

# Messung der Aromadurchlässigkeit von Kunststoff-Folien mit Hilfe von radioaktiv markierten Substanzen

DR. W. HOFFMANN UND DR. H. KRÄMER

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst

SOWIE DIPL.-PHYS. V. LINOWITZKI\*

Kalle AG, Wiesbaden-Biebrich

*Verschiedene handelsübliche porenfreie Folien wurden mit radioaktiv markierten Aromastoffen, wie z. B. Campher, Eugenol, Eucalyptol oder Zimtaldehyd, auf ihre Durchlässigkeit geprüft. Zur Markierung wurde radioaktiver Kohlenstoff bzw. Tritium verwendet. Als sehr aromadicht erwiesen sich die Polyester- und die Acetat-Folie, während Folien aus Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylen eine große Durchlässigkeit zeigten.*

Bei Verpackungsmaterialien, besonders bei Kunststoffen, ist die Kenntnis der Permeationsdaten für Gase und Wasserdampf von größter Wichtigkeit. Hierüber existieren bereits seit Jahren genormte Prüfverfahren. Nicht minder wichtig ist eine Erfassung der Durchgangsraten für organische Dämpfe, speziell für Aromen. Wegen des meist sehr geringen Dampfdruckes derselben und der damit verbundenen sehr kleinen Permeationswerte — diese liegen teilweise um Zehnerpotenzen tiefer als z. B. für Wasserdampf — ist eine Messung mit einfachen Mitteln, etwa der gravimetrischen Methode, oft nicht möglich. Hierbei treten sogar oft unerwünschte Nebeneffekte auf.

Füllt man z. B. in eine Dunstkapsel Aromasubstanz, bringt darüber das zu prüfende Folienmuster an\*\*\*) und verfolgt die zeitliche Gewichtsänderung, so beobachtet man bei einigen Stoffen eine Gewichtszunahme statt einer -abnahme. Die nach außen permeierte Aromadampfmenge ist dann kleiner als die in das Schälchen eingewanderten und vom Aroma gebundenen Wasserdampf- bzw. Sauerstoffmengen (Oxydation). Selbst unter sorgfältigster Ausschaltung aller Störeffekte würde eine solche gravimetrische Messung eine beträchtliche Zeit in Anspruch nehmen. Bei sehr kleinen Durchgangsraten versagt auch die gaschromatographische Methode.

Bekanntlich lassen sich durch radioaktive Indikatoren kleinste Mengen eines Stoffes nachweisen. Dieses Verfahren läßt sich auch auf die Messung der Aromadurchlässigkeit anwenden. Mit dieser Methode wird, ähnlich wie bei der Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit, die in 24 h durch 1 m<sup>2</sup> Folienfläche hindurchgegangene Aromamenge [g] bestimmt. Bei genügend hohen Aktivitäten kann man mit diesem Verfahren auch den Anlaufvorgang erfassen. Dieser kann, selbst wenn die Folie durch die permeierenden Substanzen nicht verändert wird, je nach Folientyp und Aroma über 200 h andauern. Meist ist er jedoch nach einem Bruchteil dieser Zeit abgeschlossen.

Bei den Durchlässigkeitsprüfungen für Aromen interessiert nicht allein der Substanzverlust bei Lagerung von aromahaltigen Stoffen, sondern auch der Schutz

von Lebensmitteln gegen Aroma-Einflüsse von außen. Manche besonders geruchsintensive Stoffe (z. B. Vanillin) wirken hierbei trotz ihrer niedrigen Permeationsdaten störender als andere Aromen, deren Durchgangsraten beim gleichen Verpackungsmaterial wesentlich größer sind.

Entsprechende Prüfungen müssen oft individuell und praxisnah durchgeführt werden. Heiss und Robinson stellten hierfür umfangreiche Untersuchungen an<sup>1)</sup>. Man arbeitet hierbei vielfach nach der organoleptischen Methode<sup>2,3)</sup>, da die menschliche Nase ein sehr empfindliches Nachweisorgan darstellt. Ist der Schwellenwert einer Substanz bekannt, d. h. diejenige untere Konzentration einer mit Aromadampf gemischten Luftmenge, bei der gerade ein Geruch wahrgenommen wird, so lassen sich auch mit der organoleptischen Methode quantitative Aussagen machen. Das Verfahren ist umständlich und wegen des subjektiven Charakters mit größeren Fehlern behaftet.

