



Rheinland-Pfalz

MINISTERIUM FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT, ERNÄHRUNG,
WEINBAU UND FORSTEN



Bundesinstitut für Risikobewertung

Bundesinstitut für Risikobewertung

Freisetzung von Nanomaterialien aus Kunststoffen

Untersuchungen von polymeren Modellwerkstoffen und deren nanoskaligen Füllstoffen

J. Tentschert, H. Jungnickel, P. Leube, P. Laux, A. Luch
2012-2015

Freisetzung von Nanomaterialien aus Kunststoffen

Untersuchungen von polymeren Modellwerkstoffen und deren nanoskaligen Füllstoffen

von

Jutta Tentschert, Harald Jungnickel, Peter Leube, Peter Laux, Andreas Luch

Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin

Abteilung „Chemikalien- und Produktsicherheit“

Fachgruppen „Produktbeschaffenheit und Nanotechnologie“ und „Sicherheit von
Produkten mit Lebensmittelkontakt“

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und
Forsten, Rheinland-Pfalz

Abschlussdatum: Juli 2015

Auftraggeber: Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung,
Weinbau und Forsten
Kaiser-Friedrich-Straße 1
55021 Mainz
Telefon 0 6131 16-0
Telefax 0 6131 16-4646
E-Mail: poststelle@mulewf.rlp.de
Webseite: <http://www.mulewf.rlp.de/>

Projektdurchführung: Bundesinstitut für Risikobewertung
Max-Dohrn-Str. 8-10
10589 Berlin
Tel.: 030 1 8412-0
Telefax: 030 1 8412-4970
E-Mail: pressestelle@bfr.bund.de
Internet: <http://www.bfr.bund.de/>

Freisetzung von Nanomaterialien aus Kunststoffen

Untersuchungen von polymeren Modellwerkstoffen und deren nanoskaligen Füllstoffen

Projektleitung am BfR:

Dr. Jutta Tentschert

Administration:

Frau Dr. Tanja Burgdorf, Frau Dr. Karin Schlesier

Mitarbeiter des Projektes am BfR:

Frau Dr. Jutta Tentschert	wissenschaftliche Angestellte
Herr Dr. Harald Jungnickel	wissenschaftlicher Angestellter
Frau Sandra Wagener	wissenschaftliche Angestellte
Frau Nadine Drejack	Technische Angestellte
Herr Philipp Reichardt	Technische Assistent
Herr Peter Leube	Masterstudent

Herr Dr. Peter Laux

Herr Prof. Dr. Dr. Andreas Luch

Zuwendungsempfänger:

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

Abteilung 7: Chemikalien und Produktsicherheit

Förderzeichen:

1336-101

Laufzeit des Projektes:

02.06.2012 bis 31.08.2014

Berichtszeitraum:

02.06.2012 bis 31.08.2014

Am Projektvorhaben beteiligte Kooperationspartner

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung

Fachabteilung: Analytische Chemie; Referenzmaterialien

Fachbereich: Strukturanalytik

Frau Dr. Franziska Emmerling

Fachabteilung: Materialschutz und Oberflächentechnik

Fachbereich: Oberflächenanalytik und Grenzflächenchemie

Herr Dr. Wolfgang Unger

Fachbereich: Polymere in Life Science und Nanotechnologie

Herr Dr. Andreas Thünemann

Infrarotspektroskopie

Frau Dr. Ulrike Braun

Fachbereich: Nanotribologie und Nanostrukturierung von Oberflächen

Analyse von nanostrukturierten Polymersystemen

Prof. Dr. habil. Andreas Schönhals

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden

Abteilung Verarbeitungsprozesse

Leiter des Technikums für Thermo-plastverarbeitung

Bernd Kretzschmar

Universität Potsdam

Institut für Chemie: Anorganische Chemie

Supramolekulare Chemie

Prof. Andreas Taubert

Inhalt

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	IX
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XI
TABELLENVERZEICHNIS	XVI
1. Zusammenfassung und Schlussfolgerung	XVIII
2. Einleitung	1
3. Zielstellung	6
4. Behandelte Fragestellungen.....	7
5. Aufbau und Struktur der Zuschlagstoffe	8
5.1. Aufbau und Struktur von Schichtsilikaten.....	8
5.2. Modifikatoren – Quartäre Ammoniumverbindungen (QAC)	15
5.3. Herstellung von organisch modifizierten Schichtsilikaten sowie deren Nanokomposite.....	18
5.4. Eigenschaften von organisch modifizierten Schichtsilikaten in Kunststoffen	21
6. Methoden zur Materialcharakterisierung der verwendeten Werkstoffe.....	23
6.1. Methoden zur Partikelcharakterisierung	24
6.1.1. Siebung	24
6.1.2. Lichtstreuung	25
6.1.3. Oberflächenladung	31
6.1.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	31
6.2. Methoden zur chemischen Charakterisierung	35
6.2.1. FT-IR-Untersuchungen	35
6.2.2. WAXS-Untersuchungen.....	36
6.2.3. ToF-SIMS-Untersuchungen	38
6.2.4. Untersuchungen mittels Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie- Kopplung (LC-MS, HPLC-MS)	42
6.2.5. Massenspektrometrische Untersuchungen – Zusammenfassende Übersicht	45
6.3. Zusammenfassung der Materialcharakterisierung.....	47
7. Untersuchungen von Materialien im Kontakt mit Lebensmitteln.....	49
7.1. Methoden zur Charakterisierung von Füllstoffen in Polymeren	49
7.1.1. FT-IR-Untersuchungen	49
7.1.2. WAXS-Untersuchungen.....	51
7.1.3. ToF-SIMS Untersuchungen	53
7.1.4. Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen	55
7.2. Methoden zur Quantifizierung von Füllstoffen in Polymeren	57
7.2.1. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	57
7.2.2. Flüssigchromatographische Analytik (LC-MS/MS).....	60
7.3. Zusammenfassung Gehaltsbestimmung	64
8. Bestimmung der potentiell migrierfähigen Stoffe in Simulanzlösemittel	66
8.1. Abschätzung der potentiell migrierfähigen Stoffe durch Stresstest.....	68

