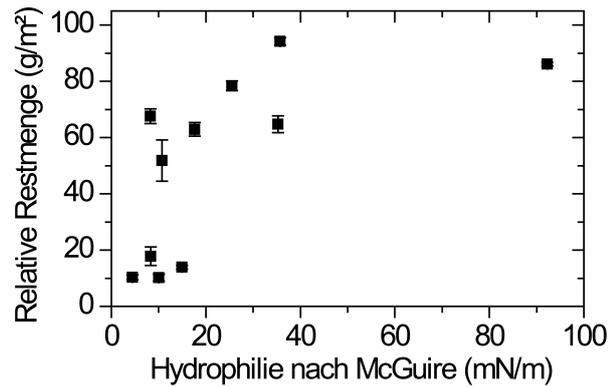


Abbildung 4.17: Relative Restmengen der Emulsion nach 25 min in Abhängigkeit der Hydrophilie nach McGuire der Kunststoffe

der sehr rauen Struktur aufgrund der Puderreste auf der Polymergrenzfläche erklärt werden. Wie in Kapitel 4.5.1 diskutiert, liegt der Rauheitskoeffizient deutlich über dem der anderen Grenzflächen.

In [1] beobachteten Michalski *et al.* Zusammenhänge zwischen den Restmengen diverser Emulsionen und der Hydrophilie. Die Restmenge stieg bei ihnen an, wenn die Hydrophilie der Grenzfläche erhöht wurde. Allerdings erreichen manche Emulsionen einen Plateauwert, wie es auch in der vorliegenden Arbeit in Abbildung 4.17 beobachtet wird. Daraus schließen Michalski *et al.*, dass es andere Einflussfaktoren geben muss, die die Adhäsion stärker beeinflussen.

4.5.6 Einfluss der Adhäsionsstärke auf die Rückstandsmenge

Die Adhäsionsstärke gilt als Maß für das Anhaften kleiner Tropfen auf geeigneten Flächen. Sie wird aus dem Kippwinkel berechnet, bei dem der Tropfen beginnt, von der Grenzfläche abzurollen. Der linke Teil der Darstellung 4.18 zeigt die Adhäsionsstärke der in der vorliegenden Arbeit getesteten Grenzflächen sowie die Ergebnisse von Rios *et al.* [105] ab.

Auffallend ist der sehr niedrige Wert für Glas und der sehr hohe Wert für PTFE. POM und Silikon haben ähnlich geringe Adhäsionsstärken. Die Polyolefine haben das gleiche Niveau wie PET, das etwa doppelt so hoch ist wie das von POM und Silikon. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Adhäsionsstärken für PET liegen in der gleichen Größenordnung wie die Adhäsionsstärke für PC, die von Rios *et al.* [105] gemessen wurde. Da die chemische Struktur recht ähnlich ist, handelt es sich auch hier um eine gute Übereinstimmung. Rios *et al.* untersuchten unter anderem PTFE, PP und Silikon. Sie fanden den selben Trend wie in dieser Arbeit und erklärten die große Adhäsionsstärke von PTFE mit dem hohen Kippwinkel. Auf molekularer Ebene wird angenommen, dass die Wasserstoffbrückenbindung

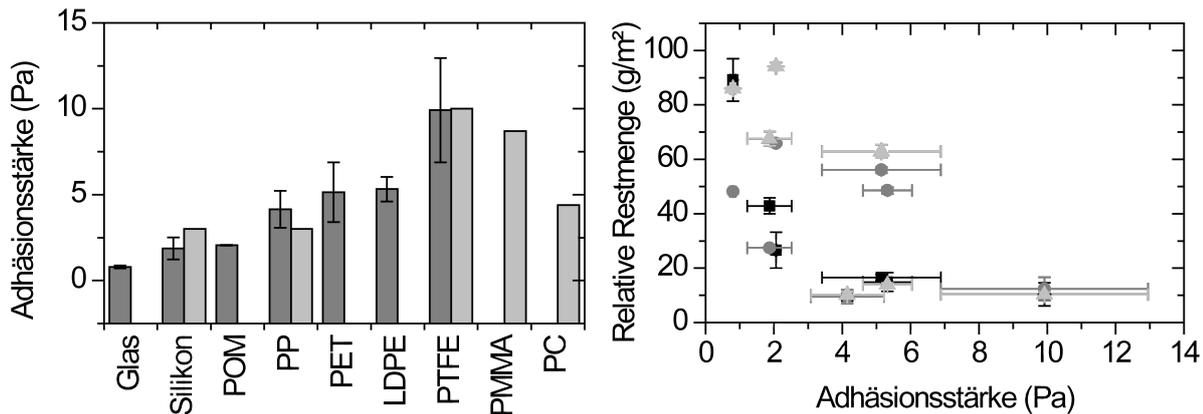


Abbildung 4.18: Adhäsionsstärke verschiedener Kunststoffe (links) aus eigenen Messungen (dunkelgrau) und nach Rios *et al.* [105] (hellgrau) und relative Restmenge von CM-Celluloselösung (Quadrate), Ricinusöl (Punkte) und Emulsion (Dreiecke) nach 25 min in Abhängigkeit der Adhäsionsstärke (rechts)

zwischen Wasser und der polarisierten C-F-Bindung sehr stark ist. Diese muss beim Abrollen des Tropfens immer wieder gebrochen werden.

Gao und McCarthy [141] bestätigen, dass PTFE durchaus hydrophil sein kann und heben hervor, dass es wichtig ist, sowohl Vorrück- und Rückzugsrandwinkel wie auch den Kippwinkel zu bestimmen, um die Hydrophobizität einer Grenzfläche zu beschreiben. Für tatsächlich hydrophobe Grenzflächen werden ein hoher statischer Kontaktwinkel und ein geringer Kippwinkel benötigt.

Des Weiteren vergleichen Rios *et al.* [105] auch die Adhäsionsstärke von Wasser auf Silikon und PP. Beide Polymere wechselwirken über Methylgruppen mit der Wasserphase, die Adhäsionsstärke für Silikon ist jedoch geringer als für PP. Die Unterschiede zwischen Silikon und PP lassen sich erklären, wenn man die Beweglichkeit des Kettenrückgrats betrachtet.

Laut Deanin [143] sind die Silikonketten beweglicher als die Polypropylenketten. Durch das größere freie Volumen der Methylketten am Silikonrückgrat sind im Vergleich zum starreren PP weniger Methylgruppen pro Moleküloberfläche in der Lage, mit den Molekülen im Wassertropfen Wechselwirkungen einzugehen. Die etwas höhere Adhäsionsstärke des LDPE ist damit zu erklären, dass die Methylgruppen schlechter mit Wassermolekülen wechselwirken als Wasserstoff. Rein aus diesem Blickwinkel heraus ist nicht erklärbar, warum das polarere POM eine noch geringere Adhäsionsstärke aufweist.

Bei gut benetzbaren Grenzflächen wie beispielsweise POM oder auch Glas wird der Abrollwinkel sehr schnell erreicht, da die Flüssigkeit bestrebt ist, die Grenzfläche gut zu benetzen. Der Winkel, bei dem eine Entnetzung beobachtet wird, wird nicht in die Berechnung mit einbezogen.

Da die Adhäsionsstärke folglich ein Maß für das Anhaften kleiner Tropfen ist, soll überprüft werden, ob die Restmengen nach 25 min Ablaufzeit mit dieser Größe korrelieren. In den Experimenten wurde beobachtet, dass nach einer derart langen Ablaufdauer oft nur noch Tropfen der Füllgutflüssigkeit an der Grenzfläche hängen. Abbildung 4.18 rechts zeigt die relativen Restmengen der Standardfüllgüter aufgetragen gegen die Adhäsionsstärke der Grenzflächen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Trend für alle drei Füllgüter ähnlich ist. Je kleiner die Adhäsionsstärke ist, desto größer werden die Restmengen. Dies entspricht nicht den Erwartungen. Vielmehr sollte der umgekehrte Fall eintreten, da bei kleinen Adhäsionsstärken auch noch leichte Tropfen von einer vertikalen Grenzfläche abrollen sollten. Die Adhäsionsstärke ist also kein geeignetes Maß, um die Restmenge vorherzusagen.

4.6 Fazit

Die Eigenschaften der Packstoffgrenzfläche haben einen entscheidenden Einfluss auf die Rückstände flüssiger Produkte. Im Kapitel 4 wurden daher diese Charakteristika untersucht. Die Rauheit der Grenzflächen wurde mittels AFM gemessen. Die Grenzflächenspannung und die Hydrophilie wurden als thermodynamische Kenngrößen aus den statischen Kontaktwinkeln von reinen Standardflüssigkeiten bestimmt. Aus den dynamischen Abrollwinkeln von Wasser wurde die Adhäsionsstärke berechnet. Die erhöhte Rauheit des Silikons kann als Grund für das schlechte Abschneiden in den Ablaufuntersuchungen gesehen werden. Aufgrund des dauerhaften Füllgutkontaktes der inneren Verpackungsflächen kommt es hier nicht zur Ausbildung des Lotuseffektes®.

Für dieses Kapitel kann also zusammengefasst werden, dass

- es erstrebenswert ist, die Grenzfläche möglichst glatt zu halten.
- Bei der Korrelation mit den Ablaufergebnissen der Standardfüllgüter Ricinusöl, CM-Celluloselösung und der Emulsion zeigte sich, dass besonders der disperse Anteil der Grenzflächenspannung das Ausmaß der Adhäsion bestimmt. Je geringer dieser ist, desto weniger Produkt bleibt zurück.
- Die Hydrophilie einer Grenzfläche spielt vor allem bei polaren, wasserbasierten Produkten eine Rolle. Sie sollte möglichst gering sein, um die Rückstände zu minimieren.
- Eine weitere Kenngröße einer Grenzfläche ist die Adhäsionsstärke. Sie ist allerdings nicht geeignet, um die relativen Restmengen vorherzusagen. Auch die Wechselwirkungsenergie, die auf Basis des Tropfenumfangs berechnet wird, ist dazu nicht geeignet.

4 Eigenschaften der Packstoffgrenzfläche

Verpackungen aus Polyolefinen sind aus den oben genannten Erkenntnissen denen aus PET, PLA oder POM vorzuziehen.

5 Wechselwirkung zwischen Füllgut und Verpackungsmaterial

*Welcome those big, sticky, complicated problems.
In them are your most powerful opportunities.
zugeschrieben Ralph Marston (1907 - unbekannt)*

Bislang wurden die Eigenschaften des Füllgutes und der Packstoffgrenzfläche getrennt voneinander betrachtet. Um die Phänomene an der Grenzfläche erklären zu können, sollen nun die Wechselwirkungen untersucht werden, die bei einem Kontakt zwischen Füllgut und Packstoffgrenzfläche auftreten. Zu Beginn werden Kenngrößen wie die Adhäsionsarbeit pro Fläche und die Zugspannung vorgestellt, die das Ausmaß der Adhäsion beschreiben. Wie schon zuvor erwähnt, sollen auch komplexere Füllgüter untersucht werden. Hierzu wird in diesem Kapitel ein wässriges Füllgutsimulanz mit Tensiden versetzt. Die Veränderung der Benetzung sowie das Ausmaß der Tensidadsorption werden untersucht und mit den veränderten Restmengen der anhaftenden Simulanzien verglichen. Abschließend wird noch darauf eingegangen, welchen Effekt Spülvorgänge während der Herstellung und Befüllung der Behälter haben können.

5.1 Bisherige Arbeiten zu Interaktionen von Flüssig-Fest-Systemen

Für niederviskose Öle bewiesen Michalski *et al.* [2], dass die am Verpackungsmaterial anhaftende Restmenge nach den Ablaufversuchen linear steigt, wenn die Adhäsionsarbeit zwischen Öl und Grenzfläche steigt. Die unterschiedlichen Steigungen in der Darstellung der Ölrestmengen gegen die Adhäsionsarbeit wurden auf rheologische Faktoren zurückgeführt, die die Restmenge beeinflussen. Weitere Untersuchungen für Füllgüter auf Wasserbasis oder Emulsionen, bei denen die Adhäsionsarbeit pro Fläche, die mit Hilfe der Young-Dupré-Gleichung bestimmt wurde, den Ergebnissen von Ablaufversuchen gegenübergestellt, gibt es bislang noch nicht.

Umfassende Arbeiten gibt es hingegen zu der Bestimmung der Klebrigkeit mit Hilfe des *Tacktests*. Green [144] definierte den Ausdruck *Tackiness*/Klebrigkeit 1941 als Zugwiderstand zwischen zwei Grenzflächen. Die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit, die Viskosität und die Kohäsion sollen zur Zugspannung, dem Maß für die Klebrigkeit, beitragen. In Untersuchungen im Hinblick auf dickflüssige Füllgüter wird oft der Ausdruck Klebrigkeit verwendet. Boyd *et al.* [145] beobachteten die Abhängigkeit der Klebrigkeit realer Lebensmittel von der Zuggeschwindigkeit. Auch die Kontaktzeit wird von Boyd *et al.* als Einflussfaktor identifiziert. Für Zuckersirup/Stahl-Systeme wurde von Brennen und Mohamed eine lineare Abhängigkeit der Klebrigkeit von der Viskosität und der Grenzflächenspannung gefunden [25]. Letztere wurde 2007 von Adhikari *et al.* [22] bestätigt. Chen *et al.* [32] versuchten die maximale Kraft der Kraft-Abstandskurven von realen Produkten wie zum Beispiel Honig oder Vanillepudding mit den Sinneswahrnehmungen des Konsumenten zu korrelieren. Es konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Zugspannungsversuche mit den Ergebnissen der Konsumentenbefragung übereinstimmen.

Ein weiterer wichtiger Mechanismus, der aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Füllgut und Verpackung auftritt, ist die Permeation und Quellung der Grenzfläche. Die Migration von Substanzen aus der Verpackung in das Füllgut ist besonders in der Lebensmittelindustrie sehr kritisch. Additive können sich bei längerer Lagerung in dem Nahrungsmittel anreichern und somit die Qualität des Produktes beeinflussen. Bei Lebensmitteln müssen die gesetzlichen Vorgaben eingehalten werden. Für viele verpackte Produkte ist auch die Permeation von Gasen sehr wichtig, da beispielsweise Sauerstoff zur Veränderung des Produktes führen kann. Daher gibt es zahlreiche Untersuchungen zu diesem Thema, über die [146–148] einen Überblick geben.

Auch die Migration von Bestandteilen des Füllgutes in den Kunststoff ist von Interesse. Besonders toxische oder andere kritische Füllgüter dürfen nicht aus der Verpackung lecken. Osajima *et al.* [149] fasst die Einflussfaktoren zusammen, die die Sorption von Aromastoffen in die Verpackung lenken. Dabei spielt die Löslichkeit eine entscheidende Rolle. Aber auch die Temperatur und der pH-Wert, die Eigenschaften des Kunststoffes wie die Kristallinität und das freie Volumen und die Eigenschaften des Migrantens sind wichtig.

Neben der Adhäsion von einfachen Füllgütern wie beispielsweise des Ricinusöl, sollen in diesem Kapitel kompliziertere Füllgüter betrachtet werden. Ein wichtiger Bestandteil von realen Füllgütern sind oft grenzflächenaktive Substanzen. Diese kommen beispielsweise in natürlichen Lebensmitteln vor oder werden dem flüssigen Produkt zugesetzt, um seine Eigenschaften zu verbessern. Als Vertreter grenzflächenaktiver Substanzen sollen in dieser Arbeit ausgewählte Tenside auf ihren Einfluss auf das Entleerungsverhalten untersucht werden. Da diese Moleküle sich an Grenzflächen anreichern, ist es wahrscheinlich, dass sie die anhaften-

den Füllgutmengen verändern.

Während die Adsorption von ionischen Tensiden auf geladenen Grenzflächen schon oft Gegenstand von wissenschaftlichen Untersuchungen war, wurde ihre Anlagerung an ungeladene Festkörpergrenzflächen noch nicht sehr häufig untersucht [150]. Atkin *et al.* [151, 152] beschäftigen sich eingehend mit der Adsorption ionischer Tenside aus wässrigen Lösungen. Als Substrate werden selbstorganisierende Monoschichten (*self assembled monolayer, SAM*) aus unterschiedlich konzentrierten Hexadecanthiol- und Thiohexadecanolgemischen hergestellt. Die Kontaktwinkel nehmen in dieser Untersuchung linear mit dem Anteil an hydrophobem Hexadecanthiol zu. Sie folgerten daraus, dass auf hydrophilen Proben das Tensid nur schwach an die Grenzfläche adsorbiert ist. Dies wird mit der Konkurrenz um die Grenzflächenbelegung durch Wassermoleküle erklärt. Auf der hydrophobsten Grenzfläche wurde lediglich eine Monolage hydrophob gebundener Tensidmoleküle gefunden.

Grant *et al.* [153] untersuchten systematisch den Einfluss der Grenzflächenhydrophilie auf die Adsorption nichtionischer Tenside. Sind keine Ladungen vorhanden, wird die Adsorption nur von hydrophoben und van-der-Waals-Kräften getrieben. Wolgemuth *et al.* [154] fanden auf hydrophoben Trimethylchlorosilanschichten hemisphärische Lagen von Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB), Sodiumdodecylsulfat (SDS) und nichtionischer Tenside. Dabei spielte die Ladung des Tensids keine Rolle. Das legte ihrer Meinung nach den Schluss nahe, dass die Aggregation durch hydrophobe Wechselwirkungen verursacht wird. Findet die Adsorption über hydrophobe Interaktionen statt, kann davon ausgegangen werden, dass die hydrophilen Kopfgruppen in die wässrige Phase ragen.

Wie das Anhaften von Füllgütern durch den Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen verändert wird, wurde bislang in der Literatur nicht genauer untersucht. Michalski *et al.* [1] nutzen lediglich die Grenzflächenaktivität des Emulgators als Erklärung für die unterschiedlichen Adhäsion auf hydrophilen und hydrophoben Substraten.

Neben dem Kontakt mit grenzflächenaktiven Substanzen aus Füllgütern spielen auch Rückstände aus Reinigungsschritten eine Rolle. Verpackungen, die mehrfach benutzt werden, durchlaufen Reinigungsprozeduren. Diese sind hauptsächlich davon abhängig, welcher Art die zuvor abgefüllten Produkte und die daraus resultierenden Rückstände waren. Aber auch neue Verpackungen werden manchmal gespült, um Rückstände aus der Produktion zu entfernen. Je nach Ablauf des Prozesses wird in Kauf genommen, dass eine Schicht aus adsorbiertem Tensids zurückbleibt, um so einen Verarbeitungsschritt einzusparen. Daher soll in der vorliegenden Arbeit auch untersucht werden, welchen Einfluss eine Tensidschicht auf der Verpackungsgrenzfläche auf das Entleerungsverhalten der Füllgutsimulanzen hat.

5.2 Theoretische Grundlagen zur Wechselwirkung von Flüssigkeit und Festkörper

5.2.1 Adhäsionsarbeit nach Dupré

Wenn zwei Phasen eine Grenzfläche neu ausbilden, wird dabei die Adhäsionsarbeit pro Fläche geleistet. Diese resultiert aus den in Kapitel 2.1 beschriebenen zwischenmolekularen Kräften. Nach der Theorie von Dupré ist die Adhäsionsarbeit pro Fläche W_a von der Grenzflächenspannung der Flüssigkeit γ_{lv} und dem Kontaktwinkel Θ zwischen ihr und dem Festkörper abhängig:

$$W_a = \gamma_{lv}(1 + \cos\Theta) \quad (5.1)$$

Um die Adhäsionsarbeit pro Fläche zu bestimmen, ist es also lediglich nötig, die Grenzflächenspannung und den Kontaktwinkel zu bestimmen. Die detaillierte Vorgehensweise ist in den Kapiteln 3.4.2 und 5.3.1 beschrieben.

5.2.2 Zugspannungskurven von Flüssig-Fest-Systemen

Das Zusammenhaften von Festkörper und Flüssigkeit kann mit Hilfe des *Tacktestes* gemessen werden. Diese Methode ist der Klebstoffwissenschaft entlehnt. Hierbei wird die Klebmasse mit einem Stempel zusammengebracht. Der Zugwiderstand beim Auseinanderziehen wird *Tackiness* oder Klebrigkeit genannt [144]. Bei der Messung ist entscheidend, an welcher Stelle die Verbindung bricht. Man unterscheidet zwischen Adhäsions- und Kohäsionsbruch. Außerdem gibt es noch Mischformen, deren Bewertung und Beschreibung äußerst kompliziert ist. Gay [155] gibt hierzu eine Erklärung, für die er einen Stapel verschiedener Schichten annimmt. Es wird zuerst eine minimale Kraft benötigt, um die Separation überhaupt einzuleiten. Weitere Energie muss aufgebracht werden, um die Separation zu vervollständigen. Das führt zu der These, dass zuerst der Mechanismus vorherrscht, der die wenigste Kraft benötigt. Auf lange Sicht ist die Trennung aber durch die elastische Energie gesteuert, die im System gespeichert ist. So wird nun der Mechanismus gewählt, der die geringste Energie benötigt.

Ein Problem bei den Messungen ist das Auftreten von Kavitäten [156, 157]. Sinkt der Druck innerhalb der viskosen Flüssigkeit unterhalb des Dampfdruckes, entstehen Blasen, die die Messung ungünstig beeinträchtigen. Aus den gemessenen Kraft-Abstandskurven kann die maximale Kraft abgelesen werden, die benötigt wird, um den Stempel wieder zu entfernen. Sie ist als Adhäsions- oder Kohäsionskraft definiert. Man kann zudem noch die Restmenge des an

der Kunststoffprobe anhaftenden Füllgutes bestimmen, indem der Stempel vor und nach der Messung gewogen wird. Die Versuchsparameter wie Kontaktzeit und die Zuggeschwindigkeit sind entscheidend für das Ergebnis [46]. Es ist daher nur möglich, Messungen innerhalb einer Versuchsreihe zu vergleichen. Dieses Problem wird ausführlich in [158] diskutiert.

5.2.3 Migration und Quellung

Tritt ein flüssiges Füllgut mit der Verpackung in Kontakt, können nach der Benetzung weitere Effekte auftreten. Stoffe können aus der Verpackung in die Flüssigkeit migrieren oder umgekehrt. Je nach Beschaffenheit der beiden Interaktionspartner kann eine Quellung des Festkörpers auftreten. Dadurch entstehen an der Grenzfläche Konzentrationsgradienten, die wiederum das Ablaufverhalten beeinflussen. Sowohl die Migration meist niedermolekularer Bestandteile als auch das Quellverhalten der Verpackung sind zeitabhängig. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein. Um dieses Gleichgewicht zu erreichen, wird ein Materialtransport aus dem Umgebungsmedium in das Polymer erfolgen, bis der Konzentrationsgradient ausgeglichen ist.

Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf einer Diffusion in eine Richtung durch eine flache Membran. Während des Übergangszustandes bildet sich ein konstanter Konzentrationsgradient aus. Die aufsummierte Menge $Q_0(t)$ auf der Analysenseite steigt langsam mit der Zeit an. Ist der stationäre Zustand erreicht, gelangt in einer Zeiteinheit Δt konstant viel migrierender Stoff durch die Membran. Für die Charakterisierung der Membran sind die Steigung im stationären Zustand ebenso wichtig wie die zeitliche Verzögerung, die aus der Geraden extrapoliert wird.

In der vorliegenden Arbeit ist allerdings nicht die Permeation an sich wichtig. Vielmehr ist von Interesse, wie durch das Eindringen der Füllgutbestandteile die Grenzfläche der Kunststoffverpackung beeinflusst wird. Dadurch könnte sich auch das Entleerungsverhalten verändern, da durch eine beispielsweise angequollene Grenzfläche die Adhäsion verbessert wird. Wenn eine große Zahl an Molekülen in die Matrix des Polymers eintritt, wird das freie Volumen des Polymers gefüllt. Die daraus resultierenden Konsequenzen können von Weichmachung bis Quellung reichen. Durch die verminderte Interaktion der Polymermoleküle untereinander wird die Mobilität der Ketten erhöht. Wenn die Wechselwirkung zwischen Sorbat und Polymer groß genug ist, werden immer mehr Teilchen eingelagert und der Kunststoff beginnt zu quellen. Ist die Affinität zwischen den beiden Interaktionspartnern größer als zwischen zwei Polymerketten, wird der Kunststoff im diffundierenden Stoff gelöst [159].

Zu Beginn eines Quellvorganges werden die äußersten Schichten des Polymers durchdrungen. Dabei kann es dazu kommen, dass aufgrund der starken Ausdehnung mechanische

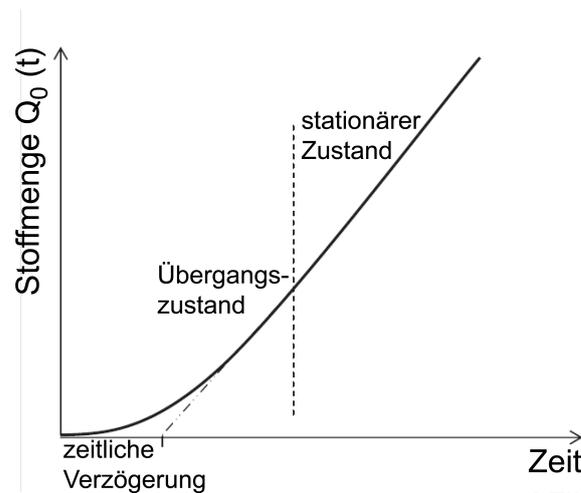


Abbildung 5.1: Theoretischer Verlauf einer Diffusion in eine Richtung durch eine flache Membran nach Dury-Brun [147]

Spannungen auftreten. Um diesen entgegenzuwirken, dehnt sich die Grenzfläche aus und verändert sich somit. Tanaka *et al.* [160, 161] beobachteten, dass durch das Quellen von Gelen mit Wasser sogar eine sichtbare Struktur entstand. Erklärt wurde diese Beobachtung durch mechanische Spannungen, die sich aufgrund des vergrößerten Volumens in der gequollenen Grenzschicht ausbilden.

Wird also die Grenzfläche größer, können auch die Adhäsionskräfte über eine größere Fläche wirken. Es sollte so zu einem ähnlichen Effekt kommen, wie ihn Michalski *et al.* durch die Aufrauung der Grenzfläche beobachtet haben [27].

5.2.4 Adsorption von Tensiden auf Kunststoffen

Tenside sind im allgemeinen niedermolekulare Verbindungen mit polaren und apolaren Teilen. Aufgrund dieses amphiphilen Charakters reichern sie sich an Grenzflächen an und beeinflussen so die Grenzflächeneigenschaften. Daher finden sie Anwendung, wenn es darum geht, das Benetzungsverhalten von Lösungen und die Stabilität von Dispersionen zu optimieren. Einen Überblick verschaffen die gängigen Lehrbücher zu dem Thema [162–165]. Tenside können anhand ihrer hydrophilen oder hydrophoben Gruppe eingeteilt werden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Kohlenwasserstofftenside genutzt. Das bedeutet, dass der hydrophobe Teil des Tensides aus einer Kohlenwasserstoffkette besteht. Des Weiteren können sie in anionische, kationische und nichtionische Tenside unterteilt werden, je nachdem um welche Art Kopfgruppe es sich handelt. Abbildung 5.2 macht die Struktur und die unterschiedlichen Ladungsverhältnisse deutlich.

Die Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen an Festkörpergrenzflächen verläuft

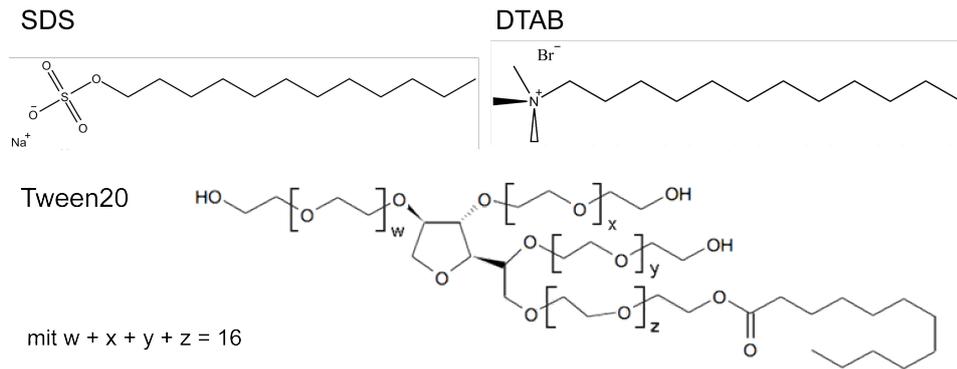


Abbildung 5.2: Chemische Struktur von Natriumdodecylsulfat (SDS), Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Tween[®]20

analog zu der Adsorption an Grenzflächen zwischen fluiden Phasen. Allerdings sind Festkörpergrenzflächen oft nicht homogen. Sie enthalten unter Umständen chemische Heterogenitäten und Ecken, Kanten und Poren. Die Anlagerung ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Zum einen sind natürlich die Bedingungen der Lösung entscheidend. Der pH-Wert ist ebenso wichtig wie beispielsweise weitere Bestandteile, die Ionenstärke und die Temperatur. Zum anderen sind die Charakteristika der Grenzfläche des Festkörpers wesentlich. Hierzu gehören die chemische Beschaffenheit wie die Anwesenheit funktioneller Gruppen oder Ladungen und die Rauheit. Außerdem beeinflussen nicht zuletzt die Eigenschaften des Tensidmoleküls selbst seine Fähigkeit, sich an der Grenzfläche anzureichern. Wichtig sind hierbei Faktoren wie die Kettenlänge, -art und -verzweigung des hydrophoben Teiles und die Art des hydrophilen Teiles [150, 165]. Mechanistisch können verschiedene Vorgänge stattfinden, welche immer abhängig von den zuvor beschriebenen Bedingungen sind. Ionische Tenside können mittels Ionenaustausch oder -paarung adsorbieren. Wasserstoffbrückenbindungen oder Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen können ebenfalls zwischen Adsorbat und Substrat auftreten. Wenn es sich im System um eine hydrophobe Grenzfläche in wässriger Umgebung handelt, können hydrophobe Wechselwirkungen bewirken, dass sich das amphiphile Molekül mit der Kohlenwasserstoffkette anlagert. Die Wechselwirkung der Grenzfläche mit den Wassermolekülen wird so verbessert, indem die polaren Gruppen nun in das Wasser ragen [165]. Neben diesen Mechanismen treten zusätzlich Wechselwirkungen auf, die auf Dispersionskräften nach London und van-der-Waal beruhen, welche mit steigender Sorbatgröße stärker werden. Die Tensidaggregate, die an der Grenzfläche gebildet werden, werden meist Hemimizellen genannt. Sie werden sich immer so anordnen, dass die Wechselwirkungen mit dem Festkörper und dem wässrigen Medium optimal sind.

In der vorliegenden Arbeit ist auch interessant, wie sich das Be- und Entnetzungsverhalten

durch die Zugabe von Tensidmolekülen ändert. Durch die Messung der Kontaktwinkel lässt sich diese Fragestellung qualitativ beantworten. Hierzu gibt es zahlreiche Literatur, die sich mit den unterschiedlichsten Systemen beschäftigen [96, 163, 166].

5.2.5 Sorptionsmessung von Tensiden

Mit Hilfe der Quarzmikrowaagentechnik (QCM) kann bestimmt werden, wieviel Adsorbat auf einer Grenzfläche abgeschieden wird. Die experimentelle Vorgehensweise ist in Kapitel 5.3.4 im Detail beschrieben. Durch die Ablagerung von geringen Fremdmassen auf der Kristalloberfläche wird die Eigenfrequenz und deren Obertöne f_n nach Gleichung 5.2 verschoben.

$$\Delta f = -\frac{f}{t_q \rho_q} \Delta m \quad (5.2)$$

Dabei wird die Frequenz durch die Dicke t_q und der Dichte ρ_q des Kristalls normiert. Die Eigenfrequenz, mit der der Kristall schwingt, ist nach Gleichung 5.3

$$f_n = n \frac{\nu_q}{2t_q} = n f_0 \quad (5.3)$$

abhängig von der Dicke t_q des Quarzplättchens und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der elastischen Transversalwelle ν_q . Die sorbierte Masse kann als äquivalente Änderung der Kristallmasse behandelt werden, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind. Die abgeschiedene Masse muss im Verhältnis zur Kristallmasse klein sein. Außerdem darf die Schicht keine oder vernachlässigbare viskoelastischen Eigenschaften besitzen. Als letzte Voraussetzung muss die Schicht gleichmäßig über den gesamten Kristall verteilt sein.

Die genannten Kriterien für die Sauerbrey-Gleichung 5.2 werden von den in dieser Arbeit untersuchten Adsorbatschichten nur selten erfüllt. Die Schichten sind meist viskoelastisch. Daher ist es notwendig, neben Δf auch den von Höök eingeführten Verlustfaktor D zu betrachten [167]. Es handelt sich hierbei um den reziproken Gütefaktor Q eines Schwingkreises und kann durch Gleichung 5.4 beschrieben werden.

$$D = \frac{1}{Q} = \frac{E_V}{2\pi E_S} \quad (5.4)$$

E_V gibt hier die Verlustenergie an. Die Energie, die im System gespeichert wird, wird mit E_S bezeichnet. Die viskoelastischen Eigenschaften, die durch Δf und ΔD ausgedrückt werden, können im Sinne von Maxwell oder Kelvin/Voigt modelliert werden. Dabei liegen die mechanischen Modelle zugrunde, die in Kapitel 3.2.3 vorgestellt wurden. Es werden die Schichtdicke und rheologischen Eigenschaften ermittelt. Je ausgeprägter die viskoelastischen

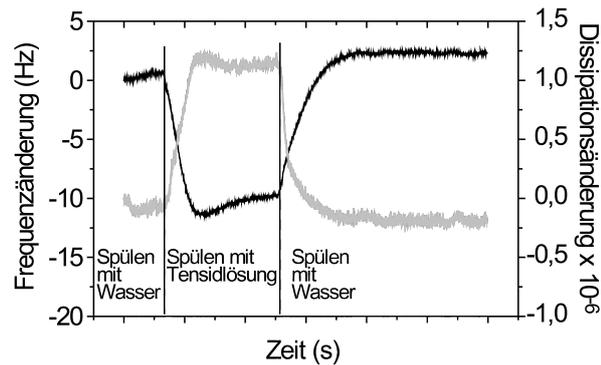


Abbildung 5.3: Beispiel für eine Ad- und Desorptionskurve; Frequenzänderung (schwarz) und Dissipationsänderung (grau)

Eigenschaften der Adsorbatschicht also sind, desto größer wird der Verlustfaktor. Abbildung 5.3 zeigt beispielhaft einen Ad- und Desorptionsverlauf einer Tensidlösung. Bei dem Wechsel von Wasser auf die Tensidlösung sinkt die Frequenz Δf , da sich Moleküle auf dem Kristall anlagern. Gleichzeitig steigt der Verlustfaktor ΔD . Daraus ist zu schließen, dass es sich um eine viskoelastische Schicht handelt. Nach etwa 5000 s ist ein Gleichgewicht erreicht. Nun wird die Desorption durch Spülen mit Wasser eingeleitet. Da sowohl Δf als auch ΔD wieder Null erreichen, kann davon ausgegangen werden, dass das Tensid vollständig von der Grenzfläche desorbiert wurde.

5.3 Experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung der Wechselwirkungen und der daraus resultierenden Restmengen

Die in diesem Kapitel verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

5.3.1 Messung der Kontaktwinkel zwischen Füllgut und Verpackung

Für die Bestimmung der Adhäsionsarbeit pro Fläche der Verdickerlösungen und Öle wurden Tropfen der entsprechenden Flüssigkeit wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben auf die Grenzflächen aufgebracht. Der Kontaktwinkel wurde im Vorrücken und Zurückziehen bestimmt.

Es wurden alle Kunststoffe und Glas mit Ricinusöl, der 1% CM-Celluloselösung und der Emulsion vermessen, um die Adhäsionsarbeit pro Fläche zu bestimmen. Es wurden jeweils

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien und Materialien

Name	CAS	Reinheit	Hersteller
Carboxymethylcellulose	9004-32-4	99,5 %	HARKE Services GmbH
Ricinusöl	8001-79-4	Ph.Eur., reinst	Carl Roth GmbH & Co. KG
Sonnenblumenöl	-	-	ALDI Einkauf GmbH & Co. oHG
Tween®20	9005-64-5	-	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
SDS	151-21-3	f. Tensidun- tersuchun- gen	Merck KGaA
DTAB	1119-94-4	BioChemica	AppliChem GmbH
Wasser	7732-18-5	> 18,2 MΩ	Milli-Q-Anlage, Millipore Corp.
Ethanol	64-17-5	absolut, > 99,8 %	Th.Geyer GmbH & Co.KG
Glas	65997-17-3	-	Gerhard Menzel, Glasbearbeitungs- werk GmbH & Co. KG
HDPE	9002-88-4	High Stan- dard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
LDPE	9002-88-4	High Stan- dard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
PET	25038-59-9	-	Alcan Packaging Singen GmbH
PLA	9051-89-2	-	Goodfellow GmbH
POM	9002-81-7	High Stan- dard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
PP	9003-07-0	-	Profol Kunststoffe GmbH
PTFE	9002-84-0	virginal, High Quality	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
PVC	9002-86-2	Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
Silikon	63148-57-2	Food, High Standard	Reichelt Chemietechnik GmbH & Co.
UHMWPE	9002-88-4	-	Goodfellow GmbH
PP (zur Chipbeschich- tung)	9003-07-0	ataktisch	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Decalin	91-17-8	z.S., Isome- rengemisch	Merck KGaA
Hexamethyldisiloxan	107-46-0	> 98.5 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH

die Mittelwerte aus mindestens 6 Werten berechnet. Die so bestimmten Adhäsionsarbeiten werden mit den relativen Restmengen der jeweiligen Flüssigkeit korreliert.

5.3.2 Bestimmung der Zugspannungskurven

Um die Kraft-Weg-Kurven zu bestimmen, wurde das Tensiometer K12 (Krüss GmbH, Hamburg) verwendet. Die Steuerung und Aufzeichnung erfolgte automatisch mit Hilfe der Software Labdesk.