Auch bei unseren Untersuchungen wurden neben den radiometrischen Messungen einfache Geruchsprüfungen durchgeführt, die jedoch lediglich der Orientierung dienen sollten.

## Aktivierung der Aromen

Das Molekül eines Aromas enthält meist eine größere Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen. Hierdurch bieten sich zwei Möglichkeiten der Aktivierung an:

- a) Das Aroma wird synthetisch hergestellt, wobei vorwiegend radioaktiver Kohlenstoff <sup>14</sup>C verwendet wird. Das Verfahren ist jedoch teuer und liefert nur geringe spezifische Aktivitäten. Diese Methode wurde nur bei Campher angewendet. Er wird durch Synthese, ausgehend von Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub>, hergestellt.
- b) Für die Aktivierung nach Wilzbach<sup>4)</sup> wird etwa 0,5 bis 1 g der gewünschten Substanz in eine Glasampulle gebracht und dort einer Tritium-Atmosphäre von 100 bis 300 Torr ausgesetzt. Die gesamte Tritium-Aktivität beträgt dabei etwa 7 Curie. Unter Rotieren verbleibt das Aroma 1 bis 3 Wochen lang in der Ampulle, wobei ein Teil der <sup>1</sup>H-Atome durch <sup>3</sup>H-Atome ersetzt wird. Anschließend wird die Probe zunächst zur Abtrennung labil gebundenen Tritiums

\*) Diese Arbeit erschien erstmals in Kurzfassung in dem Buch „Wandel in der chemischen Technik“, Farbwerke Hoechst AG, 1963, in Kommission Carl Hanser Verlag, München.

\*\*) Ausführung ähnlich wie bei der Wasserdampfdurchlässigkeitsprüfung gemäß DIN 53 122.

so oft mit Methanol oder einem anderen wasserstoffhaltigen Lösungsmittel abgedampft, bis die spezifische Aktivität konstant bleibt. Da bei der *Wilzbach*-Markierung zahlreiche radioaktive Neben- und Zersetzungsprodukte anfallen, ist eine nachfolgende Reinigung notwendig. Dazu werden je nach Substanz fraktionierte Sublimation und Kristallisation, Säulen- und Gaschromatographie benutzt und bis zur chromatographischen Reinheit des Produktes fortgesetzt. Die erreichten spezifischen Aktivitäten variierten mit den jeweiligen Substanzen und betrugen etwa 20 bis 500 mc/g.

Es ist zu erwarten, daß die markierten Atome im Molekül statistisch verteilt sind; dies wurde nicht näher untersucht.

Da die Masse des Tritium-Atoms dreimal größer ist als die des H-Atoms, ist ein Isotopie-Effekt denkbar, da Permeationsvorgänge bei ein und derselben Verbindung massenabhängig sind. Die eingesetzten Aromen haben Molekulargewichte von etwa 100 und darüber. Bei den niedrigen spezifischen Aktivitäten (bei 50 mc/g Menthol z. B. ist etwa jedes 10<sup>6</sup>te Molekül markiert), ist nicht damit zu rechnen, daß ein markiertes Molekül mehr als ein Tritium-Atom enthält. Der Massenunterschied beträgt mithin etwa 2%, und da die Permeation der Wurzel der Masse umgekehrt proportional ist, sind die gefundenen Werte höchstens um 1,5% durch einen Isotopie-Effekt verfälscht.

Der Zerfall des Tritium-Atoms ist durch den Vorgang



gekennzeichnet, wobei die Energie der  $\beta^-$ -Strahlung 0,018 MeV beträgt. Ein nach *Wilzbach* aktiviertes Aroma ist nicht beliebig lange verwendbar, da es sich mit der Zeit infolge der Strahlung zersetzt. Ein Reinigen ist deshalb nach gewissen Zeiten erforderlich.