8.2.	Grundsätzliche Herangehensweise an die Fragestellung der Migration	73
8.3.	Untersuchungen zum Migrationsverhalten	78
8.3.1.	Bestimmung von potentiell migrierfähigen Substanzen	78
8.3.1.1.	Bestimmung der anorganischen Elemente	78
8.3.1.2.	Bestimmung der organischen Tenside	81
8.3.2.	Bestimmung von potentiell migrierfähigen Partikeln	82
8.3.3.	Oberflächenuntersuchungen nach den Freisetzungsversuchen	84
8.3.3.1.	Lichtmikroskopische Untersuchungen	84
8.3.3.2.	ToF-SIMS Untersuchungen	87
8.3.3.3.	AFM Untersuchungen	91
8.4.	Zusammenfassung Migration	94
9.	Analyse von Realproben	96
10.	Theoretische Modellierung der Migration	98
11.	Rechtsgrundlagen	102
11.1.	REACH	102
11.2.	Biozidrecht	103
11.3.	Verordnungen für Materialien, die im Kontakt mit Lebensmitteln stehen	104
12.	Toxikologische Beurteilung	105
13.	Literaturverzeichnis	108
1.	Anhang	112
1.1.	Prüfvorschrift 1: ICP-MS	112
1.2.	Prüfvorschrift 2: LC-MS/MS	112

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

%

% RSD · *Relative Standardabweichung in %*

A

ADI · *erlaubte Tagesdosis*

AFM · *Rastersondenmikroskop*

Al · *Aluminium*

ARfD · *akute Referenzdosis*

ATR-FTIR · *Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion*

B

BAC · *Benzalkoniumchlorid*

BedGgstV · *Bedarfsgegenständeverordnung*

C

Ca · *Kalzium*

CAS-Nr · *CAS-Nummer, Chemical Abstracts Service Registry Number*

CO₂ · *Kohlendioxid*

D

DDAC · *Didecyldimethylammoniumchlorid*

DLS · *Dynamische Lichtstreuung*

E

EFSA · *Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit; European Food Safety Authority*

F

FT-IR · *Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie*

H

H₂O₂ · *Wasserstoffperoxid*

H₃BO₃ · *Borsäure*

HCl · *Salzsäure*

HF · *Flusssäure*

HNO₃ · *Salpetersäure*

HPV · *high production volume chemical*

I

ICP-MS · *Massenspektrometer mit induktiv*

J

JRC · *Gemeinsame Forschungsstelle der EU; Joint Research Centre*

L

LC-MS, HPLC-MS · *Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung*

LC-MS/MS · *Tandem-Massenspektrometrie*

LIBD · *Laser-induzierten Breakdown-Detektion*

log Kow · *Oktanol-Wasser-Koeffizient*

M

m/z · *Verhältnis Masse zu Ladung*

Mg · *Magnesium*

MRL · *Rückstandshöchstgehalt; maximum residue level*

Mt · *Montmorillonit*

N

Na · *Natrium*

NIST · *National Institute of Standards and Technology*

N

nm · Nanometer
 NM · Nanomaterial
 NP · Nanopartikel

O

O · Oktaedrischer Baustein
 O₂ · Sauerstoff
 OECD · Organisation für wirtschaftliche
 Zusammenarbeit und Entwicklung (Organization for
 Economic Co-operation and Development)

P

PCS · Photonen-Korrelationsspektroskopie
 PA · Polyamid
 PP · Polypropylen

Q

QAC · quartäre Ammoniumverbindung; quaternary
 ammonium compound
 QAT · quartäre Ammoniumverbindung; quaternary
 ammonium tenside
 QELS · Quasielastische Lichtstreuung

R

R₄N⁺ · quartäre Ammoniumgruppe
 R-COO⁻ · Carboxylatgruppe
 REACH · Registration, Evaluation, Authorisation
 of CHemicals

S

Si · Silizium
 SiO₂ · Siliziumdioxid
 SP-ICP-MS · Single Partikel
 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem
 Plasma

T

T · Tetraedrischer Baustein
 TIC · Totalionenanzahl
 TiN · Titanitrid
 ToF-SIMS · Flugzeit-Sekundärionen-
 Massenspektrometrie