An einem Stempel mit einem Durchmesser von 2 cm wurden mit doppelseitigem Klebeband die gereinigten Proben befestigt. Dabei war es sehr wichtig, darauf zu achten, dass die Folien faltenfrei und plan aufgeklebt wurden. Vor und nach der Messung wurde der Stempel gewogen, um die anhaftende Restmenge der Flüssigkeit zu bestimmen. Um die Messung durchzuführen, wurde der Stempel an die Feinwaage des Tensiometers gehangen und mit der Flüssigkeit, die sich in einem Gefäß unterhalb der Waage befand, in Kontakt gebracht. Nach 3 s wurde die Messung gestartet. Der Probenkopf wurde nun mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/min nach unten gefahren. Die Kraft wurde über die Zeit aufgenommen.

Es wurden PET, POM, PP und PTFE getestet. Außerdem wurde die Messreihe durch eine PET-Folie ergänzt, die mit einer SiO_x-Schicht versehen war. Diese sollte als Ersatz für Glas dienen, da Glas nicht stanzbar ist. Als Flüssigkeiten dienten Ricinusöl, CM-Celluloselösung (1 % in Wasser) und die Emulsion, deren Herstellung in Kapitel 3.4.1 beschrieben ist. Bei den beiden Letztgenannten wurde die Luftfeuchtigkeit auf 100 % relative Humidität eingestellt, um ein Austrocknen während der Messung zu unterbinden. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Messungen.

5.3.3 Benetzungsanalysen mit Tensidlösungen

Die Benetzung der Kunststoffe mit tensidhaltigen Lösungen wurde mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Diese wurden wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben durchgeführt.

Die Konzentrationen der ionischen Tenside betragen 10 % der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc. Das bedeutet, dass die SDS-Lösung 0,8 mM und die DTAB-Lösung 1,5 mM war. Die Tween[®]20-Lösung wurde mit 4 mM angesetzt, da dies der Konzentration der in dieser Arbeit verwendeten Standardemulsion entsprach.

Da die selben Lösungen für die QCM-Versuche verwendet werden sollten, wurde darauf verzichtet, CM-Cellulose hinzuzufügen. Alle in dieser Arbeit verwendeten Grenzflächen, die in Kapitel 4.3.1 erwähnt werden, wurden vermessen. Die Werte für die Vorrück- und Rückzugsrandwinkel wurden aus mindestens sechs Einzelmessungen gemittelt.

5.3.4 Untersuchung des Sorptionsverhaltens mit Hilfe der Quarzmikrowaage

Die Messungen der Ad- und Desorption von Tensiden wurden mit der Quarzmikrowaage QCM-D E4 (Q-sense AB, Västra Frölunda, Schweden) durchgeführt.

Die Grenzfläche der QCM-Sensoren besteht aus Gold. Da diese Art von Grenzfläche nicht für die in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen geeignet ist, wurden Beschichtungen darauf appliziert. In diesem Kapitel sollen die Messungen auf PP und einer glasartigen Schicht diskutiert werden. Vor der Beschichtung wurden die Kristalle in der UV/Ozonkammer Procleaner™ (BioForce Nanoscience Inc., Ames, USA) von Grenzflächenkontaminationen befreit. Um eine gleichmäßige Schicht Polypropylen auf dem Sensor zu erhalten, wurde eine PP/Decalin-Lösung mit Hilfe eines Spin Coaters aufgebracht. Eine gesättigte Lösung des ataktischen PP in Decalin wurde im Verhältnis 1:25 verdünnt. Von dieser Lösung wurden 20 μl in den 10 s aufgetragen, in denen die Probe auf 2000 rpm beschleunigt wurde. Diese Geschwindigkeit wurde 30 s gehalten. Nach dem Auftragen wurden die Sensoren noch 3 Tage bei 120 °C gelagert, um das Lösemittel abdampfen zu lassen. Rückstände des Beschichtungsprozesses auf der Probenrückseite wurden mit einem decalingetränkten Tuch entfernt.

Bei der glasähnlichen Schicht handelt es sich um ein Plasmapolymer aus Hexamethyldisiloxan und Sauerstoff. Die Sensoren wurden in dem Reaktor, der in Kapitel 6.3.1 beschrieben ist, beschichtet. Um die Einstellungen zu überprüfen, wurde eine Plasmaentladung mit den Beschichtungsparametern durchgeführt, bevor die Sensoren in den Reaktor gelegt wurden. Dies hat außerdem den Vorteil, dass Querkontaminationen aus vorherigen Beschichtungen minimiert werden. Bei 0,4 mbar betrug der Fluss des Präkursorgases 5 sccm, der des Sauerstoffs 110 sccm. Es wurde für 90 s eine Leistung von 350 W bei 13,65 MHz eingespeist.

Für die QCM-Messungen wurden die wie oben beschrieben präparierten Kristalle ohne weitere Säuberung genutzt. Nach der Montage in die Messzellen wurden die Sensoren etwa eine Stunde an Luft equilibriert. Nachdem sich eine gerade Basislinie eingestellt hatte, wurde Wasser mit 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ über die Sensoren geleitet. Sobald auch hier eine stabile Basislinie erreicht wurde, konnte die Messung gestartet werden. Dazu wurde die Pumpe gestoppt, der Schlauch in die entsprechende Tensidlösung getaucht und die Pumpe wieder angeschaltet. Sobald die Adsorption ein Gleichgewicht erreicht hatte, wurde wieder mit Wasser gespült, bis erneut eine konstante Basislinie erreicht wurde. Jede Kombination Tensidlösung-Grenzfläche wurde mindestens dreimal vermessen. Mit Hilfe der Software QTools wurden die aufgezeichneten Daten im Hinblick auf die Schichtdicken und der viskoelastischen Eigenschaften analysiert.

5.3.5 Versuche zum Ablaufverhalten

Um die Adhäsionsarbeit pro Fläche mit den relativen Restmengen aus Ablaufversuchen zu korrelieren, wurden die schon in Kapitel 4.4.5 beschriebenen Versuche durchgeführt.

Des Weiteren wurden Versuche durchgeführt, die Aussagen über die zeitliche Stabilität bringen sollen. Dazu wurde die Kontaktdauer auf bis zu 90 min erhöht. Die Versuche wurden auf PP und POM mit Ricinusöl, einer 1 % CM-Celluloselösung und der Emulsion, deren Herstellung in Kapitel 3.4.1 beschrieben ist, durchgeführt. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen gemacht.

Um den Einfluss von grenzflächenaktiven Bestandteilen auf das Ablaufverhalten zu testen, wurden jeweils die Tenside SDS, DTAB und Tween[®]20 in einer 1 % CM-Celluloselösung gelöst. Es wurden die gleichen Konzentrationen gewählt, die schon für die Benetzungsanalysen in Kapitel 5.3.3 zum Einsatz kamen. Um die Ergebnisse mit den QCM-Ergebnissen vergleichen zu können, dienten PP und Glas als Substrat. Die Versuche wurden mindestens zweimal wiederholt.

Tenside sind nicht nur in Füllgütern vorhanden. Sie werden auch eingesetzt, um neu hergestellte oder wiederzuverwendende Behälter zu spülen. Daher wurden Proben von PP und Glas für 3 s in eine 1 % SDS-Lösung getaucht. Nach vorsichtigem Abtupfen der Tropfkanten wurden die benetzten Proben über Nacht zum Trocknen aufgehängt. Für die anschließenden Ablaufversuche dienten die Standard-CM-Celluloselösung und Ricinusöl als Füllgut. Alle Ablaufversuche wurden zweimal wiederholt.

5.4 Ergebnisse und Diskussion in Bezug auf die Wechselwirkung zwischen Füllgut und Verpackungsmaterial

5.4.1 Einfluss der Adhäsionsarbeit

Die Adhäsionsarbeit pro Fläche wird geleistet, wenn eine Flüssigkeit einen Festkörper benetzt. In Tabelle 5.2 sind die berechneten Werte für die Adhäsionsarbeit pro Fläche aller Grenzflächen/Flüssigkeitssysteme aufgeführt. Vergleicht man die Füllgüter untereinander, fällt auf, dass die Emulsion meistens die geringste Adhäsionsarbeit pro Fläche aufweist. Die CM-Celluloselösung ist in 7 von 11 Fällen das Füllgut mit der höchsten Adhäsionsarbeit pro Fläche. Dies liegt an der höheren Grenzflächenspannung der Flüssigkeit.

In Abbildung 5.4 ist die relative Restmenge gegen die Adhäsionsarbeit pro Fläche von Ricci-

Tabelle 5.2: Adhäsionsarbeit pro Fläche der Flüssigkeits-/Festkörpersysteme nach Dupré (mJ/m^2) oder (mN/m)

	Ricinusöl	Emulsion	CMC (1% aq)
PTFE	$45,6 \pm 0,0$	$40,9 \pm 0,0$	$33,1 \pm 0,0$
Silikon	$51,8 \pm 0,0$	$48,6 \pm 0,0$	$61,7 \pm 0,0$
PP	$61,1 \pm 0,1$	$58,1 \pm 0,0$	$59,9 \pm 0,0$
HDPE	$62,1 \pm 0,0$	$59,7 \pm 0,0$	$67,2 \pm 0,0$
PET	$62,2 \pm 0,1$	$56,7 \pm 0,0$	$65,2 \pm 0,0$
LDPE	$63,4 \pm 0,0$	$59,8 \pm 0,0$	$59,7 \pm 0,0$
POM	$63,7 \pm 0,1$	$63,2 \pm 0,0$	$94,2 \pm 0,0$
PLA	$63,7 \pm 0,1$	$61,9 \pm 0,0$	$86,1 \pm 0,1$
PVC	$63,8 \pm 0,1$	$60,1 \pm 0,0$	$70,1 \pm 0,0$
UHMWPE	$66,6 \pm 0,1$	$61,7 \pm 0,0$	$61,9 \pm 0,0$
Glas	$66,9 \pm 0,1$	$66,1 \pm 0,1$	$115,3 \pm 0,1$

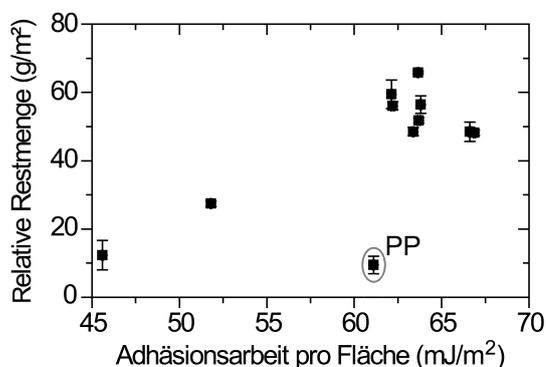


Abbildung 5.4: Relative Restmenge des Ricinusöls nach 25 min in Abhängigkeit von der Adhäsionsarbeit pro Fläche

ricinusöl aufgetragen. PTFE hat sowohl die geringsten Rückstandsmengen als auch die geringste Adhäsionsarbeit pro Fläche. Die Masse der Rückstände steigt mit steigender Adhäsionsarbeit pro Fläche, wie es aufgrund von Michalskis Theorie [2] zu erwarten ist. Zwar ändert sich die Grenzflächenspannung nicht, jedoch der Kontaktwinkel als Maß der Interaktion der Grenzfläche mit der Flüssigkeit. So kann also die These Michalskis auch für dickflüssige Öle bestätigt werden. Nur das PP zeigt erneut geringere Restmengen. PP verhält sich bei den Kontaktwinkelmessungen zur Bestimmung der Grenzflächenspannung und Adhäsionsarbeit pro Fläche anders als unter den dynamischen Bedingungen des Ablaufversuches.

Im Fall der CM-Celluloselösung ist ebenfalls ein positiver Trend aus Abbildung 5.5 zu entnehmen. Es gibt eine Art Grenzwert bei $80 \text{ mJ}/\text{m}^2$. Die anhaftende Restmenge steigt erst für Adhäsionswerte oberhalb dieses Wertes an. Unterhalb dieses Wertes gibt es keine deutlichen Unterschiede. Wieder ist das Silikon eine Ausnahme. Wie schon in Kapitel 4.5.1 diskutiert, stellt die erhöhte Rauheit eine Erklärungsmöglichkeit dar. Auch die chemische Beschaffenheit

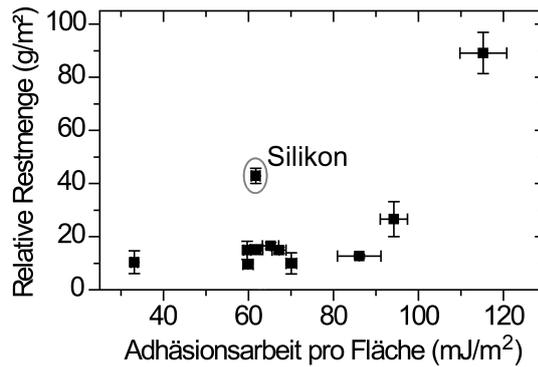


Abbildung 5.5: Relative Restmenge der CM-Celluloselösung nach 25 min in Abhängigkeit von der Adhäsionsarbeit pro Fläche

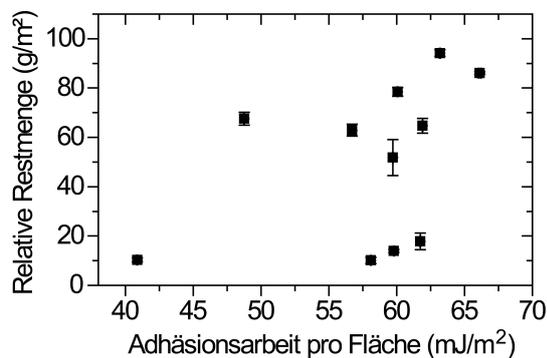


Abbildung 5.6: Relative Restmenge der Emulsion nach 25 min in Abhängigkeit von der Adhäsionsarbeit pro Fläche

kann durch mögliche Rückstände verändert sein, wie es in Kapitel 4.5.4 angedeutet wurde.

Abbildung 5.6 zeigt die Abhängigkeit der relativen Restmenge der Emulsion gegen ihre Adhäsionsarbeit pro Fläche auf den unterschiedlichen Grenzflächen. Je höher die Adhäsionsarbeit pro Fläche ist, desto mehr Rückstände bleiben zurück. Dabei ist der Trend allerdings nicht direkt proportional. Es scheint also weitere Einflussfaktoren zu geben. So zeigen die Polyolefine PP, LDPE und UHMWPE deutlich geringere Restmengen als HDPE. Silikon zeigt wieder sehr hohe Rückstandsmengen, obwohl die Adhäsionsarbeit pro Fläche recht gering ist.

Trotz einiger Ausnahmen korreliert die Restmenge nach 25 min aus den Ablaufversuchen gut mit der Adhäsion des jeweiligen Füllgutes. Michalskis Erkenntnis für niederviskose Öle kann auf hochviskose Öle, wässrige Füllgüter und Emulsionen ausgedehnt werden.

5.4.2 Ergebnisse der Zugspannungsversuche

Aus den Zugspannungsversuchen können verschiedene Aussagen über das Adhäsionsverhalten von Flüssigkeiten an einer Grenzfläche getroffen werden. In Tabelle 5.3 sind die beobach-

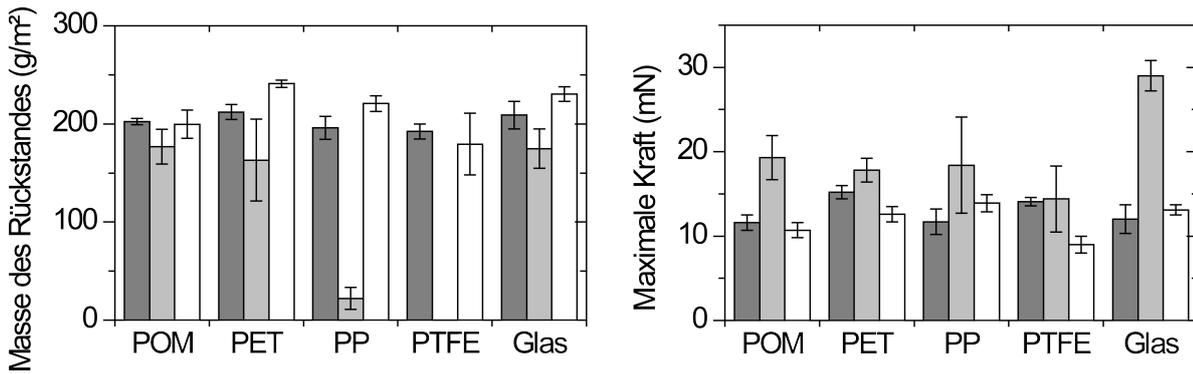


Abbildung 5.7: Rückstandsmengen (links) und maximale Kraft (rechts) der drei Standardfüllgüter Ricinusöl (dunkelgrau), CM-Cellulose (hellgrau) und Emulsion (weiß)

teten Bruchmodi aufgeführt. Ein Adhäsionsbruch tritt nur einmal bei CM-Cellulose auf PTFE auf. Die Emulsion adhärert so gut auf POM, PET, PP und Glas, dass hier eine Vollbenetzung und somit ein Kohäsionsbruch beobachtet wird. Bei allen weiteren Messungen entnetzte die Flüssigkeit nur teilweise. Dieser Mischbruch erschwert die Interpretation der maximalen Kräfte, da eine Abstufung sehr subjektiv wäre. Daher ist die Masse des Rückstandes wahrscheinlich aussagekräftiger. Diese darf aber auf keinen Fall mit der relativen Restmenge aus den Ablaufversuchen verwechselt werden.

Tabelle 5.3: Bruchmodi beim Tacktest; a = Adhäsionsbruch, c = Kohäsionsbruch, ac = Mischbruch

	Ricinusöl	Emulsion	CMC (aq)
PTFE	ac	ac	a
PP	c	c	ac
PET	ac	c	ac
POM	ac	c	ac
Glas	ac	c	ac

Wie in Abbildung 5.7 deutlich zu erkennen ist, ist der Unterschied der verbleibenden Massen von Ricinusöl innerhalb des Fehlers gleich. Dies ist auch zu erwarten, da alle Proben hauptsächlich in der Flüssigkeit gebrochen sind. Die maximale Kraft differiert leicht. Die Unterschiede sind jedoch zu gering, um eine zuverlässige Aussage zuzulassen, da die Unterschiede meist innerhalb der Fehler liegen.

Auf PTFE ist kein Rückstand der CM-Cellulose zu vermerken. Auf PP verbleibt nur eine bemerkenswert geringe Menge. Bei allen weiteren Messungen handelt es sich deutlich um Kohäsionsbrüche. Die Restmengen sind hier gleich. Obwohl unterschiedliche Bruchmodi

beobachtet wurden, sind die maximalen Kräfte gleich. Die Ausnahme bildet die glasartige Schicht. Hier liegt die maximale Kraft deutlich höher, was für eine bessere Adhäsion sprechen müsste.

Die Rückstandsmengen der Emulsion sind auf allen Proben innerhalb des Fehlers gleich. Für PTFE ist der Fehler relativ hoch, da hier auch am ehesten die Adhäsion versagt. Die maximale Kraft schwankt leicht. Für PP ist sie am höchsten. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie bei Ricinusöl.

Mit der Methode des Tacktests können ähnliche Trends beobachtet werden wie in den Ablaufversuchen (vergleiche 4.5.2). Allerdings sind sie schwer zu reproduzieren und stark abhängig von den Versuchsparametern. Daher scheint es nicht sinnvoll, diese Bewertungsmethode weiterhin anzuwenden.

5.4.3 Einfluss der Kontaktdauer auf das Ablaufverhalten

Flüssige Produkte werden in eine Verpackung abgefüllt und stehen dann oft lange Zeit in Lagern, Regalen oder an anderen Orten. Daher ist interessant, den Einfluss der Kontaktdauer zu evaluieren.

Abbildung 5.8 zeigt den Einfluss der Kontaktdauer auf die jeweiligen Restmengen. Als Kunststoffe dienen das apolare PP (linkes Diagramm) und das polarere POM (rechtes Diagramm). Es sind die drei Standardfüllgüter zu zwei verschiedenen Zeiten dargestellt.

Auf PP ist lediglich eine Änderung der Restmenge von der CM-Celluloselösung zu erkennen. Die Restmengen nach 20 s steigen mit zunehmender Kontaktdauer. Es wird jedoch nach 25 min Ablaufzeit immer ein Endwert erreicht, der dem der Standardbedingungen von 3 s Kontaktdauer entspricht. Die Restmengen von Ricinusöl und der Emulsion bleiben unbeeinflusst von der Kontaktdauer konstant hoch. Auf POM wird kein Einfluss der Kontaktdauer auf die Restmenge beobachtet.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass während der Messung keine merklichen Prozesse an der Grenzfläche der getesteten Kunststoffe ablaufen, die nicht nach 3 s Kontaktdauer abgeschlossen sind. Weder Ricinusöl noch Wasser scheinen die Grenzflächen anzuquellen. Zu bedenken ist allerdings, dass die Messung der Restmengen für solche Veränderungen nicht sensitiv genug sein oder die Kontaktdauer nicht ausgereicht haben kann. Die Änderung der Rückstandsmasse der wässrigen CM-Celluloselösung ist nicht mit dem Anquellen der Grenzfläche zu erklären, da der Effekt nur auf PP beobachtet wurde. PP hat eine deutlich geringere Wasseraufnahme als POM [34]. Daher müsste der Effekt eher auf POM zu beobachten sein.

Es ist wahrscheinlicher, dass diese Änderungen der Rückstandsmengen durch die Flüss-

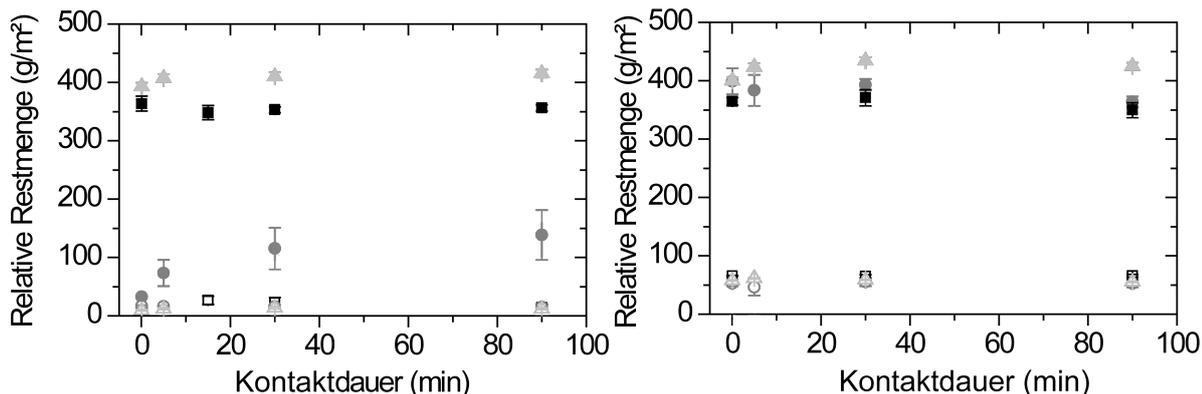


Abbildung 5.8: Relative Restmenge der drei Standardfüllgüter in Abhängigkeit der Kontaktdauer zu PP (links) und zu POM (rechts); Ricinusöl (Quadrate), CM-Cellulose (Punkte) und Emulsion (Dreiecke); 20 s (geschlossen) und 25 min (offen)

sigkeit bedingt sind. Ghannam *et al.* [168] stellten für die von ihnen untersuchten CM-Celluloselösungen thixotropes Verhalten für höhere Konzentrationen fest. So wurde die Struktur der 5 % Lösung nach der Belastung wieder aufgebaut. Aus Tests mit 1-3 % Lösungen wurde geschlossen, dass die Thixotropie hier zu vernachlässigen ist.

Für Ghannams Untersuchungen wurden Cellulosen mit einem Substitutionsgrad von 0,7 verwendet. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde CM-Cellulose mit einem Substitutionsgrad von 0,7 untersucht. Allerdings scheint es sich um ein Polymer zu handeln, dessen mittlere Molmasse geringer ist. Der Vergleich der Fließkurven lässt erkennen, dass bei gleicher Scherrate geringere Schubspannungen erzielt werden. Man kann also die 1 % Lösungen nicht ohne weiteres vergleichen. Es liegt aber der Schluss nahe, dass die in dieser Arbeit verwendete Lösung aufgrund ihrer längeren Kettenlänge eher zu thixotropem Verhalten neigt. Diese Thixotropie kann der Grund für den Anstieg der Restmengen mit längerer Kontaktdauer sein. Die Flüssigkeit wird beim Eintauchen des Festkörpers an der Grenzfläche geschert. Durch genügend lange Wartezeiten können sich die Polymerketten wieder so ausrichten, dass ein Energieminimum erzielt wird. Eine Netzstruktur wird umso besser aufgebaut, je länger die Lösung ruht. Dadurch wird beim Herausziehen der Probenplatte unterschiedlich viel Flüssigkeit mitgerissen. So wird nach der recht kurzen Ablaufzeit von 20 s ein Unterschied bemerkt.

Versteht man nun das Abfließen der Flüssigkeit von der herausgezogenen Probenplatte wieder als Scherung, wird dabei die Struktur zerstört und die Lösung fließt ähnlich schnell ab. So verbleibt nach 25 min die gleiche Restmenge.

5.4.4 Änderung der Be- und Entnetzung durch Tensidzugabe

Wenn eine tensidhaltige Flüssigkeit eine Grenzfläche benetzt, adsorbieren die Tensidmoleküle an der neuen Grenzfläche. Da Tenside auch die Grenzflächenspannung von Wasser herabsetzen, werden sie oft eingesetzt, wenn eine bessere Benetzung erwünscht ist. Tabelle 5.4 gibt die Kontaktwinkel der drei in dieser Arbeit untersuchten Tensidlösungen an. Auffällig ist, dass die SDS-Lösung alle Grenzflächen so gut benetzt, dass kein Rückzugrandwinkel zu beobachten ist. Die antiadhäsiven Kunststoffe PTFE und Silikon zeigen die höchsten Vorrückrandwinkel. Diese liegen allerdings trotzdem deutlich unter 90° . Alle Grenzflächen werden also recht gut von der anionischen Tensidlösung benetzt, da sich das Tensid auf allen Grenzflächen anlagert und so eine neue geladene, gut benetzbare Grenzfläche schafft. Dies steht im Gegensatz zu den Publikationen von Lens und Terlingen [169, 170], die berichten, dass Polyolefingrenzflächen erst plasmaaktiviert werden müssen, bevor sie ausreichend benetzt werden.

Montgomery *et al.* [171] beobachten hingegen eine Orientierung und Aufrichtung der SDS-Moleküle auf dimethyloctadecylsiloxanbeschichteten Wafern. Kurz unterhalb der cmc ist diese Strukturierung am stärksten. In der darauffolgenden Publikation [172] wurde angenommen, dass die hydrophoben Schwanzgruppen in die C_{18} -Schicht penetrieren. Es wurden weitere Untersuchungen mit Trimethylsiloxanschichten durchgeführt. Dabei wurde eine schlechtere Adsorption gefunden als auf den C_{18} -Schichten.

Tabelle 5.4: Vorrück- und Rückzugskontaktwinkel der Tensidlösungen auf den verwendeten Kunststoffen ($^\circ$); n.m. = nicht messbar

	SDS		DTAB		Tween [®] 20	
	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug
PP	19,3 ± 1,1	n.m.	53,6 ± 4,3	17,5 ± 5,4	41,3 ± 0,7	13,7 ± 0,6
LDPE	35,8 ± 2,0	n.m.	45,9 ± 4,1	22,7 ± 6,1	51,5 ± 2,4	n.m.
HDPE	19,2 ± 2,8	n.m.	56,4 ± 1,8	n.m.	36,7 ± 6,8	n.m.
UHMWPE	29,5 ± 1,2	n.m.	41,8 ± 2,8	13,7 ± 7,5	32,4 ± 1,7	n.m.
POM	13,9 ± 1,5	n.m.	42,9 ± 4,7	n.m.	39,7 ± 0,8	n.m.
PVC	27,9 ± 1,8	n.m.	51,0 ± 2,3	24,1 ± 6,3	40,0 ± 2,9	8,7 ± 1,5
PET	27,2 ± 4,4	n.m.	39,8 ± 1,8	n.m.	52,7 ± 1,4	n.m.
PLA	12,5 ± 2,3	n.m.	12,4 ± 3,2	n.m.	40,4 ± 1,4	7,6 ± 2,3
Silikon	45,4 ± 0,7	n.m.	84,6 ± 1,2	24,0 ± 4,5	71,9 ± 1,4	15,2 ± 4,0
PTFE	56,1 ± 2,6	n.m.	80,7 ± 2,5	42,2 ± 3,6	76,2 ± 1,4	25,0 ± 4,8
Glas	11,5 ± 2,0	n.m.	31,0 ± 1,8	15,0 ± 0,7	13,9 ± 1,5	n.m.

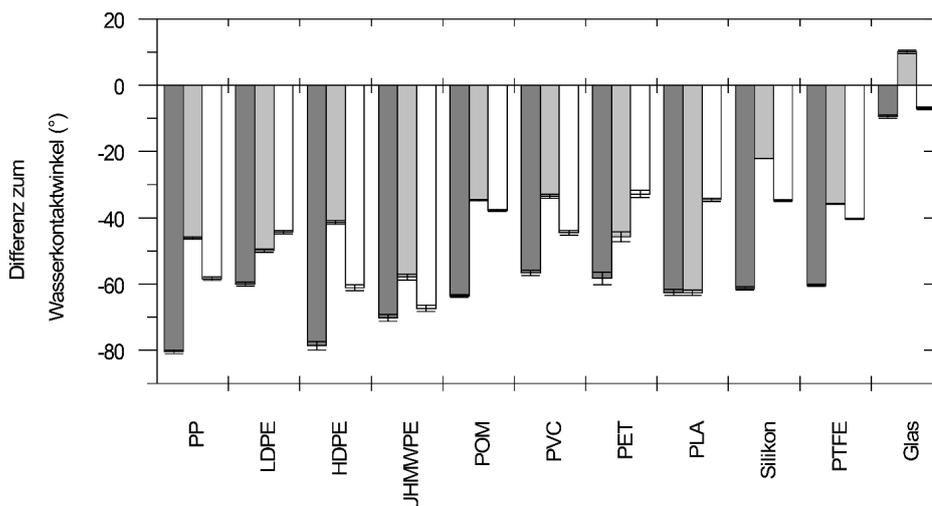


Abbildung 5.9: Differenz der Kontaktwinkel von SDS-Lösung aq (dunkelgrau), DTAB-Lösung aq (hellgrau) und Tween[®]20-Lösung aq (weiß) zu dem Wasserkontaktwinkel

Die Lösung des kationischen Tensids DTAB benetzt alle Grenzflächen deutlich schlechter als die SDS-Lösung. Wieder zeigen PTFE und Silikon die höchsten Randwinkel. PLA wird am besten benetzt. Es war teilweise möglich, Rückzugsrandwinkel zu messen. Das spricht für eine recht schlechte Belegung der hydrophoben Grenzflächen. Auf Glas ist ein Vorrückrandwinkel zu beobachten, der im Vergleich zum an- und nichtionischen Tensid recht hoch ist.

Für Tween[®]20, einem nichtionischen Tensid, zeigt sich in Tabelle 5.4 ein ähnliches Bild wie für DTAB. Die Kontaktwinkel sind klein, die Benetzung also gut. Die Adhäsion der Flüssigkeit ist sogar so gut, dass nur in den seltensten Fällen ein sehr geringer Rückzugrandwinkel bestimmt werden kann. Die Kontaktwinkel der Tween[®]20-Lösung auf PTFE und Silikon liegen zwischen den Werten von der SDS- und DTAB-Lösung.

Tenside senken also den Kontaktwinkel auf polymeren Grenzflächen. In Abbildung 5.9 ist die Differenz zwischen dem Vorrückrandwinkel mit Tensidlösung und Wasser gezeigt. Der Randwinkel der Tensidlösungen liegt auf allen Kunststoffen unter dem für Wasser. Levchenko *et al.* [173] untersuchten die Adsorption von SDS auf SAMs aus Undecanethiol und aus 2-Aminoethanethiol. Dabei wurde deutlich, dass SDS zu hydrophoben Grenzflächen eine höhere Affinität hat als zu hydrophilen Grenzflächen. Aus den AFM-Aufnahmen wurde interpretiert, dass unterhalb der cmc unorganisierte Aggregate auf Kohlenwasserstoffschichten gebildet werden. Oberhalb der cmc findet ein Strukturwandel zu organisierten Hemizylindern statt. Duffy *et al.* [174] studierten die Anlagerung von Gemischen aus Polymeren und quar-tären Alkylammoniumionen an hydrophoben Kunststoffen mittels Summenfrequenzschwingungsspektroskopie. Sie postulieren eine Adsorption der Alkylketten über den hydrophoben

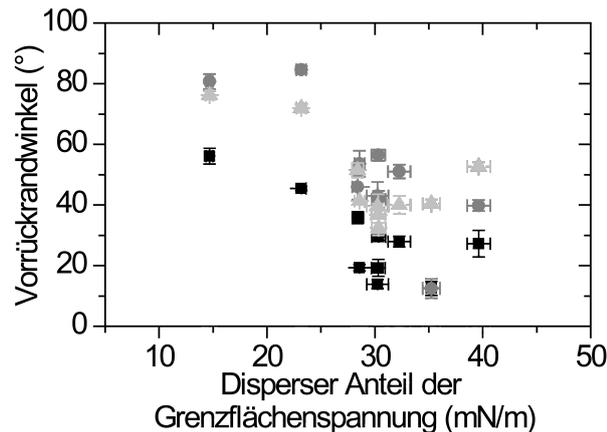


Abbildung 5.10: Vorrückrandwinkel der Lösungen von SDS (Quadrat), DTAB (Punkte) und Tween[®]20 (Dreiecke) in Abhängigkeit des dispersen Anteils der Grenzflächenspannung des Kunststoffes

Mechanismus. Das würde bedeuten, dass die geladenen Kopfgruppen in die wässrige Phase ragen und so die Benetzung verbessern. Nur die DTAB-Lösung zeigt auf hydrophilem Glas einen höheren Winkel. Daher ist hier die Differenz positiv.

Dies liegt daran, dass sich das positiv geladene Molekül mit seiner hydrophilen Kopfgruppe zum negativen Glas orientiert, so dass die hydrophoben Schwanzgruppen in die wässrige Phase ragen. Diese These wird von Somasundra *et al.* [175] gestützt. Sie messen die Kohäsionskraft zwischen zwei Glaskugeln in Lösung. DTAB adsorbiert als Monolage mit $-N^+(CH_3)_3$ zu Glas gerichtet, wenn die Konzentration 10 % der cmc entspricht, wodurch die Kohäsion der Kugeln durch hydrophobe Wechselwirkungen erhöht wird.

Martín-Rodríguez *et al.* [176] studierten die Adsorptionsisotherme der nichtionischen Tensiden Triton-X100[®] und Tween[®]20 auf Styrolcopolymerpartikeln. Die Adsorptionsmechanismen von Tween[®]20 beruhen nur auf Dispersionskräften. Bei den Copolymeren handelte es sich um Mischungen aus Polystyrol mit 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Acrylsäure, die deutlich geringere Wasserkontaktwinkel aufweisen als das einfache Polystyrol, das in der Publikation verwendet wird. Beide Tenside adsorbierten aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Grenzflächen und den CH-Ketten. Es wurde gefunden, dass die absolute Menge relativ zur Dichte der hydrophoben Gruppen auf der Grenzfläche ist. Die hydrophilen Polyethylenoxidentketten werden in die wässrige Phase gerichtet.

Der Mechanismus der Adsorption hängt also hauptsächlich von dem dargebotenen Substrat ab. Wie oben beschrieben, adsorbieren alle drei in dieser Arbeit verwendeten Tenside aufgrund der hydrophoben Wechselwirkungen mit den Kunststoffen. Abbildung 5.10 zeigt daher die Abhängigkeit des Vorrückrandwinkel von dem dispersen Anteil der Grenzflächenspannung der

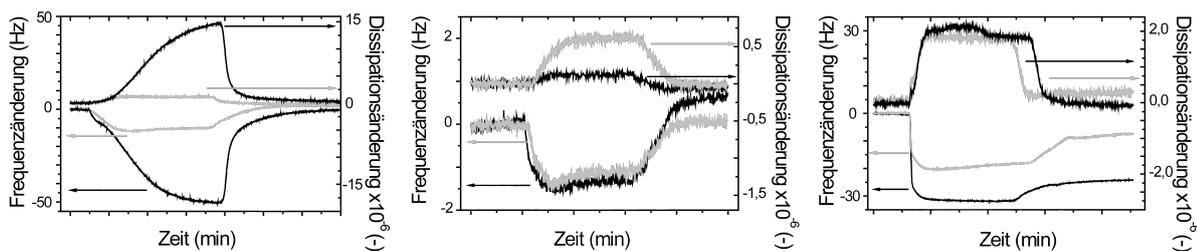


Abbildung 5.11: Änderung der Frequenz und der Dissipation von SDS (links), DTAB (mitte) und Tween[®]20 (rechts) auf PP (schwarz) und Glas (grau)

polymeren Grenzflächen. Wie zu erkennen ist, nimmt der Randwinkel ab, wenn der disperse Anteil steigt.

5.4.5 Quantifizierung der Ad- und Desorption von Tensiden

Mit Hilfe der Quarzmikrowaage können Adsorbatschichten quantifiziert werden. Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft die Messergebnisse für den Ad- und Desorptionsprozess der drei in dieser Arbeit verwendeten Tensidlösungen. Dies sind von links nach rechts eine SDS-, DTAB- und Tween[®]20-Lösung. Als Substrate wurden bei diesen Messungen PP und eine glasartige Schicht verwendet. Letztere wird im Folgenden als Glas bezeichnet. Diese sollen im späteren Kapitel 6.4.4 mit den in dieser Arbeit hergestellten Plasmapolymerschichten verglichen werden.

Für die SDS-Lösung fällt auf, dass sich die Frequenz und Abschwächung für PP sehr viel stärker verändern als für Glas. Das deutet auf eine dickere, aber auch viskoelastischere Schicht hin. Für DTAB werden deutlich kleinere Signale aufgezeichnet. Die Änderung der Frequenz ist für beide Substrate ähnlich. Allerdings steigt die Abschwächung auf Glas stärker. Die Schicht auf Glas ist folglich weniger starr. Das nichtionische Tween[®]20 hingegen adsorbiert in größerem Maße. Wieder ist auf PP die Frequenzänderung vom Betrag her größer, während diesmal die Dissipation für beide Substrattypen gleichstark ansteigt. Auffällig ist für Tween[®]20, dass beim Spülen nach 80 min eine recht starre Schicht verbleibt. Dies erkennt man daran, dass die Frequenz ein Plateau bei einem Wert unter Null erreicht, während die Abschwächung sich Null nähert.