#### Aufbau der Meßanlage und Meßverfahren für die radiometrische Methode

Das Prinzip des Meßverfahrens geht aus Abb. 1 hervor. In eine Aluminium-Dunstkapsel wird ein aktives Aroma gefüllt, die Folie darübergelegt und mit Wachs vergossen. Um hierbei ein Verdampfen des Aromas zu verhindern, wird das Schälchen beim Vergießen in eine Kältemischung gestellt. In den Wachsrand wird eine Glashaube mit Zu- und Abflußrohr gesetzt. Von der einen Seite wird nun ein Trägergas mit konstanter, bekannter Geschwindigkeit (2,5 l/h) eingeführt. Dieses trägt die durch die Folie gewanderten Aromateilchen zu einer Registriervorrichtung.

Die eingefüllte Aromamenge muß hinreichend groß sein, damit sich im Schälchen der entsprechende Sattampfdruck ausbilden kann. In den meisten Fällen genügen 20 bis 40 mg. Bei sehr durchlässigen Folien wurden im Höchstfalle 0,5 bis 5 g Aromastoff verwendet, dessen spezifische Aktivität durch Hinzufügen von inaktivem Material herabgesetzt wurde.

Für die Versuche wurden zwei Meßverfahren angewandt: 1.) die kontinuierliche Methode, 2.) die diskontinuierliche Methode.

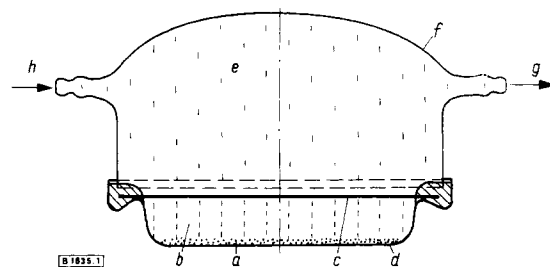


Abb. 1. Permeationszelle

a radioaktives Aroma, b Sattampf des Aromas, c Folie, d Aluminium-Dunstkapsel, e diffundiertes Aroma, f Glashaube, g zum Zählrohr, h Methan-Zufuhr

Bei der kontinuierlichen Methode verwendet man trockenes Methan als Trägergas und führt damit die Aromateilchen einem Gaszählrohr und anschließend einer Kühlfalle zu. Beginnt man mit der Messung sofort nach dem Vergießen des Schälchens mit Wachs, so lassen sich bei genügend hoher Aktivität die Anlaufvorgänge gut verfolgen. Den Aufbau der Apparatur zeigt Abb. 2.

Ist der stationäre Zustand erreicht, so wird an Stelle des Methan-Zählrohrs die Kühlfalle direkt hinter die Glashaube gesetzt und das Aroma mehrere Stunden lang ausgefroren. Anschließend wird es in Methanol gelöst und die Aktivität in einem Flüssigkeitsszintillationszähler bestimmt. Hieraus errechnet sich die permeierte Menge während der Ausfrierzeit, wodurch eine Eichmöglichkeit für die Zählraten des Gasdurchflußzählers gegeben ist. Der Ausfriervorgang wird sicherheitshalber zwei- bis viermal wiederholt.

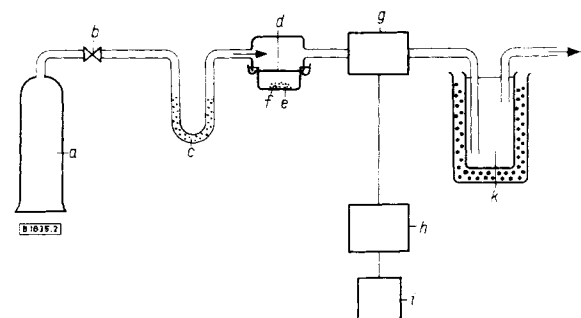


Abb. 2. Aufbau der Meßapparatur mit trockenem Methan als Trägergas

a Flasche mit Methan-Gas, b Ventil und Strömungsmesser, c Rohr mit Silicagel, d Folie, e flache Dunstkapsel (Prüf- fläche 50 cm<sup>2</sup>), f radioaktives Aroma, g Zählrohr mit Vor- verstärker, h Strahlungsmeßgerät, i Schreiber, k Kühlfalle

Dieses Verfahren eignet sich ausgezeichnet für solche Folien, deren Permeationsdaten nicht von der Feuchte abhängen.