U

u. N. · unter der Nachweisgrenze

W

WAXS · Weitwinkel-Röntgenstreuung

X

XRD · Röntgenbeugung

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1:	CHEMISCHE STRUKTUR VON QAC; LINKS MONOALKONIUM-, RECHTS DIALKONIUM-VERBINDUNGEN.....	XXI
ABBILDUNG 2:	ERLÄUTERUNG DER BEZIEHUNG DER VERSCHIEDENEN FÜR DIE NANOTECHNOLOGIE WICHTIGEN BEGRIFFE ZUEINANDER; IN ANLEHNUNG AN (DIN CEN ISO/TS 27687, 2008).	2
ABBILDUNG 3:	VEREINZELUNG DER „GESTAPELTEN PLÄTTCHEN-PAKETE“ PARALLEL ZU DEN SCHICHTFLÄCHEN BZW. SCHICHTPAKETEN IN EIN ODER MEHRERE BLÄTTCHEN (NANOPLÄTTCHEN); ERZEUGUNG VON NANOSKALIGEM TON (NANOTON) (JASMUND & LAGALY, 1993).	3
ABBILDUNG 4:	„GESTAPELTES PLÄTTCHEN-PAKET“ EINES KAOLINITS; (HEXAGONALE BLÄTTCHEN); ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHME (JASMUND & LAGALY, 1993).	3
ABBILDUNG 5:	KLASSIFIKATION DER SILIKATE IN IHRE WICHTIGSTEN UNTERGRUPPEN INKLUSIVE DER WICHTIGSTEN TON-UNTERGRUPPEN, WIE Z. B. SCHICHTSILIKATE (MODIFIZIERT NACH (WHO, 2005)).	8
ABBILDUNG 6:	GRUNDBAUSTEIN I: [SiO ₄]-TETRAEDER; SILIZIUM IST VON VIER SAUERSTOFFATOMEN UMGEBEN (JASMUND & LAGALY, 1993).	9
ABBILDUNG 7:	AUFBAU DER SCHICHTSILIKATE: SILIKATANIONEN AUS SCHICHTEN ECKENVERKNÜPFTER [SiO ₄]- TETRAEDER (JASMUND & LAGALY, 1993).	9
ABBILDUNG 8:	GRUNDBAUSTEIN II: [Al(OH) ₆]-OKTAEDER ODER [Mg(OH) ₆]-OKTAEDER; (JASMUND & LAGALY, 1993).	9
ABBILDUNG 9:	GRUNDBAUSTEIN IA: TETRAEDERSCHICHT BESTEHEND AUS [SiO ₄]-TETRAEDERN (JASMUND & LAGALY, 1993). .	10
ABBILDUNG 10:	GRUNDBAUSTEIN IIA: OKTAEDERSCHICHT BESTEHEND AUS [Al(OH) ₆]- ODER [Mg(OH) ₆]-OKTAEDERN (JASMUND & LAGALY, 1993).	10
ABBILDUNG 11:	UNTERTEILUNG NACH DER STRUKTUR DES HOHLRAUMES ZWISCHEN ZWEI TETRAEDERSCHICHTEN (MODIFIZIERT NACH (JASMUND & LAGALY, 1993)).	10
ABBILDUNG 12:	STRUKTURSHEMA EINES QUELLFÄHIGEN DREISCHICHTSILIKATS Z. B. MONTMORILLONIT (JASMUND & LAGALY, 1993).	11
ABBILDUNG 13:	VERSCHIEDENE HALLOYSITE (ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE AUFNAHMEN) (YUAN, ET AL., 2012)	12
ABBILDUNG 14:	VERGLEICH WÜRFELFÖRMIGE ZU BLÄTTCHENFÖRMIGE NANOPARTIKEL (NP)	13
ABBILDUNG 15:	AUSGANGSMATERIAL NATÜRLICHER TON Z. B. BENTONIT MIT HAUPTBESTANDTEIL MONTMORILLONIT (LINKS; BILDQUELLE WIKIPEDIA); ORGANISCH MODIFIZIERTER NANOTON (RECHTS; BILDQUELLE BFR).....	17
ABBILDUNG 16:	AUFBAU EINES SCHICHTSILIKATES (MODIFIZIERT NACH (LAN, T., 2007)).	18
ABBILDUNG 17:	SCHEMATISCHER HERSTELLUNGSPROZESS VON ORGANISCH MODIFIZIERTEM NANOTON (MODIFIZIERT NACH (HOFFMANN, 2000)).	19
ABBILDUNG 18:	EINFLUSS DER ZWISCHENKATIONEN (Ca, Mg) SOWIE VON ORGANISCHEN VERBINDUNGEN (QAC) AUF DEN SCHICHTABSTAND BEI SMEKTITEN Z. B. MONTMORILLONIT (MT.) (JASMUND & LAGALY, 1993).	19
ABBILDUNG 19:	FUNKTION DER QAC IN DER POLYMERMATRIX (MODIFIZIERT NACH (HOFFMANN, 2000) LINKS); GASAUSTAUSCH IN DER POLYMERFOLIE (MODIFIZIERT NACH (LAN, T., 2007) RECHTS)	20
ABBILDUNG 20:	ELEKTRONENMIKROSKOPISCHES BILD EINER MIT NANOTON DOTIERTEN POLYMERFOLIE (LAN, T., 2007).	20
ABBILDUNG 21:	NANOSKALIGE TONBLÄTTCHEN RAGEN AUS DER KUNSTSTOFFMATRIX HERAUS, NACHDEM DIESE IM PLASMASTRAHL ABGETRAGEN WURDE (MAUL, P., 2005).	21