Aus diesen Messdaten kann nun mittels eines Algorithmus die Schichtdicke, die Viskosität und die Scherfestigkeit ermittelt werden. Dazu wird die Dichte der zu modellierenden Schicht mit $1,1 \text{ g/cm}^3$ und die der Flüssigkeit mit $1,0 \text{ g/cm}^3$ angenommen. Eine Änderung der Schichtdichte zwischen $1,0$ und $1,2 \text{ g/cm}^3$ bringt keine wesentlichen Veränderungen in den Ergebnissen des Fittes. Des Weiteren wurde die Viskosität der Tensidlösung gleich der von Wasser definiert. Bei den hier verwendeten geringen Konzentrationen ist diese Annahme

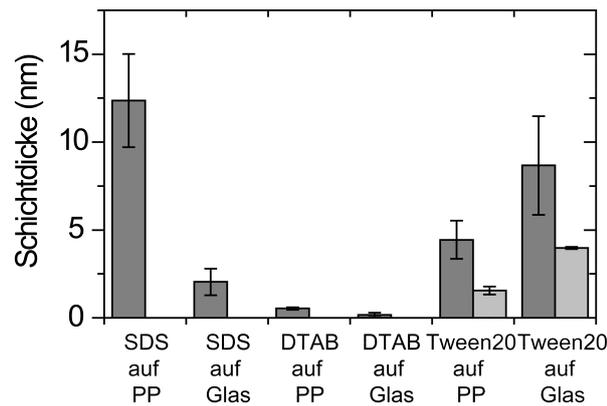


Abbildung 5.12: Schichtdicken der reversiblen (dunkelgrau) und irreversiblen (hellgrau) Tensidadsorbate auf PP und Glas

sicherlich vertretbar. Abbildung 5.12 zeigt die gemittelten Schichtdicken der vermessenen Systeme. Die qualitative Betrachtung der Abbildung 5.11 wird hier bestätigt. Die Adsorbatdicke steigt in der Reihenfolge der Tenside $\text{DTAB} < \text{Tween}^{\text{®}}20 < \text{SDS}$. Die ionischen Tenside können im Gegensatz zum Tween[®]20 reversibel abgespült werden. Wie aus der Literatur bekannt ist, adsorbiert SDS aufgrund der gleichen Ladung nicht gut auf Glas [177]. So ist die Schichtdicke auf PP rund sechsmal so hoch. Nimmt man für ein gerecktes SDS-Molekül eine Länge von 1,7 nm an, entspricht die Schichtdicke einer 7-fach Schicht. Diese Anordnung sollte bevorzugt sein, da die polare Kopfgruppe mit Wasser wechselwirkt.

Die Schichtdicken, die von DTAB gebildet werden, sind sehr gering. Auf PP wird zwar mehr adsorbiert, allerdings sind die Mengen sehr klein. Der Durchmesser der Kohlenwasserstoffkette beträgt etwa 0,44 nm. Lagen also alle Ketten flach auf dem Kunststoff, könnte sich so eine Monolage ausgebildet haben. Da die modellierte Schichtdicke über den ganzen Kristall gemittelt wird, können sich aber auch Domänen gebildet haben, die eine höhere Schichtdicke aufweisen. Als kationisches Tensid sollte DTAB sehr gut an Glas adsorbieren [177]. Das haben Somasundra *et al.* [175] gezeigt. Allerdings machen Rupprecht und Gu [150] deutlich, dass es schwer ist, adsorbiertes Wasser von einer hydrophilen Grenzfläche zu verdrängen. Sie stellen eine Orientierung der Tensidmoleküle vor, bei der die CH-Kette in die wässrige Phase ragt und dort frei rotieren kann. Bei einer Kettenlänge von 2,0 nm würde jedes Molekül eine Fläche von 12,6 nm² beanspruchen. So muss ein Minimum an Wasser verdrängt werden. Dies steht im Einklang mit der geringen Menge an adsorbiertem Tensid, das in dieser Arbeit gemessen wurde, und den Randwinkelerhöhungen, über die im vorhergehenden Kapitel 5.4.4 berichtet wurde. Macakova *et al.* [178] untersuchten die Adsorption von verschiedenen tertiären Alkylammoniumsalzen per QCM-Technik. Dabei werden Quarzkristalle verwendet, deren Grenzfläche mit einer Siliziumdioxidschicht bedampft wurde. Für

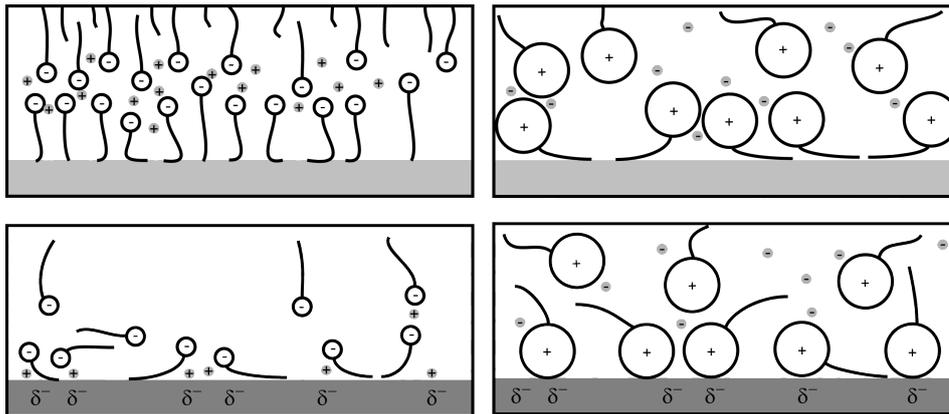


Abbildung 5.13: Schema der ionischen Tensidadsorbate auf PP (hellgrau) und Glas (dunkelgrau); anionisches SDS: links und kationisches DTAB: rechts

DTAB wurden Konzentrationen zwischen 1,2- und 3-facher cmc untersucht, weshalb ein direkter Vergleich mit den hier gemessenen Daten nicht möglich ist.

Extrapoliert man die Konzentration, wie Macakova *et al.* es in [178] andeuten, erhält man eine adsorbierte Masse von $2,2 \text{ mg/m}^2$. Dies entspricht einer Frequenzänderung nach Sauerbrey von $-12,4 \text{ Hz}$, also etwa 10-mal so viel, wie es in der vorliegenden Arbeit detektiert wurde. Es ist fraglich, ob diese Extrapolation sinnvoll ist, da sich Lösungen von Adsorbiven unterhalb der cmc meist anders verhalten als oberhalb dieser Konzentration. Es handelt sich bei den glasähnlichen Substraten zudem um unterschiedliche Schichten. Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Schichten können noch organische Anteile beinhalten, da sie aus einem PECVD-Prozess mit HMDSO hergestellt wurden. Die von Macakova verwendeten Siliziumdioxidensoren wurden mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers abgeschieden [179]. Die genaue Zusammensetzung ist nicht bekannt. Chorro *et al.* [180] zeigen, dass die Adsorptionsisotherme von DTAB auf unterschiedlich gereinigtem Siliziumdioxid sich um den Faktor 10 unterscheiden. Dies legt den Schluss nahe, dass die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse und die von Macakova *et al.* nicht vergleichbar sind. Abbildung 5.13 verdeutlicht nochmals die mögliche Anordnung der ionischen Tenside an Glas und PP. Dabei wird angedeutet, dass die polare Kopfgruppe des DTAB aufgrund der Methylgruppen deutlich größer ist als die Sulfatgruppe des SDS.

Aus Abbildung 5.12 ist weiterhin zu entnehmen, dass die Schichten von Tween[®]20 nur teilweise wieder mit Wasser abgespült werden können. Ein Rest, dessen Schichtdicke vom Substrat abhängt, verbleibt irreversibel auf der Grenzfläche.

Abbildung 5.14 zeigt neben der Schichtdicke auch die Viskosität und die Scherfestigkeit vor und nach dem Spülen mit Wasser. Die jeweils helleren Töne sind die Werte nach dem Spülen. Während die Schichtdicke auf beiden Substraten sinkt, erhöht sich die Viskosität und

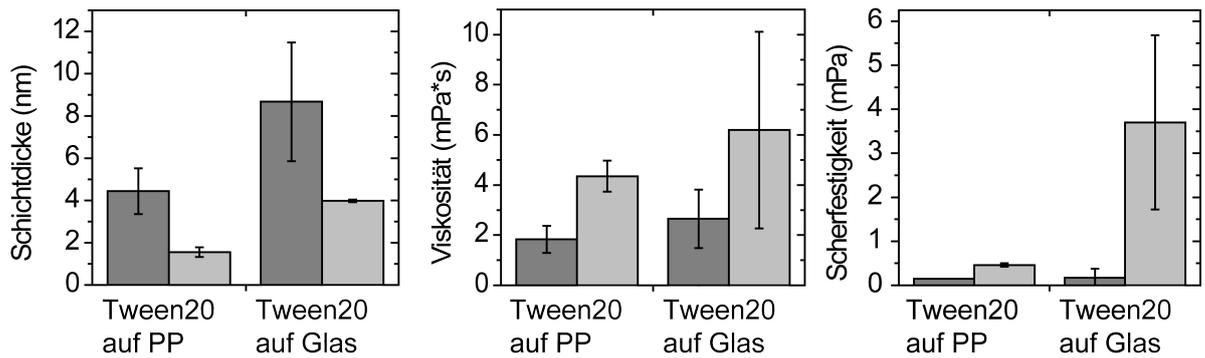


Abbildung 5.14: Schichtdicke in nm, Viskosität in mPa*s und Scherfestigkeit in MPa der Tween[®]20-Adsorbate auf PP und Glas; vor (dunkelgrau) und nach (hellgrau) dem Spülen mit Wasser

die Scherfestigkeit der verbleibenden Tween[®]20-Schicht. Im Vergleich der Substrate ist nur für die Scherfestigkeit der irreversibel adsorbierten Schicht ein Unterschied auszumachen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass auf PP und Glas eine ähnliche Schicht gebildet wird. Diese ist nur unterschiedlich dick.

5.4.6 Rückstandsmengen tensidhaltiger Füllgüter und Einfluss von Tensidschichten auf die Rückstandsmenge

Werden Tenside den Füllgutsimulanzien zugesetzt, ändert sich auch das Ablaufverhalten. Abbildung 5.15 zeigt die relativen Restmengen auf PP (links) und Glas (rechts). In dunkelgrau sind jeweils die Rückstände nach 100 s gehalten. Für PP ist hier ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Tensid/CM-Celluloselösungen festzustellen. Die Zugabe von Tween[®]20 (4 mM) verzehnfacht die Restmenge nach 100 s. Dahingegen bleiben die Restmengen auf Glas nahezu konstant. Nach 25 min sind die relativen Restmengen der tensidhaltigen Lösungen auf PP nur noch doppelt so groß wie die reinen CM-Celluloselösungen. Auf Glas liegen die relativen Restmengen der additvierten Simulanzien sogar leicht unterhalb der Referenz. Allerdings sind die Werte alle in der selben Größenordnung.

Erklärungen für das unterschiedliche Ablaufverhalten sind zum einen in der Be- und Entzersetzung und zum anderen in möglichen rheologischen Veränderungen durch die Zugabe von Tensiden zu finden. Da alle Lösungen gleiche Fließkurven zeigen, ist ein Einfluss unterschiedlicher Viskositäten auszuschließen (Daten in Abbildung A.4 im Anhang gezeigt). Wie in Abbildung 5.9 dargestellt ist, wird die Benetzung von PP deutlich durch die Anwesenheit aller drei Tenside verbessert. Dies ist für Glas nicht der Fall. Der Vorrückrandwinkel wird also wie auch die Restmenge durch die Tensidzugabe beeinflusst. Wie in Abbildung 5.16

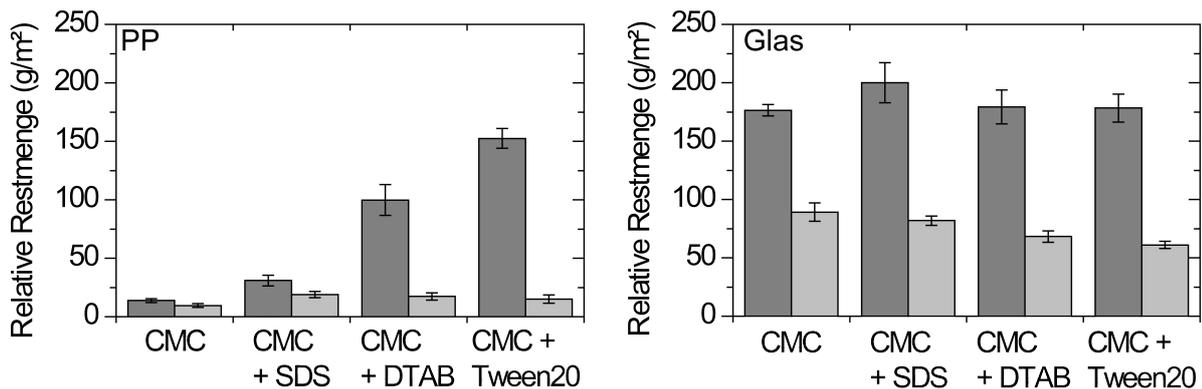


Abbildung 5.15: Relative Restmengen von CM-Celluloselösung (CMC) und tensidhaltigen CM-Celluloselösungen (CMC+SDS, CMC+DTAB, CMC+Tween[®]20) nach 100 s (dunkelgrau) und 25 min (hellgrau) auf PP (links) und Glas (rechts)

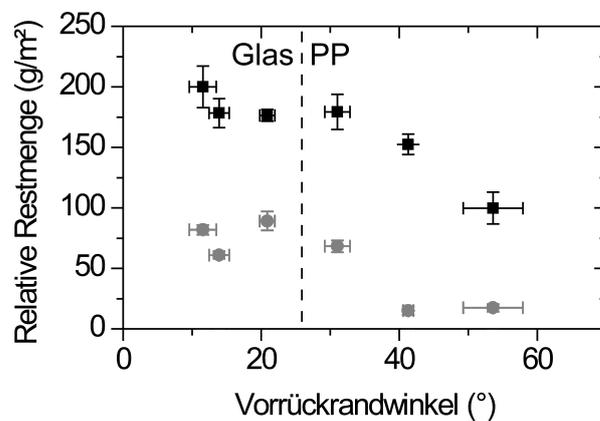


Abbildung 5.16: Relative Restmengen von CM-Celluloselösung und tensidhaltigen CM-Celluloselösungen nach 100 s (Quadrate) und 25 min (Punkte) auf PP und Glas in Abhängigkeit der entsprechenden Vorrückrandwinkel

dargestellt ist, sind desto mehr Rückstände zu verzeichnen, je besser die Grenzfläche benetzt wird. Die veränderte Benetzung kann also hier als Erklärung für die verschlechterten Ablaufergebnisse dienen. In Kapitel 6.4.4 wird noch auf die Korrelation zwischen den anhaftenden Restmengen und der Adhäsionsarbeit der Tensidlösungen eingegangen, wenn die Ergebnisse der unbeschichteten Grenzflächen mit denen der plasmapolymersierten Beschichtungen verglichen werden.

Die leicht höhere Restmenge durch die Zugabe von SDS auf PP kann man mit Hilfe der Adsorptionsergebnisse erklären. Durch die Untersuchung mittels der QCM-Technik wurde deutlich, dass sich eine Schicht SDS an das Polymer anlagert (Kapitel 5.4.5). Bei der Interpretation ist Vorsicht geboten, da sowohl die Substrate aus PP als auch die glasartigen

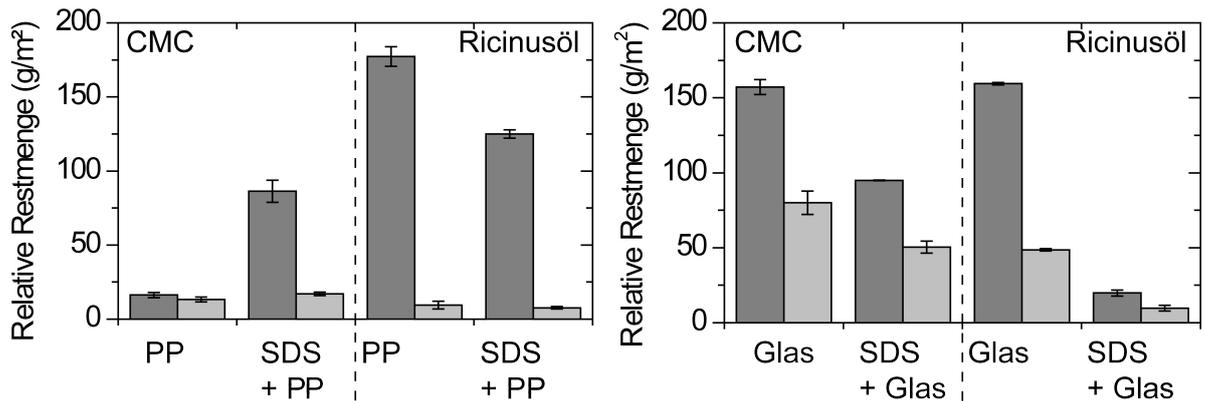


Abbildung 5.17: Relative Restmengen von CM-Celluloselösung und Ricinusöl nach 100 s (dunkelgrau) und 25 min (hellgrau) auf PP (links) und Glas (rechts) mit und ohne SDS-Vorbehandlung

Grenzflächen nicht identisch sind. In den Ablaufversuchen wurden eine technische PP-Folie und Glasobjektträger genutzt, während für die QCM-Versuche eine Schicht aus ataktischem PP und eine plasmapolymersierte Schicht aus HMDSO/O₂ verwendet wurde. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Adsorption über die hydrophoben Wechselwirkungen geschieht. Die hydrophilen Kopfgruppen ragen dadurch in die wässrige Phase und machen die Grenzfläche polarer. Dadurch kann die CM-Celluloselösung besser adhären. Da SDS auf Glas nicht gut adsorbiert, ist hier auch kein Einfluss festzustellen. Die Restmengen liegen unabhängig von der Anwesenheit von SDS in der gleichen Größenordnung.

Die erhöhte Restmenge der DTAB-Lösung auf PP kann nicht mit den Schichtdicken korreliert werden, die mittels der QCM-Technik bestimmt wurden. Die Schichtdicke ist sehr dünn, könnte aber einer Monolage entsprechen, wenn davon ausgegangen wird, dass die Molekülketten flach auf der Grenzfläche liegen. Dann würde die Grenzfläche aufgrund der Anlagerung der amphiphilen Moleküle positiv aufgeladen und damit polarer. Für die Glasgrenzfläche müssten sich DTAB-Moleküle mit dem hydrophoben Teil in die wässrige Phase anlagern. So sollten die Rückstände verringert werden, da die Grenzfläche dann hydrophober werden. Einen Einfluss auf die Restmenge hat dies erst nach längeren Ablaufzeiten.

Tween[®]20 lagert sich an beide Grenzflächen als Film an, der zwischen 4 und 10 nm dick ist. Dies scheint ausreichend dick zu sein, um auf beiden Grenzflächen ähnlich hohe Rückstände nach kurzen Ablaufzeiten zu hinterlassen. Im Vergleich zu den Restmengen auf reinem Glas nach 25 min erreicht die Tween[®]20-Lösung sogar geringere Rückstände. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Adsorbatschicht hydrophober ist als Glas.

Des Weiteren wurden Proben bezüglich des Ablaufverhaltens untersucht, die zuvor in SDS-Lösung getaucht wurden. Es wurden Ablaufversuche mit einfacher CM-Celluloselösung

und Ricinusöl durchgeführt. Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse der un- und vorbehandelten Grenzflächen im Vergleich. Außer für die erste Kombination von CM-Celluloselösung auf PP verringert sich die Restmenge durch eine Adsorbatschicht von SDS. Auf PP sind jedoch nur Unterschiede nach 100 s feststellbar. Der Endwert ist für die CM-Celluloselösung und das Ricinusöl innerhalb des Fehlers gleich. Auf Glas verringert die Schicht aus SDS für beide Füllgüter die Restmengen.

Zu erklären sind diese Ergebnisse mit der wahrscheinlichen Orientierung der Tensidmoleküle. Auf dem Polyolefin wird SDS hauptsächlich durch hydrophobe Wechselwirkungen adsorbieren. Dadurch ragen negativ geladene Kopfgruppe in die wässrige Phase und polarisieren so die Grenzfläche. Die SDS-Moleküle wirken also als Haftvermittler für das wässrige Simulanz. Im Gegensatz dazu wirken die polaren Kopfgruppen auf das apolare Ricinusöl eher abstoßend. So verringert sich die Wechselwirkung zwischen Substrat und Füllgut durch eine polare Zwischenschicht.

Auf Glas adsorbiert SDS zwar schlecht, allerdings wurden die Proben nicht gespült, so dass gezwungenermaßen eine Schicht verblieben ist. Diese wird wahrscheinlich unorientiert vorliegen, aber durch den hydrophoben Teil die Polarität der Grenzfläche herabsetzen. Damit ist eine Verringerung der Restmenge zu erklären. Gleichzeitig sinkt jedoch auch die Restmenge von Ricinusöl, was dafür spricht, dass auch die Polarität der Grenzfläche höher ist. Es wird auch ein Ablösen der adsorbierten Tensidmoleküle stattfinden, da SDS sowohl in der CM-Celluloselösung als auch in Ricinusöl löslich ist. So wird lokal die angrenzende Ölphase zusätzlich verändert. Geht man davon aus, dass die Tensidmoleküle sich während des Kontaktes mit dem Füllgut neu orientieren, müsste sich die oberste Lage mit dem hydrophoben Teil zum Öl lagern. Das müsste die Restmenge erhöhen, da so eine bessere Wechselwirkung gegeben ist. Allerdings würden dann negativ geladene Kopfgruppen gegen die negativ geladene Glasgrenzfläche zeigen. Dies ist sehr ungünstig und könnte eine bessere Ablösung des Füllgutes bewirken.

Diese Überlegungen wären analog zu den Ergebnissen von Johnson *et al.* [177]. Hier lagern sich die SDS-Moleküle mit dem hydrophoben Schwanz im Gasraum an. Dadurch werden repulsive Wechselwirkungen zwischen den so negativ geladenen Blasen und dem Glas beobachtet.

5.5 Fazit

Die Interaktion zwischen Füllgut und Verpackung ist für die zentrale Frage der vorliegenden Arbeit sehr wichtig. Daher wurde in diesem Kapitel versucht, Korrelationen zwischen

den anhaftenden Flüssigkeitsrückständen und verschiedenen Größen, die die Wechselwirkung beschreiben sollen, herzustellen.

- Zu diesen Größen gehörte die von Dupré eingeführte Adhäsionsarbeit pro Fläche, die aus den Kontaktwinkeln berechnet werden kann. Es zeigte sich, dass hier ein Zusammenhang besteht. Je höher die Adhäsionsarbeit pro Fläche ist, desto größer ist auch die Restmenge im gemessenen System. Bei der wässrigen CM-Celluloselösung gilt dieser Trend allerdings nur für höhere Werte. Unterhalb einer Adhäsionsarbeit pro Fläche von etwa 80 mJ/m^2 sind die Rückstandsmengen auf den Kunststoffen aus den Ablaufversuchen gleich hoch.
- Flüssige Produkte werden oft über längere Perioden gelagert, bevor sie in den Handel oder zum Konsumenten gelangen. Es war daher von Interesse, ob die Kontaktdauer einen Einfluss auf die gemessenen Restmengen hat. Dazu wurden die Standardsimulanzien mit dem im allgemeinen antiadhäsiven PP und dem eher adhäsiven POM unterschiedlich lang in Kontakt gebracht. Es zeigte sich, dass innerhalb der hier verwendeten Kontaktdauer von maximal 90 min kein Einfluss auf das Entleerungsverhalten festzustellen war. Die Restmenge der CM-Celluloselösung auf PP steigt zwar an, allerdings kann dies eher mit dem thixotropen Verhalten der Lösung erklärt werden, da ein Quelleffekt eher auf POM zu erwarten wäre.
- Neben den einfachen Füllgütersimulanzien, mit denen bislang gearbeitet wurde, wurde der Einfluss von grenzflächenaktiven Substanzen untersucht. Dazu fiel die Wahl auf das anionische SDS, das kationische DTAB und das nichtionische Tween[®]20. Durch die Zugabe von diesen Tensiden wurden die Kunststoffe stärker benetzt als von reinem Wasser. Die Tenside lagern sich aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen auf den Kunststoffgrenzflächen an. Daher gibt es eine Korrelation des Vorrückrandwinkels der drei Tensidlösungen und dem dispersen Teil der Grenzflächenspannung des Festkörpers. Auf Glas sind auch Wechselwirkungen über die geladenen oder polarisierten Kopfgruppen möglich.
- Aus den Untersuchungen per QCM wurde deutlich, dass das Ausmaß der Tensidadsorption von der Art der Grenzfläche und der Kopfgruppe des ionischen Tensides abhängt. Die Schichtdicken der Adsorbate nehmen in der Reihenfolge DTAB < Tween[®]20 < SDS zu. So kann es sein, dass sich auf PP eine Monolage flach liegender DTAB-Moleküle ausbildet, während SDS mehr als sieben Moleküllagen ausbildet. Für Tween[®]20 ist eine solche Aussage nicht leicht zu treffen, da dieses große Molekül als Knäuel vorliegt, dessen Durchmesser unbekannt ist. Deutlich ist allerdings, dass auf beiden

untersuchten Substraten eine starre Schicht aus irreversibel adsorbierten Tween[®]20-Molekülen zurückbleibt, wenn die Grenzfläche mit Wasser gespült wird.

- Der Zusatz von Tensid zu den CM-Celluloselösungen zeigt einen Einfluss auf die Restmengen der Ablaufversuche. Auf PP steigen die Rückstandsmengen, während auf Glas annähernd gleich viel Fluid zurückbleibt. Das Ausmaß dieses beobachteten Effekts steigt in der Reihenfolge SDS < DTAB < Tween[®]20. Die rheologischen Eigenschaften der Lösungen haben sich durch die Zugabe von Tensid nicht geändert, allerdings werden die Grenzflächen besser benetzt. Die Rückstandsmengen können gut mit den Vorrückrandwinkeln korreliert werden.
- Abschließend wurde untersucht, wie sich eine Vorbelegung der Grenzflächen mit Tensid auf die Rückstandsmengen tensidfreier Füllgüter auswirkt. Dies ist von besonderem Interesse, da viele Verpackungen vor dem Befüllen gespült werden. Dabei können Tensidreste zurückbleiben. Die Versuche wurden mit in SDS getauchten und getrockneten PP und Glas durchgeführt. Als Füllgüter wurden CM-Celluloselösung und Ricinusöl verwendet. Im Vergleich zu den unbehandelten, saubereren Grenzflächen sank die Restmenge fast überall. Nur für das System CMC/PP stieg die Rückstandsmenge an. Dies wurde mit der Umorientierung und dem Ablösen der anionischen Moleküle erklärt. Diese machen die Grenzfläche polarer, wodurch die wässrige Lösung besser haftet. Es wird des Weiteren angenommen, dass SDS auf Glas die Polarität herabsetzt, da die hydrophoben Ketten auf der Grenzfläche liegen. Ebenfalls möglich ist, dass die Flüssigkeit durch das Lösen der zuvor adsorbierten Tenside lokal verändert wird.

6 Beschichtung von Verpackungsmaterialien

*Man muß immerfort verändern, erneuern,
verjüngen, um nicht zu verstocken.
zugeschrieben Johann Wolfgang von Goethe (1749 - 1832)*

Die Beschichtung mittels Plasmapolymersation ist geeignet, dünne Schichten auf Kunststoffgrenzflächen aufzubringen, ohne die Volumeneigenschaften zu verändern. Ist das System Füllgut/Behälter bereits optimiert, können so Verpackungen bezüglich der durch Anhaften der Füllgüter verbleibenden Rückstandsmengen weiterentwickelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden Schichten aus Fluorkohlenstoff- und Organosiliziumverbindungen hergestellt. Dazu wird auf die Plasmapolymersation im Niederdruckbereich bei Radiofrequenzanregung zurückgegriffen. In dem folgenden Kapitel werden nun diese Schichten im Hinblick auf ihre Grenzflächeneigenschaften charakterisiert. Diese werden mit den Plasmaprozessparametern korreliert, um eine Aussage über die optimalen Parameter zu erhalten. Die Stabilität gegen aggressive Füllgüter sowie gegen die Standardfüllgüter wird untersucht. Da die entwickelten Plasmapolymere als Ersatz für die herkömmliche Verpackungsgrenzfläche dienen sollen, wird die Verbesserung der anhaftenden Standardrestmengen gegenüber diesen herkömmlichen Grenzflächen untersucht. Auch die Adsorption der verwendeten Tenside wird analog zu den vorherigen Kapitel im Hinblick auf die Benetzbarkeit und die Bildung von Adsorbatschichten untersucht.

6.1 Bisherige Arbeiten auf dem Gebiet der Plasmatechnologie

Es soll nun der Stand der Wissenschaft und Technik bezüglich der Plasmatechnologie vorgestellt werden. Häufig wird die Plasmatechnologie zur Aktivierung und Modifizierung von Kunststoff- oder Metallgrenzflächen genutzt, um diese besser bedruck- oder benetzbar zu

machen [181, 182]. Hierfür sind verschiedene technische Lösungsansätze wie Atmosphärendruckplasma [183], Coronaentladungen [184, 185] oder Niederdruckplasma [186–188] nutzbar. Im Fokus steht die verbesserte Adhäsion der Kunststoffe zu anderen Materialien.

Die Grenzflächenbehandlung, zu der die Beschichtung, die Funktionalisierung und der Abtrag einer Grenzfläche gehören, ist nur ein kleiner Anwendungsbereich für die Plasmatechnik. Weitere Anwendungen für Plasmen sind das Plasmaschweißen und -spritzen, die Anwendung als Laser- oder Lichtquelle, aber auch als Quelle für Ionen, Elektronen oder angeregten Atomen für alle Anwendungen, bei denen ein gerichteter Teilchenstrahl notwendig ist. Einen guten Überblick erhält man in [189, 190].

Unter Plasmapolymerisation versteht man die Polymerisation von reaktiver Spezies, die durch die Plasmaentladung aktiviert wurden [191]. Der Überbegriff für diese Polymerisationen ist die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, die mit PECVD (englisch: *plasma enhanced chemical vapor deposition*) abgekürzt wird. Diese plasmachemisch erzeugten Schichten wurden erstmals in den 1870er Jahren bei elektrischen Entladungen in organischen Dämpfen beobachtet. Eine Einführung gibt [192]. Das Interesse an solchen Schichten aus Niederdruckplasmen hat jedoch erst seit etwa 1960 stark zugenommen, weil mit diesem nichtthermischen Prozess auch thermolabile Kunststoffe behandelt werden können. Heutzutage ist die Plasmapolymerisation als wichtiger Prozess zur Erzeugung neuartiger technischer Materialien im Einsatz [193]. Mittels Niederdruckplasmaverfahren hergestellte Schichten sind für den Korrosionsschutz, die Modifizierung der Grenzflächen oder die Produktion von Bauelementen der Elektronik relevant. Rutscher [189] nennt zusätzlich zu den bereits erwähnten Anwendungen noch Anwendungen in der Optoelektronik, der Grenzflächenveredlung und der Membranherstellung. Eine weitere Anwendung der Plasmapolymerisation in der Verpackungsindustrie ist die Aufbringung von Barrierschichten. So ergänzen glasähnliche Schichten oder amorphe Kohlenwasserstoffschichten das in den 1970er Jahren eingeführte Aluminium, um den Gas- und Aromadurchtritt zu verhindern [194, 195]. Zahlreiche Patente schützen die unterschiedlichsten Anwendungen und Schichttypen [81, 82, 195–197].

Die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Schichten basieren auf amorphen Fluorocarbonschichten oder silikonähnlichen Schichten. Einen Vergleich hinsichtlich der Abscheidungsrate verschiedener fluorhaltiger Kohlenstoffpräkursoren machen Wang *et al.* [198]. Dabei stellen sie fest, dass Perfluorocyclobutan cC_4F_8 eine höhere Wachstumsrate besitzt als Perfluoroethan C_2F_6 oder perfluoriertes Methan CF_4 . Mountsier *et al.* [199] studierten die Abscheideraten unterschiedlicher CF-Monomere in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Einen Überblick über die Polymerisation von CF-Verbindungen liefert auch Yanev [200].

Hexamethylsiloxan (HMDSO) wird mittels Plasmatechnologie meist als glasähnliche Barrierschichten abgeschieden [201]. Gandhiraman *et al.* [202] untersuchten den Einfluss des

Sauerstoffgehaltes und des Ionenbombardements auf Schichten aus HMDSO, während Rau *et al.* [203] HMDSO mit anderen siliziumhaltigen Präkursoren vergleicht. Über hydrophobe Hexamethyldisiloxanplasmabeschichtungen, kurz: ppHMDSO-Schichten, gibt es vergleichsweise wenig Literatur [204]. Loibl, Schmidt *et al.* [31, 45] publizierten 2008 Ergebnisse von silikonartigen Schichten, deren Entleerungsverhalten untersucht worden war.

Es gibt zahlreiche Untersuchungen zur Benetzbarkeit von Plasmapolymere. Besonders für die aus HMDSO hergestellten Polymere kann der Kontaktwinkel von Wasser durch die Zugabe von Sauerstoff und die Wahl der Prozessparameter zwischen 25° und 110° eingestellt werden [205]. Wählt man hingegen CF-Präkursoren, sind auch oleophobe Schichten möglich [206–208]. Die Stabilität von plasmapolymersierten Schichten ist ebenfalls sehr wichtig. Die mechanische Stabilität ist gut untersucht. Yasuda [209] geht auf die interne Spannung durch den hohen Verzweigungsgrad der Polymere ein. Serra *et al.* [210] untersuchten die Stabilität von Beschichtungen aus Mikrowellenplasmaprozessen. Sie fanden heraus, dass die Beimischung von Fluorkohlenstoffen zu HMDSO die Langzeitstabilität in Kochsalzlösung erhöht, weil die Schichten so hydrophober werden. Untersuchungen bezüglich der Stabilität im Kontakt zu anwendungsrelevanten Flüssigkeiten sind jedoch nicht bekannt.

Zur Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen auf Plasmapolymere wurde bislang wenig publiziert. Atkin *et al.* [151] waren 2003 scheinbar die Ersten, die durch Plasmapolymersation erzeugte Grenzflächen im Hinblick auf das Adsorptionsverhalten von Tensiden untersuchten.

6.2 Theoretische Grundlagen der Polymerisation mittels PECVD

6.2.1 Erzeugung von Plasmapolymere

Plasma ist als Alltagserscheinung beispielsweise in Blitzen oder als Polarlicht schon von jeher bekannt. Der größte Teil der Materie im Weltall ist ionisiert, also ein Plasma. Das Wort *Plasma* ist die griechische Bezeichnung für „das Geformte“ und wurde 1928 vom Langmuir geprägt. Die Bezeichnung als vierten Aggregatzustand ist umstritten. Es gibt keinen scharfen Phasenübergang von Gas zu Plasma. Ein Plasma ist ein quasi-neutrales, elektrisch leitfähiges Gas. Es besteht aus einer Vielzahl an Teilchen wie beispielsweise Ionen und Elektronen, aber auch Atomen und Molekülen und UV-Strahlung. Der Hauptbestandteil sind die angeregten Neutralteilchen. In einem Niederdruckplasma, das mit hohen Frequenzen angeregt wird, besitzen die Neutralteilchen sehr geringe Geschwindigkeiten und damit niedrige Temperaturen.

Tabelle 6.1: Elementare Plasmaprozesse während der Polymerisation; A, B, R: verschiedenen Spezies im Plasma, $h\nu$: elektromagnetische Strahlung, e^- : Elektronen, $+$, $-$: Ladungen, $*$: metastabiles Teilchen, \bullet : Radikal, $[\]$: Komplex [191, 193, 200, 212]

Stossprozesse			
Absorption	$A + h\nu$	\rightarrow	A^*
Dissoziative Anlagerung	$AB + e^-$	\rightarrow	$A + B^-$
Dissoziative Ionisierung	$AB + e^-$	\rightarrow	$A + B + 2e^-$
Dissoziative Ladungstransfer	$AB + C^+$	\rightarrow	$A + B^+ + C$
Dissoziative Rekombination	$[AB]^+ + e^-$	\rightarrow	$A + B^*$
Dissoziation	$AB + e^-$	\rightarrow	$A + B + e^-$
Dreierstoß-Rekombination	$A + B^+ + e^-$	\rightarrow	$A + B^*$
Elektronenstossionisation	$A + e^-$	\rightarrow	$A^+ + 2e^-$
Elektronische Anregung	$A + e^-$	\rightarrow	$A^* + e^-$
Hornbeck-Molnar-Prozess	$A^* + B$	\rightarrow	$[AB]^+ + e^-$
Ionen-Molekülreaktion	$A^+ + B$	\rightarrow	$[AB]^+$
Ionen-Rekombination	$A^- + B^+ + C$	\rightarrow	$A + B + C^*$
Negative Ionisierung	$A + e^-$	\rightarrow	A^-
Penning-Ionisation	$A^* + B$	\rightarrow	$A + B^+ + e^-$
Rekombination mit interner Schwingungsanregung	$[AB]^+ + e^-$	\rightarrow	$[AB]^*$
Strahlungsrelaxation	A^*	\rightarrow	$A + h\nu$
Strahlungsrekombination	$A^+ + e^-$	\rightarrow	$A + h\nu$
Umladung	$A^+ + B$	\rightarrow	$A + B^+$
Schichtaufbau			
Polymerisation	$R^{\bullet}_n + M$	\rightarrow	R^{\bullet}_{n+1}
Radikalrekombination	$R^1\bullet + R^2\bullet$	\rightarrow	R^1-R^2
Schichtabbau			
Wasserstoffabspaltung	$R-CH_x + R^1\bullet$	\rightarrow	$R=CH_{x-1} + R^1-H$
Ketten- und Ringspaltung	$R^1-R^2 + A^+, e^-, h\nu$	\rightarrow	$R^1\bullet + R^2\bullet + A'^+, e'^-, h\nu'$

Dahingegen sind die Elektronen mit mehreren Elektronenvolt hochenergetisch. Die kinetische Energie der Ionen ist sehr gering, da sie aufgrund ihrer Massenträgheit der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes nicht folgen können [211]. Da die Impuls- und Energieerhaltungssätze gelten, kann durch elastische Stöße kaum kinetische Energie von Elektronen auf Ionen oder Atome übertragen werden. Inelastische Stöße, die zu Dissoziation, Ionisationskaskaden und Anregung führen, sind zwischen den Elektronen und Neutalteilchen sowie Ionen möglich. Wenige Mikrosekunden nach Zündung eines Plasmas ist ein stationärer Zustand erreicht, in dem ein Gleichgewicht zwischen Ladungsträgerzeugung und -eliminierung herrscht. Tabelle 6.1 gibt mögliche Reaktionen in einer Plasmaentladung an.