Bei Folien aus regenerierter Cellulose und anderen hydrophilen Folien muß man nach der diskontinuierlichen Methode arbeiten. Hier wird ein feuchtes Trägergas gefordert. Wegen der Zählrohereigenschaften kann jedoch kein feuchtes Methan verwendet werden. Man arbeitet deswegen mit Stickstoff von gewünschter relativer Feuchte und führt den Gasstrom direkt einer Kühlfalle zu. Das Ausfrieren wird so oft wiederholt, bis man eine konstante Durchgangsrate erhält.

Als Maß für die Aromadurchlässigkeit einer Folie wird diejenige Menge  $q$  in Gramm Aromasubstanz angegeben, die durch 1 m<sup>2</sup> Foliensfläche innerhalb von 24 h unter Einwirkung des Sattendampfdruckes permeiert [g m<sup>-2</sup>(24 h)<sup>-1</sup>].

Die organoleptische Methode

Für die organoleptische Methode wurde wiederum in Aluminium-Dunstkapseln etwas Aroma getan und die zu prüfenden Folien mit Wachs\*\*\*) vergossen. Darüber wurde gemäß Abb. 3 eine Glasglocke (Inhalt ca. 500 cm<sup>3</sup>) in den Wachsrand gesetzt, die oben einen Ausgangsstutzen mit Schliffhahn trägt. Von jeder Folie wurden zwei bis vier Gefäße mit dem gleichen Aroma angesetzt und Riechprüfungen in gewissen Zeitabständen von je 2 bis 3 Personen durchgeführt.

Die Zeit der ersten Geruchswahrnehmung, die das betreffende Aroma erkennen ließ, wurde registriert, da neben den Durchgangsraten auch die Zeit interes-

siert, nach welcher ein durch die Folie in einen geschlossenen Raum eingedrungenes Aroma wahrgenommen wird.

Mit Hilfe dieser Methode ließe sich sogar diejenige Konzentration eines Aromas in Luft bestimmen, die für eine erste Geruchswahrnehmung notwendig ist, falls die durch Probenfläche permeierte Substanz-

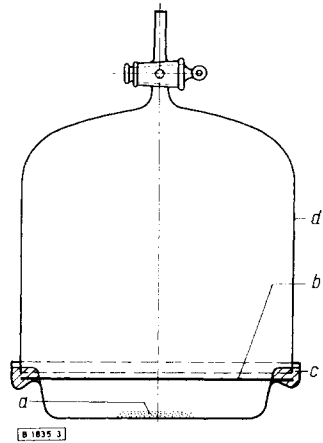


Abb. 3. Riechglocke  
a nicht-radioaktives  
Aroma, b Folie,  
c Wachsrand, d Glas-  
glocke (rd. 500 cm<sup>3</sup>)

\*\*\*) Mikrowachs, weiß, S-43 der Fa. Georg Schütz, Weißkirchen/Ts.

Tabelle 1. Aromadurchlässigkeit von Kunststoffen  
 $q$  [g m<sup>2</sup> (24 h)<sup>-1</sup>];  $t$  Zeit bis zum Beginn der stationären Permeation;  $\tau$  Zeit bis zur 1. Geruchswahrnehmung; Foliendicke ca. 40  $\mu$ m, Schwankungen zwischen 36 und 45  $\mu$ m