ABBILDUNG 22:	VERGLEICH DER KOHLENDIOXID (CO ₂)-RETENTION UND SAUERSTOFF (O ₂)-LÄSSIGKEIT ZWISCHEN POLYETHYLENTEREPHTHALAT (PET) UND IMPERM 103™, EINEM MIT NANOTON DOTIERTEM POLYAMID (LAN, T., 2007).....	21
ABBILDUNG 23:	HERSTELLUNG VON GETRÄNKEFLASCHEN MIT INNERER BARRIERESCHICHT AUS DOTIERTEM KUNSTSTOFF (LAN, T., 2007).....	22
ABBILDUNG 24:	RASTERELEKTRONISCHES BILD EINER MEHRLAGIGEN KUNSTSTOFFFOLIE (LAN, T., 2007).....	22
ABBILDUNG 25:	ABBILDUNG EINES MODELL-VERBUNDWERKSTÜCKES.....	23
ABBILDUNG 26:	SCHEMATISCHER AUFBAU EINER ROTIERENDEN SCHÜTTELMASCHINE UND ANSCHLIEßENDEM WIEGEN.....	24
ABBILDUNG 27:	ANTEIL DER KORNFRAKTIONEN VON CLOISITE® NA ⁺ IN ABHÄNGIGKEIT VON DER DISPERGIERZEIT (H).....	25
ABBILDUNG 28:	VOLUMENELEMENT MIT FLUKTUIERENDEN TEILCHEN (PHYSIKALISCHE CHEMIE, 2015).....	25
ABBILDUNG 29:	INTENSITÄTSFLUKTUATION DER STREUSTRALUNG AUF GRUND DER BROWNSCHEN MOLEKULARBEWEGUNG DER STREUENDEN TEILCHEN (PHYSIKALISCHE CHEMIE, 2015).....	26
ABBILDUNG 30:	INTENSITÄTSBASIERTE PARTIKELVERTEILUNG VON NANOFIL 5® (LINKS) UND CLOISITE 30B (RECHTS) IN TOLUOL MIT ULTRASCHALLBEHANDLUNG.....	29
ABBILDUNG 31:	ANZAHLBASIERTE PARTIKELVERTEILUNG VON NANOFIL 5® (LINKS) UND CLOISITE 30B (RECHTS) IN TOLUOL MIT ULTRASCHALLBEHANDLUNG.....	29
ABBILDUNG 32:	VOLUMENBASIERTE PARTIKELVERTEILUNG VON NANOFIL 5® (LINKS) UND CLOISITE 30B (RECHTS) IN TOLUOL MIT ULTRASCHALLBEHANDLUNG.....	29
ABBILDUNG 33:	INTENSITÄTSBASIERTE PARTIKELVERTEILUNG VON NANOFIL 5® (LINKS) UND CLOISITE 30B (RECHTS) IN ETHANOL : WASSER (50:50) NACH ULTRASCHALLBEHANDLUNG.....	30
ABBILDUNG 34:	ANZAHLBASIERTE PARTIKELVERTEILUNG VON NANOFIL 5® (LINKS) UND CLOISITE 30B (RECHTS) IN ETHANOL : WASSER (50:50) NACH ULTRASCHALLBEHANDLUNG.....	30
ABBILDUNG 35:	VOLUMENBASIERTE PARTIKELVERTEILUNG VON NANOFIL 5® (LINKS) UND CLOISITE 30B (RECHTS) IN ETHANOL : WASSER (50:50) NACH ULTRASCHALLBEHANDLUNG.....	30
ABBILDUNG 36	CLOISITE® NA ⁺ (ÜBERSICHTSBILD LINKS, DETAILBILD RECHTS).....	32
ABBILDUNG 37:	CLOISITE® 30B (ÜBERSICHTSBILD LINKS, DETAILBILD RECHTS).....	32
ABBILDUNG 38:	CLOISITE® 10A (ÜBERSICHTSBILD LINKS, DETAILBILD RECHTS).....	32
ABBILDUNG 39:	HALLOYSIT (ÜBERSICHTSBILD LINKS, DETAILBILD RECHTS).....	33
ABBILDUNG 40:	RASTERKRAFT-AUFNAHMEN VON BENTONIT (NM600, JRC-REFERENZMATERIAL, VERTRAULICH).....	33
ABBILDUNG 41:	FT-IR SPEKTRUM: CLOISITE® NA ⁺ (LINKS) UND CLOISITE® 30B (RECHTS).....	35
ABBILDUNG 42:	FT-IR SPEKTRUM: CLOISITE® 10A (LINKS) UND NANOFIL5® (RECHTS).....	35
ABBILDUNG 43:	XRD-MESSUNGEN DER PULVERFÖRMIGEN NANOTONE (UNTERSCHIEDUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN TONE AUFGRUND DES PEAKS BEI KLEINEN 2θ-WERTEN, VGL. TABELLE 12).....	36
ABBILDUNG 44:	XRD-MESSUNGEN DER PULVERFÖRMIGEN NANOTONE (UNTERSCHIEDUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN TONE AUFGRUND DES PEAKS BEI KLEINEN 2θ-WERTEN, VGL. TABELLE 12).....	37
ABBILDUNG 45:	MASSENSPEKTROMETRISCHE ANALYSE DER ORGANISCH MODIFIZIERTEN TONE: NANOFIL5® (ROT), CLOISITE® 30B (BLAU), CLOISITE® 10A (GRÜN), CLOISITE® NA (SCHWARZ).....	38
ABBILDUNG 46:	NANOTON CLOISITE® NA ⁺ (AUF KOHLEBAND): GESAMTBILD (LINKS), VERTEILUNG ANHAND ALLER CHARAKTERISTISCHEN KENNIONEN (RECHTS).....	38