Durch die Rekombination und andere Relaxationsprozesse wird außerdem Strahlung im

UV- und sichtbaren Bereich emittiert [212]. Es handelt sich hierbei um das Spektrum der angeregten Gasteilchen. Besonders die harte UV-Strahlung kann weitere photochemische Reaktionen initiieren und somit unter anderem den zu beschichtenden Kunststoff und die bereits abgeschiedene Schicht schädigen. Dies kann eine stärkere Vernetzung, aber auch eine höhere Anzahl an Radikalstellen bedeuten. Letztere können zum Kettenabbau beitragen. Es ist ebenso möglich, dass aufgrund von sterischer Hinderung langlebige Radikale entstehen.

Die moderne plasmaphysikalische Grundlagenforschung begann in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts. Seit den späten 1960er Jahren wurde über die möglichen Mechanismen der Schichtabscheidung diskutiert. Williams und Hayes [213] beobachteten nur auf der Kathode ein Schichtwachstum. Dies ließ sie zu dem Schluss kommen, dass hauptsächlich Anionen an dem Prozess beteiligt waren. 1971 wurde diese Meinung durch Westwood [214, 215] gestärkt, der ein von der Spannung abhängiges Wachstum beobachtete.

Dieser Theorie der ionischen Polymerisation setzte Denaro [216, 217] entgegen, dass in den Plasmapolymere sehr hohe Radikaldichten beobachtet wurden. Außerdem ist die Radikalkonzentration in einer Plasmaentladung um etwa zwei Größenordnungen höher als die Ionenkonzentration [218–221]. Yasuda [222, 223] vertrat die Meinung, die zu polymerisierenden Gase würden in der Gasphase fragmentiert, zum Teil wieder rekombiniert und als einzelne Fragmente oder Oligomere auf dem Substrat abgeschieden. Phänomenologische Beobachtungen ergaben eine Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung von Leistung P , Fluss F und Molekulargewicht M des Monomers. Dieser Zusammenhang wird durch den so genannten Yasuda-Faktor Y ausgedrückt.

$$Y = \frac{P}{FM} \quad (6.1)$$

Des Weiteren spricht für einen Mechanismus über Fragmente, dass Inertgasmoleküle in die abgeschiedenen Schichten eingebaut wurden. Der Einfluss von Teilchenbombardement und der emittierten Strahlung ist nicht berücksichtigt, da die Untersuchungen im *Afterglow*-Bereich durchgeführt wurden. Dies ist der Bereich, in dem das Plasma nicht mehr brennt, aber die eventuell noch reaktiven Gasteilchen vorbeigeführt werden. Für Prozesse, die innerhalb der Plasmaentladung stattfinden, wird der CAP-Mechanismus (englisch: *competitive ablation and polymerization*) herangezogen [224]. Dieser Mechanismus beschreibt die konkurrierenden Prozesse des Abtragens und Abscheidens einer Schicht. Dabei spielen verschiedene Faktoren eine Rolle. Durch Fragmentierung und Dissoziation der bereits abgeschiedenen Polymermoleküle kann die Schicht wieder aufgelöst werden. Gleichzeitig polymerisieren aber auch neue Fragmente aus der Gasphase. Reaktive Spezies werden durch Fragmentierung des Monomers, des Plasmapolymers, der Substrat- oder Reaktorbestandteile geformt. Gleichzeitig werden

Teilchen dem System entzogen, die nicht mehr weiterreagieren können oder abgepumpt werden. Der Yasuda-Faktor wird in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die verschiedenen plasmapolymersierten Schichten vergleichen zu können. Ist ein Yasuda-Faktor beispielsweise hoch, kann entweder die Leistung hoch oder der Fluss niedrig sein. Beides führt zu einem hohen Energieeintrag pro eingeleitetem Molekül. Die Verwendung des Yasuda-Faktors ist nicht immer sinnvoll, da Fragmente gebildet werden, die sich je nach Prozessführung in Art und Anzahl unterscheiden können.

In dieser Arbeit wurden kontinuierliche brennende Niederdruckentladungen verwendet. Weiterhin kann man die Plasmatechniken in verschiedene Druckbereiche (Niederdruck- oder Atmosphärendruckplasma), Einspeisemodi (kapazitiv, induktiv) oder Anregungsfrequenzen (Gleichspannung, Wechselspannung im KHz-, MHz- oder GHz-Bereich) unterscheiden. Des Weiteren kann die Leistung gepulst eingespeist werden, um den Energieeintrag pro Molekül gering zu halten. Einen Überblick über die verschiedenen Techniken gibt [189].

6.2.2 Charakterisierung von plasmapolymersierten Beschichtungen

Durch die Beschichtung mit Plasmapolymere können die Grenzflächeneigenschaften verändert werden, ohne dass es zu einer Beeinflussung der Volumeneigenschaften des zu beschichtenden Materials kommt. So kann beispielsweise die Schicht eine andere Rauheit als das Substrat haben. Ihre Benetzbarkeit kann sich ändern, weil sie chemisch anders aufgebaut ist. Daher ist es wichtig, die Grenzflächeneigenschaften der Beschichtungen zu quantifizieren und mit denen des Substrates zu vergleichen. Dazu werden die in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Charakteristika Rauheit (4.2.1), Grenzflächenspannung (4.2.2) und die Wechselwirkung mit grenzflächenaktiven Substanzen (5.2.4 und 5.2.5) ebenfalls für die entwickelten Beschichtungen untersucht. Außerdem wird zur weiteren Beschreibung die Schichtdicke mittels Ellipsometrie gemessen. Ausführliche Betrachtungen bietet [225].

6.2.3 Stabilität der plasmapolymersierten Beschichtungen

Ein Problem, das häufig auftritt, wenn ein Material beschichtet wird, ist die mangelnde Haftung der Schicht. Auch der Abtrag, besonders bei nanoskaligen Beschichtungen, ist relevant. Besonders unter Einfluss aggressiver Medien kann es zum Ablösen, Aufquellen oder Abbau der Schicht kommen, wodurch die gewünschten Grenzflächeneigenschaften verloren gehen. Verpackungen werden häufig solchen Medien ausgesetzt. Wiederverwertbare Behälter werden mit Natronlauge und Detergenzien gespült. Ist ein Füllgut empfindlich gegen

Keime, muss die Verpackung sterilisiert werden. Dies geschieht mit Hilfe von γ -Strahlen, dem Spülen mit Wasserstoffperoxid oder Dampfsterilisation [34]. Bei der Abfüllung von beispielsweise Tee oder Fruchtsäften muss außerdem darauf geachtet werden, dass die Beschichtung der Temperatur standhält. Je nach Getränk sind dies für kurze Perioden Temperaturen bis zu 95°C [226].

Die Haftung von plasmapolymersierten Schichten auf Kunststoffen wird durch kovalente Bindungen verursacht. Der Mechanismus hierzu wurde in Kapitel 2.2 beschrieben. Zu Beginn des Plasmaprozesses wird die Substratgrenzfläche durch Ionen beschossen [186]. So entstehen unter anderem Radikale, die durch Moleküle aus der Gasphase abgesättigt werden. Diese wachsen nun weiter zu einem Plasmapolymerfilm. Der interne Stress dieses Filmes beruht auf der starken Verzweigung des abgeschiedenen Polymers. Ist der Stress größer als die Kohäsionskräfte innerhalb der Schicht, entstehen Risse und Brüche. Sind die Adhäsionskräfte zwischen der Beschichtung und dem Substrat schwächer als der Stress, wird eine Delaminierung auftreten. Das Ausmaß des internen Stresses ist abhängig von den eingestellten Prozessparametern wie beispielsweise der Leistung und des Flusses [209].

Als weitere Anforderung ist natürlich noch die Stabilität der Beschichtung gegen längeren Füllgutkontakt zu testen. Hier gelten insbesondere die Überlegungen, die in Kapitel 5.2.3 gemacht wurden, in Hinblick auf ein eventuelles Ablösen der Schicht. Wird die oberste Lage der Verpackung durch Füllgutbestandteile angequollen, entstehen weitere Verspannungen. Der Übergang zwischen Schicht und Grundmaterial kann hier als Sollbruchstelle dienen.

6.2.4 Verhalten von Tensiden auf den plasmapolymersierten Beschichtungen

Soll ein Plasmapolymer als äußerste Schicht der Verpackung zum Füllgut dienen, tritt diese auch mit grenzflächenaktiven Substanzen aus diesem Füllgut in Wechselwirkung. Wie schon in Kapitel 5.2.4 beschrieben, können auch hier Interaktionen über verschiedene Mechanismen auftreten. Atkin *et al.* [151] untersuchten die Adsorption von ionischen Tensiden auf plasmapolymersierten Beschichtungen aus Acetaldehyd. Die Autoren geben an, dass eine negative Ladung pro 5 nm² vorhanden ist. Welcher funktionellen Gruppe dies entspricht, wird allerdings nicht angegeben. Die Beschichtung zeigt außerdem einen Wasserrandwinkel von 74°. Da die Beschichtung trotz der Ladung aus Kohlenwasserstoff besteht, schlussfolgerten Atkin *et al.*, dass DTAB durch hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen adsorbiert, während letztere bei SDS repulsiv wirken. Die Kopfgruppen von SDS werden in die wässrige Phase ragen, während die hydrophoben Schwänze auf der negativ geladenen Polymergrenzfläche liegen. Da es sich bei den in der vorliegenden Arbeit hergestellten plasmapolymersierten

Beschichtungen um hydrophobe und zum Teil oleophobe Grenzflächen handelt, sollte die Adsorption der ionischen Tenside gering sein. Die Triebkraft der Adsorption sollten hydrophobe Wechselwirkungen sein.

6.3 Experimentelle Vorgehensweise zur Erzeugung und Charakterisierung der plasmapolymersierten Beschichtungen

Die in diesem Kapitel verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Verwendete Chemikalien und Materialien

Name	CAS	Reinheit	Hersteller
cC ₄ F ₈	115-25-3	4.8	Linde AG
Hexamethyldisiloxan	107-46-0	> 98.5 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Perfluor-(1,3-dimethylcyclohexan)	335-27-3	80 %	abcr GmbH & Co. KG
Trimethylvinylsilan	754-05-2	95 %	abcr GmbH & Co. KG
Carboxymethylcellulose	9004-32-4	99,5 %	HARKE Services GmbH
Ricinusöl	8001-79-4	Ph.Eur., reinst	Carl Roth GmbH & Co. KG
Sonnenblumenöl	-	-	ALDI Einkauf GmbH & Co. oHG
Tween [®] 20	9005-64-5	-	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
DTAB	1119-94-4	BioChemica	AppliChem GmbH
SDS	151-21-3	f. Tensidun- tersuchun- gen	Merck KGaA
PP	9003-07-0	-	Profol Kunststoffe GmbH
Diiodomethan	75-11-6	99 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Ethanol	64-17-5	absolut, > 99,8 %	Th.Geyer GmbH & Co.KG
Ethylenglykol	107-21-1	p.A.	Merck KGaA
Wasser	7732-18-5	> 18,2 MΩ	Milli-Q-Anlage, Millipore Corp.

6.3.1 Plasmapolymersation

In den Versuchen zur Beschichtung von Verpackungsmaterialien wurden vier Präkusoren untersucht. Es wurden Experimente mit HMDSO, Trimethylvinylsilan, cC₄F₈ und Perfluor-(1,3-dimethylcyclohexan) durchgeführt, bei denen der Gasfluss, die Beschichtungsdauer und

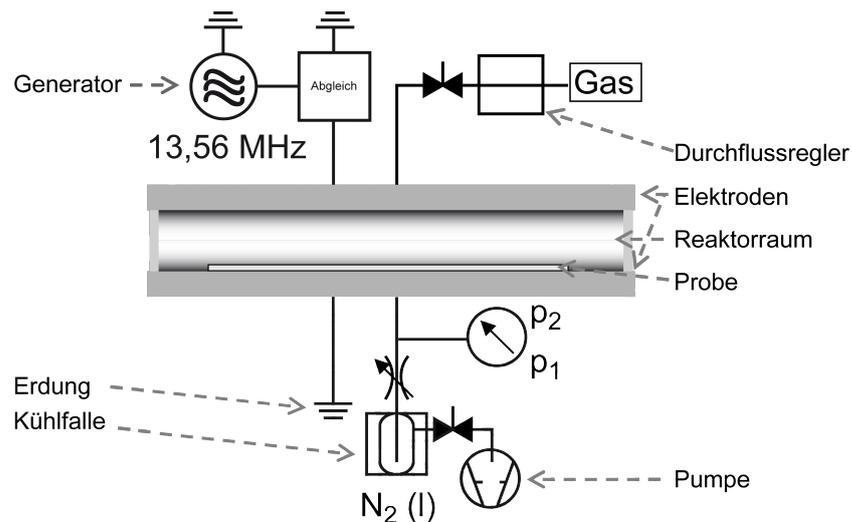


Abbildung 6.1: Schema eines Parallelplattenreaktors

die eingespeiste Leistung variiert wurden. Es stellte sich heraus, dass die Plasmaprozesse mit Trimethylvinylsilan und Perfluor-(1,3-dimethylcyclohexan) schlecht handhabbar sind. Die Ablauffergebnisse und Grenzflächenspannungen der Grenzflächen lagen in der selben Größenordnung wie die der beiden anderen Beschichtungen, auf die in der vorliegenden Arbeit der Fokus gelegt werden soll.

Alle Versuche wurden in einem Parallelplattenreaktor mit einer Fläche von 1240 cm^2 durchgeführt. Dieser DIN A3 Reaktor ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Er besitzt ein Volumen von etwa 5 dm^3 . Der Gasfluss wird von oben über einen Massendurchflussmesser durch eine Gasdusche eingespeist und unterhalb der Probenpositionierung und der Elektrode abgepumpt. Dies geschieht über eine Kühlfalle mit Hilfe einer Drehschieberpumpe. Die Wechselspannung von $13,56 \text{ MHz}$ wird durch einen Generator (rf power generator, Dressler, Aachen) erzeugt. Um eine Kunststoffolie zu beschichten, wurde der Reaktor belüftet und die Probe eingelegt. Nachdem der Enddruck des Systems (etwa $0,4 \text{ Pa}$) erreicht war, wurde das zu polymerisierende Gas(gemisch) eingeleitet und der Prozessdruck über das Drosselventil eingestellt (10 bzw. 40 Pa). Dann wurde das elektrische Feld mit der gewünschten Leistung angelegt. Das dadurch gezündete Plasma wurde nach der gegebenen Zeit wieder ausgeschaltet. Als Substrate wurden PP und Siliziumwafer benutzt.

Um bei den Versuchen cC_4F_8 und HMDSO ein möglichst weites Parameterfeld aufzuspannen, wurde untersucht, bei welchen Extremlastungen und -flüssen noch ein stabiles Plasma gezündet werden kann. Diese Maximal- und Minimaleinstellungen wurden dann miteinander kombiniert und durch einen Messpunkt ergänzt, der den mittleren Einstellungen entspricht. So ergeben sich die in Tabelle 6.3 aufgeführten Prozessparameter für die beiden Präkusoren.

Tabelle 6.3: Plasmaprozessparametersätze für die systematische Untersuchung der hergestellten Beschichtungen

Bezeichnung	Leistung (W)	Fluss (sccm)	Druck (Pa)	Dauer (s)	Yasuda-Faktor (MJ/kg)
ppC ₄ F ₈ #1	50	20	10	39	17
ppC ₄ F ₈ #2	100	10	10	39	67
ppC ₄ F ₈ #3	100	34	10	23	20
ppC ₄ F ₈ #4	25	10	10	63	17
ppC ₄ F ₈ #5	25	34	10	85	5
ppHMDSO #1	120	15 + 150 N ₂	40	31	24
ppHMDSO #2	180	10 + 100 N ₂	40	14	55
ppHMDSO #3	180	20 + 200 N ₂	40	28	27
ppHMDSO #4	60	10 + 100 N ₂	40	71	18
ppHMDSO #5	60	20 + 200 N ₂	40	71	9

Die Schichten aus cC₄F₈ werden im Folgenden ppC₄F₈ genannt. Die Prozessparameter Gasfluss und eingespeiste Leistung wurden variiert, um unterschiedliche Schichtzusammensetzungen zu erhalten. Der Gasfluss konnte aufgrund der technischen Gegebenheiten zwischen 10 und 34 sccm eingestellt werden. Die eingespeiste Leistung betrug 25-100 W. Um die Wachstumsrate zu bestimmen, wurde die Beschichtungsdauer auf bis zu 1200 s ausgedehnt. Die Beschichtungsdauer für die weiteren Versuche wurde so gewählt, dass eine Schichtdicke von etwa 30 nm erzeugt wurde. Diese Schichtdicke ergibt sich aus den Überlegungen, dass die Beschichtungsdauer und damit die Kosten gering gehalten werden soll. Es muss allerdings gewährleistet sein, dass die Schicht geschlossen ist.

Zum anderen wurde HMDSO verwendet, um silikonähnliche Schichten darzustellen. Der HMDSO-Dampf wurde mit Stickstoff im Verhältnis 1 zu 10 verdünnt, um eine stabile Plasmaentladung zu gewährleisten. Der Gesamtfluss wurde von 110 bis 220 sccm verändert. Die eingespeiste Leistung wurde zwischen 60 und 180 W variiert. Die Dauer der Beschichtung wurde jeweils so gewählt, dass eine Schichtdicke von etwa 30 nm gewährleistet war. Die so erzeugten plasmapolymersierten Schichten werden im Folgenden als ppHMDSO bezeichnet.

6.3.2 Charakterisierung der Beschichtungen

Die mittels Plasmapolymersation hergestellten Schichten wurden hinsichtlich ihrer für die vorliegende Arbeit relevanten Grenzflächeneigenschaften charakterisiert. Für die Bestimmung der Grenzflächenspannung und des Rauheitskoeffizientes sei auf Kapitel 4.4 verwiesen. Dort wird die experimentelle Vorgehensweise anhand der Kunststoffe beschrieben, die käuflich erworben wurden. Um das Schichtwachstum zu kontrollieren und sicherzustellen, dass die Schicht geschlossen ist, wurden ellipsometrische Messungen an Stücken von Siliziumwafer

vorgenommen. Die Waferstücke wurden den Beschichtungsprozessen beigelegt. Der Wellenlängenbereich, in dem die Spektren aufgenommen wurden, reichte von 280 bis 850 nm. Es wurde dazu ein Ellipsometer SE801 (Sentech Instruments GmbH, Berlin) genutzt. Mit Hilfe eines Algorithmus wurden die Schichtdicken und der Brechungsindex modelliert.

Die Grenzflächencharakterisierungen wurden an allen in Tabelle 6.3 aufgeführten Beschichtungen durchgeführt und mit den Ergebnissen der unbeschichteten Verpackungsmaterialien verglichen.

6.3.3 Stabilitätsprüfung der Beschichtungen

Die Schichtstabilität ist entscheidend für die erfolgreiche Verbesserung des Entleerungsverhaltens in der realen Anwendung. Daher wurde für die Schichten ppC₄F₈#4 und ppHMDSO#5 die Grenzflächenspannung vor und nach der Behandlung mit unterschiedlich aggressiven Medien gemessen. Bei diesen Behandlungen handelte es sich um eine zweistündige Temperaturbelastung. Als weitere Belastung wurden Proben für 30 Minuten bei 40 °C mit 10 Vol-% Wasserstoffperoxidlösung in Kontakt gebracht. Außerdem wurden Proben für 10 Minuten mit verdünnter Natronlauge bei 60 °C behandelt. Die Grenzflächenspannung wurde, wie in Kapitel 4.4.3 beschrieben ist, bestimmt.

6.3.4 Versuche zur Tensidadsorption

Da reale Füllgüter, wie in Kapitel 5.1 erwähnt, oft grenzflächenaktive Verbindungen enthalten, wurde auch das Ad- und Desorptionsverhalten von Tensiden auf den Beschichtungen untersucht. Hierzu wurden analoge Versuche zu denen unternommen, die in den Kapiteln 5.3.3 und 5.3.4 beschrieben sind.

Die Kontaktwinkel wurden auf allen mittels Plasmapolymerisation hergestellten Beschichtungen gemessen. Für die QCM-Versuche wurden Kristalle mit den Schichten ppC₄F₈#1, #2 und #5 und ppHMDSO#1, #3 und #4 ausgestattet.

Die so erhaltenen Benetzungsergebnisse sowie die Ergebnisse der QCM-Untersuchungen sollen mit den Ablaufversuchen von tensidhaltigen Füllgütern verglichen werden.

6.3.5 Ablaufversuche

In Kapitel 4.4.5 ist beschrieben, wie die Ablaufversuche mit den herkömmlichen Grenzflächen durchgeführt wurden. Analog wurden Versuche mit allen Beschichtungen aus Tabelle 6.3 durchgeführt, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

Außerdem wurden Ablauftests analog zu den in Kapitel 5.3.5 beschriebenen Versuchen gemacht, um den Einfluss der Kontaktdauer von Füllgutsimulanzien zu testen. Hierzu wurden die Proben ppC₄F₈#2 und #5 beziehungsweise ppHMDSO#3 und #4 verwendet.

Mit den Proben ppC₄F₈#1, #2 und #5 und ppHMDSO#1, #3 und #4 wurden Versuche zum Ablaufverhalten von tensidhaltigen Füllgütern gemacht. Diese wurden durchgeführt, wie es in Kapitel 5.3.5 beschrieben ist.

6.4 Ergebnisse und Diskussion der Eigenschaften und des Ablaufverhaltens der Beschichtungen

6.4.1 Eigenschaften der plasmapolymersierten Beschichtungstypen

Die Eigenschaften der in dieser Arbeit erzeugten Beschichtungen hängen von den gewählten Plasmaprozessparametern ab. Dieser Zusammenhang soll nun gezeigt werden, bevor darauf eingegangen werden kann, wie die Beschichtungen sich im Kontakt mit Füllgütern verhalten.

Abbildung 6.2 macht deutlich, wie sich die Schichtbildungsrate durch den Energieeintrag pro Molekül ändert. Der Yasuda-Faktor ist der Quotient aus der eingespeisten Leistung und dem Massenstrom. Letzterer wird aus dem Fluss und dem Molekulargewicht gebildet. Für die ppC₄F₈-Schichten zeigt sich ein sigmoider Verlauf. Oberhalb von 20 MJ/kg kann die Wachstumsrate nicht mehr durch eine Leistungserhöhung verstärkt werden. Die Wachstumsrate erreicht ein Plateau, wenn nicht genug Monomer vorhanden ist. Die überschüssige Leistung kann nicht zum Aufbau einer Schicht beitragen. Yasuda nennt derartige Prozesse *monomer-deficient*. Bei Fluorkohlenstoffmonomeren ist des Weiteren zu beachten, dass sie in Plasmaprozessen eine ätzende Wirkung haben können. Nichtzyklische, gesättigte Fluorkohlenstoffverbindungen werden in der Mikroelektronik gezielt zum Ätzen eingesetzt. Entstehen solche abtragenden Verbindungen als Fragmente auch in den hier beschriebenen Plasmaprozessen, ist ein Abbau der schon gebildeten Schicht nicht auszuschließen.

Für die ppHMDSO-Schichten zeichnet sich im untersuchten Bereich noch keine Sättigung ab. Die Wachstumsrate steigt also, wenn die Leistung erhöht oder der Fluss verringert wird. Nach Yasuda [209] sind derartige Abscheidungsprozesse *energy-deficient*. Es liegt also nicht genug Leistung vor, um alle Teilchen in der Entladung in reaktive Spezies umzusetzen.

Für diese Arbeit ist jedoch nicht die Wachstumscharakteristik an sich wichtig. Viel entscheidender sind Faktoren wie die Grenzflächenspannung und die Rauheit der neuen Grenzflächen.

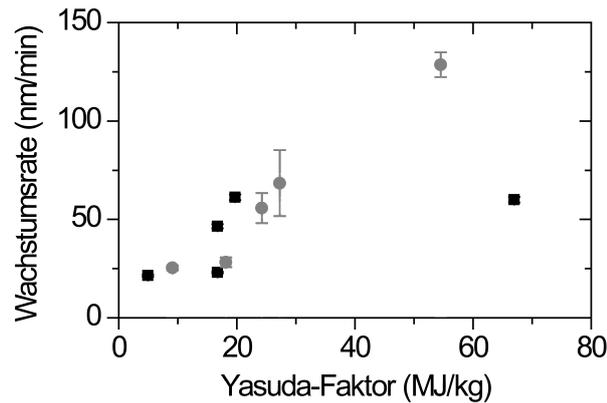


Abbildung 6.2: Wachstumsrate in Abhängigkeit von den Yasuda-Faktoren für ppC₄F₈ (Quadrate) und ppHMDSO (Punkte)

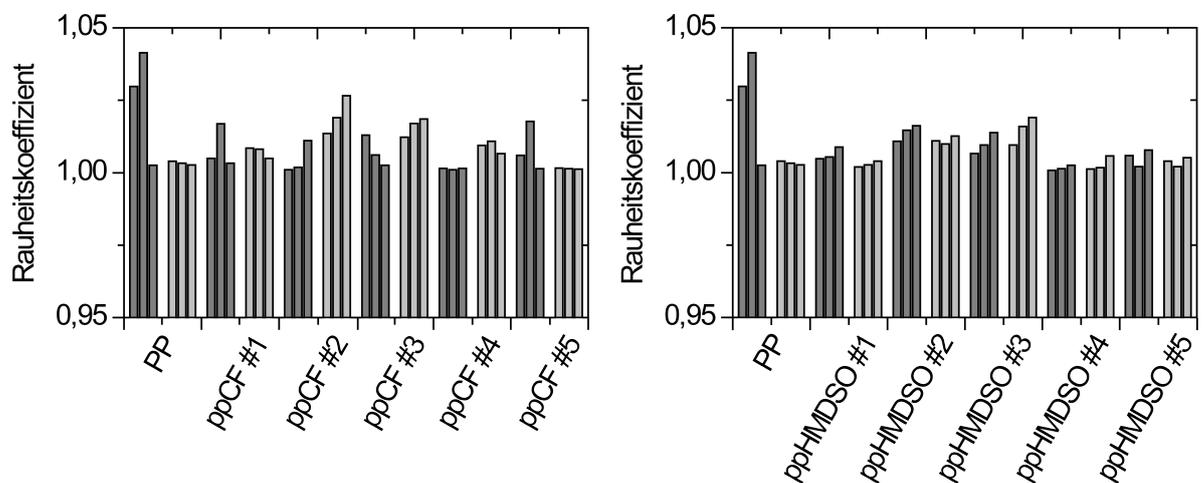


Abbildung 6.3: Änderung der Rauheit durch die Beschichtung mit Plasmapolymere für Flächen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (dunkelgrau) und $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (hellgrau)

Wird mittels Plasmapolymerisation eine neue Schicht appliziert, kann diese sowohl rauer als auch glatter sein als das unbehandelte Substrat. Poren und Löcher des Substrates können geschlossen werden. Es können aber auch unter Umständen Partikel, die im Gasraum während der Plasmaentladung gebildet werden, einpolymerisiert werden. Daher ist es wichtig, die Rauheit der Beschichtung mit der des Substrates zu vergleichen. Abbildung 6.3 zeigt die Rauheitskoeffizienten im Vergleich zum Substrat PP. Es sind alle Werte aus den einzelnen Messungen aufgetragen, da aufgrund der Messdurchführung es nicht sinnvoll ist, einen Mittelwert mit Fehler anzugeben. Die Einzelmessungen zeigen jedoch, dass die Änderung der Rauheitskoeffizienten im Vergleich zum Substrat zu vernachlässigen sind. Für den Vergleich der Ablauffergebnisse kann also ein Einfluss der Rauheit ausgeschlossen werden.

Da antiadhäsive Schichten hergestellt werden sollten, wird nun die Abhängigkeit der Grenz-

Tabelle 6.4: Grenzflächenspannung der plasmapolymersierten Schichten nach Wu (mN/m)

Probe	berechnet aus Vorrückrandwinkeln		berechnet aus Rückzugrandwinkeln	
	disperser Anteil	polarer Anteil	disperser Anteil	polarer Anteil
PTFE (Referenz)	14,7 ± 0,3	1,3 ± 0,2	25,4 ± 1,6	1,9 ± 0,8
ppC ₄ F ₈ #1	19,4 ± 1,1	2,5 ± 2,2	21,7 ± 2,4	2,9 ± 1,2
ppC ₄ F ₈ #2	29,9 ± 0,6	1,2 ± 0,4	35,7 ± 0,9	4,7 ± 0,4
ppC ₄ F ₈ #3	20,8 ± 1,0	4,4 ± 0,7	21,5 ± 0,7	9,1 ± 1,5
ppC ₄ F ₈ #4	19,1 ± 0,6	1,6 ± 0,3	19,8 ± 0,3	11,6 ± 0,8
ppC ₄ F ₈ #5	18,8 ± 0,9	3,5 ± 0,7	20,6 ± 1,0	7,7 ± 0,7
Silikon (Referenz)	23,2 ± 0,5	0,8 ± 0,2	33,4 ± 0,9	3,0 ± 0,4
ppHMDSO #1	20,9 ± 0,5	0,5 ± 0,6	32,6 ± 1,0	11,9 ± 1,8
ppHMDSO #2	25,5 ± 1,0	0,6 ± 0,4	23,2 ± 2,2	21,0 ± 1,6
ppHMDSO #3	21,9 ± 0,3	4,2 ± 0,2	28,3 ± 1,0	6,8 ± 0,6
ppHMDSO #4	19,6 ± 0,5	3,8 ± 0,5	31,0 ± 1,0	19,0 ± 0,9
ppHMDSO #5	22,4 ± 2,2	2,4 ± 0,8	37,7 ± 0,6	9,3 ± 0,6

flächenspannung von den Prozessparametern betrachtet. Die Werte der dispersen und polaren Anteile der Grenzflächenspannung sind in Tabelle 6.4 aufgeführt. Analog zu den in Kapitel 4.5.4 gezeigten Ergebnissen für die unbeschichteten Grenzflächen werden hier sowohl die Vorrück- als auch die Rückzugsrandwinkel als Berechnungsgrundlage angenommen. Auch an dieser Stelle gilt wieder, dass alle weiteren Untersuchungen mit den Anteilen korreliert werden, die auf Basis der Vorrückrandwinkel berechnet wurden, um eine Vergleichbarkeit mit den Literaturdaten zu gewährleisten. Es ist allerdings zu bedenken, dass besonders der polare Anteil der Grenzflächenspannung stark ansteigt, wenn die Rückzugsrandwinkel als Basis zur Berechnung verwendet werden. Da plasmamodifizierte und plasmapolymersierte Grenzflächen weder chemisch, noch strukturell homogen sind, werden oft große Kontaktwinkelhysteresen gemessen. Daraus resultieren dann auch die großen Schwankungen in der Berechnung der Grenzflächenspannung.

Abbildung 6.4 zeigt die Auftragung der polaren und dispersen Anteile der Grenzflächenspannung nach Wu gegen die Yasuda-Faktoren. Dabei wird deutlich, dass sich die disperse und damit die gesamte Grenzflächenspannung der ppC₄F₈-Schichten erhöht, wenn die Leistung erhöht oder der Fluss verringert wird. Die Vorgänge im Plasmavolumen, die zur Bildung der Schicht führen, sind vielfältig und noch nicht zur Gänze geklärt [227]. Es ist jedoch bekannt, dass die Reaktionskanäle, die die jeweiligen Teilchendichten und somit die Schichtbildung in Fluorcarbonplasmaentladungen beeinflussen, von Prozessparametern wie beispielsweise dem Druck oder der eingespeisten Leistung abhängen [228, 229]. ESCA-Analysen der ppC₄F₈-Schichten zeigen allerdings, dass sich die atomare Zusammensetzung der Grenzfläche innerhalb der gewählten Prozessparameter nicht ändert (Daten in Tabelle A.4 im Anhang).

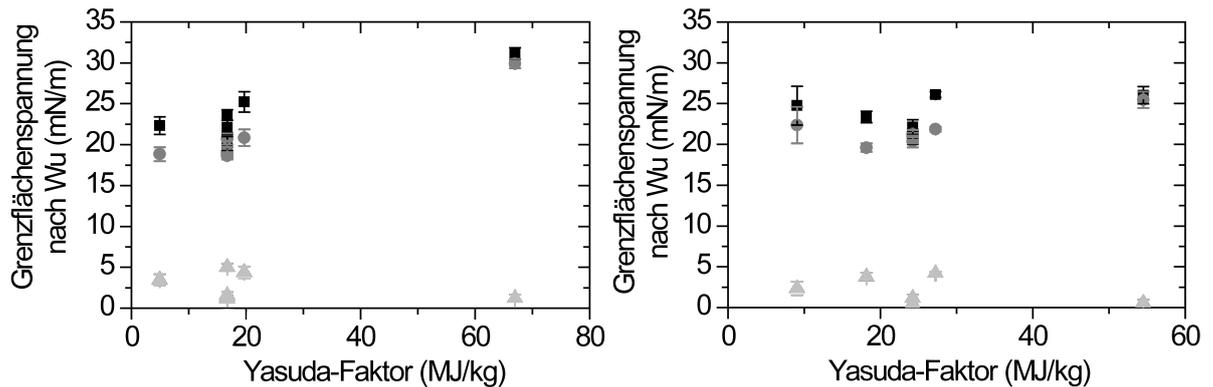


Abbildung 6.4: Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von den Yasuda-Faktoren für ppC₄F₈ (links) und ppHMDSO (rechts); Gesamtgrenzflächenspannung (Quadrate), disperser Anteil (Punkte) und polarer Anteil (Dreiecke)

Im rechten Teil der Abbildung 6.4 erkennt man leichte Schwankungen der Grenzflächenspannung zwischen 21,4 und 26,1 mN/m für die ppHMDSO-Schichten. Um den Yasuda-Faktor zu berechnen, wurden der Fluss des Präkursordampfes und des Trägergases N₂ berücksichtigt, da die Leistung auf alle im Plasma befindlichen Teilchen wirkt. Die Schicht wird allerdings nur aus HMDSO-Fragmenten generiert. Das Mischungsverhältnis der beiden Gase ist immer gleich. Daher ist es irrelevant, ob man den Gesamtfluss oder den HMDSO-Fluss zur Berechnung des Yasuda-Faktors annimmt. Innerhalb dieser Schwankung verändert sich die Grenzflächenspannung allerdings nicht mit steigendem Yasuda-Faktor. Eine Aufteilung der eingespeisten Leistung auf das Präkursor- und das Trägergas ist nicht möglich, da während des Prozesses Fragmente entstehen. Diese nehmen auch wieder Teile der Energie auf. Um genauere Aussagen treffen zu können, müsste die chemische Zusammensetzung des Prozessgases während der Entladung bekannt sein. Da diese nicht nur von den eingestellten Prozessparametern, sondern auch von der Geometrie des Reaktors abhängen, können keine Literaturwerte verwendet werden. Allgemein lässt sich annehmen, dass je höher die eingespeiste Energie oder je geringer der Fluss ist, desto stärker ist auch die Fragmentierung. Dadurch entsteht ein stärkeres Netzwerk an Si-O-Si-Bindungen [202], da die Si-O-Bindung stabiler ist als die Si-C-Bindung und somit bevorzugt Methylgruppen abgespalten werden [209].

6.4.2 Stabilität der plasmapolymersierten Beschichtungen

Die Stabilität der Plasmaschichten gegen aggressive Medien ist zum einen aus funktionaler Sicht wichtig. Zum anderen können im Kontakt mit dem Füllgut auch Abbaureaktionen stattfinden, die sich nachteilig auf die Produktqualität auswirken. Abbildung 6.5 zeigt

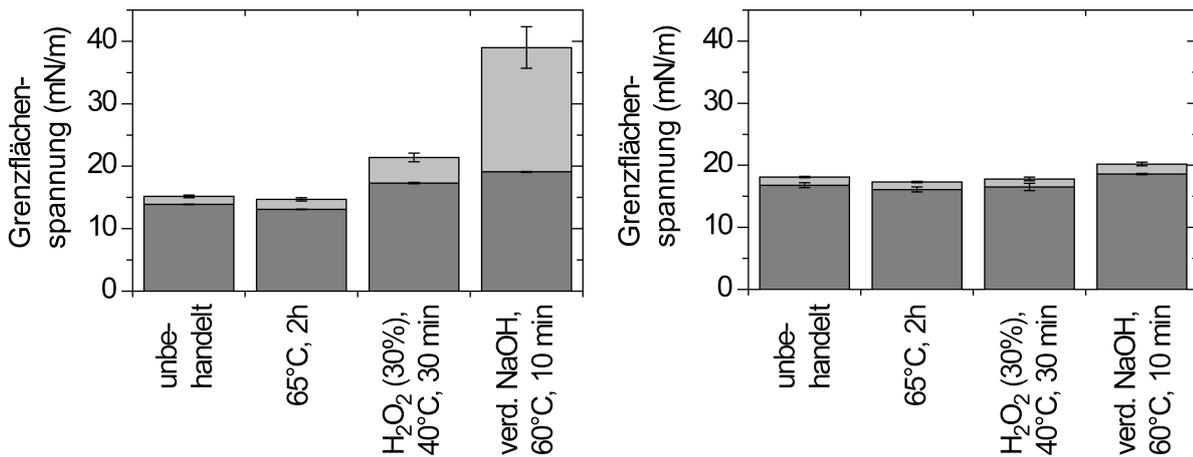


Abbildung 6.5: Änderung der Grenzflächenspannung von ppC₄F₈ #4 (links) und ppHMDSO #5 (rechts) durch Belastung; polarer Anteil (hellgrau) und disperser Anteil (dunkelgrau)

die Ergebnisse von Belastungstests für zwei der hergestellten Beschichtungen, die für die Lebensmittelindustrie typisch sind. Im linken Diagramm ist die Änderung der Grenzflächenspannung einer ppC₄F₈-Schicht #4 dargestellt. Rechts werden die analogen Ergebnisse für eine ppHMDSO-Schicht #5 gezeigt. Als Indiz für eine Veränderung wurde die Erhöhung der Grenzflächenspannung gewählt, da dies ein zentraler Faktor für das Anhaften von Füllgütern ist. Die Grenzflächenspannung wird in Kapitel 4.2.2 eingeführt. Die Grenzflächenspannung ist außerdem sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Chemie und der Rauheit einer Grenzfläche. Beide Proben halten eine Temperaturänderung bis zu 65°C über einen längeren Zeitraum aus, ohne dass die Grenzflächenspannung erhöht wird. Während die ppHMDSO-Probe die Behandlung mit warmer Wasserstoffperoxidlösung unbeschadet übersteht, steigt die Grenzflächenspannung der ppC₄F₈-Schicht leicht an. Warme verdünnte Natronlauge greift diese Schicht sogar noch stärker an. Dabei steigt hauptsächlich der polare Anteil der Grenzflächenspannung. Auch die Grenzflächenspannung der ppHMDSO-Schicht steigt ganz leicht an. Dieser Unterschied ist aber eher zu vernachlässigen.