Folie	Menthol			Vanillin			Campher			Geraniol		
	$q^1)$	$t$	$\tau$	$q$	$t$	$\tau$	$q$	$t$	$\tau$	$q$	$t$	$\tau$
Hostaphan®	$4,4 \cdot 10^{-4}$	140 h	> 3 Mon.	$6,8 \cdot 10^{-6}$	—	> 6 Mon.	$< 2 \cdot 10^{-6}$	—	> 3 Mon.	$8,0 \cdot 10^{-5}$	2,5 h	> 3 Mon.
Suprathen®	3 (2—3)	3 h	20 min	$2,4 \cdot 10^{-3}$	—	1 h	1,22 (2,0)	15 h	20 min	0,51 (0,66)	7 h	1,5 h
Trespalen® U	0,018	24 h	5 h	$7,1 \cdot 10^{-4}$	—	5 h	0,035	3 d	4 d	0,033	2 d	1—2 d
Trespalen® G	0,015	54 h	7 h	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	6 h	0,028	2 d	6 d	0,040	18 h	2 d
Trespaphan® U	$9,8 \cdot 10^{-4}$	4 h	> 4 Mon.	$4,5 \cdot 10^{-5}$	—	2 Mon.	$2 \cdot 10^{-5}$	—	> 3 Mon.	$4,2 \cdot 10^{-4}$	4 h	20 d
Trespaphan® G	$7 \cdot 10^{-4}$	8 h	> 4 Mon.	$2,8 \cdot 10^{-5}$	—	> 4 Mon.	$2 \cdot 10^{-5}$	—	> 3 Mon.	$2,4 \cdot 10^{-4}$	2 h	1 Mon.
Acetat	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,5 h	> 3 Mon.	$3,9 \cdot 10^{-6}$	—	> 4 Mon.	$< 2 \cdot 10^{-6}$	—	> 3 Mon.	$6,0 \cdot 10^{-5}$	—	6—7 Wochen <sup>1)</sup>
Genotherm® UG	$2,4 \cdot 10^{-4}$	4 h	> 3 Mon.	$5,2 \cdot 10^{-6}$	—	> 3 Mon.	$4 \cdot 10^{-6}$	—	> 3 Mon.	$9,0 \cdot 10^{-5}$	—	> 3 Mon.
Spezifische Aktivität [mc/g]	012; 2; 16; 45			16,6			0,83			22		
Bemerkungen				Wegen des sehr geringen Durchgangs bei Vanillin wurde nach der diskontinuierlichen Methode gemessen. Der Zeitpunkt der stationären Permeation wurde bei diesem Aroma nicht ermittelt.			<sup>14</sup> C-Markierung			1) Die Folie wird bei längerer Lagerung über dem Aroma weich. Offensichtlich ist nach dieser Zeit mit einem größeren Durchgang zu rechnen.		

<sup>1)</sup> Die Durchgangsraten  $q$  wurden für eine Foliendicke von 40  $\mu$ m berechnet. Die in Klammern angegebenen Zahlenwerte wurden gravimetrisch ermittelt.

menge  $M$  bekannt ist. Aus der Anlaufkure  $q(t)$  ( $q$  in  $[g\ m^{-2}(24\ h)^{-1}]$ ) läßt sich diese jedoch bestimmen:

$$M = \int_0^t Q(t) dt,$$

wobei  $Q(t)$  die durch die Probenfläche (hier  $50\ cm^2$ ) in  $24\ h$  hindurchgewanderte Aromamenge in Gramm darstellt. Ist die Anlaufzeit sehr klein gegenüber der Zeit der ersten Geruchswahrnehmung, so gilt mit hinreichender Genauigkeit

$$M = Qt.$$

Hierbei sei die meist zutreffende Annahme gemacht, daß der Sattdampfdruck in der Dunstkapsel sehr groß gegenüber dem Dampfdruck in der Glocke ist, wenn der erste Geruch wahrgenommen wird. Man darf dann mit einem konstanten Konzentrationsgefälle Sattdampf gegen Null rechnen.