ABBILDUNG 47:	NANOTON CLOISITE [®] NA ⁺ : KENNION MAGNESIUM (LINKS); ORGANISCHES KENNION NICHT VORHANDEN (RECHTS).	39
ABBILDUNG 48:	NANOTON CLOISITE [®] 30B (AUF KOHLEBAND): GESAMTBILD (LINKS), VERTEILUNG ANHAND ALLER CHARAKTERISTISCHEN KENNIONEN (RECHTS)	39
ABBILDUNG 49:	NANOTON CLOISITE [®] 30B : KENNION OCTADECYLREST (C18:1) LINKS DARGESTELLT; KOPFGRUPPE DER QAC (⁺ NR ₄) (RECHTS)	39
ABBILDUNG 50:	NANOTON CLOISITE [®] 10° (AUF KOHLEBAND): GESAMTBILD (LINKS), VERTEILUNG ANHAND ALLER CHARAKTERISTISCHEN KENNIONEN (RECHTS)	40
ABBILDUNG 51:	NANOTON CLOISITE [®] 10: KENNION OCTADECYLREST (C18:0) LINKS DARGESTELLT; KOPFGRUPPE DER QAC (⁺ NR ₄) (RECHTS)	40
ABBILDUNG 52:	NANOTON NANFIL5 [®] 30B (AUF KOHLEBAND): GESAMTBILD (LINKS), VERTEILUNG ANHAND ALLER CHARAKTERISTISCHEN KENNIONEN (RECHTS)	40
ABBILDUNG 53:	NANOTON NANOFIL5 [®] : KENNION OCTADECYLREST (C18:0) LINKS DARGESTELLT; KOPFGRUPPE DER QAC (⁺ NR ₄) (RECHTS).....	41
ABBILDUNG 54:	SPEKTRENVERGLEICH ZWISCHEN DEN NANOTONEN CLOISITE [®] NA ⁺ (ROT) UND CLOISITE [®] 30B (BLAU).....	41
ABBILDUNG 55:	MASSENSPEKTRUM DER QAC AUS CLOISITE [®] 30B, C14M2EtOH, C16M2EtOH, C18:1M2EtOH UND C18M2EtOH	42
ABBILDUNG 56:	MASSENSPEKTRUM DER QAC AUS NANOFIL5 [®] , DPDMC16, SPDMC16-18 UND DSDMC18	42
ABBILDUNG 57:	CHROMATOGRAMM DES STANDARDS C14M2EtOH UND DAS ZUGEHÖRIGE MASSENSPEKTRUM; M/Z 316 BILDET DAS FÜR C14M2EtOH CHARAKTERISTISCHE MASSE ZU LADUNGS-VERHÄLTNIS.	43
ABBILDUNG 58:	CHROMATOGRAMM DES STANDARDS C16M2EtOH UND DAS ZUGEHÖRIGE MASSENSPEKTRUM; M/Z 344 BILDET DAS FÜR C16M2EtOH CHARAKTERISTISCHE MASSE ZU LADUNGS-VERHÄLTNIS.	44
ABBILDUNG 59:	VERGLEICH DER CHROMATOGRAMME VON C14M2EtOH, C16M2EtOH UND EINES BLANKS. DIE RETENTIONSZEITEN DER BEIDEN STANDARDS UNTERSCHIEDEN SICH DEUTLICH UND EINE TRENNUNG DER EINZELKOMPONENTEN IST GEGEBEN.	44
ABBILDUNG 60:	REFERENZWERKSTÜCK: POLYAMID UNDOTIERT (BLAU); TESTWERKSTÜCK MIT NANOFIL5 [®] (LILA); REFERENZWERKSTÜCK: POLYPROPYLEN UNDOTIERT (GRÜN); TESTWERKSTÜCK MIT CLOISITE [®] 30B (ROT).....	50
ABBILDUNG 61:	500 x 500 µm-AUSSCHNITT DER MIT DEM NANOTON NANOFIL5 [®] MODIFIZIERTEN PLATTE (LINKS: MIKROSKOPIE- BILD DES TESTWERKSTÜCKES (MESSPUNKTE IN ROT), RECHTS: IR-BILD DES TESTWERKSTÜCKES, IN ORANGE-ROT HOHE KONZENTRATION DES NANOTONS).....	51
ABBILDUNG 62:	VERGLEICH DER BEIDEN POLYPROPYLENWERKSTÜCKE: UNTERSCHIEDE IN ERSTER LINIE IN DEN INTENSITÄTEN NICHT IN DER LAGE DER REFLEXE.....	52
ABBILDUNG 63:	VERGLEICH DES EINFLUSSES UNTERSCHIEDLICHER PROBENPRÄPARATIONEN TONPULVER (LINKS), POTENTIELLE ZUORDNUNG BEI < 12,5° 2θ (RECHTS)	53
ABBILDUNG 64:	NATÜRLICH VERSUS ORGANISCH MODIFIZIERTE NANOTONE	53
ABBILDUNG 65:	VERGLEICH DER MASSENSPEKTROMETRISCHEN SIGNALE DES MODELL-WERKSTÜCKES KCN 939 MIT DEN SIGNALEN DER VERGLEICHSSUBSTANZ NANOFIL5 [®]	54
ABBILDUNG 66:	UNMODIFIZIERTES REFERENZWERKSTÜCK (POLYPROPYLEN), DARGESTELLT KENNION SILIZIUM (NICHT VORHANDEN)..	54