Es lässt sich also zusammenfassen, dass die ppC₄F₈-Schicht deutlich empfindlicher ist als die ppHMDSO-Schicht. Letztere verhält sich ähnlich stabil gegen die eingesetzten Medien wie Silikon. Der Einsatz der ppC₄F₈-Schicht für basische und oxidierende Füllgüter ist folglich zu überprüfen. Im Hinblick auf die Stabilität wurde also nicht das Vorbild PTFE erreicht. Dieses ist gegen nahezu alle Chemikalien stabil [34].

Des Weiteren wurde die Stabilität gegenüber den in dieser Arbeit verwendeten Standard-simulanzien getestet. Hierfür wurde die Dauer des Kontaktes vor einem Ablauftest verlängert. Analog zu den Ergebnissen in Kapitel 5.4.3 zeigen die Abbildungen 6.6 und 6.7 die

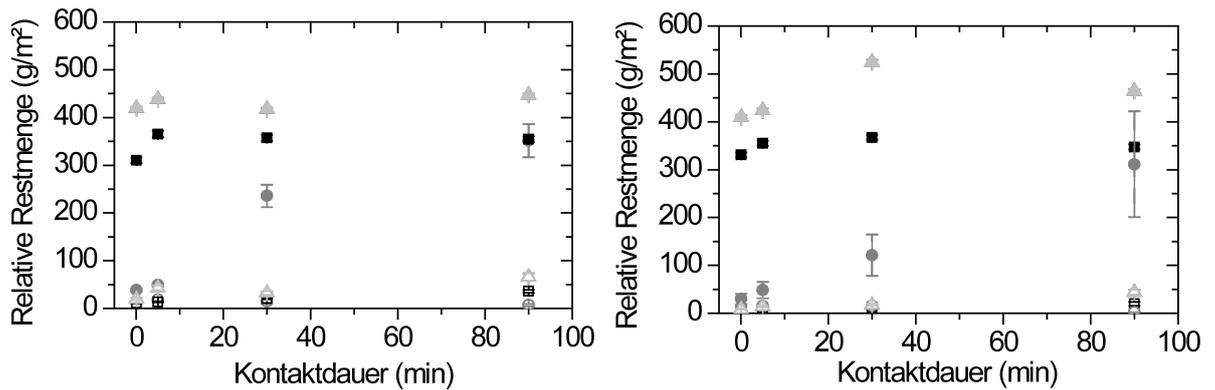


Abbildung 6.6: Relative Restmenge der drei Standardsimulanzien in Abhängigkeit der Kontaktdauer vor den Ablaufversuchen auf ppC_4F_8 #2 (links) und ppC_4F_8 #5 (rechts); Ricinusöl (Quadrate), CM-Celluloselösung (Punkte), Emulsion (Dreiecke); 20 s (geschlossen), 25 min (offen)

Veränderung der relativen Restmenge auf je zwei Proben mit den in Tabelle 6.3 angegebenen Prozessparametern der unterschiedlichen Schichttypen. Für die Plasmapolymertypen aus cC_4F_8 wurden die Proben #2 und #5 ausgewählt. Die Emulsion hinterlässt hier auf beiden Schichten die größte relative Restmenge nach 20 s. Bei Schicht #5 ist eine Verschlechterung mit zunehmender Kontaktzeit zu erkennen. Ricinusöl verhält sich auf beiden Schichten ähnlich. Nach 5 min Kontaktdauer steigt die Masse leicht an und bleibt dann aber unabhängig von der Kontaktzeit konstant. Wie schon in Kapitel 5.4.3 beobachtet worden ist, steigt die Restmenge von CM-Celluloselösung nach 20 s Ablaufzeit stark an, wenn die Kontaktdauer erhöht wird. Dies wurde mit dem rheologischen Verhalten der Flüssigkeit erklärt und gilt auch im Fall der Plasmapolymerschicht. Die CM-Celluloselösung erreicht nach 25 min Ablaufzeit einen Endwert, der von der Kontaktdauer unabhängig ist.

Ricinusöl und die Emulsion scheinen die Grenzfläche nachhaltig zu beeinflussen. Für beide steigt der Endwert nach 25 min (offene Symbole im Diagramm 6.6) konstant an. Die maximale Veränderung erreicht das System Emulsion/ ppC_4F_8 #5. Nach 90 min Kontaktdauer vor dem Ablauftest verbleiben $66,0 \text{ g/m}^2$ auf der Probengrenzfläche. Das entspricht etwa 520 % von der Restmenge nach einer Kontaktdauer von 3 s. Durch die verlängerte Kontaktdauer werden also Restmengen erreicht, die über denen des zuvor in Kapitel 5.4.3 getesteten POM liegen. Bei den anderen drei Systemen Emulsion/ ppC_4F_8 #2 beziehungsweise Ricinusöl/ ppC_4F_8 #2 und #5 ist der Wert etwa dreimal höher als nach der Standardkontaktzeit von 3 s.

Die Zunahme der Restmengen aus den Ablaufversuchen, die durch den Kontakt mit dem Öl auftreten, können mit der Veränderung der Schicht erklärt werden. Ölmoleküle können in die Grenzfläche migrieren und diese anquellen. Die Schicht kann aufbrechen und sich

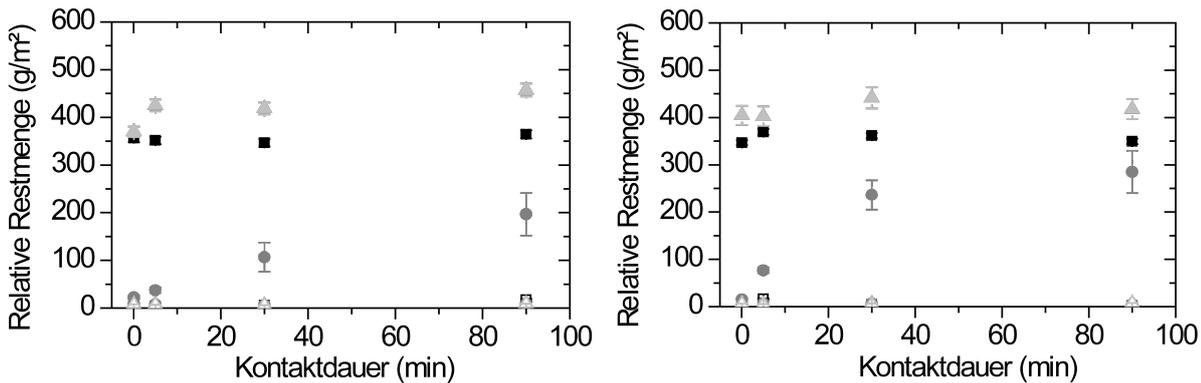


Abbildung 6.7: Relative Restmenge der drei Standardsimulanzien in Abhängigkeit der Kontaktdauer vor den Ablaufversuchen auf ppHMDSO #3 (links) und ppHMDSO #4 (rechts); Ricinusöl (Quadrate), CM-Celluloselösung (Punkte), Emulsion (Dreiecke); 20 s (geschlossen), 25 min (offen)

ablösen. Im Fall der Emulsion kann zusätzlich zur Schädigung der Schicht auch noch eine Emulsionsspaltung auftreten. Wenn sich der Emulgator an die Grenzfläche anlagert, wird er den hydrophoben Teil zur Schicht hin orientieren. So kann die Ölphase in Kontakt mit der Schicht treten und in gleicher Weise wirken wie das Ricinusöl. Dieser Sachverhalt wurde schon in Kapitel 4.5.2 für das Ablaufverhalten der Emulsion auf den verschiedenen unbeschichteten Kunststoffen diskutiert. Durch das von Dresselhuis *et al.* [140] beobachtete Spreitverhalten von Emulsionstropfen kommt die Grenzfläche mit dem Öl in Kontakt, das die Plasmaschicht nun verändern kann.

Die beiden Proben unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Prozessparameter. Während #2 durch eine Plasmaentladung mit 100 W Leistung und 10 sccm Fluss hergestellt wurde, wurde für Probe #5 eine sehr geringe Leistung (25 W) und ein hoher Fluss (34 sccm) genutzt. Der geringe Energieeintrag pro Molekül bei Probe #5 könnte dazu geführt haben, dass die Schicht schwächer verzweigt oder schwächer an das Substrat gebunden ist als die Probe #2. So könnten Ölmoleküle leichter in das Netzwerk migrieren und es anquellen.

Zusammenfassend kann man für die ppC₄F₈-Schichten sagen, dass sie gegen den Langzeitkontakt mit CM-Celluloselösung stabiler sind als gegen den Kontakt mit Ricinusöl oder Emulsionen. Der Unterschied zwischen den beiden Proben ist eher gering.

In Abbildung 6.7 sind analog die Ergebnisse für die ppHMDSO-Schichten #3 und #4 dargestellt. Die Rückstände sind hier im Allgemeinen geringer als auf den ppC₄F₈-Typen. Die Kontaktdauer scheint hier nur einen Einfluss auf die Probe #3 zu haben. Zur Herstellung dieser Probe wurde die höchste Leistung verwendet. Dies kann zur Folge haben, dass die starke Verzweigung des Polymers zu mechanischen Spannungen führt, wodurch die Schicht leichter abgelöst werden kann. Ricinusöl zeigt keinen Langzeiteffekt, und für die CM-Celluloselösung

Tabelle 6.5: Relative Restmengen nach 25 min auf den Beschichtungen und im Vergleich zu PTFE, PP, Silikon und Glas (g/m^2)

	Ricinusöl	CM-Celluloselösung	Emulsion
PTFE	$12,4 \pm 4,3$	$10,4 \pm 4,3$	$10,3 \pm 0,9$
PP	$9,5 \pm 2,6$	$9,6 \pm 1,7$	$10,2 \pm 1,2$
ppC ₄ F ₈ #1	$12,2 \pm 1,0$	$9,7 \pm 2,3$	$13,8 \pm 0,2$
ppC ₄ F ₈ #2	$11,5 \pm 1,0$	$10,5 \pm 1,6$	$32,4 \pm 3,8$
ppC ₄ F ₈ #3	$11,5 \pm 1,0$	$9,3 \pm 1,4$	$22,4 \pm 3,3$
ppC ₄ F ₈ #4	$13,7 \pm 0,6$	$7,9 \pm 1,8$	$14,6 \pm 0,9$
ppC ₄ F ₈ #5	$9,2 \pm 1,8$	$10,3 \pm 1,5$	$10,3 \pm 1,1$
ppHMDSO #1	$14,5 \pm 2,1$	$10,1 \pm 0,6$	$17,0 \pm 1,6$
ppHMDSO #2	$25,3 \pm 3,9$	$9,1 \pm 2,1$	$19,3 \pm 3,6$
ppHMDSO #3	$19,4 \pm 2,7$	$9,7 \pm 1,2$	$17,5 \pm 0,6$
ppHMDSO #4	$22,9 \pm 2,5$	$9,4 \pm 0,3$	$21,4 \pm 0,7$
ppHMDSO #5	$14,9 \pm 5,7$	$9,7 \pm 2,2$	$20,0 \pm 1,2$
Silikon	$27,4 \pm 0,8$	$42,9 \pm 2,9$	$67,6 \pm 2,6$
Glas	$48,2 \pm 0,7$	$89,2 \pm 7,8$	$86,1 \pm 0,6$

gilt der in Kapitel 5.4.3 diskutierte Effekt des thixotropen Verhaltens der Lösung. Nach 25 min wird von allen Flüssigkeiten ein vergleichbarer Endwert erreicht. Die Kontaktdauer hat also keinen Einfluss auf die Ablaufeigenschaften der ppHMDSO-Schichten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die plasmapolymersierten Beschichtungen nicht uneingeschränkt stabil sind. Es muss also von Fall zu Fall untersucht werden, welche Plasma-parameter und welche Schichttypen für welches Füllgut/Verpackungssystem geeignet sind. Die gewählte Beschichtung muss dann auch im Hinblick auf die Schichtdicke optimiert werden, da von dieser neben Eigenschaften wie die Stabilität und die Siegelbarkeit auch der Materialverbrauch abhängt.

6.4.3 Verbesserung des Entleerungsverhaltens gegenüber herkömmlichen Verpackungsmaterialien

Die Beschichtungen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und untersucht wurden, sollen das Entleerungsverhalten verbessern. Um zu überprüfen, ob dies der Fall ist, werden die Ergebnisse der Ablauftests mit den Standardsimulanzien mit den Ergebnissen der unbeschichteten Polymere verglichen, die schon in Kapitel 4.5.2 untersucht worden sind.

Die Tabelle 6.5 gibt die relativen Restmengen der Standardsimulanzien auf den plasmapolymersierten Beschichtungen wieder. Die Kunststoffe PTFE, PP, Silikon und Glas sind ebenfalls aufgeführt, da sie besonders geringe oder besonders große Rückstandsmengen aufweisen. Die plasmapolymersierten Beschichtungen sind meist besser als Glas und Silikon.

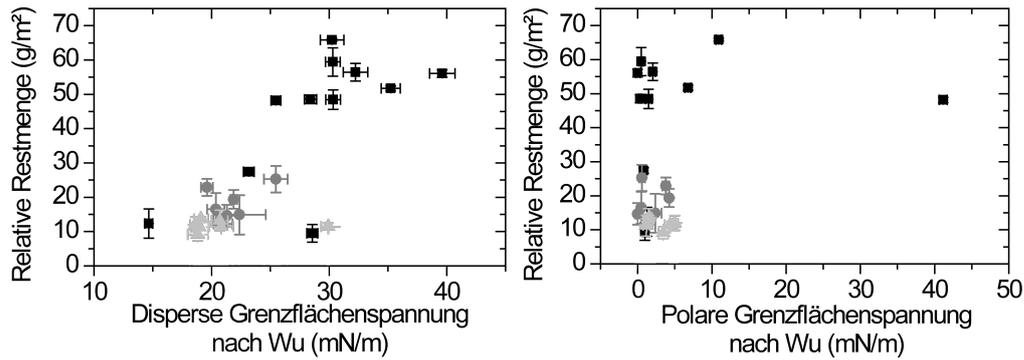


Abbildung 6.8: Relative Restmenge des Ricinusöls nach 25 min in Abhängigkeit der dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung für herkömmliche Grenzflächen (schwarze Quadrate), ppC₄F₈ (hellgraue Dreiecke) und ppHMDSO (dunkelgraue Punkte)

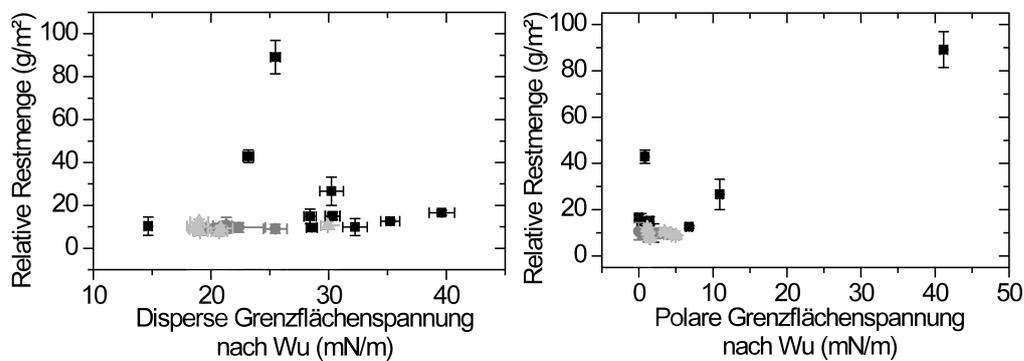


Abbildung 6.9: Relative Restmenge der CM-Celluloselösung nach 25 min in Abhängigkeit der dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung für herkömmliche Grenzflächen (schwarze Quadrate), ppC₄F₈ (hellgraue Dreiecke) und ppHMDSO (dunkelgraue Punkte)

Die Restmengen von Ricinusöl auf den ppHMDSO-Proben #2 bis #4 sind vergleichbar mit den Restmengen auf Silikon. Die Yasuda-Faktoren der Beschichtungen reichen hier von 18 bis 55. Geringere Restmengen zeigen sich auf den Proben #1 und #5, die einen Yasuda-Faktor von 24 beziehungsweise 9 haben. Aus diesen Daten ist es also kaum möglich, eine relevante Aussage zu machen. Im Fall der CM-Celluloselösung zeigen alle plasmapolymersierten Beschichtungen gleichgutes Entleerungsverhalten wie PTFE und PP. Die relativen Restmengen der Emulsion liegen bei den plasmapolymersierten Beschichtungen meist etwas über denen von PTFE und PP. Lediglich die Probe ppC₄F₈ #5 (sehr geringer Yasuda-Faktor) zeigt ähnlich geringe Restmengen. Die Unterschiede sind jedoch unter Beachtung der Fehler eher gering. Während sich die ppHMDSO-Proben bei Ricinusöl stärker unterscheiden lassen, ist dies nur für die ppC₄F₈-Proben bei der Emulsion der Fall.

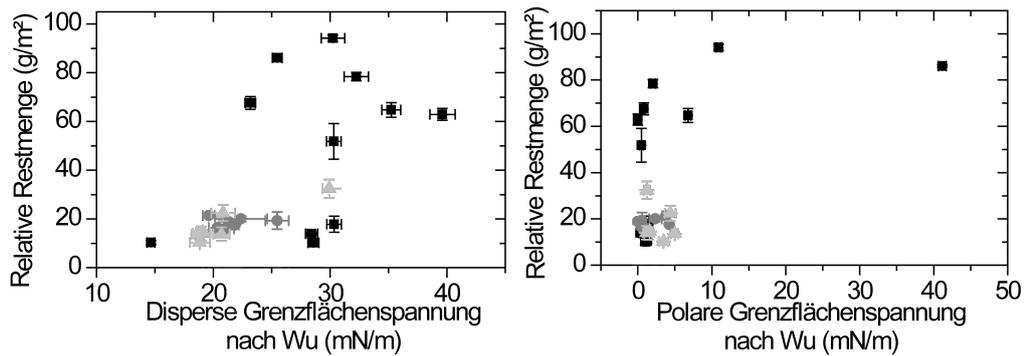


Abbildung 6.10: Relative Restmenge der Emulsion nach 25 min in Abhängigkeit der dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung für herkömmliche Grenzflächen (schwarze Quadrate), ppC₄F₈ (hellgraue Dreiecke) und ppHMDSO (dunkelgraue Punkte)

Es werden die Ablaufergebnisse im Folgenden mit der Grenzflächenspannung korreliert, um zu überprüfen, ob die in Kapitel 4.5.4 aufgestellte These auch auf die plasmapolymersierten Beschichtungen angewendet werden kann. Diese These besagt, dass die Restmenge der Füllgüter steigt, wenn die Grenzflächenspannung größer wird. In den Abbildungen 6.8 bis 6.10 sind wie in den Abbildungen 4.12 bis 4.14 die relativen Restmengen aus den Ablaufversuchen gegen den dispersen und polaren Anteil der Grenzflächenspannung nach Wu aufgetragen. Die Abbildungen zeigen, wie sich die plasmapolymersierten Beschichtungen in das Gesamtbild der polymeren Grenzflächen einfügen. Alle haben sehr geringe disperse Anteile der Grenzflächenspannung und meist so gut wie gar keinen polaren Anteil. So ist es nicht verwunderlich, dass auch die relativen Restmengen der Standardfüllgüter gering sind. Die These, dass die Restmenge hauptsächlich durch den dispersen Charakter der Grenzflächenspannung des Festkörpers bestimmt wird, scheint durch die Ergebnisse der plasmapolymersierten Schichten bestätigt zu werden.

6.4.4 Tensidadsorption auf plasmapolymersierten Grenzflächen

Analog zu den diskutierten Ergebnissen aus Kapitel 5.4.4 wurden die Benetzungsanalysen der Tensidlösungen auf den plasmapolymersierten Grenzflächen durchgeführt. Tabelle 6.6 gibt die Vorrück- und Rückzugsrandwinkel der Tensidlösungen auf den plasmapolymerten Schichten an. Für die SDS-Lösung ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Plasmapolymertypen zu erkennen. Während die ppC₄F₈-Schichten Vorrückrandwinkel über 45° ausbilden und meist auch einen Rückzugsrandwinkel aufweisen, liegt der Vorrückrandwinkel auf den ppHMDSO-Proben deutlich unterhalb von 40°. Ein Rückzugsrandwinkel konnte hier nicht gemessen werden. Für das kationische und das nichtionische Tensid sind die Unter-

Tabelle 6.6: Vorrück- und Rückzugskontaktwinkel der Tensidlösungen auf den plasmapolymersierten Grenzflächen(°); n.m. = nicht messbar

	SDS		DTAB		Tween [®] 20	
	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug
ppC ₄ F ₈ #1	59,3 ± 1,9	15,8 ± 3,6	73,0 ± 3,0	19,1 ± 3,6	73,9 ± 2,0	21,0 ± 2,6
ppC ₄ F ₈ #2	46,5 ± 2,2	n.m.	68,3 ± 1,7	17,0 ± 6,8	60,3 ± 4,3	17,6 ± 5,2
ppC ₄ F ₈ #3	63,3 ± 0,8	14,3 ± 1,9	68,8 ± 2,0	22,0 ± 7,9	76,8 ± 1,8	15,9 ± 4,1
ppC ₄ F ₈ #4	61,3 ± 1,0	13,5 ± 0,6	72,3 ± 2,1	n.m.	67,8 ± 3,4	13,7 ± 1,4
ppC ₄ F ₈ #5	64,3 ± 2,8	12,7 ± 3,2	71,6 ± 3,4	18,7 ± 3,6	69,5 ± 5,2	20,8 ± 1,3
ppHMDSO #1	34,9 ± 1,2	n.m.	64,7 ± 2,1	18,6 ± 5,5	66,1 ± 0,7	28,4 ± 3,3
ppHMDSO #2	29,4 ± 1,5	n.m.	63,8 ± 4,8	18,8 ± 2,1	52,9 ± 1,4	16,7 ± 2,7
ppHMDSO #3	33,6 ± 1,2	n.m.	68,2 ± 3,5	21,4 ± 1,0	63,1 ± 1,4	10,1 ± 0,8
ppHMDSO #4	35,8 ± 1,6	n.m.	75,9 ± 1,9	21,0 ± 2,2	71,8 ± 0,7	33,1 ± 5,5
ppHMDSO #5	34,5 ± 1,2	n.m.	70,6 ± 2,3	17,0 ± 3,2	72,4 ± 0,3	36,8 ± 5,3

schiede nicht so eindeutig ausgeprägt. Die DTAB-Lösung bildet Vorrückrandwinkel um 70° und Rückzugsrandwinkel um 20° aus. Ähnliches gilt für die Tween[®]20-Lösung. Hier ist nur die Streuung um diesen Mittelwert größer.

In Abbildung 6.11 sind die Veränderungen der Benetzung durch die Tensidzugabe aufgezeigt. Es ist analog zu Abbildung 5.9 jeweils die Differenz zwischen dem Vorrückrandwinkel der Tensidlösung und Wasser gezeigt. Im Fall der Plasmapolymere ist der Vorrückrandwinkel der Lösung immer kleiner als der des Lösemittels Wasser. Daher sind alle Differenzen kleiner Null. Während die Werte für die ppC₄F₈-Proben recht stark streuen, sind für die ppHMDSO-Proben nur geringfügige Unterschiede zu erkennen. Im Vergleich zu den unbeschichteten Polymergrenzflächen aus Kapitel 5.4.4 werden die Kontaktwinkel auf den ppC₄F₈-Proben weniger stark durch SDS beeinflusst. Die größte Änderung zeigt die Probe ppC₄F₈ #2. Diese hat das größte Leistung/Fluss-Verhältnis und die große Grenzflächenspannung. Durch die höhere Grenzflächenspannung wird die Probe von der Tensidlösung besser benetzt werden.

Die Kontaktwinkel auf ppHMDSO-Schichten werden alle gleichmaßen von den SDS-Molekülen beeinflusst. Die Wasserkontaktwinkel liegen zwischen 91° und 106°, während sie durch die Zugabe von SDS auf Werte zwischen 29° und 36° gesenkt werden.

Die Veränderungen der Kontaktwinkel durch die Zugabe des kationischen DTAB variieren zwischen 20° bis 40°. Dies entspricht etwa der beobachteten Veränderung auf Silikon und PTFE. Man kann also annehmen, dass die Adsorption ein ähnliches Ausmaß besitzt.

Wieder mit Ausnahme der Proben ppC₄F₈ #2 verringert Tween[®]20 den Kontaktwinkel auf den fluorkohlenstoffhaltigen Grenzflächen um etwa 26°. Die Ausnahme der Probe ppC₄F₈ #2 beruht auf einem verhältnismäßig geringen Vorrückrandwinkel. Auf allen weiteren plasmapolymersierten Beschichtungen ist die Differenz unabhängig von den Beschichtungsparametern.

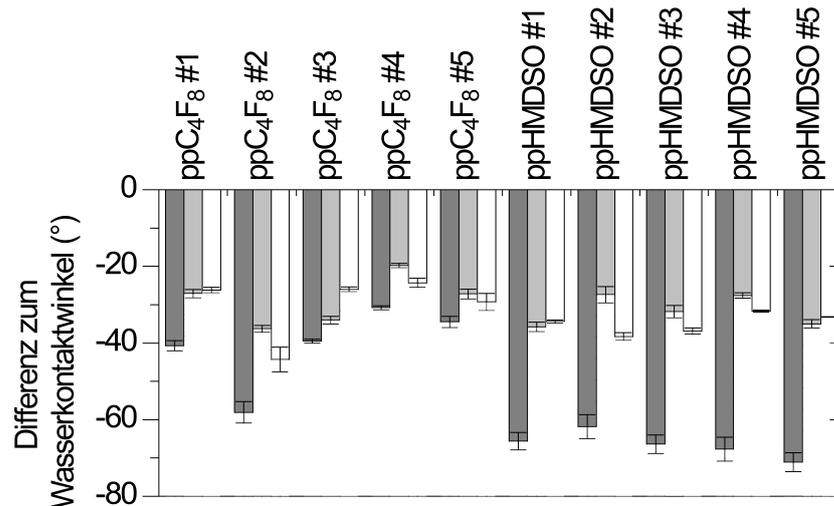


Abbildung 6.11: Differenz der Kontaktwinkel von SDS-Lösung aq (dunkelgrau), DTAB-Lösung aq (hellgrau) und Tween[®]20-Lösung aq (weiß) zu dem Wasserkontaktwinkel auf den plasmapolymerisierten Grenzflächen

Auf den ppHMDSO-Proben senkt die Zugabe von Tween[®]20 den Kontaktwinkel um durchschnittlich 35°. Dies entspricht etwa dem Wert, der auf Silikon beobachtet wurde.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Tenside auch auf den antiadhäsiven ppC₄F₈- und ppHMDSO-Grenzflächen die Benetzung verbessern. Dies geschieht allerdings in einem geringeren Maße als auf den zuvor untersuchten unbehandelten Polymeren.

Um nun die Menge der adsorbierten Tenside zu quantifizieren, wurden Messungen mit Hilfe der Quarzmikrowaagenteknik durchgeführt. Die Ergebnisse der Ad- und Desorption der Tenside auf den mit ppC₄F₈ und ppHMDSO beschichteten Schwingquarzen sollen an dieser Stelle mit Versuchen der mit PP und der glasartigen Schicht beschichteten Sensoren verglichen werden. Die Ergebnisse der Letztgenannten wurden schon in Kapitel 5.4.5 vorgestellt. Dort wird auch auf die Annahmen eingegangen, die der Auswertung zugrunde gelegt wurden. Die Abbildung 6.12 fasst die mittels QCM gemessenen Schichtdicken der Adsorbate zusammen. Es wurden jeweils drei verschiedene Plasmabeschichtungen untersucht. In dem linken Teil sind die Adsorbatticken der ionischen Tenside SDS (dunkelgrau) und DTAB (hellgrau) dargestellt. Beide Tenside werden vollständig desorbiert. Rechts ist die Dicke der reversibel (weiß) und irreversibel (schwarz) abgeschiedenen Tween[®]20-Schicht gezeigt.

SDS adsorbiert auf ppC₄F₈ und ppHMDSO meist ähnlich schlecht wie auf Glas. Die Schichtdicke, die es auf PP erreicht, liegt deutlich höher. Der hydrophobe Teil ist laut Literatur [171, 172] für die Adsorption des SDS-Moleküls verantwortlich. PP bietet als Substrat chemisch analoge Strukturen zum hydrophoben Teil der ionischen Tenside. Das lässt vermuten, dass die Wechselwirkung aufgrund der antiadhäsiven Struktur der Plasmapolymer-

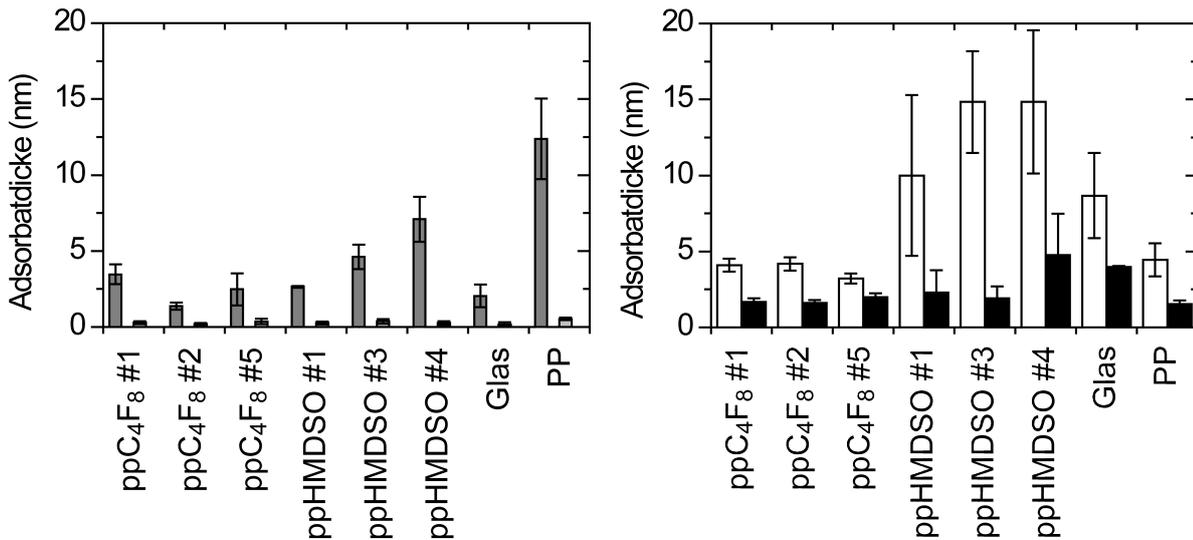


Abbildung 6.12: Vergleich der mittels QCM bestimmten Adsorbatschichtdicken auf verschiedenen plasmapolymersierten Beschichtungen gegenüber PP und Glas; links: SDS (dunkelgrau) und DTAB (hellgrau), rechts: Tween[®]20 vor (weiß) und nach (schwarz) dem Spülen mit Wasser

schichten geringer ist.

Die Adsorption von DTAB ist sehr gering. Innerhalb der Fehler sind die Schichtdicken identisch. Daher ist es nicht möglich, eine weitere Aussage über die Belegung durch dieses kationische Tensid zu machen. Wenn man davon ausgeht, dass die Adsorption im Fall des kationischen Tensides ebenfalls über die hydrophoben Wechselwirkungen stattfindet, ist das geringe Ausmaß verwunderlich. Beide ionischen Tenside haben eine C₁₂-Kette als hydrophoben Schwanz. Die Adsorption von DTAB scheint also teilweise auch über andere Mechanismen gestört zu sein. Ein Grund wird in der deutlich größeren Kopfgruppe des DTAB liegen. Aufgrund der Methylgruppen, die das geladene Stickstoffatom umgeben, ist das Umkugelvolumen des Tetraeders etwa 13-mal größer als das der Sulfatgruppe. Betrachtet man zudem die Molekülstruktur, die in Abbildung 6.13 dargestellt ist, wird deutlich, dass die Ladung der Amminogruppe sehr viel stärker durch die Methylgruppen abgeschirmt wird. Die negative Ladung der Sulfatgruppe hingegen ist über die Sauerstoffatome delokalisiert und nicht sterisch gehindert.

Für Tween[®]20 ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Plasmapolymertypen festzustellen. Auf Proben des Typs ppC₄F₈ werden weniger als 5 nm adsorbiert. Dies entspricht etwa der Menge, die auf PP adsorbiert. Für ppHMDSO-Proben ist die Schicht rund dreimal so dick. Dabei ist der Fehler der Messungen allerdings sehr groß. Nach dem Spülen bleibt auf allen Kunststoffgrenzflächen eine etwa 2 nm dicke Schicht zurück. Wieder ist der Fehler

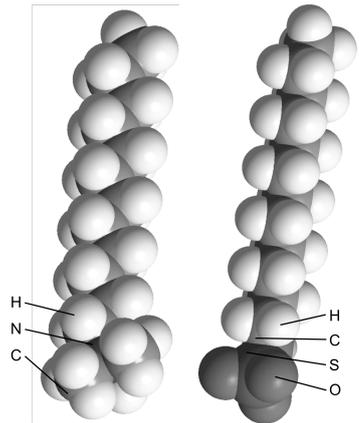


Abbildung 6.13: Kalottenmodell der Molekülstruktur von DTAB (links) und SDS (rechts)

bei den ppHMDSO-Proben sehr groß. Eine mögliche Erklärung dafür könnte in der Struktur der Schichten liegen. Aus Impedanzuntersuchungen an 60 nm dünnen Schichten eines antiadhäsiven ppHMDSO-Typs aus den Prozessparameterfindungsversuchen ist bekannt, dass diese Schichten feine Poren aufweisen. Diese Poren können unterschiedlich häufig und mit einer unterschiedlichen Verteilung auf den Proben auftreten. Ob diese Unterschiede durch Kontaktwinkelanalysen erfassbar sind, ist unklar.

Abbildung 6.14 zeigt die relativen Restmengen der drei tensidhaltigen Füllgüter auf den ausgewählten plasmapolymersierten Beschichtungen. Zum Vergleich sind sowohl die Restmengen der reinen CM-Celluloselösung als auch die Restmengen auf PP und Glas ergänzt. Für den Ablauf werden nur Restmengen nach 100 s betrachtet, da sich in Kapitel 5.4.6 gezeigt hat, dass hier die größeren Unterschiede auftreten als zum Ende einer Messung nach 25 min. Für die reine CM-Celluloselösung ist die Restmenge für alle hydrophoben Grenzflächen nahezu gleich klein. Auf Glas hingegen ist sie mit $176,4 \pm 5,0 \text{ g/m}^2$ etwa zehnmal so groß. Die Zugabe von Tensid scheint auf Glas allgemein kaum einen Einfluss zu haben.

Die SDS/CM-Celluloselösung verhält sich ähnlich wie die reine CM-Celluloselösung. Auf allen plasmapolymersierten Beschichtungen bleiben innerhalb des Fehlers zwischen 15,4 und 20,3 g/m^2 zurück. PP zeigt mit $31,0 \pm 4,5 \text{ g/m}^2$ einen etwas höheren Wert für die mit SDS versetzte CM-Celluloselösung.

DTAB, das der CM-Celluloselösung zugesetzt wurde, zeigt ein unterschiedliches Verhalten gegenüber SDS/CM-Celluloselösung auf den plasmapolymersierten Beschichtungen. Auf den ppC₄F₈-Schichten sind mit 186,6-201,0 g/m^2 deutlich größere Mengen Rückstand zu verzeichnen als auf den ppHMDSO-Schichten (26,2-45,5 g/m^2). Die Restmengen auf Glas liegen in der gleichen Größenordnung wie die der ppC₄F₈-Schichten. Die unterschiedlichen Ablaufergebnisse der verschiedenen Plasmapolymertypen könnte man mit einer vorhandenen

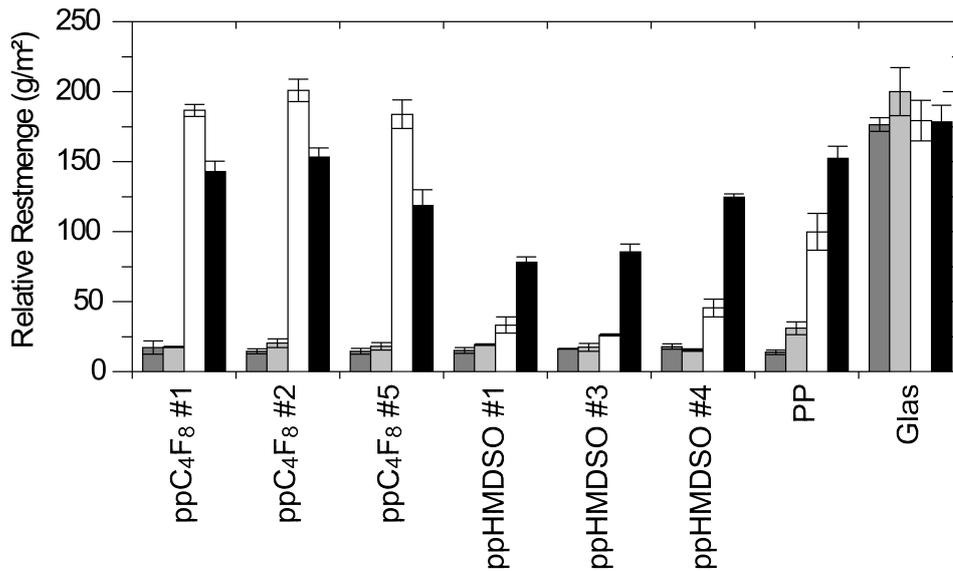


Abbildung 6.14: Relative Restmengen von CM-Celluloselösung und tensidhaltigen CM-Celluloselösungen nach 100 s auf den plasmapolymersierten Beschichtungen und zum Vergleich auf PP und Glas; ohne Tensid (dunkelgrau), SDS (hellgrau), DTAB (weiß) und Tween®20 (schwarz)

Partiellladung bei den ppC₄F₈-Polymeren erklären. Die C-F-Bindung ist stark polarisiert. Allerdings würde sich dies auch in dem polaren Anteil der Grenzflächenspannung widerspiegeln, der aber sehr gering ist. Die Adsorbatschichtdicken von DTAB sind auf allen plasmapolymersierten Schichten gleich groß. Es kann also nicht argumentiert werden, dass durch eine bessere Adsorption eine geschlossene Schicht vorhanden ist, die mit der wässrigen Phase wechselwirkt. Die Benetzung durch die wässrige DTAB-Lösung ist ebenfalls ähnlich gut, so dass diese auch nicht als Erklärung dienen kann. Auch durch das nichtionische Tensid Tween®20 wird die Restmenge im Vergleich zur reinen CM-Celluloselösung deutlich erhöht. Am wenigsten Rückstand verbleibt mit $78,1 \pm 3,8 \text{ g/m}^2$ auf der Probe ppHMDSO #1, die mit einem mittleren Yasuda-Faktor von 24 MJ/kg appliziert wurde. Die schlechteste Plasmapolymerschicht ist ppC₄F₈ #2 mit $153,2 \pm 6,6 \text{ g/m}^2$. Diese Probe wurde mit dem höchsten Yasuda-Faktor hergestellt und zeigt die höchste Grenzflächenspannung der ppC₄F₈-Proben. Nur Glas zeigt noch größere Rückstände.