Die Geruchsprüfungen sind notwendig, weil Folien manchmal bei längerer Lagerung über konzentrierten Aromadämpfen angegriffen werden. Die Permeation steigt dann oft sprunghaft. Dieses Verhalten konnte bei der relativ kurz dauernden radiometrischen Methode nicht immer erfaßt werden. Durch die Riechversuche wird man jedoch auf solche Erscheinungen aufmerksam. Z. Tl. zeigen auch die in den Riechlocken eingesetzten Prüflinge nach einiger Zeit ein verändertes Aussehen.

Fortsetzung der Tabelle 1

Folie	Eugenol			Eucalyptol			Zimtaldehyd			Diphenylmethan		
	$q$	$t$	$\tau$	$q$	$t$	$\tau$	$q$	$t$	$\tau$	$q$	$t$	$\tau$
Hostaphan®	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1 d	> 3 Mon.	$4,7 \cdot 10^{-3}$	1 d	1 Mon.	0,034	2 d	3)	$2,3 \cdot 10^{-3}$	38 h	1 d
Suprathen®	0,65 (0,72)	1 d	ca. 1–3 min	(54–62) <sup>1)</sup>	1 d	30 min	0,80 <sup>1)</sup>	40 h	10 min	0,8 (1,2–1,6)	2 d	ca. 30 min
Trespalen® U	(0,42)	3 d	15 min	11 (13–14,5)	3 d	1 h	0,51 <sup>1)</sup>	88 h	10 min	1,5 (1,3–1,6)	1 d	ca. 30 min
Trespalen® G	(0,37)	3,5 d	15 min	1,1 (1,2)	2 d	1 d	0,43 <sup>1)</sup>	4 d	10 min	1,0 (1,2–1,6)	2 d	ca. 30 min
Trespaphan® U	$5,8 \cdot 10^{-3}$	13 h	2 Wochen	(30)	2 d	1 h	$8,2 \cdot 10^{-3}$	1 h 20 min	1 d	0,082	4 d	4 h
Trespaphan® G	$3,4 \cdot 10^{-3}$	9 d	3 Wochen	11 (9,4)	2 d	1 h	$4,3 \cdot 10^{-3}$	40 min	3 d	$6,7 \cdot 10^{-3}$	1 d	18 h
Acetat	$7,1 \cdot 10^{-5}$	14 h	3 d <sup>1)</sup>	$2,5 \cdot 10^{-5}$	2 d <sup>2)</sup>	1 Mon.	0,33	3 d <sup>2)</sup>	3)	0,091	2 d <sup>1)</sup>	1 h
Genotherm® UG	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,5 h	3 d <sup>2)</sup>	$4,0 \cdot 10^{-2}$	14 h	20 d	0,078	50 min	—	$2,1 \cdot 10^{-3}$	1 h	1 d
Spezifische Aktivität [mc/g]	0,63; 30; 460			52,5			61,7			67,8		
Bemerkungen	1) s. Fußnote 1) unter Geraniol. 2) Die Folie wurde angegriffen (weich) und hatte nach 2 bis 3 Tagen ein lederartiges Aussehen. Mit einem größeren Durchgang ist dann zu rechnen.			1) Die Proben wurden während der gravimetrischen Bestimmung bereits nach 1 h weich und wellig. 2) Bei Acetat wurde ein Trägergas von 50% rel. Feuchte verwendet und nach der diskontinuierlichen Methode gemessen.			1) Eine gravimetrische Bestimmung war nicht möglich, da das Gewicht zunahm. Zimtaldehyd neigt leicht zur Oxydation. 2) s. Fußnote 2) unter Eucalyptol. 3) Bei Hostaphan® und Acetat war eine exakte Geruchsprüfung nicht möglich, da nach einiger Zeit lediglich ein stechender Geruch, aber kein Zimtaldehyd festzustellen war.			1) s. Fußnote 2) unter Eucalyptol.		