ABBILDUNG 67:	TESTWERKSTÜCK AUS POLYPROPYLEN MODIFIZIERT MIT ~ 7,7% NANOFIL5® (A-C: KENNIONEN FÜR NANOTON, D-E: KENNIONEN FÜR QAT-TENSID)	55
ABBILDUNG 68:	TESTWERKSTÜCK AUS POLYAMID MODIFIZIERT MIT ~ 6,6 % CLOISITE® 30B (A-C: KENNIONEN FÜR NANOTON, D: KENNIONEN FÜR QAT-TENSID)	55
ABBILDUNG 69:	POLYMER-TESTWERKSTÜCK MIT NANOFIL5®	56
ABBILDUNG 70:	KALIBRIERGERADEN FÜR ALUMINIUM (LINKS) UND MAGNESIUM (RECHTS)	60
ABBILDUNG 71:	ÜBERSICHT ÜBER MÖGLICHE FREISETZUNGSMECHANISMEN VON NANOSKALIGEN FÜLLSTOFFEN AUS EINER KUNSTSTOFFMATRIX (MODIFIZIERT NACH (DUNCAN AND PILLAI 2015) UND (DUNCAN 2015)).	66
ABBILDUNG 72:	ATR-FTIR SPEKTREN VON BEIDEN PROBEN VOR VERSUCHSBEGINN (ATR KORRIGIERT; ROT: DOTIERTE POLYMERPLATTE, BLAU: UNDOTIERTE POLYMERPLATTE)	69
ABBILDUNG 73:	ATR-FTIR SPEKTREN DER PROBEN UNTER STRESSBEDINGUNGEN (ATR KORRIGIERT; ROT DOTIERTE PROBE BEI ANLIEFERUNG; BLAU: UNDOTIERTE PROBE IN WASSER NACH 10 TAGEN; LILA: DOTIERTE PROBE IN WASSER NACH 10 TAGEN; GRÜN: DOTIERTE PROBE IN ESSIGSÄURE NACH 10 TAGEN; DUNKELGRÜN: DOTIERTE PROBE IN NATRIUMHYDROGENCARBONAT NACH 10 TAGEN)	69
ABBILDUNG 74:	ATR-FTIR SPEKTREN DER PROBEN UNTER STRESSBEDINGUNGEN (ATR KORRIGIERT; ROT DOTIERTE PROBE BEI ANLIEFERUNG; BLAU: UNDOTIERTE PROBE IN WASSER NACH 10 TAGEN; LILA: DOTIERTE PROBE IN WASSER NACH 10 TAGEN; GRÜN: DOTIERTE PROBE IN ESSIGSÄURE NACH 10 TAGEN; DUNKELGRÜN: DOTIERTE PROBE IN NATRIUMHYDROGENCARBONAT NACH 10 TAGEN)	70
ABBILDUNG 75:	HAUPTKOMPONENTENANALYSE DER SIGNALVERÄNDERUNGEN ÜBER DIE LAGERDAUER VON KCN939 IN WASSER (MASSIVE SYMBOLE = DOTIERT, OFFENE SYMBOLE UNDOTIERT).....	71
ABBILDUNG 76:	HAUPTKOMPONENTENANALYSE DER SIGNALVERÄNDERUNGEN ÜBER DIE LAGERDAUER VON KCN939 IN ESSIGSÄURE	71
ABBILDUNG 77:	HAUPTKOMPONENTENANALYSE DER SIGNALVERÄNDERUNGEN ÜBER DIE LAGERDAUER VON KCN939 IN NAHCO ₃	72
ABBILDUNG 78:	VERWENDETER ÜBERKOPFSCHÜTTLER (BILDQUELLE: BFR)	73
ABBILDUNG 79:	MIGRATIONSZELLE MIGRACELL® (BILDQUELLE: FIRMA GÄBNER GLASTECHNIK)	74
ABBILDUNG 80:	KALIBRIERGERADEN FÜR ALUMINIUM (LINKS) UND MAGNESIUM (RECHTS)	78
ABBILDUNG 81:	VERGLEICH DER BREAKDOWN-WAHRSCHEINLICHKEIT (BDP) VERSUS LASER-PULS-ENERGIE	83
ABBILDUNG 82:	VERGRÖßERTER AUSSCHNITT (Y-ACHSE) VON ABBILDUNG 81.....	83
ABBILDUNG 83:	OBERFLÄCHENSPEKTREN DER POLYAMID-POLYMERPLATTEN MIT CLOISITE® 30B® NACH MIGRATION MIT UNTERSCHIEDLICHEN SIMULANZMEDIEN	87
ABBILDUNG 84:	OBERFLÄCHENSPEKTREN DER POLYMERPLATTEN MIT NANOFIL5® NACH MIGRATION MIT UNTERSCHIEDLICHEN SIMULANZMEDIEN	88
ABBILDUNG 85:	TIEFENPROFIL FÜR POLYMERWERKSTÜCK KCN 944 MIT NANOFIL5® NACH DER MIGRATION: A) ETHANOL : WASSER (LINKS OBEN), B) 3 %IGE ESSIGSÄURE (RECHTS OBEN), C) WASSER (PH 5,2) (MITTE UNTEN)	89
ABBILDUNG 86:	TIEFENPROFIL FÜR POLYMERWERKSTÜCK KCN 945 MIT CLOISITE® 30B NACH DER MIGRATION: A) ETHANOL : WASSER (LINKS OBEN), B) 3 %IGE ESSIGSÄURE (RECHTS OBEN), C) WASSER (PH 5,2) (MITTE UNTEN)	90
ABBILDUNG 87:	PIXELINTENSITÄTSVERTEILUNGSBILD (BILDAUSSCHNITT 20 µM X 20 µM) DES UNDOTIERTEN POLYPROPYLEN-MODELLWERKSTÜCKS	91