Wie schon in Kapitel 5.4.6 erwähnt wurde, sind die rheologischen Fließkurven der Tensid/CM-Celluloselösungen identisch. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Ursache für das unterschiedliche Abfließverhalten in den Adsorbatschichten oder dem Benetzungsverhalten zu finden ist.

Trägt man analog zu Abbildung 5.16 die relativen Restmengen gegen die entsprechenden Vorrückrandwinkel auf, wird der dort gezeigte Trend, dass die Restmenge umso größer wird,

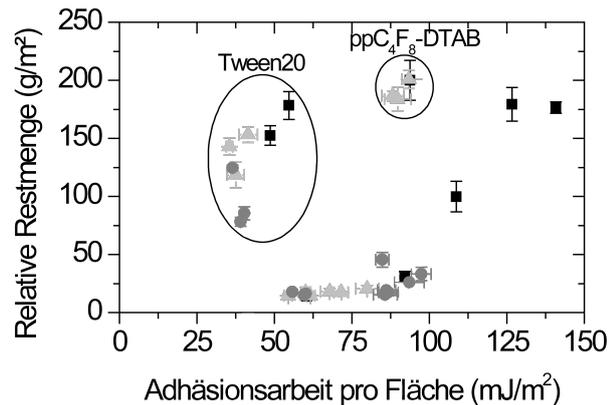


Abbildung 6.15: Relative Restmengen von CM-Celluloselösung und tensidhaltigen CM-Celluloselösungen nach 100 s in Abhängigkeit der Adhäsionsarbeit pro Fläche

je besser die Benetzung ist, nicht fortgesetzt. Dies ist auf den plasmapolymerisierten Beschichtungen nicht uneingeschränkt der Fall (Auftragung nicht dargestellt). Diese werden in der Regel deutlich schlechter von den Tensidlösungen benetzt als die beiden Grundsubstrate Glas und PP. Wie in Kapitel 5.4.1 gezeigt wurde, korreliert die verbleibende Restmenge der CM-Celluloselösung mit der Adhäsionsarbeit pro Fläche, die aus dem Kontaktwinkel und der Grenzflächenspannung der Flüssigkeit berechnet wird. Nimmt man nun die Kontaktwinkel aus Tabelle 6.6 und die Grenzflächenspannungen der Tensid/CM-Celluloselösungen als Berechnungsgrundlage, kann man diese den entsprechenden Restmengen entgegenstellen, wie es in Abbildung 6.15 gezeigt ist. Dabei wird deutlich, dass die Restmengen der Tween[®]20/CM-Celluloselösung auf allen plasmapolymerisierten Schichten, auf Glas und auf PP zu hoch sind. Auch die besonders hervorstechenden Restmengen von der DTAB/CM-Celluloselösung auf den fluorkohlenstoffhaltigen Beschichtungen werden hier nochmal deutlich. Alle anderen Restmengen, also die der SDS/CM-Celluloselösung und die DTAB/CM-Celluloselösung auf ppHMDSO und den Vergleichsgrenzflächen PP und Glas, fügen sich in einen Verlauf, der dem ähnelt, den Abbildung 5.5 für die reine CM-Celluloselösung auf den unbehandelten Verpackungsmaterialien zeigt. Warum sich die Tween[®]20/CM-Celluloselösung anders verhält, ist unklar.

Vergleicht man nun die Schichtdicken der Adsorbate mit den Ablaufversuchen ihrer CM-Celluloselösung, stellt man fest, dass die SDS-Schicht kaum Einfluss auf die Restmengen hat. Auf den antiadhäsiven plasmapolymerisierten Beschichtungen reicht die Molekulanreicherung nicht, um das Füllgut besser adhären zu lassen. Lediglich auf PP steigt sowohl die Restmenge als auch die Schichtdicke des Adsorbates. Wahrscheinlich lagern sich die SDS-Moleküle so an, dass der geladenene Kopf in die wässrige Phase ragt [173]. Die Ver-

schlechterung des Ablaufverhaltens durch die Zugabe von DTAB überrascht, da weder der Kontaktwinkel noch die Belegung der Grenzfläche stark durch das kationische Tensid beeinflusst werden. Die Schichtdicken der Adsorbatschicht liegen alle um etwa 0,3 nm. Dies ist noch nicht einmal genug Platz für eine Monolage flach liegender Tensidmoleküle, wenn man einen Kettendurchmesser von 0,44 nm annimmt und die große Kopfgruppe vernachlässigt. Dennoch reichen die Restmengen bis zu 200 g/m². Auch für die Lösung des nichtionischen Tensides ergibt sich kein Bezug zwischen den Randwinkeln oder den Schichtdicken und den Restmengen.

Da die Grenzflächen alle mit Tensid belegt sind, wäre es nicht sinnvoll, die Grenzflächenspannung der gereinigten Polymere als Bezugsgröße zu wählen. Theoretisch müsste die Grenzflächenspannung der unterschiedlich stark mit Tensid belegten Grenzflächen gemessen werden. Dies ist jedoch schwierig, da besonders die ionischen Tenside durch die Testflüssigkeit für die Kontaktwinkelanalysen desorbiert würden und so die Bestimmung beeinflussen würden.

6.5 Vergleich alternativer Verfahren

Nachdem nun gezeigt wurde, dass mit Hilfe von PECVD-Verfahren Beschichtungen hergestellt werden können, die die Restmengen von Füllgütern in Verpackungen reduzieren, soll dieses Verfahren technisch, wirtschaftlich und ökologisch mit einer Auswahl anderer Verfahren verglichen werden. Dieser Vergleich erhebt natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da eine vollständige Betrachtung aller Beschichtungsverfahren den Rahmen der vorliegenden Arbeit überstiegen hätte.

Um eine Schicht auf eine Verpackungseinnenseite aufzutragen, können verschiedene schon in anderen Bereichen etablierte Verfahren angewendet werden. In diesem Kapitel soll eine Auswahl vorgestellt werden und mit dem Ansatz der Plasmapolymerisation verglichen werden. Es werden Anwendungen für Flachfolien verglichen. Allerdings ist es unerlässlich, dass die Beschichtungsprozesse auch in dreidimensionalen Hohlräumen angewandt werden müssen, da der Hauptteil der Verpackungen Flaschen oder Dosen sind.

6.5.1 Technischer Vergleich

Es gibt zahlreiche Verfahren, um eine Schicht auf einen festen Untergrund aufzubringen [230, 231]. In diesem Kapitel soll exemplarisch eine Auswahl mit der Plasmapolymerisation von C_4F_8 verglichen werden. Zunächst müssen aus der Vielfalt dieser Beschichtungsverfahren jene herausgesucht werden, mit denen überhaupt eine Schicht mit den gewünschten

Tabelle 6.7: Kriterien zum Vergleich technischer Beschichtungsverfahren [193, 230–234]

	stromlos applizierbar	Kohlenstoffbasiert	geringe Wärmebelastung	stabil im Langzeitkontakt	gute Haftung am Substrat	verlustarm	technisch umsetzbar
Chromatierung	-	-	-	+	+	-	+
Galvanisierung	-	-	+	+	+	-	+
Emailierung	+	-	-	+	+	-	+
Phosphatierung	+	-	+	+	+	-	+
Physikalische Gasphasenabscheidung	+	-	o	+	+	+	+
Plastifizierung	+	+	-	+	+	+	+
Wirbelsintern	+	+	-	+	+	o	+
Pulverbeschichtung	+	+	-	+	+	o	+
Sol-Gel-Abscheidung	+	+	o	-	+	+	+
Kalandrierung	+	+	o	+	-	+	+
Flourierung	+	+	+	+	+	+	+
Elektrolackierung	-	+	+	+	+	-	+
Spritzlackierung	+	+	+	+	+	-	+
Rakellackierung	+	+	+	+	+	+	+
Langmuir-Blodgett-Filmabscheidung	+	+	+	o	+	+	-
Polyelektrolytab-scheidung	+	+	+	o	o	o	-
Pfropfreaktion aus der Gasphase	+	+	+	+	+	+	-
Plasmapolymerisation (PECVD)	+	+	+	+(o)	+	+	+

antiadhäsiven Eigenschaften appliziert werden kann. An die Verfahren müssen einige Anforderungen gestellt werden. Die Schicht muss zum einen stromlos applizierbar sein, da Kunststoffverpackungen nicht leitfähig sind. Zum anderen dürfen nur Temperaturen unterhalb der Verarbeitungstemperatur der meist thermolabilen Polymere angewandt werden. Die Beschichtung muss gut haften und im Dauerkontakt zum realen Füllgut in ihrer Funktion stabil sein. Als wichtigste Anforderung ist die Funktion selbst zu nennen. Die Schicht muss eine Verringerung der Restmengen bewirken, also antiadhäsiv wirken. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sollte das Verfahren zusätzlich verlustarm und kostengünstig sein. Tabelle 6.7 fasst die Kriterien, die durch die hier vorgestellten Verfahren erfüllt werden müssen, zusammen.

Großtechnische elektrochemische Verfahren wie zum Beispiel das Chromatieren oder das Galvanisieren oder andere anorganische Beschichtungsverfahren wie Emailieren oder Phos-

phatieren scheiden aus, da das zu beschichtende Substrat, also eine Kunststofffolie, nicht leitfähig ist. Außerdem können mittels dieser Verfahren nur Schichten appliziert werden, die nicht den antiadhäsiven Anforderungen entsprechen. Die physikalische Gasphasenabscheidung, kurz: PVD, ist eine Technik, bei der Metall oder Kohlenstoff beziehungsweise deren Nitride, Carbide oder Oxide durch einen Bedampfungsprozess aufgetragen werden [232]. Auch diese Schichten haben nicht die antiadhäsive Wirkung.

Techniken wie Plastifizieren, Wirbelsintern und Pulverbeschichten können nicht angewandt werden, da die zu beschichtenden Kunststoffe Temperaturen oberhalb der Verarbeitungstemperatur ausgesetzt werden müssten.

Eine Sol-Gel-Schicht kann durch Beschichtungsverfahren aufgetragen werden, die auf Lacke anwendbar sind. Es gibt bereits Anwendungen für Antihafschichten aus Sol-Gel-Prozessen auf starren Flächen wie beispielsweise Fensterscheiben oder Spülbecken. Hier handelt es sich meist um abweisende Eigenschaften, die durch eine Grenzflächenstrukturierung hervorgerufen werden. Dieser Effekt ist allerdings nicht stabil, wenn die Schicht mit einer Flüssigkeit über einen längeren Zeitraum in Kontakt steht, da die Luft, die sich in die Mikro- und Nano-Strukturierung eingelagert hat, von der Flüssigkeit verdrängt wird. Wie es zu dieser Langzeitinstabilität kommt, wurde bereits in Kapitel 4.1 diskutiert.

Um eine Schicht Kunststoff auf einen anderen Kunststoff aufzubringen, kann man das Verfahren des Kalandrierens anwenden. Dabei werden über Walzen beide Kunststofffolien aneinander gepresst und miteinander verstreckt. Im vorliegenden Fall ist diese Technik leider nicht anwendbar, da man für die Antiadhäsivfolie PTFE benötigt. Dieser Kunststofftyp ist aber auf diese Weise nicht zu verarbeiten. Greift man auf einen Klebstoff zurück, um die Folien miteinander zu verbinden, werden die Folien kaschiert. PTFE müsste allerdings aufwendig grenzflächenaktiviert werden, damit der Klebstoff darauf haftet.

Die hier entwickelten Schichten auf CF-Basis entsprechen in gewissem Sinne einer Fluorierung des Substrates über PECVD-Verfahren mit perfluorierten Kohlenstoffpräkusoren. Tressaud *et al.* [233] stellen die direkte Fluorierung mittels elementarem Fluor der Beschichtung mit CF_4 gegenüber. Im technischen Bereich wird das Aufbringen einer fluorhaltigen dünnen Schicht auch Epilamisierung genannt. Hierbei wird allerdings nicht unterschieden, auf welchem Weg man zu dieser Beschichtung gelangt. So können epilamisierte Schichten zum Beispiel auch durch *Dip-coaten* hergestellt werden.

Als eine weitere technische Möglichkeit ist das Lackieren zu nennen. Hier unterscheidet man die verschiedenen Auftragstechniken. Elektrotacklackieren setzt immer ein leitfähiges Substrat voraus. Spritzlackieren wäre zwar eine mögliche Alternative zum Niederdruckplasmaverfahren, allerdings sind hier für gewöhnlich die Lackverluste sehr hoch und schwer kontrollierbar. Die Technik des Rakellackierens umgeht diesen Verlust, da überschüssiger Lack

in das Reservoir zurückgeführt werden kann.

Weitere Herstellmöglichkeiten [235], die eher für Spezialanwendungen von Interesse sind, können bislang meist nicht umgesetzt werden, da der technische Aufwand zu groß und das Verfahren damit unrentabel wäre. Hierzu zählen die Schichtabscheidung nach Langmuir-Blodgett-Kuhn, die Polyelektrolytbeschichtung [234] und Pfropfreaktionen [236].

Dünne Filme auf fast allen Materialien können durch Plasmapolymerisation hergestellt werden. Die Prozesse sind lösemittelfrei und aufgrund der weiten Bandbreite an möglichen Monomeren sehr vielfältig. Die Modifizierung beschränkt sich auf die oberste Lage und hat keinen Effekt auf die Volumeneigenschaften. Allerdings ist die Anschaffung der Vakuumparatur recht kostspielig [193].

6.5.2 Wirtschaftliche Abschätzung

Um die Wirtschaftlichkeit einer Plasmapolymerbeschichtung mit cC_4F_8 abschätzen zu können, habe ich in meiner Abschlussarbeit zum Geprüften Technischen Betriebswirt (IHK) [237] im Jahr 2009 eine Abschätzung der Herstellkosten vorgenommen. Die weiteren Details dieser Berechnung sind dort aufgeführt. Die Beschichtung mittels Plasmapolymerisation wird einer herkömmlichen Lackbeschichtung gegenüber gestellt. Die wesentlichen Ergebnisse sollen hier nochmal dargestellt werden.

Die Berechnung der Herstellkosten eines Produktes, auf denen später die Preisbestimmung basiert, können mit Hilfe der Zuschlagskalkulation vorgenommen werden. Im Fall eines maschinenintensiven Betriebes bietet es sich an, die Maschinenstundenkalkulation zu verwenden, bei der ein Teil der entstehenden Gemeinkosten auf die Maschinenleistung umgelegt wird. Dies ist genauer als die traditionelle Verwendung der Fertigungseinzelkosten als Zuschlagsbasis, da in solchen Produktionen die Fertigungslöhne nur noch einen geringen Anteil an den Gesamtkosten haben.

Die Wertansätze und Zuschläge für die Berechnung der Herstellkosten für der beiden oben genannten Beschichtungsverfahren sind in [237] im Detail aufgeführt. Bei dem Plasmabeschichtungsverfahren handelt es sich um die Abscheidung von ppC_4F_8 . Für die Berechnungen wird ein Fluss von 20 sccm und eine Wachstumsrate von 60 nm/min angenommen. Wie sich gezeigt hat, schlagen sich die Materialeinzelkosten nur marginal in den Kosten nieder. Daher ist es gleichgültig, welche Prozessparametersätze genau angenommen werden.

Die Gesamtherstellkosten sind in Abbildung 6.16 als Balkendiagramm gezeigt. Im Inlet sind die relativen Anteile an den Gesamtherstellkosten dargestellt. Die Gesamtkosten pro Meter der Plasmabeschichtung sind etwa 15-mal höher als die der Lackschicht. Zwar sind Materialverbrauch und somit die Materialkosten im Subcentbereich extrem gering für den

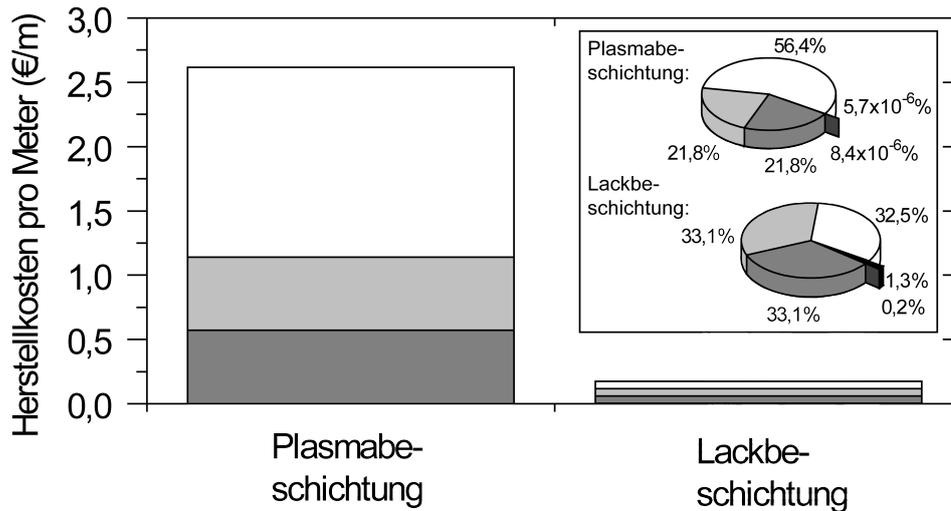


Abbildung 6.16: Meterbezogene Herstellkosten der gegenübergestellten Verfahren als Balkendiagramm und im Inlet als Kreisdiagramm; Materialeinzelkosten (schwarz), Materialgemeinkosten (dunkelgrau), Fertigungseinzelkosten (grau), Restfertigungsgemeinkosten (hellgrau) und Maschinenmeterkosten (weiß); Materialeinzelkosten und Materialgemeinkosten sind zum Teil nicht sichtbar

Niederdruckplasmaprozess, allerdings sind die Fertigungseinzelkosten und die Restfertigungsgemeinkosten aufgrund der geringeren Durchlaufgeschwindigkeit (60 m/h) um den Faktor 10 höher als für die Lackbeschichtung. Die maschinenbezogenen Kosten der Plasmabeschichtung machen etwa 56 % der Gesamtkosten aus. Dies liegt an der hohen kalkulatorischen Abschreibung (140.000 €/a), die hier ins Gewicht fällt. Der kalkulatorischen Abschreibung liegen die hohen Anschaffungskosten zugrunde. Außerdem fließt noch mit ein, dass die Durchlaufgeschwindigkeit sehr viel geringer ist als bei der Lackschicht. Könnte diese durch technischen Fortschritt auf die selbe Geschwindigkeit erhöht werden, würden sich die Maschinenkosten pro Meter von 1,48 € auf etwa 15 Cent verringern. Es soll abschließend nochmals darauf hingewiesen werden, dass es sich bei dem Niederdruckplasmaverfahren von ppC_4F_8 um ein Verfahren handelt, das noch weiter optimiert werden muss. Das bedeutet, dass in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht sicherlich noch Verbesserungspotential besteht.

6.5.3 Ökologische Aspekte

Um einen vollständigen Vergleich anzustellen, müssen neben den technischen Anforderungen und den wirtschaftlichen Faktoren auch die ökologischen Aspekte berücksichtigt werden. In diesem Kapitel sollen die in Kapitel 6.5.2 und in [237] angenommenen Wertansätze aus ökologischer Sicht verglichen werden.

Tabelle 6.8: Vergleich ökologischer Aspekte der Plasmapolymersation und des Lackierverfahrens

	Plasmabeschichtung	Lackbeschichtung
Materialeinsatz	++	o
Lösemiteileinsatz	++	+ (o)
Energieverbrauch	o	o
Abwasser	+	-
Abluft	-	o (-)
Abfall	+	o

Zusätzlich zu den eingesetzten Ausgangsstoffen und Hilfsmitteln müssen die entstehenden Abfälle, Abwässer und die Abluft betrachtet werden. Tabelle 6.8 schafft einen Überblick über die Gesichtspunkte, die nun kurz diskutiert werden.

Ein Plasmabeschichtungsverfahren im Niedervakuumbereich hat den meisten anderen Beschichtungstechnologien den sehr geringen Materialeinsatz voraus. In dem hier gewählten Beispiel ist er um mehrere Potenzen geringer als bei dem Verfahren zur Lackauftragung. Da es sich aufgrund der technischen Anforderungen in beiden Fällen um florierte Verbindungen handelt, ist es wichtig, die eingesetzten Mengen möglichst gering zu halten. Geringe Mengen sind auch vorteilhaft, weil die Transportkosten geringer ausfallen.

Der Einsatz von Lösemitteln entfällt bei der Gasphasenreaktion vollständig, während für die Lackierung ein wasserbasierter Lack gewählt wurde. Wasser als Lösemittel zu verwenden, ist zwar umweltfreundlicher als auf klassische organische Lösemittel zurückzugreifen, allerdings muss dieses Wasser auch im ökologischen Vergleich berücksichtigt werden. In beiden Fällen kann also auf organische Lösemittel verzichtet werden.

Als weiteren Aspekt gibt es den Energieverbrauch zu beachten. Den Hauptanteil des Energieverbrauches stellt der Stromverbrauch dar. Hinzu kommen beispielsweise noch unter Umständen Kosten für die Klimatisierung. Ersterer setzt sich aus dem Strombedarf für den direkten Betrieb der Maschine und der Menge an Strom zusammen, die allgemein für den laufenden Betrieb der Produktion benötigt wird. Da angenommen wird, dass beide Anlagen nahezu den gleichen Platzbedarf haben, sind die anteiligen Energiemengen für den Hallenbetrieb, also beispielsweise für die Beleuchtung und die allgemeine Stromversorgung, ebenfalls gleich. Somit fällt dieser Posten für den Vergleich nicht ins Gewicht. Der Betrieb der Anlagen selbst erfordert in beiden Fällen Strom. Die Folienrollen müssen beispielsweise angetrieben werden. Für die Plasmapolymersation müssen zusätzlich Vakuumpumpen, Steuerelemente, Gasflussregler und vor allem die Plasmaquelle betrieben werden. Um eine Lackschicht auftragen zu können, muss das Kunststoffsubstrat aktiviert werden. Dies geschieht im gewählten Beispiel, das auch Grundlage der wirtschaftlichen Abschätzung in Kapitel 6.5.2 ist, mittels

einer Coronaentladung [238]. Zusätzlich zum Betriebsstrom dieses Elements muss der wasserbasierte Lack getrocknet werden. Um die notwendige Wärme zu erzeugen, muss relativ viel Strom aufgewendet werden. Es handelt sich also bei beiden Verfahren um stromintensive Fertigungslinien.

Neben dem eigentlichen Produkt, das hergestellt werden soll, entstehen bei den Prozessen natürlich noch unterschiedliche Arten von Abfällen. Bei dem plasmabasierten Beschichtungsverfahren sind dies vornehmlich gasförmige Verbindungen, die über das Vakuumsystem abgesaugt werden. Da es sich um fluorhaltige Verbindungen handelt, müssen diese aus der Abluft abgetrennt und gesondert entsorgt werden [239, 240]. Die Abluft der Lackieranlage dürfte hauptsächlich durch das Lösemittel Wasser belastet sein. Sofern keine weiteren bedenklichen Bestandteile vorhanden sind, kann der Wasserdampf abgeführt werden. Muss ein Lack benutzt werden, der nicht auf Wasser als Lösemittel basiert, muss auf hier die Abluft, die mit Lösemitteldämpfen angereichert ist, aufwendig gereinigt werden [239]. Treten durch beispielsweise Reinigungsprozesse Abwässer auf, sind diese gemäß der Bestandteile zu entsorgen. Welche der Anlagen intensiver in der Reinigung ist, ist schwierig abzuschätzen. Durch den höheren Durchsatz und die höhere Einsatzmenge pro Meter Folie dürfte die Lackierlinie auch stärker verschmutzen. Andererseits ist die recht neue Technologie der Plasmaabscheidung wahrscheinlich anfälliger bei schon geringeren Ablagerungen. Weitere Abwässer entstehen bei der Gasphasenreaktion im Gasabscheider der Abluft.

Feste Abfallstoffe wie beispielsweise Verpackungen entstehen bei der Plasmapolymerisation vermutlich nur in geringem Maße. Die Gasflaschen, die aufgrund des geringen Materialeinsatzes lange genutzt werden, sind für gewöhnlich Pfandflaschen, die mehrmal befüllt werden können. Im Gegensatz dazu werden Lacke oft in Einmalbehältern aus Weißblech oder Kunststoff angeliefert. Diese dürfen nur vollständig restentleert in den Abfall gegeben werden, was meist zu einer Vergrößerung der Abwassermenge führt [241].

Das Plasmaverfahren scheint also nach diesen Betrachtungen dem Lackierverfahren ökologisch überlegen. Die Herstellung einer antiadhäsiven Schicht mit Hilfe dieser Technik kann mit einem sehr geringen Einsatz an Rohstoffen bewerkstelligt werden. Damit einher geht die ebenfalls geringe Menge an Auschuß.

6.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass es möglich ist, mittels Niederdruck-PECVD-Verfahren Teflon[®]- und silikonartige Schichten herzustellen, die ein gutes Entleerungsverhalten zeigen. Es konnte erreicht werden, dass sich die Restmengen der Füllgutsimulanzen um mehr als 52 %

gegenüber PET verringern. Vergleicht man die Restmengen von Ricinusöl, der Emulsion und der CM-Celluloselösung auf den plasmapolymersierten Beschichtungen mit den Restmengen auf Glas, sind Verbesserungen von über 80 % möglich.

Als Kernaussagen kann aus diesem Kapitel folgendes mitgenommen werden:

- Die Rauheit des Substrates wird durch die Beschichtung nicht verändert. Die ppC_4F_8 -Schichten sind allerdings nur bedingt gegen aggressive Medien stabil. Die aus HMDSO plasmapolymersierten Schichten können nicht für basische Füllgüter eingesetzt werden, da sie von diesen aufgelöst werden. Im Hinblick auf die Stabilität besteht also noch Optimierungsbedarf. Es muss versucht werden, die Schichten porenfrei zu polymerisieren, damit keine Angriffspunkte für die Zersetzung geboten werden. Dies kann durch eine höhere Schichtdicke gewährleistet sein. Damit würde aber eine Einschränkung der Siegelbarkeit einhergehen. Außerdem würden damit die Beschichtungsdauer und folglich auch die Kosten steigen.
- Die Grenzflächenspannungen der Schichten liegen im niederenergetischen Bereich, so dass die in den vorhergehenden Kapiteln erarbeiteten Theorien zu den relativen Restmengen durch die Beschichtung bestätigt werden. Betrachtet man die Restmengen der Standardsimulanzen in Abhängigkeit des Yasuda-Faktors, wird deutlich, dass diese nur einen geringen Einfluss haben. Die Restmengen der Emulsion steigen mit steigendem Yasuda-Faktor für die Fluorkohlenstoffschichten. Für die silikonähnlichen Schichten steigt die Restmenge des Ricinusöls, wenn der Yasuda-Faktor erhöht wird. Bei allen anderen Kombinationen sind die Restmengen innerhalb des Fehlers gleich und damit von den genutzten Plasmaprozessparametern unabhängig.
- Tenside zeigen gegenüber den in diesem Kapitel vorgestellten antiadhäsiven Schichten eine teilweise verringerte Affinität. Es wäre also möglich, durch eine geeignete Wahl der Beschichtung die Adsorption der Füllgutbestandteile zu verringern. Besonders die ppHMDSO-Proben zeigen im Vergleich zu PP und Glas geringere Restmengen von tensidhaltigen Füllgütern.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Das vollständige Entleeren einer Verpackung ist vor allem wichtig, wenn das Füllgut giftig, umweltgefährdend oder reizend ist. Aber auch teure Füllgüter wie Kosmetika oder Medikamente sollten möglichst keine Rückstände hinterlassen, um den Kunden zufrieden zu stellen. Ein weiterer Vorteil weitestgehend restentleerter Verpackungen ist die gesteigerte Qualität des Rezyklates.

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die verschiedenen Faktoren ermittelt, die die Restmengen von Füllgütern in Verpackungen beeinflussen. An dieser sollen die Ergebnisse zusammengeführt werden, um ein umfassendes Bild darzustellen. Dazu werden die eigenen Ergebnisse mit Beobachtungen aus der Literatur ergänzt. Abbildung 7.1 gibt die Sachverhalte wieder.

Wie in Kapitel 1 angedeutet ist, beeinflusst die Verpackungsgeometrie die Restmengen erheblich. Eine aufwendige Form mit vielen Kanten und Ecken oder ein kompliziertes Spender-system erschweren das vollständige Entleeren. In Abbildung 7.2 sind beispielhaft verschiedene mögliche Verpackungsgeometrien dargestellt. Bei den gebräuchlichsten Geometrien handelt es sich sicherlich um gewöhnliche Tuben und Flaschen. Allerdings wird gerade bei hochwertigen Produkten oft ein aufwändiges Design wie etwa eine Spenderflasche gewählt.

Effektive Maßnahmen, die der Endverbraucher durchführen kann, wie beispielsweise das Verdünnen von Duschgel oder die Benutzung eines Ketchupslöffels reduzieren die Rückstände in den entsprechenden Verpackungen erheblich. Um diese Maßnahmen aber überhaupt nicht notwendig zu machen, wurden in der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften des Füllgutes und der Verpackung identifiziert, die eine Stellschraube für die Restmengenreduzierung darstellen.

Als Eigenschaft des Füllgutes ist hauptsächlich die Viskosität zu nennen, deren Einfluss in Abbildung 7.3 wiederholt dargestellt ist. Die detaillierte Diskussion der Ergebnisse ist in Kapitel 3.5 zu finden. In der hier gezeigten Abbildung ist ein Viskositätsbereich gezeigt, in dem auch die Viskositäten gewöhnlicher Füllgüter wie Körpercremes oder Motorölen liegen. Es wird deutlich, dass sowohl für wässrige als auch für ölige Flüssigkeiten die Rückstandsmen-

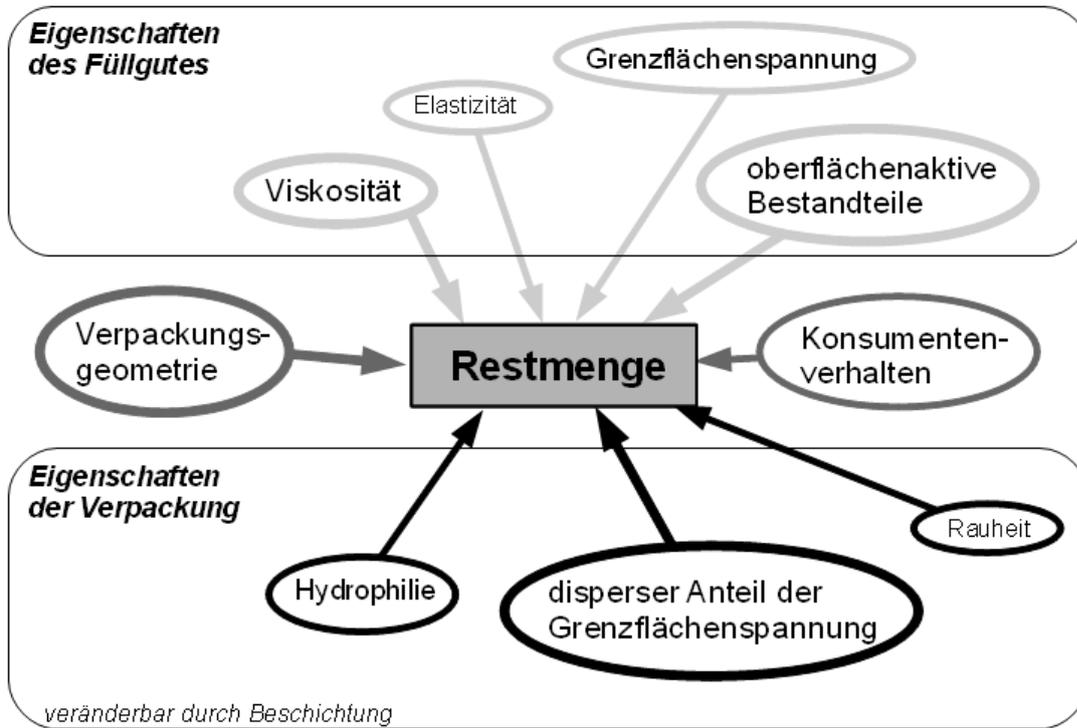


Abbildung 7.1: Eigenschaften und Faktoren, die das Ausmaß des anhaftenden Füllgutes an die Verpackung beeinflussen



Abbildung 7.2: Beispiele für Verpackungsgeometrien

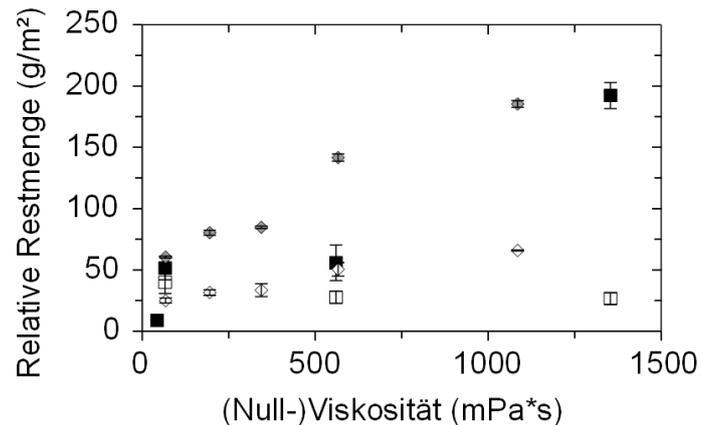


Abbildung 7.3: Einfluss der Viskosität auf die Restmengen wässriger (schwarze Quadrate) und ölicher Simulanzen (graue Rauten) nach 100 s (gefüllt) und nach 25 min (offen); Zusammenfassung der Abbildungen 3.12 und 3.14

gen größer werden, wenn das Füllgut viskoser ist. Ein dünnflüssiges Füllgut wie beispielsweise Vollmilch hinterlässt geringere Rückstandsmengen als eine Buttermilch. Handelt es sich bei dem Produkt um eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit beeinflusst auch die Elastizität das Ablaufverhalten.

Die Grenzflächenspannung des Füllgutes ist ebenfalls wichtig, da durch sie die Be- und Entnetzung der Festkörpers bestimmt wird. Ist die Verpackung voll befüllt, ist die innere Wand benetzt. Sobald der Verbraucher die Verpackung aber angebrochen hat, kann ein Teil der Wand entnetzen. Dies ist ein wichtiger Schritt zu geringen Rückstandsmengen. Hohe Grenzflächenspannungen des Füllgutes bedeuten eine gute Entnetzung der Packstoffgrenzfläche. Die in Kapitel 3 vorgestellten Untersuchungen ergaben, dass allgemein Füllgüter mit einem hohen polaren Anteil der Grenzflächenspannung besonders geringere Restmengen hinterlassen.

Grenzflächenaktive Substanzen, die als Bestandteil in einem Füllgut vorliegen, beeinflussen die Restmengen durch zwei Mechanismen. Zum einen wird die Grenzflächenspannung des Füllgutes herabgesetzt, wodurch die Entnetzung verschlechtert wird. Zum anderen adsorbieren die grenzflächenaktiven Substanzen an der Packstoffgrenzfläche und schaffen so eine veränderte Grenzfläche zum Füllgut. Die in Kapitel 5.4.5 vorgestellten Ergebnisse erklären jedoch nur teilweise die erhöhten Rückstandsmengen, die in den Kapiteln 5.4.6 und 6.4.4 diskutiert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die verbesserte Benetzung den Haupteinflussfaktor spielt.

Gegenspieler zum flüssigen Füllgut ist die Packstoffgrenzfläche. Auch ihre Eigenschaften sind maßgeblich an der Ausblidung von anhaftenden Rückständen beteiligt. Besonders

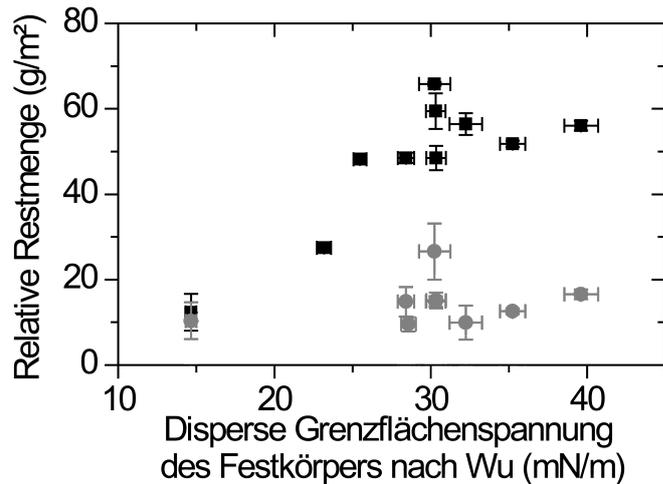


Abbildung 7.4: Einfluss des dispersen Anteils der Grenzflächenspannung der Verpackung auf die Restmengen anhand eines öligen (schwarze Quadrate) und eines wässrigen (graue Punkte) Simulanz; Zusammenfassung der Abbildungen 4.12 und 4.13

der disperse Anteil der Grenzflächenspannung sollte möglichst gering sein, um wenig Rückstandsmengen zu hinterlassen. Dies wird in Abbildung 7.4 deutlich. Dabei gilt es noch die Grenzflächenspannung der Füllgüter zu beachten. Sind diese nicht nur von unpolarem Charakter wie beispielsweise bei wasserbasierten Füllgütern, muss auch der polare Anteil der Grenzflächenspannung von dem verwendeten Packungsmaterial möglichst gering sein.