### Ergebnisse

Mit den Aromen Menthol — Campher — Eugenol — Zimtaldehyd — Vanillin — Geraniol — Eucalyptol — Diphenylmethan wurden Folien aus folgenden Rohstoffen geprüft:

Produkt:	Handelsname:
Polyterephthalsäureester,	Hostaphan®
Hochdruckpolyäthylen,	Suprathen®
Niederdruckpolyäthylen, ungereckt,	Trespalen® U
Niederdruckpolyäthylen, gereckt,	Trespalen® G
Polypropylen, ungereckt,	Trespaphan® U
Polypropylen, gereckt,	Trespaphan® G
Acetyl-Cellulose,	Acetat
Hart-PVC,	Genotherm® UG

Die Dicken der Folien betrugen 36 bis 45  $\mu m$ . Das Material wurde auf Porenfreiheit geprüft. In Tab. 1 sind die stationären Durchgangsraten  $q$  in  $[g\ m^{-2}(24\ h)^{-1}]$ , umgerechnet auf 40  $\mu m$  Foliendicke, aufgeführt. Hierbei handelt es sich z. T. um Einzelwerte, z. T. um Mittelwerte aus höchstens drei Messungen. Die Zeit des Eintritts der stationären Permeation ist in fast allen Fällen erfaßt.

Steht vor der Angabe der Zeit der ersten Geruchswahrnehmung ein >-Zeichen, so bedeutet dies, daß bis dahin noch kein Geruch festgestellt wurde; die Versuche wurden anschließend abgebrochen.

Einige nach der kontinuierlichen Methode erfaßte Anlaufvorgänge sind in den Abb. 4 bis 7 festgehalten.

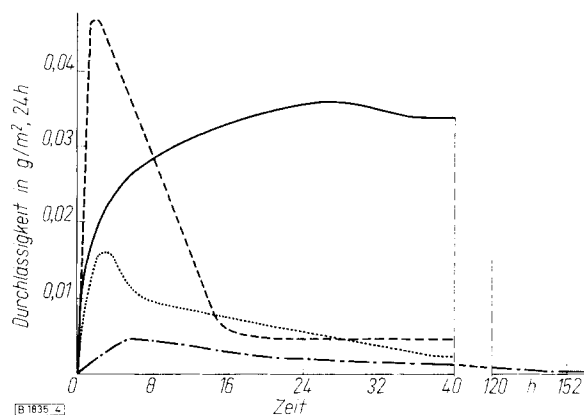


Abb. 4. Anlaufvorgänge der Aromadurchlässigkeit von Hostaphan® für  
— Zimtaldehyd, — — — Eucalyptol, . . . . Diphenylmethan, — · — · — Menthol

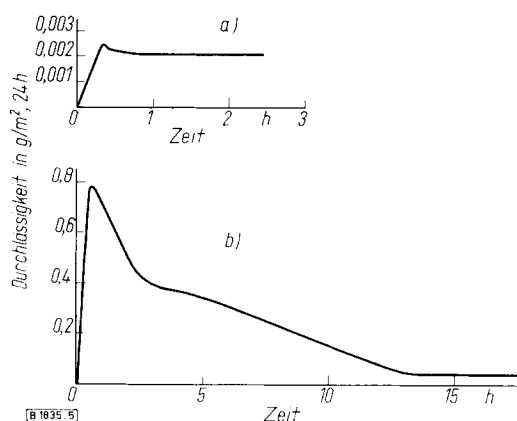


Abb. 5. Aromadurchlässigkeit von Genotherm®  
a) für Diphenylmethan  
b) für Eucalyptol

## Diskussion

Die Hochdruck-Polyäthylen-Folie Suprathen® wies sehr hohe Durchgänge auf, so daß in fast allen Fällen auch gravimetrische Bestimmungen durchgeführt werden konnten. Diese Werte stimmen mit den radiometrisch ermittelten recht gut überein und liegen innerhalb der vorhandenen Streubreite.

Auch bei den Niederdruck-Polyäthylenen Trespalen®U und Trespalen®G sowie an den Polypropylenen Trespaphan®U und Trespaphan®G wurden teilweise gravimetrische Messungen vorgenommen.

Sehr aromadicht erwiesen sich im allgemeinen die Polyester-Folie Hostaphan®, Hart-PVC Genotherm® und die Acetat-Folie. Bei der letzteren wanderten lediglich Zimtaldehyd und Diphenylmethan in größeren Mengen hindurch.