ABBILDUNG 88:	PIXELINTENSITÄTSVERTEILUNGSBILD (BILDAUSSCHNITT 20 μM X 20 μM) DES DOTIERTEN POLYPROPYLEN-MODELLWERKSTÜCKS VOR DER FREISETZUNG (LINKS), NACH DER FREISETZUNG (RECHTS)	91
ABBILDUNG 89:	PIXELINTENSITÄTSKURVE DES DOTIERTEN POLYPROPYLEN-MODELLWERKSTÜCKS VOR DER FREISETZUNGSUNTERSUCHUNG.....	92
ABBILDUNG 90:	PIXELINTENSITÄTSKURVE DES DOTIERTEN POLYPROPYLEN-MODELLWERKSTÜCKS NACH DER FREISETZUNGSUNTERSUCHUNG; VERTIEFUNG MIT PFEIL GEKENNZEICHNET	92
ABBILDUNG 91:	HANDELSÜBLICHE BIERFLASCHEN AUS KUNSTSTOFF (BILDQUELLE: BfR)	96
ABBILDUNG 92:	FT-IR-SPEKTREN VON BIERFLASCHEN AUS KUNSTSTOFF (LINKS AUßENSEITE, RECHTS INNENSEITE VON FLASCHE A).	96
ABBILDUNG 93:	FT-IR-SPEKTREN VON BIERFLASCHEN AUS KUNSTSTOFF (OBEN LINKS: INNENSEITE UND OBEN RECHTS: AUßENSEITE VON FLASCHE B, RECHTS FLASCHE C)	97
ABBILDUNG 94:	MIGRATIONSMODEL: P: POLYMER; M: KONTAKTMEDIUM; D_p : DIFFUSIONSKOEFFIZIENT; K: VERTEILUNGSKOEFFIZIENT; ●: MIGRIERFÄHIGE SUBSTANZ	99
ABBILDUNG 95:	DURCH EFSA BEWERTETE QACS	105

TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1:	EMPFEHLUNGSHINWEISE FÜR DIE MINIMIERUNG EINER MÖGLICHEN FREISETZUNG VON QAC IN LEBENSMITTEL. FARB CODIERUNG (AMPELPRINZIP): GRÜN = MIGRATION UNWAHRSCHEINLICH, GELB = MIGRATION MÖGLICH, ROT = MIGRATION WAHRSCHEINLICH.	XXII
TABELLE 2:	MÖGLICHE FREISETZUNGSSZENARIEN NANOSKALIGER FÜLLSTOFFE AUS EINER KUNSTSTOFFMATRIX.	4
TABELLE 3:	TONROHSTOFF BENTONIT: STOFFBESTANDTEILE	8
TABELLE 4:	PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VERSCHIEDENER TONMINERALE MODIFIZIERT NACH (BERGAYA & LAGALY, 2013).	12
TABELLE 5:	BESTIMMENE EIGENSCHAFTEN FÜR DEN EINSATZ ALS ZUSCHLAGSTOFF (BERGAYA & LAGALY, 2013).....	13
TABELLE 6:	VERGLEICH VERSCHIEDENER NANO- UND NICHTNANOSKALIGER POLYMERFÜLLSTOFFE (JASMUND & LAGALY, 1993)	14
TABELLE 7:	ÜBERSICHT ÜBER DIE VERWENDETEN QUARTÄREN AMMONIUMSALZE	16
TABELLE 8:	UNTERSUCHTE NANOTONE UND MODELL-VERBUNDWERKSTÜCKE	23
TABELLE 9:	DISPERSIONEN AUS DEN VERSCHIEDENEN ORGANISCHEN DISPERSIONSMITTELN UND NANOTONEN VOR ULTRASCHALLBEHANDLUNG.	27
TABELLE 10:	DISPERSIONEN AUS DEN VERSCHIEDENEN ORGANISCHEN DISPERSIONSMITTELN UND NANOTONEN NACH ULTRASCHALLBEHANDLUNG	28
TABELLE 11:	ZETA-POTENTIAL DER ORGANISCH MODIFIZIERTEN NANOTONE (NANOFIL 5 [®] UND CLOISITE 30B VERHIELTEN SICH HIER GLEICH).	31
TABELLE 12:	UNTERSCHIEDUNG DER NANOTONE BEI KLEINEN 2 θ -WERTEN (BERLIN)	36
TABELLE 13:	UNTERSCHIEDUNG DER NANOTONE BEI KLEINEN 2 θ -WERTEN (POTSDAM)	37
TABELLE 14:	ÜBERSICHT ÜBER DIE UNTERSUCHTEN QAC - MASSENSPEKTREN	45
TABELLE 15:	ÜBERSICHT ÜBER DIE UNTERSUCHTEN QAC - STRUKTURFORMELN	46
TABELLE 16:	EXEMPLARISCHE ÜBERSICHT DER GEMESSENEN BLINDWERTE	58
TABELLE 17:	GEHALTSBESTIMMUNG DER ELEMENTE ALUMINIUM UND MAGNESIUM IN DEN MODELLWERKSTÜCKEN	59
TABELLE 18:	GEHALTE DER QAC IN DEM MODELLWERKSTÜCK (KCN 939)	61
TABELLE 19:	GEHALTE DER QAC IN DEM MODELLWERKSTÜCK (KCN 945)	62
TABELLE 20:	TESTBEDINGUNGEN FÜR DIE LAGERUNG IM AUTOKLAVEN.....	68
TABELLE 21:	MESSBEDINGUNGEN FÜR DIE ATR-FT-IR-MESSUNGEN.....	69
TABELLE 22:	LISTE DER LEBENSMITTELSIMULANZIEN NACH (EU, VERORDNUNG ÜBER MATERIALIEN UND GEGENSTÄNDE AUS KUNSTSTOFF, DIE DAZU BESTIMMT SIND, MIT LEBENSMITTELN IN BERÜHRUNG ZU KOMMEN, 10/2011/EU).....	74
TABELLE 23:	KONTAKTBEDINGUNGEN BEI VERWENDUNG VON LEBENSMITTELSIMULANZIEN NACH (EU, VERORDNUNG ÜBER MATERIALIEN UND GEGENSTÄNDE AUS KUNSTSTOFF, DIE DAZU BESTIMMT SIND, MIT LEBENSMITTELN IN BERÜHRUNG ZU KOMMEN, 10/2011/EU); BERÜHRUNGSDAUER	75
TABELLE 24:	KONTAKTBEDINGUNGEN BEI VERWENDUNG VON LEBENSMITTELSIMULANZIEN NACH (EU, VERORDNUNG ÜBER MATERIALIEN UND GEGENSTÄNDE AUS KUNSTSTOFF, DIE DAZU BESTIMMT SIND, MIT LEBENSMITTELN IN BERÜHRUNG ZU KOMMEN, 10/2011/EU); BERÜHRUNGSTEMPERATUR.....	75
TABELLE 25:	SIMULANZMEDIE FÜR LEBENSMITTEL.....	76
TABELLE 26:	FÜR DIE MIGRATION GEWÄHLTE PRÜFBEDINGUNGEN	76
TABELLE 27:	MIGRATIONSGEHALTE VON POLYPROPYLEN MIT NANOFIL5 [®] FÜR AL UND MG BEI 60°C	78