Außerdem ist es wichtig, dass die Grenzfläche möglichst glatt ist. So wird die Kontaktfläche im Allgemeinen gering gehalten. Für hydrophiles Glas zeigten Michalski *et al.* [26], dass die Rückstände steigen, wenn Glas aufgeraut wird. Nano- und mikrorauhe, hydrophobe Grenzflächen im Sinne des Lotuseffektes[®] sind auf die hier vorgestellte Fragestellung ebenfalls nicht anwendbar, da im Langzeitkontakt die benötigten Lufteinschlüsse durch kondensierte Flüssigkeit verdrängt wird.

Oft ist es nicht möglich, die Eigenschaften des Füllgutes oder der Verpackung hinsichtlich der Restentleerbarkeit zu verändern, da sonst wichtige bereits optimierte Eigenschaften verloren gingen. Da sich in Kapitel 4 herausstellte, dass glatte Grenzflächen mit geringen Grenzflächenspannungen ein gutes Entleerungsverhalten zeigen, wurden PTFE- und PDMS-ähnliche Beschichtungen hinsichtlich ihres Potentials zur Rückstandsreduzierung untersucht. Diese Schichten wurden appliziert, indem die eingespeiste Leistung und der Gasfluss im PECVD-Prozess variiert wurden. Alle Schichten zeigten deutliche Verbesserungen im Vergleich zu den Standardverpackungsmaterialien PET und Glas. Wie aus Abbildung 7.5 zu erkennen ist, können bis zu 80 % weniger Rückstandsmengen sowohl für wässrige als auch

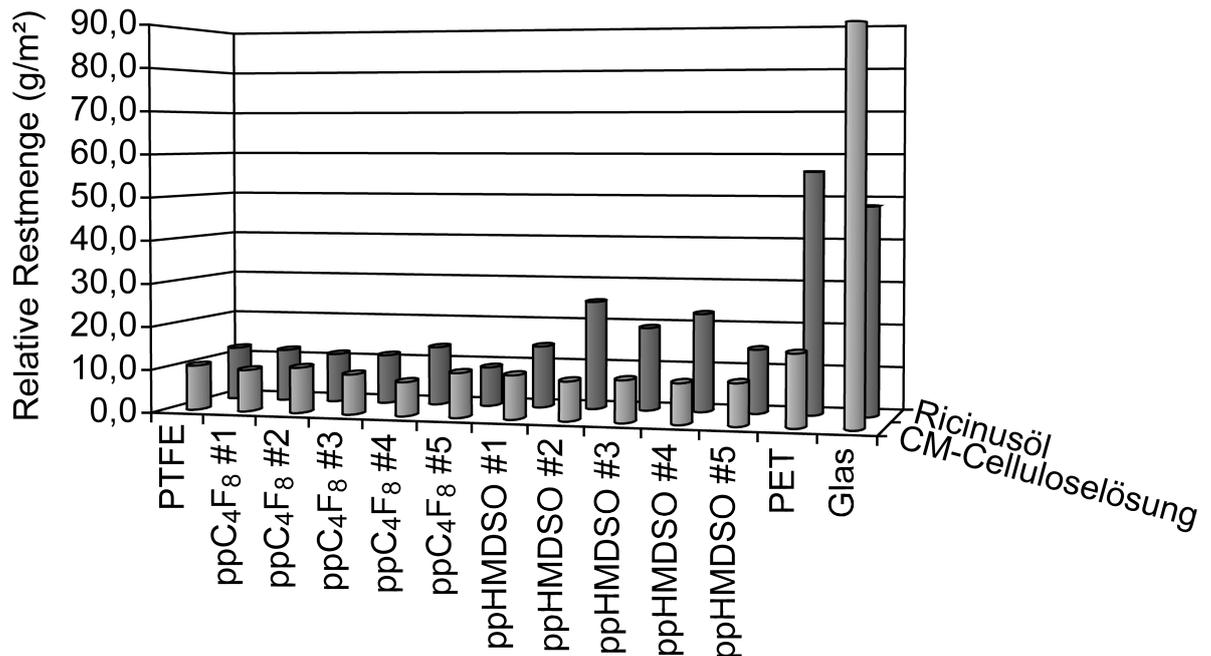


Abbildung 7.5: Reduzierung der Restmengen von wässrigen (hellgrau) und öligen (dunkelgrau) Füllgütern durch plasmapolymersierte Beschichtungen

für ölbasierte Füllgüter erzielt werden. Als allgemeiner Trend lässt sich weiterhin festhalten, dass silikonähnliche für wässrige und PTFE-ähnliche Beschichtungen für ölige Füllgüter geeignet sind.

7.2 Ausblick

Die vollständige Nutzung von Materialien wird in Zukunft immer wichtiger, da nur so die weltweiten Ressourcen geschont werden können. Mit der vorliegenden Arbeit ist ein weiterer wichtiger Schritt gemacht worden, um nicht nutzbare Rückstände in Verpackungen zu reduzieren. So kann nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch ein Vorteil erzielt werden.

Wenn bei der Neuentwicklung von flüssigen Füllgütern ein Hauptaugenmerk auch auf die Reduzierung der Rückstände gelegt werden soll, sind die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse von größter Wichtigkeit. Wie die Untersuchungen zur Tensidadsorption gezeigt haben, sind die Prozesse, die an einer belegten Grenzfläche stattfinden, sehr komplex. Daher sind weitere Untersuchungen zu diesem Thema und zur Adsorption von konkurrierenden Substanzen nicht nur von akademischem Interesse. Besonders letzteres gibt eher die realen Bedingungen in einem Füllgut-Verpackungssystem wieder, da in einem Füllgut oft viele verschiedene oberflächenaktive Substanzen um die Adsorption an einer neuen

Grenzfläche konkurrieren. Auch Proteine sind von Interesse, da sie in allen Lebensmitteln vorkommen. Viele davon sind grenzflächenaktiv, so dass hier ein Einfluss zu erwarten ist. Da es sich bei vielen Füllgütern wie beispielsweise Farben oder Lacken um Suspensionen handelt, sollten zukünftige Untersuchungen um ein solches Simulanz ergänzt werden. Sowohl Adsorptionsversuche mit Hilfe der Quarzmikrowaagentchnik als auch Ablaufversuche mit entsprechend hergestellten Füllgutsimulanzen können Aufschluss darüber geben, welche Vorgänge im Hinblick auf anhaftende Restmengen relevant sind. Die Bestimmung weiterer Grenzflächeneigenschaften wie beispielsweise die Grenzflächenspannung der Adsorbatschicht stellt eine besondere Herausforderung dar, weil durch das Aufbringen reiner Flüssigkeiten meist Lösungsprozesse auftreten, die die Grenzfläche während der Messung verändern. Welche Prozesse stattfinden, wenn eine Dispersion mit einer neuen Grenzfläche in Kontakt tritt, ist auch noch nicht eingehend untersucht. Welchen Einfluss hier der Emulgator und vor allem auch die Art des Substrates hat, ist weitestgehend unklar. Ziel all dieser Untersuchungen sollte es sein, eine Vorhersage über das Anhaften von realen Füllgütern machen zu können.

Für teure und vor allem giftige Füllgüter kann unter Umständen durch einen Wechsel des Verpackungsmaterials schon eine Verringerung der Rückstände erzielt werden. Werden diese Füllgüter beispielsweise bislang in Glasgefäße abgefüllt, wäre der Einsatz von Kunststoffen, vor allem von Polyolefinen, sinnvoll. Neben den zu erwartenden geringeren Restmengen, können so auch das Gewicht der Verpackung und die Transportkosten reduziert werden. Des Weiteren können polare Packstoffe durch unpolare ersetzt werden, da eine geringe Grenzflächenspannung in den meisten Fällen zum gewünschten Ergebnis führt. Dabei ist natürlich stets zu beachten, dass die anderen Eigenschaften der Verpackung wie beispielsweise eine Barriere gegen Sauerstoff oder Feuchtigkeit nicht verloren gehen. Bei streckgeblasenen Flaschen aus Kunststoffverbänden ist es gegebenenfalls möglich, eine weitere Schicht aus Polyolefin anzufügen.

Wenn diese Maßnahmen nicht ausreichen, da das Füllgut stark adhäriert, oder andere Verpackungseigenschaften zu stark beeinflusst werden, ist es möglich, eine Beschichtung mit Hilfe von PECVD vorzunehmen. Wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, können sowohl PTFE- oder PDMS-ähnliche Schichten polymerisiert werden. Die in dieser Arbeit entwickelten Plasmapolymere sollten noch im Bezug auf ihre Stabilität gegenüber aggressiven Medien weiter optimiert werden. Je nach Kundenwunsch und Füllguttyp müssen dann die hier entwickelten Parameter noch an den speziellen Prozess angepasst werden. Entwicklungspotential besteht auch noch bei der Übertragung der Ergebnisse von Flach- auf Hohlkörper.

A Anhang

Tabelle A.1: Kontaktwinkel der Analyseflüssigkeit auf den verwendeten Festkörpern zur Bestimmung der Grenzflächenspannung (°)

	Wasser		Diiodmethan		Ethylenglykol	
	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug
PTFE	116,5 ± 0,5	99,7 ± 2,7	95,8 ± 0,9	68,8 ± 3,6	102,0 ± 3,0	77,0 ± 3,1
Silikon	106,7 ± 0,7	84,7 ± 2,1	74,3 ± 1,0	52,1 ± 1,9	89,0 ± 1,4	60,4 ± 1,5
LDPE	95,8 ± 1,0	86,0 ± 3,3	62,3 ± 1,1	51,6 ± 1,8	75,2 ± 0,3	61,1 ± 1,7
PP	99,7 ± 0,8	97,2 ± 0,3	62,5 ± 1,0	59,7 ± 0,6	76,3 ± 0,9	74,4 ± 1,3
HDPE	97,8 ± 1,5	92,2 ± 2,8	59,5 ± 1,3	51,0 ± 1,1	75,2 ± 1,3	65,7 ± 2,1
UHMWPE	99,7 ± 1,4	86,0 ± 1,9	59,8 ± 1,3	44,7 ± 1,9	76,1 ± 2,8	50,6 ± 4,4
PVC	84,5 ± 1,4	63,6 ± 3,4	49,2 ± 2,4	24,5 ± 7,2	64,4 ± 0,7	43,5 ± 1,9
PET	85,5 ± 2,8	67,9 ± 2,0	40,0 ± 2,4	13,3 ± 2,4	66,5 ± 1,3	54,7 ± 0,8
POM	77,5 ± 0,5	50,8 ± 2,1	42,9 ± 3,0	16,0 ± 2,7	58,2 ± 1,8	26,5 ± 1,6
PLA	75,0 ± 1,1	54,8 ± 1,4	41,3 ± 2,0	22,2 ± 1,5	52,9 ± 1,3	28,3 ± 1,2
Glas	20,9 ± 1,1	0,0 ± 0,0	39,9 ± 1,8	24,6 ± 2,3	21,4 ± 1,8	0,0 ± 0,0

Tabelle A.2: Kippwinkel der Festkörper für das Abrollen von Wasser, dosiertes Volumen und Vorrückrandwinkel des sitzenden Tropfens zur Berechnung der Adhäsionsstärke

	Kippwinkel (°)	Tropfengewicht (mg)	Vorrückrandwinkel (°)
Glas	10,6 ± 0,7	25	20,9 ± 1,1
Silikon	5,2 ± 1,8	25	106,7 ± 0,7
POM	10,8 ± 0,9	25	77,5 ± 0,5
PP	13,3 ± 3,4	25	99,7 ± 0,8
PET	22,2 ± 8,8	25	85,5 ± 2,8
LDPE	17,5 ± 2,8	25	95,8 ± 1,0
PTFE	24,6 ± 9,8	25	116,5 ± 0,5

Tabelle A.3: Kontaktwinkel der Analyseflüssigkeit auf den plasmapolymersierten Schichten zur Bestimmung der Grenzflächenspannung (°)

	Wasser		Diiodmethan		Ethylenglykol	
	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug	Vorrück	Rückzug
ppC ₄ F ₈ #1	101,8 ± 2,4	89,4 ± 6,4	83,9 ± 1,8	75,9 ± 5,5	88,7 ± 1,5	74,7 ± 1,8
ppC ₄ F ₈ #2	104,6 ± 2,4	82,9 ± 1,5	61,1 ± 1,2	46,5 ± 1,9	67,9 ± 1,9	52,1 ± 1,5
ppC ₄ F ₈ #3	102,8 ± 2,2	88,7 ± 4,9	81,2 ± 2,4	79,1 ± 1,6	68,3 ± 2,7	56,2 ± 4,4
ppC ₄ F ₈ #4	92,1 ± 2,0	73,2 ± 2,4	82,7 ± 1,5	82,3 ± 0,7	85,7 ± 0,8	63,1 ± 1,9
ppC ₄ F ₈ #5	98,8 ± 2,2	92,5 ± 1,3	83,7 ± 2,1	80,6 ± 2,4	83,7 ± 2,4	65,7 ± 4,9
ppHMDSO #1	101,1 ± 1,4	67,2 ± 4,5	78,7 ± 1,8	54,8 ± 2,0	89 ± 0,8	52,0 ± 6,9
ppHMDSO #2	91,2 ± 1,9	63,6 ± 1,7	67,2 ± 2,2	57,1 ± 10,1	82,1 ± 1,2	33,1 ± 5,0
ppHMDSO #3	100,0 ± 0,5	80,9 ± 2,5	77,8 ± 0,7	62,1 ± 2,2	85,9 ± 2,3	50,9 ± 0,9
ppHMDSO #4	103,5 ± 1,3	56,0 ± 1,6	83,4 ± 1,2	47,1 ± 2,7	81,2 ± 6,0	38,0 ± 2,8
ppHMDSO #5	105,6 ± 1,5	57,9 ± 2,4	77,1 ± 5,6	43,1 ± 1,2	74,7 ± 2,7	38,2 ± 2,0

Tabelle A.4: Atomare Zusammensetzung der ppC₄F₈-Proben aus ESCA-Untersuchungen (at.-%)

	CF ₃	CF ₂	CF	CH-CF/C-O	C-C	F
Bindungsenergie (eV)	293,8	291,8	289,7	287,9	284,4	689,0
ppC ₄ F ₈ #1, Stelle 1	9,2	10,7	7,0	13,6	0,9	56,5
ppC ₄ F ₈ #1, Stelle 2	9,1	10,8	7,1	13,6	1,0	56,3
ppC ₄ F ₈ #2, Stelle 1	8,6	10,6	7,8	14,1	1,6	55,3
ppC ₄ F ₈ #2, Stelle 2	8,0	10,4	7,7	13,2	4,4	53,0
ppC ₄ F ₈ #3, Stelle 1	8,5	10,1	6,6	13,2	3,3	55,9
ppC ₄ F ₈ #3, Stelle 2	8,6	10,5	6,6	13,2	4,0	55,8
ppC ₄ F ₈ #4, Stelle 1	9,8	10,5	6,8	12,7	0,7	56,8
ppC ₄ F ₈ #4, Stelle 2	9,9	10,5	6,8	12,8	0,7	56,5
ppC ₄ F ₈ #5, Stelle 1	8,9	12,1	6,6	12,5	0,4	57,7
ppC ₄ F ₈ #5, Stelle 2	8,8	12,2	6,7	13,2	0,7	56,5

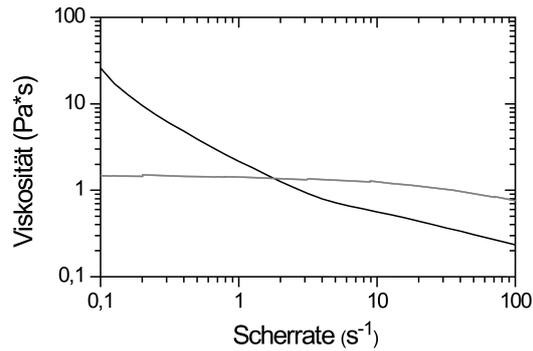


Abbildung A.1: Fließkurven der MCE 1500- (grau) und MCE 4000-Lösung (schwarz)

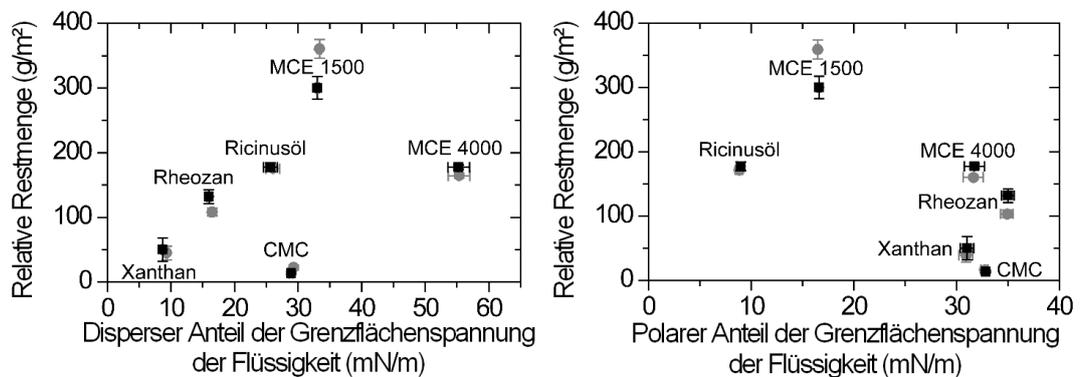


Abbildung A.2: Relative Restmenge nach 100 s auf PP (schwarze Quadrate) und PVC (graue Kreise) in Abhängigkeit des dispersen (links) und polaren (rechts) Anteils der Grenzflächenspannung verschiedener Produktsimulanzen

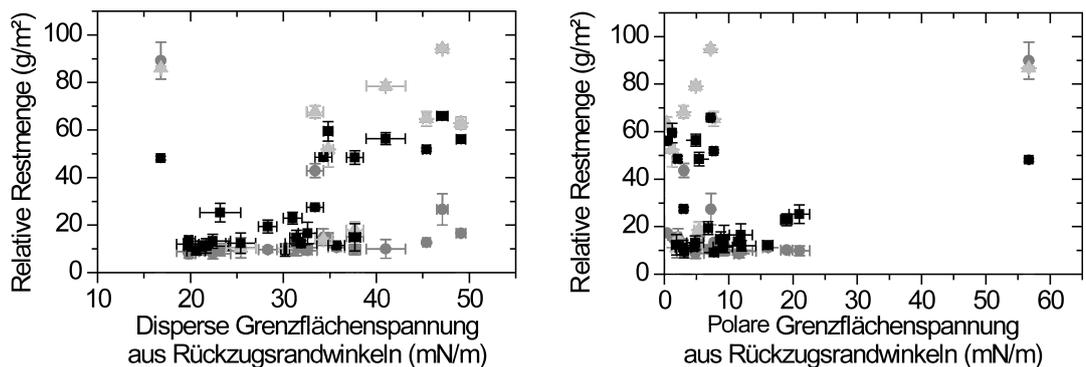


Abbildung A.3: Relative Restmenge von Ricinusöl (schwarze Quadrate), CM-Celluloselösung (dunkelgraue Kreise) und der Emulsion (hellgraue Dreiecke) in Abhängigkeit der dispersen (links) und polaren (rechts) Grenzflächenspannung, die aus den Rückzugsrandwinkeln nach Wu berechnet wurde

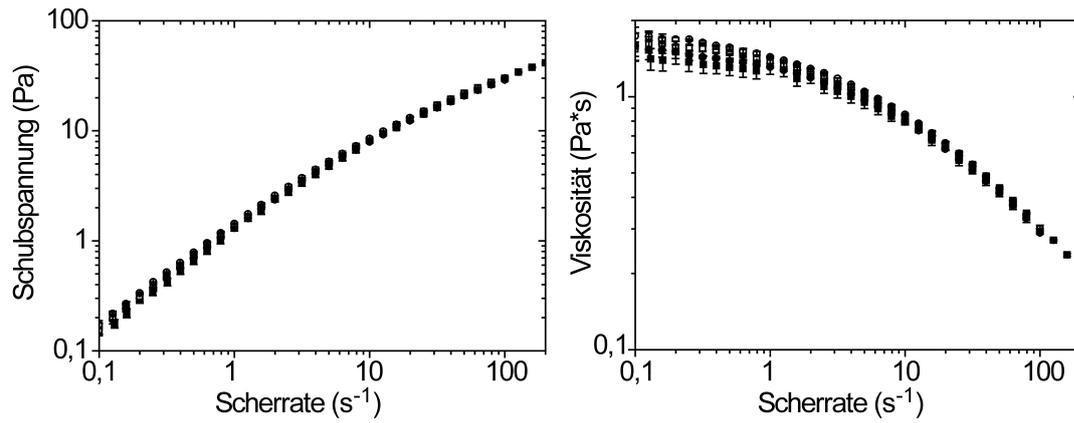


Abbildung A.4: Fließkurven der CM-Celluloselösungen ohne Tensid (geschlossene Quadrate), mit SDS (geschlossene Kreise), DTAB (offene Quadrate) und mit Tween[®]20 (offene Kreise)

Literaturverzeichnis

- [1] MICHALSKI, M. C. ; DESOBRY, S. ; BABAK, V. ; HARDY, J.: Adhesion of Food Emulsions to Packaging and Equipment Surfaces. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 149 (1999), Nr. 1-3, S. 107–121
- [2] MICHALSKI, M. C. ; DESOBRY, S. ; PONS, M.-N. ; HARDY, J.: Adhesion of Edible Oils to Food Contact Surfaces. In: *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (1998), Nr. 4, S. 447–454
- [3] KÄB, H.: Eine Logische Entwicklung - Biokunststoffe. In: *Kunststoffe* (2009), Nr. 8, S. 12–19
- [4] ARRAS, S. ; KÄB, H.: Biokunststoffe. In: *Kunststoffe* (2007), Nr. 10, S. 149–158
- [5] GLENZ, W.: Polyethylenterephthalat (PET). In: *Kunststoffe* 10 (2007), S. 76–80
- [6] AGULLA, K. ; LANGOWSKI, H.-C.: Die Verpackung von morgen. In: *Kunststoffe* 12 (2007), S. 109–112
- [7] MICHALSKI, M. C. ; DESOBRY, S. ; HARDY, J.: Food Materials Adhesion: A Review. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 37 (1997), Nr. 7, S. 591–619
- [8] NIELSEN, T. J. ; OLAFSSON, G. E.: Sorption of [β]-carotene From Solutions of a Food Colorant Powder Into Low-density Polyethylene and Its Effect on the Adhesion Between Layers in Laminated Packaging Material. In: *Food Chemistry* 54 (1995), Nr. 3, S. 255–260
- [9] MEIRON, T. S. ; SAGUY, I. S.: Wetting Properties of Food Packaging. In: *Food Research International* 40 (2007), Nr. 5, S. 653–659
- [10] HWANG, Y. ; MATSUI, T. ; HANADA, T. ; SHIMODA, M. ; MATSUMOTO, K. ; OSAJIMA, Y.: Desorption Behavior of Sorbed Flavor Compounds from Packaging Films with Ethanol Solution. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000), Nr. 9, S. 4310–4313

- [11] BHANDARI, B. ; HOWES, T.: Relating the Stickiness Property of Foods Undergoing Drying and Dried Products to Their Surface Energetics. In: *Drying Technology* 23 (2005), Nr. 4, S. 781–797
- [12] STÖBERL, F.: *Einfluss der Restentleerbarkeit auf die Kaufentscheidung der Verbraucher*, TU München, Semesterarbeit, 2008
- [13] . – www.destatis.de; recherchiert am 25.03.2010, 12:35
- [14] SAIKHWAN, P. ; GEDDERT, T. ; AUGUSTIN, W. ; SCHOLL, S. ; PATERSON, W. R. ; WILSON, D. I.: Effect of Surface Treatment on Cleaning of a Model Food Soil. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 3-4, S. 943–951
- [15] LIU, W. ; FRYER, P. J. ; ZHANG, Z. ; ZHAO, Q. ; LIU, Y.: Identification of Cohesive and Adhesive Effects in the Cleaning of Food Fouling Deposits. In: *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 7 (2006), Nr. 4, S. 263–269
- [16] ROSINSKI, M.J ; BARMORE, C.R. ; BRIDGES, W.C. ; DICK, R.L. ; ACTON, J.C.: Phosphate Type and Salt Concentration Effects on Shear Strength of and Packaging Film Adhesion to Processed Meat From a Cook-in Packaging System. In: *Journal of Food Science* 54 (1989), Nr. 6, S. 1422–1425
- [17] CHEN, W.Z. ; HOSENEY, R.C.: Wheat Flour Compound that Produces Sticky Dough: Isolation and Identification. In: *Journal of Food Science* 60 (1995), Nr. 3, S. 434–437
- [18] SUDERMAN, D. R. ; WIKER, J. ; CUNNINGHAM, F. E.: Factors Affecting Adhesion of Coating to Poultry Skin: Effects of Various Protein and Gum Sources in the Coating Composition. In: *Journal of Food Science* 46 (1981), Nr. 4, S. 1010–1011
- [19] LAI, C. C.: Sticky Problems in Food Packaging. In: GRAY, J.I. (Hrsg.) ; HARTE, B.R. (Hrsg.) ; MILTZ, J. (Hrsg.): *Food Product-Package Compatibility*. Lancaster : Technomic Publishing, 1987, S. 258–269
- [20] FISZMAN, S. M. ; DAMÁSIO, M. H.: Instrumental Measurement of Adhesiveness in Solid and Semi-Solid Foods. A Survey. In: *Journal of Texture Studies* 31 (2000), Nr. 1, S. 69–91
- [21] LAI, C.C.: Flow of Semi-Solid Foods over Inclined Packaging Surfaces as an Index of Traction. In: *Journal of testing and evaluation* 16 (1988), Nr. 2, S. 134–138

- [22] ADHIKARI, B. ; HOWES, T. ; SHRESTHA, A. ; BHANDARI, B. R.: Effect of Surface Tension and Viscosity on the Surface Stickiness of Carbohydrate and Protein Solutions. In: *Journal of Food Engineering* 79 (2007), Nr. 4, S. 1136–1143
- [23] SHEN, W. ; MAO, Y. ; MURRAY, G. ; TIAN, J.: Adhesion and Anti-Adhesion of Viscous Fluids on Solid Surfaces - A Study of Ink Transfer Mechanism in Waterless Offset Printing. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 318 (2008), Nr. 2, S. 348–357
- [24] OSTERHOLD, M. ; ARMBRUSTER, K.: Correlation between Surface Tension and Physical Paint Properties. In: *Progress in Organic Coatings* 33 (1998), Nr. 3-4, S. 197–201
- [25] ADHIKARI, B. ; HOWES, T. ; BHANDARI, B. R. ; TRUONG, V.: Stickiness in Food: A Review of Mechanisms and Test Methods. In: *International Journal of Food Properties* 4 (2001), Nr. 1, S. 1–33
- [26] MICHALSKI, M. C. ; DESOBRY, S. ; MOUSAVI, M. ; HARDY, J.: Prediction of Mass of Residues on Food-Contact Surfaces from Edible Oils and Their Emulsions. In: *Journal of Food Engineering* 37 (1998), Nr. 3, S. 271–291
- [27] MICHALSKI, M. C. ; DESOBRY, S. ; HARDY, J.: Adhesion of Edible Oils and Food Emulsions to Rough Surfaces. In: *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 31 (1998), Nr. 5, S. 495–502
- [28] MILLEDGE, J. J.: Liquid 'hold-up' on Stainless Steel Surfaces: I - Effect of Surface Finish. In: *Journal of Food Engineering* 1 (1982), Nr. 1, S. 43–53
- [29] MILLEDGE, J. J.: Liquid 'hold-up' on Stainless Steel Surfaces: II - Effect of Surfactant Concentration. In: *Journal of Food Engineering* 1 (1982), Nr. 2, S. 149–155
- [30] OULD ELEYA, M. ; HARDY, J.: Evaluation of the Food Adhesion onto Packaging Materials. In: *Food Preservation 2000 - Integrating Processing, Packaging, and Consumer Research* Bd. II. Natick, Massachusetts, USA : U.S. Army Natick Research, Development and Engineering Center, 1993, S. 877–882
- [31] LOIBL, F. ; HOLTZ, C. ; LANGOWSKI, H.C.: Improving the Emptying Behaviour of Packaging via Coating their Surfaces With Plasma-Polymerized Nanoscale Layers. In: *51st Annual Technical Conference*. Chicago : Society of Vacuum Coaters, 2008, S. 554

- [32] CHEN, J. ; FENG, M. ; GONZALEZ, Y. ; PUGNALONI, L. A.: Application of Probe Tensile Method for Quantitative Characterisation of the Stickiness of Fluid Foods. In: *Journal of Food Engineering* 87 (2008), Nr. 2, S. 281–290
- [33] SAUNDERS, S.R. ; HAMANN, D.D. ; LINEBACK, D.R.: A Systems Approach to Food Material Adhesion. In: *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 25 (1992), S. 309–315
- [34] DOMININGHAUS, H: *Kunststoffe*. Bd. 7. neu bearbeitete u. erw. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer, 2008
- [35] BORCHARD-TUCH, C.: Beschichtungen cotra Graffiti. In: *Chemie in unserer Zeit* 39 (2005), S. 355–357
- [36] BAUMANN, M.: Learning from the Lotus Flower - Selfcleaning Coatings on Glass. In: *Glass Processing Days* (2003), S. 330–333
- [37] . – www.underconsideration.com/speakup/archives/003628.html; recherchiert am 10.11.2009, 17:35
- [38] ATKINS, P.W.: *Physikalische Chemie*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1990
- [39] KINLOCH, A. J.: The Science of Adhesion. In: *Journal of Materials Science* 15 (1980), Nr. 9, S. 2141–2166
- [40] DERYAGUIN, B. V.: Effect of Surface Forces on the Properties of Boundary and Thin Layers of Liquids and disperse systems. In: *Progress in Surface Science* 43 (1993), Nr. 1-4, S. 166–185
- [41] MITTAL, K. L.: The Role of the Interface in Adhesion Phenomena. In: *Polymer Engineering & Science* 17 (1977), Nr. 7, S. 467–473
- [42] ALLEN, K. W.: A Review of Contemporary Views of Theories of Adhesion. In: *The Journal of Adhesion* 21 (1987), Nr. 3, S. 261 – 277
- [43] GLEICH, H.: *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie*, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2004
- [44] MCGUIRE, J. ; KIRTLEY, S. A.: On Surface Characterization of Materials Targeted for Food Contact. In: *Journal of Food Science* 54 (1989), Nr. 1, S. 224–226

- [45] LOIBL, F. ; SCHMIDT, M. C. ; STRAMM, C. ; MÜLLER, K. ; MISSBACH, I. ; HOLTZ, C. ; LANGOWSKI, H.-C.: Improving the Emptying Behaviour of Packaging Systems by Applying Anti-adhesive Plasma-based Coatings. In: *Sixth International Conference on Culinary Arts and Sciences* Bd. 7. Norwegian School of Hotel Management, University of Stavanger, Norway : Scandinavian Journal of Hospitality and Tourism, 2008
- [46] WERNER, S. R. L. ; JONES, J. R. ; PATERSON, A. H. J.: Stickiness During Drying of Amorphous Skin-forming Solutions Using a Probe Tack Test. In: *Journal of Food Engineering* 81 (2007), Nr. 4, S. 647–656
- [47] DAVIES, J.T.: A Qualitative Kinetic Theory of Emulsion type. I. Physical Chemistry of the Emulsifying Agent. In: *Proceedings of international congress on surface active substances* (1957), S. 426–438
- [48] DAVIES, J.T. ; RIDEAL, E.K.: *Interfacial Phenomena*. Bd. 2. New York, London : Academic Press, 1963
- [49] WOLF, K. L.: Grundlagen und Definitionen. In: *Physik und Chemie der Grenzfläche - Band 1*. Springer, 1958, S. 10 – 17
- [50] WOLF, K. L.: *Physik und Chemie der Grenzfläche - Band 1*. Berlin, Heidelberg : Springer, 1958
- [51] GIBBS, J. W.: *The Collected Works of J. Willard Gibbs*. New Haven : Yale University Press, 1957
- [52] BUTT, H.-J. ; GRAF, K. ; KAPPL, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*. Berlin : Wiley-VCH, 2006
- [53] IP, S. W. ; TOGURI, J. M.: The Equivalency of Surface Tension, Surface Energy and Surface Free Energy. In: *Journal of Materials Science* 29 (1994), Nr. 3, S. 688–692
- [54] FOWKES, F. M.: Donor-Acceptor Interactions at Interfaces. In: *The Journal of Adhesion* 4 (1972), Nr. 2, S. 155 – 159
- [55] BUECHE, F.: Viscosity, Self-diffusion, and Allied Effects in Solid Polymers. In: *Journal of Chemical Physics* 20 (1952), Nr. 12, S. 1959–1964
- [56] KNARR, M.: *Rheologische Untersuchung und Modellierung der Sol-Gel-Charakteristika von Methylcellulose und -Carrageenan*, Universität Hamburg, Diss., 2003

- [57] DOI, M. ; EDWARDS, S. F.: Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 2. Molecular Motion Under Flow. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 74 (1978), S. 1802–1817
- [58] KULICKE, W.-M.: *Fliessverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. Basel : Hüthig und Wepf, 1986
- [59] METZGER, T.G.: *Handbook of Rheology*. Hannover : Vincentz Network, 2006
- [60] LENK, R. S.: *Rheologie der Kunststoffe*. München : Carl Hanser Verlag, 1971
- [61] BMELV: *Leitsätze für Speisefette und Speiseöle*. 2001
- [62] GRAVANIS, Georges ; MILAS, Michel ; RINAUDO, Marguerite ; TINLAND, Bernard: Comparative behavior of the bacterial polysaccharides xanthan and succinoglycan. In: *Carbohydrate Research* 160 (1987), S. 259–265
- [63] RINAUDO, M.: Role of Substituents on the Properties of Some Polysaccharides. In: *Biomacromolecules* 5 (2004), Nr. 4, S. 1155–1165
- [64] KIDO, S. ; NAKANISHI, T. ; NORISUYE, T. ; KANEDA, I. ; YANAKI, T.: Ordered Conformation of Succinoglycan in Aqueous Sodium Chloride. In: *Biomacromolecules* 2 (2001), Nr. 3, S. 952–957
- [65] SCHMIDT, T.: *Viskositäts- und Oberflächenspannungsverhalten von reinen und technischen Saccharoselösungen*, Technische Universität Berlin, Diss., 2000
- [66] ADHIKARI, B. ; HOWES, T. ; BHANDARI, B. R. ; TRUONG, V.: In Situ Characterization of Stickiness of Sugar-rich Foods using a Linear Actuator Driven Stickiness Testing Device. In: *Journal of Food Engineering* 58 (2003), Nr. 1, S. 11–22
- [67] CLASEN, C. ; KULICKE, W. M.: Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. In: *Progress in Polymer Science* 26 (2001), Nr. 9, S. 1839–1919
- [68] WENZEL, R. N.: Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. In: *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936), Nr. 8, S. 988–994
- [69] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Wettability of Porous Surfaces. In: *Transactions of the Faraday society* 40 (1944), S. 546–551

- [70] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Large Contact Angles of Plant and Animal Surfaces. In: *Nature* 155 (1945), S. 21–22
- [71] CERMAN, Z.: *Superhydrophobie und Selbstreinigung: Wirkungsweise, Effizienz und Grenzen bei der Abwehr von Mikroorganismen*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Diss., 2007
- [72] BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. In: *Planta* 202 (1997), Nr. 1, S. 1–8
- [73] NEINHUIS, C. ; BARTHLOTT, W.: Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. In: *Annals of Botany* 79 (1997), Nr. 6, S. 667–677
- [74] SUN, T. ; FENG, L. ; GAO, X. ; JIANG, L.: Bioinspired Surfaces with Special Wettability. In: *Acc. Chem. Res.* 38 (2005), Nr. 8, S. 644–652
- [75] MA, M. L. ; HILL, R. M.: Superhydrophobic Surfaces. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 11 (2006), Nr. 4, S. 193–202
- [76] SATO, O. ; KUBO, S. ; GU, Z. Z.: Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands. In: *Accounts of Chemical Research* 42 (2009), Nr. 1, S. 1–10
- [77] KOCH, K. ; BHUSHAN, B. ; BARTHLOTT, W.: Multifunctional Surface Structures of Plants: An Inspiration for Biomimetics. In: *Progress in Materials Science* 54 (2009), Nr. 2, S. 137–178
- [78] WANG, M.-T.: *Lotus Leaf-like Self-cleaning Surface Structure*. 2003. – US-Patent, US 2005/0112359 A1
- [79] KASAI, T. ; KAMIYAMA, K. ; TADOKORO, K.: *Process for Preparing a Superhydrophobic Coating*. 2005. – US-Patent, US 2007/0141306 A1
- [80] BAKUL, C. D. ; MURTI, S.R.: *Micropatterned Superhydrophobic Silica Based Sol-gel Surfaces*. 2006. – US-Patent, US 2006/0292345 A1
- [81] BADYAL, J. ; COULSON, S.R. ; WILLIS, C.R. ; BREWER, S.A.: *Surface Coatings*. 1998. – Internationale Patentschrift, WO 98/58117