Hostaphan® zeigt bezüglich der Anlaufvorgänge ein besonderes Verhalten. Nach anfänglich hohen Durchlässigkeitsraten sinken diese im Laufe der Zeit auf einen Bruchteil des Höchstwertes ab, wie Abb. 4 zeigt. Dieser Befund konnte bei allen Aromen festgestellt werden, die nach der kontinuierlichen Methode geprüft wurden. Besonders ausgeprägt war der Effekt bei Menthol, Eucalyptol und Diphenylmethan. Über

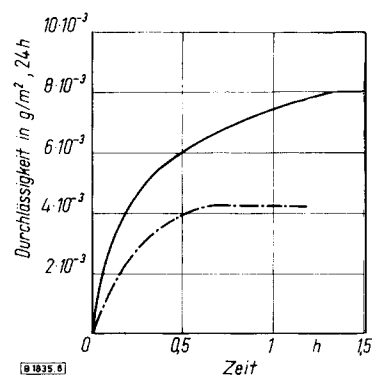


Abb. 6. Trespaphan®U (—) und Trespaphan®G (— · — · —)

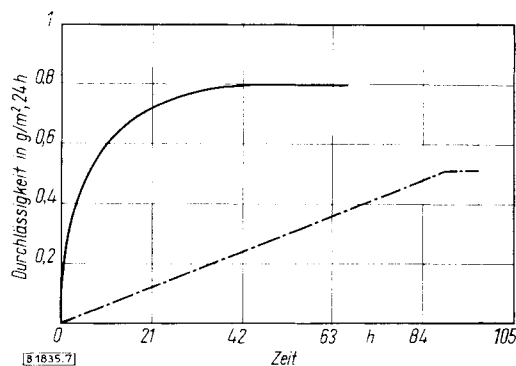


Abb. 7. Suprathen® (—) und Trespalen®U (— · — · —)

Abb. 6 und 7. Durchlässigkeit für Zimtaldehyd

ähnliche Beobachtungen an der Polyesterfolie wurde bereits von Mylius<sup>5)</sup> berichtet.

Einen nicht ganz so stark ausgeprägten Verlauf des Anlaufvorgangs zeigt auch Genotherm® bei Eucalyptol und Diphenylmethan (sehr schwacher Effekt), Abb. 5. Weitere Beispiele für Anlaufkurven bei Suprathen®, Trespaphan®U und G und Trespalen®U sind in den Abb. 6 und 7 dargestellt.

In der Praxis liegen die Aromen nicht in reiner, konzentrierter Form vor wie bei diesen Versuchen, so daß mit einer Beschädigung der Folien nur in wenigen Fällen zu rechnen sein dürfte.

Das beschriebene radiometrische Verfahren eignet sich auch ganz besonders zur Messung kleinster Wasserdampfdurchlässigkeiten. In diesem Falle verwendet man eine Mischung von H<sub>2</sub>O und T<sub>2</sub>O. Es ist beabsichtigt, darüber später zu berichten.

Unserer Chemotechnikerin, Fr. M. Habermann, danken wir für die sorgfältige Ausführung der gravimetrischen Messungen sowie der organoleptischen Versuche.

Eingegangen am 6. August 1964 [B 1835]

## Literatur

- 1) R. Heiss u. L. Robinson, Orientierende Vergleichsversuche über die Aromadurchlässigkeit von Packstoffen und ihre Eignung für Lebensmittel, Verpack. Rdsch. 15, Techn. Beilage S. 1/7 [1964].
- 2) D. F. Clausen, C. E. Felt, L. F. Borchardt u. A. A. Reinsch, Mod. Plastics, Bd. 33, Nr. 3, 149 [1955].
- 3) W. T. Koch u. J. T. Massengale, Ford Engng. 34, Nr. 2, 58/60 [1962].
- 4) K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 79, 1013 [1957].
- 5) G. Mylius, Plaste u. Kautschuk 3, Nr. 11, 262/267 [1956].