- [82] D'AGOSTINO, I. R. und C. R. und Corzani ; FAVIA, P. ; LAMENDOLA, R. ; PALUMBO, G.: *Modulierte Plasma-Glimmentladung-Behandlungen zur Herstellung von super-hydrophoben Substraten*. 2000. – Deutsche Patentschrift, DE 699 16 468 T2
- [83] NOSONOVSKY, M. ; BHUSHAN, B.: Biomimetic Superhydrophobic Surfaces: Multiscale Approach. In: *Nano Lett.* (2007)
- [84] HSIEH, C.-T. ; WU, F.-L. ; CHEN, W.-Y.: Super Water- and Oil-Repellency from Silica-Based NanoCoatings. In: *Surface and Coatings Technology* In Press, Accepted Manuscript (2009)
- [85] NAKAJIMA, A. ; HASHIMOTO, K. ; WATANABE, T. ; TAKAI, K. ; YAMAUCHI, G. ; FUJISHIMA, A.: Transparent Superhydrophobic Thin Films with Self-Cleaning Properties. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 17, S. 7044–7047
- [86] FERRARI, M. ; RAVERA, F. ; LIGGIERI, L.: Preparation of a Superhydrophobic Surface by Mixed Inorganic-organic Coating. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 203125
- [87] COULSON, S. R. ; WOODWARD, I. S. ; BADYAL, J. P. S. ; BREWER, S. A. ; WILLIS, C.: Plasmachemical Functionalization of Solid Surfaces with Low Surface Energy Perfluorocarbon Chains. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 15, S. 6287–6293
- [88] FAVIA, P. ; CICALA, G. ; MILELLA, A. ; PALUMBO, F. ; ROSSINI, P. ; D'AGOSTINO, R.: Deposition of Superhydrophobic Fluorocarbon Coatings in Modulated RF Glow Discharges. In: *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003), S. 609–612
- [89] GAO, L. ; MCCARTHY, T. J.: Contact Angle Hysteresis Explained. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 14, S. 6234–7
- [90] MARTINES, E. ; SEUNARINE, K. ; MORGAN, H. ; GADEGAARD, N. ; WILKINSON, C. D. W. ; RIEHLE, M. O.: Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns. In: *Nano Letters* 5 (2005), Nr. 10, S. 2097–2103
- [91] WALHEIM, S. ; BOLTAU, M. ; MLYNEK, J. ; KRAUSCH, G. ; STEINER, U.: Structure Formation via Polymer Demixing in Spin-Cast Films. In: *Macromolecules* 30 (1997), Nr. 17, S. 4995–5003
- [92] BLONDIAUX, N. ; SCOLAN, E. ; POPA, A. M. ; GAVILLET, J. ; PUGIN, R.: Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Controlled Topography and Chemistry. In: *Applied Surface Science* 256 (2009), Nr. 3, S. S49–S53

- [93] SHIRTCLIFFE, N. J. ; MCHALE, G. ; ATHERTON, S. ; NEWTON, M. I.: An Introduction to Superhydrophobicity. In: *Advances in Colloid and Interface Science* In Press, Accepted Manuscript (2009)
- [94] FORSYTH, J. C. ; BAKER, W. E. ; RUSSELL, K. E. ; WHITNEY, R. A.: Peroxide-initiated Vinylsilane Grafting: Structural Studies on a Hydrocarbon Substrate. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 35 (1997), Nr. 16, S. 3517–3525
- [95] UHLMANN, P. ; IONOV, L. ; HOUBENOV, N. ; NITSCHKE, M. ; GRUNDKE, K. ; MOTORNOV, M. ; MINKO, S. ; STAMM, M.: Surface Functionalization by Smart Coatings: Stimuli-responsive Binary Polymer Brushes. In: *Progress in Organic Coatings* 55 (2006), Nr. 2, S. 168–174
- [96] FERRARI, M. ; RAVERA, F. ; RAO, S. ; LIGGIERI, L.: Surfactant Adsorption at Superhydrophobic Surfaces. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 053104
- [97] WIER, K. A. ; MCCARTHY, T. J.: Condensation on Ultrahydrophobic Surfaces and Its Effect on Droplet Mobility: Ultrahydrophobic Surfaces Are Not Always Water Repellent. In: *Langmuir* 22 (2006), Nr. 6, S. 2433–2436
- [98] DORRER, C. ; RÜHE, J.: Condensation and Wetting Transitions on Microstructured Ultrahydrophobic Surfaces. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 3820–3824
- [99] BEYSENS, D.: Dew Nucleation and Growth. In: *Comptes rendus - Physique* 7 (2006), Nr. 9, S. 1082–1100
- [100] NARHE, R. D. ; BEYSENS, D. A.: Water Condensation on a Super-hydrophobic Spike Surface. In: *Europhysics Letters* 75 (2006), Nr. 1, S. 98
- [101] VANOSS, C. J. ; CHAUDHURY, M. J. K. ; GOOD, R. J.: Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. In: *Chemical Reviews* 88 (1988), Nr. 6, S. 927–941
- [102] VANOSS, C. J. ; JU, L. ; CHAUDHURY, M. K. ; GOOD, R. J.: Estimation of the Polar Parameters of the Surface Tension of Liquids by Contact Angle Measurements on Gels. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 128 (1989), Nr. 2, S. 313–319
- [103] LEE, L.-H.: Correlation between Lewis Acid-Base Surface Interaction Components and Linear Solvation Energy Relationship Solvatochromic α and β Parameters. In: *Langmuir* 12 (1996), Nr. 6, S. 1681–1687

- [104] RIOS, P. F. ; DODIUK, H. ; KENIG, S. ; MCCARTHY, S. ; DOTAN, A.: The Effects of Nanostructure and Composition on the Hydrophobic Properties of Solid Surfaces. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 20 (2006), Nr. 6, S. 563–587
- [105] RIOS, P. F. ; DODIUK, H. ; KENIG, S. ; MCCARTHY, S. ; DOTAN, A.: The Effect of Polymer Surface on the Wetting and Adhesion of Liquid Systems. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 21 (2007), S. 227–241
- [106] MURASE, H. ; NANISHI, K. ; KOGURE, H. ; FUJIBAYASHI, T. ; TAMURA, K. ; HARUTA, N.: Interactions Between Heterogeneous Surfaces of Polymers and Water. In: *Journal of Applied Polymer Science* 54 (1994), Nr. 13, S. 2051–2062
- [107] MURASE, H. ; FUJIBAYASHI, T.: Characterization of Molecular Interfaces in Hydrophobic Systems. In: *Progress in Organic Coatings* 31 (1997), Nr. 1-2, S. 97–104
- [108] MIWA, M. ; NAKAJIMA, A. ; FUJISHIMA, A. ; HASHIMOTO, K. ; WATANABE, T.: Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 13, S. 5754–5760
- [109] ROURA, P. ; FORT, J.: Equilibrium of Drops on Inclined Hydrophilic Surfaces. In: *Physical Review E* 64 (2001), Nr. 1, S. 011601
- [110] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, Ch: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), Nr. 9, S. 930
- [111] SPANGENBERG, T.: *Raster-Kraft-Mikroskopie zur Untersuchung organischer Filme und deren Wechselwirkung mit membranaktiven Substanzen*, Humboldt-Universität zu Berlin, Diss., 2007
- [112] WOLF, K. L.: Die Grenzfläche von Festkörpern gegen Flüssigkeiten. In: *Physik und Chemie der Grenzfläche - Band 1*. Springer, 1958, S. 185–243
- [113] WU, S.: Contact Angles and Interfacial Tensions - Ch. 8. In: WU, Souheng (Hrsg.): *Polymer Interface and Adhesion*. 10. Wilmington, Delaware : Marcel Dekker, inc; New York, 1982, S. 257–278
- [114] GAO, L. ; MCCARTHY, T. J.: How Wenzel and Cassie Were Wrong. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 3762–3765
- [115] JANOCHA, B.: *Veränderung von Benetzung und Adsorption an Kunststoff-Wasser-Grenzflächen unter dem Einfluss externer elektrischer Felder und der Kunststoffoberflächenpolarität*, Universität Tübingen, Diss., 1998

- [116] WOLF, K. L.: Die Oberfläche von festen Stoffen. In: *Physik und Chemie der Grenzfläche - Band 1*. Springer, 1958, S. 120–152
- [117] WU, S.: Surface Tension and Polarity of Solid Polymers - Ch. 5. In: WU, Souheng (Hrsg.): *Polymer Interface and Adhesion*. 10. Wilmington, Delaware : Marcel Dekker, inc; New York, 1982, S. 169–213
- [118] ANTONOFF, G.: . In: *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* 5 (1907), S. 372
- [119] ANTONOFF, G.: Das Gesetz des Gleichgewichts zwischen zwei Phasen. In: *Colloid & Polymer Science* 59 (1932), Nr. 1, S. 7–12
- [120] ZISMAN W, A.: Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. WASHINGTON, D.C. : AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964 (Advances in Chemistry), S. 1–51
- [121] GOOD, R. J. ; GIRIFALCO, L. A. ; KRAUS, G.: A Theory for Estimation of Interfacial Energies. II. Application to Surface Thermodynamics of Teflon and Graphite. In: *The Journal of Physical Chemistry* 62 (1958), Nr. 11, S. 1418–1421
- [122] SPELT, J. K. ; LI, D.: The Equation of State Approach to Interfacial Tensions - Chapter 5. In: NEUMANN, A. W. (Hrsg.) ; SPELT, J. K. (Hrsg.): *Applied Surface Thermodynamics*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1996, S. 239–292
- [123] DRIEDGER, O. ; NEUMANN, A. W. ; SELL, P. J.: Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion. In: *Colloid & Polymer Science* 201 (1965), Nr. 1, S. 52–57
- [124] DRIEDGER, O. ; NEUMANN, A. ; SELL, P.: Über die grenzflächenenergetische Zustandsfunktion, II. In: *Colloid & Polymer Science* 204 (1965), Nr. 1, S. 101–105
- [125] FOWKES, F.M.: Attractive Forces at Interfaces. In: *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964), Nr. 12
- [126] OWENS, D. K. ; WENDT, R. C.: Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 13 (1969), S. 1741–1747
- [127] RABEL, W.: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. In: *Farbe und Lack* 77 (1971), Nr. 10, S. 997–1006

- [128] KAELBLE, D. H. ; UY, K. C.: A Reinterpretation of Organic Liquid-Polytetrafluoroethylene Surface Interactions. In: *The Journal of Adhesion* 2 (1970), Nr. 1, S. 50 – 60
- [129] WU, S.: Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems. In: *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* 34 (1971), Nr. 1, S. 19–30
- [130] WU, S.: Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. In: *The Journal of Adhesion* 5 (1973), Nr. 1, S. 39 – 55
- [131] WU, S.: Surface Tension of Solids: An Equation of State Analysis. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 71 (1979), Nr. 3, S. 605–609
- [132] WU, S.: Interfacial and Surface Tensions - Ch. 3. In: WU, Souheng (Hrsg.): *Polymer Interface and Adhesion*. 10. Wilmington, Delaware : Marcel Dekker, inc; New York, 1982, S. 169–213
- [133] WU, S.: Wetting of High-Energy Surfaces - Ch. 6. In: WU, Souheng (Hrsg.): *Polymer Interface and Adhesion*. 10. Wilmington, Delaware : Marcel Dekker, inc; New York, 1982, S. 215–233
- [134] MCGUIRE, J. ; KIRTLEY, S. A.: Surface Characterization for Prediction of Food Particle Behavior at Interfaces: Theoretical Considerations and Limitations. In: *Journal of Food Engineering* 8 (1988), Nr. 4, S. 273–286
- [135] MCGUIRE, J.: On Evaluation of the Polar Contribution to Contact Material Surface Energy. In: *Journal of Food Engineering* 12 (1990), Nr. 3, S. 239–247
- [136] FREUDENSTEIN, M.: Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD/PE-LLD). In: *Kunststoffe* 10/2007 (2007)
- [137] FREUDENSTEIN, M.: Polyethylen hoher Dichte (PE-HD). In: *Kunststoffe* 10/2007 (2007)
- [138] AURAS, R. ; HARTE, B. ; SELKE, S.: An Overview of Polylactides as Packaging Materials. In: *Macromolecular Bioscience* 4 (2004), Nr. 9, S. 835–864
- [139] STRÖM, G. ; FREDRIKSSON, M. ; STENIUS, P.: Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 119 (1987), Nr. 2, S. 352–361

- [140] DRESSELHUIS, D. M. ; VANAKEN, G. A. ; HOOG, E. H. A. ; STUART, M. A. C.: Direct Observation of Adhesion and Spreading of Emulsion Droplets at Solid Surfaces. In: *Soft Matter* 4 (2007), Nr. 5, S. 1079–1085
- [141] GAO, L. ; MCCARTHY, T. J.: Teflon is Hydrophilic. Comments on Definitions of Hydrophobic, Shear versus Tensile Hydrophobicity, and Wettability Characterization. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 17, S. 9183–9188
- [142] MCHALE, G.: Cassie and Wenzel: Were They Really So Wrong? In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 15, S. 8200–8205
- [143] DEANIN, R. D.: *Polymer Structure, Properties and Applications*. Boston : Cahners Books, 1972
- [144] GREEN, H.: The Tackmeter, an Instrument for Analyzing and Measuring Tack: Application to Printing Inks. In: *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition* 13 (1941), Nr. 9, S. 632–639
- [145] BOYD, J. V. ; SHERMAN, P.: The Mechanics of Stickiness Evaluation in Foods. A Comparison of Oral and Instrumental Methods of Evaluation in Selected Foods. In: *Biorheology* 12 (1975), Nr. 5, S. 317–322
- [146] OSAJIMA, Y. ; MATSUI, T.: Dynamic Approach to the Sorption of Flavors into a Food-Packaging Film. In: *Analytical Sciences* 9 (1993), Nr. 6, S. 753–763
- [147] DURY-BRUN, C. ; CHALIER, P. ; DESOBRY, S. ; VOILLEY, A.: Multiple Mass Transfers of Small Volatile Molecules Through Flexible Food Packaging. In: *Food Reviews International* 23 (2007), Nr. 3, S. 199–255
- [148] POCAS, M. F. ; OLIVEIRA, J. C. ; OLIVEIRA, F. A. R. ; HOGG, T.: A Critical Survey of Predictive Mathematical Models for Migration from Packaging. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 48 (2008), Nr. 10, S. 913–928
- [149] SONEY, G. C. ; SABU, T.: Transport Phenomena Through Polymeric Systems. In: *Progress in Polymer Science* 26 (2001), Nr. 6, S. 985–1017
- [150] RUPPRECHT, H. ; GU, T.: Structure of Adsorption Layers of Ionic Surfactants at the Solid/Liquid Interface. In: *Colloid & Polymer Science* 269 (1991), Nr. 5, S. 506–522
- [151] ATKIN, R. ; CRAIG, V. S. J. ; WANLESS, E. J. ; BIGGS, S.: Mechanism of Cationic Surfactant Adsorption at the Solid-aqueous Interface. In: *Advances in Colloid and Interface Science* 103 (2003), Nr. 3, S. 219–304

- [152] ATKIN, R. ; CRAIG, V. S. J. ; HARTLEY, P. G. ; WANLESS, E. J. ; BIGGS, S.: Adsorption of Ionic Surfactants to a Plasma Polymer Substrate. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 10, S. 4222–4227
- [153] GRANT, L. M. ; EDERTH, T. ; TIBERG, F.: Influence of Surface Hydrophobicity on the Layer Properties of Adsorbed Nonionic Surfactants. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 5, S. 2285–2291
- [154] WOLGEMUTH, J. L. ; WORKMAN, R. K. ; MANNE, S.: Surfactant Aggregates at a Flat, Isotropic Hydrophobic Surface. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 7, S. 3077–3081
- [155] GAY, C.: Stickiness - Some Fundamentals of Adhesion. In: *Integr. Comp. Biol.* 42 (2002), Nr. 6, S. 1123–1126
- [156] GAY, C. ; LEIBLER, L.: Theory of Tackiness. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), Nr. 5, S. 936
- [157] MAURER, E.: *Strukturuntersuchungen an Haftklebstoffen beim mechanischen Tack-Test auf makroskopischer und mikroskopischer Längenskala*, Technische Universität München, Diss., 2006
- [158] BAKIC, K.: *Entwicklung und Beurteilung von Methoden zur Charakterisierung des Haftverhaltens viskoser Lebensmittel*, TU München, Diplomarbeit, 2010
- [159] AUCEJO, S. ; POZO, M. J. ; GAVARA, R.: Effect of Water Presence on the Sorption of Organic Compounds in Ethylene-vinyl Alcohol Copolymers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 70 (1998), Nr. 4, S. 711–716
- [160] TANAKA, T.: Kinetics of Phase Transition in Polymer Gels. In: *Physica* 140A (1986), S. 261–268
- [161] TANAKA, T. ; SUN, S.-T. ; HIROKAWA, Y. ; KATAYAMA, S. ; KUCERA, J. ; HIROSE, Y. ; AMIYA, T.: Mechanical Instability of Gels at the Phase Transition. In: *Nature* 325 (1987), Nr. 6107, S. 796–798
- [162] KOSSWIG, K. ; STACHE, H.: *Die Tenside*. Bd. 1. München : Carl Hanser Verlag, 1993
- [163] DÖRFLER, H.-D.: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Bd. 1. Weinheim : VCH, 1994
- [164] HUMMEL, D. O.: *Analyse der Tenside. Chemische, physikalisch-chemische und physikalische Methoden*. Bd. 2. München : Hanser Fachbuch, 1996

- [165] ROSEN, M.J.: *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Bd. 3. New Jersey : Wiley-Interscience, 2004
- [166] FERRARI, M. ; RAVERA, F. ; LIGGIERI, L.: Wetting of Single and Mixed Surfactant Solutions on Superhydrophobic Surfaces. In: *Journal of Adhesion Science & Technology* 23 (2009), Nr. 3, S. 483–492
- [167] HÖÖK, F.: *Development of a Novel QCM Technique for Protein Adsorption Studies*, Chalmers University of Technology/Göteborg University, Diss., 1997
- [168] GHANNAM, M. T. ; ESMAIL, M. N.: Rheological Properties of Carboxymethyl Cellulose. In: *Journal of Applied Polymer Science* 64 (1997), Nr. 2, S. 289–301
- [169] LENS, J. P. ; TERLINGEN, J. G. A. ; ENGBERS, G. H. M. ; FEIJEN, J.: Coating of Anionic Surfactants onto Poly(ethylene) Surfaces Studied with X-ray Photoelectron Spectroscopy. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 12, S. 3214–3222
- [170] TERLINGEN, J. G. A. ; FEIJEN, J. ; HOFFMAN, A. S.: Immobilization of Surface Active Compounds on Polymer Supports Using Glow Discharge Processes: 1. Sodium Dodecyl Sulfate on Poly(propylene). In: *Journal of Colloid and Interface Science* 155 (1993), Nr. 1, S. 55–65
- [171] MONTGOMERY, M. E. ; WIRTH, M. J.: Spectroscopic Investigation of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption on a Hydrocarbon Monolayer. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 3, S. 861–869
- [172] WIRTH, M. J. ; PIASECKI-COLEMAN, D. A. ; MONTGOMERY, M. E.: Spectroscopic Investigation of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorbed to a Trimethylsiloxane Monolayer on Silica. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 3, S. 990–995
- [173] LEVCHENKO, A. A. ; ARGO, B. P. ; VIDU, R. ; TALROZE, R. V. ; STROEVE, P.: Kinetics of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption on and Desorption from Self-Assembled Monolayers Measured by Surface Plasmon Resonance. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 22, S. 8464–8471
- [174] DUFFY, D. C. ; DAVIES, P. B. ; CREETH, A. M.: Polymer-Surfactant Aggregates at a Hydrophobic Surface Studied Using Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 8, S. 2931–2937

- [175] SOMASUNDARAN, P. ; LEE, H. K. ; SHCHUKIN, E. D. ; WANG, J.: Cohesive Force Apparatus for Interactions Between Particles in Surfactant and Polymer Solutions. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 266 (2005), Nr. 1-3, S. 32–37
- [176] MARTÍN-RODRÍGUEZ, A. ; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M. A. ; HIDALGO-ÁLVAREZ, R.: A Comparative Study on the Adsorption of Triton X-100 and Tween 20 onto Latexes with Different Interfacial Properties. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 187 (1997), Nr. 1, S. 139–147
- [177] JOHNSON, D. ; HILAL, N. ; WATERS, K. ; HADLER, K. ; CILLIERS, J.: Measurements of Interactions between Particles and Charged Microbubbles Using a Combined Micro- and Macroscopic Strategy. In: *Langmuir* 25 (2009), Nr. 9, S. 4880–4885
- [178] MACAKOVA, L. ; BLOMBERG, E. ; CLAESSON, P. M.: Effect of Adsorbed Layer Surface Roughness on the QCM-D Response: Focus on Trapped Water. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 24, S. 12436–12444
- [179] REIMHULT, E. ; LARSSON, C. ; KASEMO, B. ; HÖÖK, F.: Simultaneous Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring Measurements of Biomolecular Adsorption Events Involving Structural Transformations and Variations in Coupled Water. In: *Analytical Chemistry* 76 (2004), Nr. 24, S. 7211–7220
- [180] CHORRO, M. ; CHORRO, C. ; DOLLADILLE, O. ; PARTYKA, S. ; ZANA, R.: Adsorption Mechanism of Conventional and Dimeric Cationic Surfactants on Silica Surface: Effect of the State of the Surface. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (1999), Nr. 1, S. 134–143
- [181] OZDEMIR, M. ; YURTERI, C. U. ; SADIKOGLU, H.: Physical Polymer Surface Modification Methods and Applications in Food Packaging Polymers. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 39 (1999), Nr. 5, S. 457–477
- [182] RENTZHOG, M. ; FOGDEN, A.: Print Quality and Resistance for Water-based Flexography on Polymer-coated Boards: Dependence on Ink Formulation and Substrate Pretreatment. In: *Progress in Organic Coatings* 57 (2006), Nr. 12, S. 183–194
- [183] MORAVEJ, M. ; HICKS, R. F.: Atmospheric Plasma Deposition of Coatings Using a Capacitive Discharge Source. In: *Chemical Vapor Deposition* 11 (2005), Nr. 11-12, S. 469–476

- [184] TENDERO, C. ; TIXIER, C. ; TRISTANT, P. ; DESMAISON, J. ; LEPRINCE, P.: Atmospheric Pressure Plasmas: A Review. In: *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy* 61 (2006), Nr. 1, S. 29
- [185] KOGELSCHATZ, U.: Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 23 (2003), Nr. 1, S. 46
- [186] LISTON, E.M. ; MARTINU, L. ; WERTHEIMER, M.R.: Plasma Surface modification of Polymers for improved Adhesion: a critical review. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 7 (1993), Nr. 10, S. 1091–1127
- [187] GRACE, J. M. ; GERENSER, L. J.: Plasma treatment of Polymers. In: *Journal of Dispersion Science and Technology* 24 (2003), Nr. 3-4, S. 37
- [188] MORENT, R. ; DE GEYTER, N. ; VERSCHUREN, J. ; DE CLERCK, K. ; KIEKENS, P. ; LEYS, C.: Non-thermal Plasma Treatment of Textiles. In: *Surface & Coatings Technology* 202 (2008), Nr. 14, S. 23
- [189] RUTSCHER, A. ; DEUTSCH, H.: *Plasmatechnik: Grundlagen und Anwendungen*. Bd. 1. München : Hanser, 1984
- [190] SREENIVASAN, R. ; GLEASON, K. K.: Overview of Strategies for the CVD of Organic Films and Functional Polymer Layers. In: *Chemical Vapor Deposition* 15 (2009), Nr. 4-6, S. 77–90
- [191] YASUDA, H.: *Plasma Polymerization*. Orlando : Academic Press, 1985
- [192] D'AGOSTINO, R.: *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Bd. 1. London : Academic Press, 1990
- [193] VANOS, M.T.: *Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*, Universiteit Twente, Diss., 2000
- [194] CHATHAM, H.: Oxygen Diffusion Barrier Properties of Transparent Oxide Coatings on Polymeric Substrates. In: *Surface and Coatings Technology* 78 (1996), Nr. 1-3, S. 1–9
- [195] BERGER, F.: Es muss nicht immer Glas sein. In: *Journal für Oberflächentechnik* 1 (2005), S. 49–51

- [196] OEHR, C. ; BRUNNER, H.: Oberflächenbehandlung von Polymeren mit Niederdruckplasmen. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 1 (2000), S. 35–40
- [197] VISSING, K.-D. ; RUTKE, I.: *Verfahren zur Erzeugung stark hydrophober Polymer-schichten mittels PlasmaPolymerisation*. 1999. – Deutsche Patentschrift, DE 1995-19543133
- [198] WANG, H. Z. ; REMBOLD, M. W. ; WANG, J. Q.: Characterization of Surface Properties of Plasma-Polymerized Fluorinated Hydrocarbon Layers: Surface Stability as a Requirement for Permanent Water Repellency. In: *Journal of Applied Polymer Science* 49 (1993), Nr. 4, S. 701–710
- [199] MOUNTSIER, T. W. ; SAMUELS, J. A.: Precursor Selection for Plasma Deposited Fluorinated Amorphous Carbon Films. In: *Thin Solid Films* 332 (1998), Nr. 1-2, S. 362–368
- [200] YANEV, V.: *Erzeugung, Charakterisierung und Strukturierung von Fluorocarbon-PlasmaPolymeren für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik*, Technische Universität Ilmenau, Diss., 2006
- [201] MORENT, R. ; DE GEYTER, N. ; VANVLIERBERGHE, S. ; DUBRUEL, P. ; LEYS, C. ; GENGEMBRE, L. ; SCHACHT, E. ; PAYEN, E.: Deposition of HMDSO-based Coatings on PET Substrates Using an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge. In: *Progress in Organic Coatings* 64 (2009), Nr. 2-3, S. 304–310
- [202] GANDHIRAMAN, R. P. ; KARKARI, S. K. ; DANIELS, S. M. ; MCCRAITH, B.: Influence of Ion Bombardment on the Surface Functionalization of Plasma Deposited Coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 203 (2009), Nr. 23, S. 3521–3526
- [203] RAU, C. ; KULISCH, W.: Mechanisms of Plasma Polymerization of Various Silico-organic Monomers. In: *Thin Solid Films* 249 (1994), Nr. 1, S. 28–37
- [204] HEGEMANN, D. ; BRUNNER, H. ; OEHR, C.: Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces. In: *Plasmas and Polymers* 6 (2001), Nr. 4, S. 221–235
- [205] HEGEMANN, D. ; BRUNNER, H. ; OEHR, C.: Improving the Adhesion of Siloxane-Based Plasma Coatings on Polymers with Defined Wetting Properties. In: *Society of Vacuum Coaters* 505 (2002), S. 174–178

- [206] TRAN, N. D. ; DUTTA, N. K. ; CHOUDHURY, N. R.: Plasma-Polymerized Perfluoro(methylcyclohexane) Coating on Ethylene Propylene Diene Elastomer Surface: Effect of Plasma Processing Condition on the Deposition Kinetics, Morphology and Surface Energy of the Film. In: *Thin Solid Films* 491 (2005), Nr. 1-2, S. 123–132
- [207] YANG, S.-H. ; LIU, C.-H. ; HSU, W.-T. ; CHEN, H.: Preparation of Super-hydrophobic Films Using Pulsed Hexafluorobenzene Plasma. In: *Surface and Coatings Technology* In Press, Accepted Manuscript (2008)
- [208] LAGUARDIA, L. ; RICCI, D. ; VASSALLO, E. ; CREMONA, A. ; MESTO, E. ; GREZZI, F. ; DELLERA, F.: Deposition of Super-Hydrophobic and Oleophobic Fluorocarbon Films in Radio Frequency Glow Discharges. In: *Macromolecular Symposia* 247 (2007), Nr. 1, S. 295–302
- [209] YASUDA, H.: *Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering*. New York : Marcel Dekker, 2005
- [210] SERRA, R. ; ZHELUDKEVICH, M. L. ; FERREIRA, M. G. S.: Stability of Thin Plasma Polymer Films Applied on Coil Coatings. In: *Plasma Processes and Polymers* 3 (2006), Nr. 8, S. 618–626
- [211] GERTHSEN, C.: *Physik; mit 90 Tabellen und 105 durchgerechneten Beispielen und 1065 Aufgaben mit vollständigen Lösungswegen*. 18. Berlin : Springer-Verlag, 1995
- [212] MEYER, Thorsten: *Charakterisierung Plasmamodifizierter Elastomer-Oberflächen*, Universität Osnabrück, Diss., 2005
- [213] WILLIAMS, T. ; HAYES, M. W.: Polymerization in a Glow Discharge. In: *Nature* 209 (1966), Nr. 5025, S. 769ff
- [214] WESTWOOD, A. R.: Glow Discharge Polymerization - I. Rates and Mechanisms of Polymer Formation. In: *European Polymer Journal* 7 (1971), Nr. 4, S. 363–375
- [215] WESTWOOD, A. R.: Glow Discharge Polymerization - II. The Structure of Glow Discharge Polymers. In: *European Polymer Journal* 7 (1971), Nr. 4, S. 377–385
- [216] DENARO, A. R. ; OWENS, P. A. ; CRAWSHAW, A.: Glow discharge polymerization - Styrene. In: *European Polymer Journal* 4 (1968), Nr. 1, S. 93–106
- [217] DENARO, A. R. ; OWENS, P. A. ; CRAWSHAW, A.: Glow discharge polymerization - II [α]-methylstyrene, [ω]-methylstyrene and allylbenzene. In: *European Polymer Journal* 5 (1969), Nr. 4, S. 471–482

- [218] KOBAYASHI, H. ; BELL, A. T. ; SHEN, M.: Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons. In: *Macromolecules* 7 (1974), Nr. 3, S. 277–283
- [219] KOBAYASHI, H. ; SHEN, M. ; BELL, A. T.: Effect of Halogens on Plasma Polymerization of Hydrocarbons. In: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (1974), S. 1
- [220] KOBAYASHI, H. ; SHEN, M. ; BELL, A. T.: Effects of Reaction Conditions on Plasma Polymerization of Ethylene. In: *Journal of Macromolecular Science - Chemistry A* 8 (1974), Nr. 2, S. 19
- [221] KOBAYASHI, H. ; SHEN, M. ; BELL, A. T.: Role of Halogens in Plasma Polymerization of Hydrocarbons. In: *Journal of Macromolecular Science - Chemistry A* 8 (1974), Nr. 8, S. 16
- [222] YASUDA, H. ; HSU, T. S.: Some Aspects of Plasma Polymerization of Fluorine-containing Organic Compounds. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 15 (1977), Nr. 10, S. 2411–2425
- [223] YASUDA, H. ; MOROSOFF, N. ; BRANDT, E. S. ; REILLEY, C. N.: Plasma Polymerization of Tetrafluoroethylene. I. Inductive Radio Frequency Discharge. In: *Journal of Applied Polymer Science* 23 (1979), S. 1003–1011
- [224] YASUDA, H. ; YASUDA, T.: The Competitive Ablation and Polymerization (CAP) Principle and the Plasma Sensitivity of Elements in Plasma Polymerization and Treatment. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38 (2000), Nr. 6, S. 943–953
- [225] HEROLD, M.: *Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Diss., 2001
- [226] PALZER, G.: *Establishment of a Standard Test Procedure for PET Bottle Materials with Respect to Chemical Inertness Behaviour Including the Preparation of a Certified PET Reference Material*, TU München, Diss., 2001
- [227] FONT, G. I. ; MORGAN, W. L. ; MENNENGA, G.: Cross-section set and chemistry model for the simulation of c-C₄F₈ plasma discharges. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 6, S. 3530–3538

- [228] PLUMB, I. C. ; RYAN, K. R.: A model of the chemical processes occurring in CF₄/O₂ discharges used in plasma etching. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 6 (1986), Nr. 3, S. 205–230
- [229] BOOTH, J. P. ; AL. et: CF and CF₂ Radical Kinetics and Transport in a Pulsed CF₄ ICP. In: *Plasma Sources Science and Technology* 14 (2005), Nr. 2, S. 273
- [230] BROCK, T. ; GROTEKLAES, M. ; MISCHKE, P.: *Lehrbuch der Lacktechnologie*. Bd. 2. Hannover : Vincentz Verlag, 2000
- [231] SCHAL, W.: *Fertigungstechnik* 2. Bd. 10. Hamburg : Handwerk und Technik, 2006
- [232] PETERS, S.: Beschichten und Veredeln. In: KALWEIT, Andreas (Hrsg.) ; PAUL, Christof (Hrsg.) ; PETERS, Sascha (Hrsg.) ; WALLBAUM, Reiner (Hrsg.): *Handbuch für technisches Produktdesign*. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 2006
- [233] TRESSAUD, A. ; DURAND, E. ; LABRUGÈRE, C. ; KHARITONOV, A. P. ; KHARITONOVA, L. N.: Modification of Surface Properties of Carbon-based and Polymeric Materials Through Fluorination Routes: From Fundamental Research to Industrial Applications. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 128 (2007), Nr. 4, S. 378–391
- [234] WU, S. ; GARFIELD, L. B. ; RUPERT, N. E. ; GRADY, B. P. ; FUNKHOUSER, G. P.: Strength Improvement via Coating of a Cylindrical Hole by Layer-by-Layer Assembled Polymer Particles. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010), Nr. 4, S. 1220–1227
- [235] ZHANG, X. ; SHI, F. ; NIU, J. ; JIANG, Y. ; WANG, Z.: Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control to Functional Application. In: *Journal of Material Chemistry* 18 (2008), S. 621–633
- [236] TENCATE, A. T. ; REINDERS, S. A. F. ; TURKENBURG, D. H. ; BRUIN, A. ; D'SOUZA, F. ; DONNELLY, G. T. ; WILLEMSSEN, P. R. ; MAAS, J. H. ; VANBOMMEL, K. J. C.: High Density Hydrophilic and Hydrophobic Brush Coatings Using a Polymeric Primer Layer. In: *Progress in Organic Coatings* 64 (2009), Nr. 2-3, S. 221–224
- [237] SCHMIDT, M. C.: *Kostenvergleichsrechnung einer neuartigen Beschichtung von Verpackungsmaterial mit alternativen Verfahren*, IHK Stuttgart, Projektarbeit, 2009
- [238] HANSMANN, H.: Plasmavorbehandlung problematischer Kunststoff-Oberflächen für die Lackierung. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 24 (1993), S. 49–56

- [239] 2. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung zur Emissionsbegrenzung von leichtflüchtigen halogenierten organischen Verbindungen - 2. BImSchV. 2008
- [240] KLENZLE, J.: *Einsatz von flourierten Treibhausgasen in der Photovoltaikindustrie*. 2009. – Workshop: Einsatz von flourierten Treibhausgasen in der Photovoltaikindustrie Mai 2009
- [241] GMBH, ABAG itm: *Branchenspezifische Checkliste für die Staatlichen Gewerbeaufsichtsämter zur Fortführung des Beratungsprogramms zur Abfallvermeidung und -verwertung in Baden-Württemberg - Lackieranlagen*. Bericht, 1999

Dank

Prof. T. Hirth

Prof. H.-C. Langowski

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für das Projekt: Verbesserte Restentleerbarkeit von Verpackungen durch plasmatechnische Innenbeschichtungen im Nanometerbereich - Förderkennzeichen: 13N8907

Michaela Müller, Christian Oehr, Jakob Barz

Sarah Löwy, Ariane Rau, Alexander Peetsch

Nina Greven

der Abteilung Fraunhofer-IGB/GTM-GVT

Helga Lindner, Norbert Schmidt

Uwe Lindner, Hilde Schmidt

Martin Schmidt

Veröffentlichungen

Publikationen:

F. Loibl, M.C. Schmidt, C. Stramm, K. Müller, I. Mißbach, C. Holtz, H.-C. Langowski
Improving the emptying behaviour of packaging systems by applying anti-adhesive plasma-based
Proceedings der 6th International Conference on Culinary Arts and Sciences, Stavanger, Norwegen, 2008

M.C. Schmidt, F. Loibl, M. Müller, C. Oehr, T. Hirth
The emptying behavior of semi-fluid model mixtures - Part I: Polymeric surfaces and plasma coatings
Journal of Adhesion Science and Technology, 2010, im Druck

F. Loibl, M.C. Schmidt, K. Müller, C. Stramm, H.-C. Langowski
The emptying behavior of semi-fluid model mixtures - Part II: Development of test methods and evaluation of coated and untreated films
Journal of Adhesion Science and Technology, 2010, im Druck

M.C. Schmidt, M. Müller, C. Oehr, T. Hirth
Influence of semi-solid fluid's surface tension and rheological properties on the residues at packaging materials
Journal of Food Engineering, 108 (2012), Nr. 1, S. 211-215

Vorträge:

C. Stramm, K. Müller, F. Loibl, M. Müller, M.C. Schmidt
Verbesserte Restentleerung von Packmitteln durch Oberflächengestaltung
SKZ-Fachtagung „Sperrschichtfolien für anspruchsvolle Verpackungen“, Würzburg, 2008

Posterbeiträge:

M.C. Schmidt, M. Müller, C. Oehr, H. Brunner
Improved anti-adhesive properties of packaging materials via plasma polymerized nano-scaled coatings
NanoEurope2007, Olma-Messe & Konferenz, St. Gallen, Schweiz, 2007

M.C. Schmidt, M. Haupt, M. Müller, C. Oehr, T. Hirth
Analysis of Radical Species in Plasma Polymer Coatings
11th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, 2008

M.C. Schmidt, F. Loibl, M. Müller, C. Oehr, T. Hirth
Residue reduction in food packaging with plasma polymers
9th IFT Annual Meeting & Food Expo, Anaheim, USA, 2009

J.P. Barz, M. Baier, M.C. Schmidt, M. Haupt, C. Oehr
Coatings for permeation barriers and improved drain-off: from 2D to 3D substrates
12th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, 2010

Lebenslauf

Maike Christiane Schmidt
geboren am 28.07.1981
in Solingen

11/2010 - heute	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei OSRAM AG, Augsburg, Abteilung R&D - Europe Analytics
03/2007 – 10/2010	Dissertation und Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Stuttgart, Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik
03/2008 - 09/2009	Weiterbildung zum Geprüften Technischen Betriebswirt (IHK), Industrie- und Handelskammer Stuttgart
07/2006 - 01/2007	Diplomarbeit an der Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie, Arbeitskreis für Flüssigphasen-Laserspektroskopie
12/2005 – 02/2007	Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie
05/2005 – 10/2005	Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft bei 3M, Neuss, Abteilung Personal Care & Related Products
02/2005 – 04/2005	Praktikum bei Evonik Goldschmidt GmbH (Degussa AG), Essen, Abteilung R&D - Kosmetische Wirkstoffe
11/2004 – 01/2005	Praktikum in dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Düsseldorf, Fachbereich Organische Analytik (HPLC)
10/2001 - 01/2007	Studium der Chemie, Universität Düsseldorf, Note: 1,1
08/1992 – 06/2001	Otto-Hahn-Gymnasium, Abschluss: Abitur, Note: 1,8
08/1988 – 07/1992	Alexander-von-Humboldt-Grundschule