TABELLE 28:	MIGRATIONSGEHALTE VON POLYPROPYLEN MIT CLOISITE [®] 30B FÜR AL UND MG BEI 60°C.....	79
TABELLE 29:	MIGRATIONSGEHALTE VON POLYPROPYLEN MIT NANOFIL5 [®] FÜR AL UND MG BEI 25°C.....	79
TABELLE 30:	MIGRATIONSGEHALTE VON POLYPROPYLEN MIT CLOISITE [®] 30B FÜR AL UND MG BEI 25°C.....	80
TABELLE 31:	MIGRATIONSGEHALTE VON POLYPROPYLEN MIT CLOISITE [®] 30B FÜR QAC BEI 60°C	81
TABELLE 32:	MIGRATIONSGEHALTE VON POLYPROPYLEN MIT CLOISITE [®] 30B FÜR QAC BEI 25 °C	81
TABELLE 33:	ÜBERSICHT ÜBER DIE LICHTMIKROSKOPISCHEN AUFNAHMEN VOR UND NACH DEN FREISETZUNGSVERSUCHEN VON DOTIERTEM POLYPROPYLEN (KCN 944) (BILDAUSSCHNITT 500 µM X 500 µM)	85
TABELLE 34:	ÜBERSICHT ÜBER DIE LICHTMIKROSKOPISCHEN AUFNAHMEN VOR UND NACH DEN FREISETZUNGSVERSUCHEN VON DOTIERTEM POLYAMID (KCN 945) (BILDAUSSCHNITT 500 µM X 500 µM)	86
TABELLE 35:	ABSCHÄTZUNG DER KONSTANTEN FÜR DEN MASSENTRANSFER.....	99
TABELLE 36:	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN FÜR THEORETISCHE MODELLE.....	100
TABELLE 37:	VERGLEICH THEORETISCH ERMITTELTE QAC GEHALTE MIT EINGESETZTEN MENGEN UND EXPERIMENTELL ERMITTELTEN WERTEN.....	101

1. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Rahmen des vorliegenden Projektvorhabens wurde die mögliche Freisetzung von Nanomaterialien aus Kunststoffen anhand der Untersuchungen von polymeren Modellwerkstoffen und deren nanoskaligen Zuschlagstoffen betrachtet. Dabei standen nanoskalige Füllstoffe aus organisch modifiziertem Ton im Zentrum des Projektes. Die organische Modifikation des Tons erfolgte durch quartäre Ammoniumverbindungen (QAC), die auch eine biozide Wirksamkeit aufweisen.

Mit Hilfe der QAC entsteht aus natürlich vorkommenden Tonmineralien (meist Montmorillonit oder Bentonit), ein industriell veränderter Stoff. Die organische Modifikation in Form von QAC ist ohne spezielle chemische Prozesse nicht mehr vom Ton zu trennen. Ton und sein organischer Modifikator QAC bilden eine Einheit.

Durch die Zugabe dieser organisch modifizierten Tone kann innerhalb eines Kunststoffes, der für den Kontakt mit einem Lebensmittel vorgesehen ist (z. B. Getränkeflasche aus Plastik) eine Gasbarriere geschaffen werden, die dazu dient sauerstoffempfindliche Lebensmittel länger haltbar bzw. mit Kohlensäure versetzte Lebensmittel länger frisch zu halten.

Als Kunststoffe wurden die beiden thermoplastischen Polymere Polypropylen und Polyamid (Nylon) ausgewählt, da sie neben PET, die Kunststoffe sind, welche die Industrie für derartige Modifikationen überwiegend verwendet.

Die beiden Kunststoffe Polypropylen und Polyamid, die in Form von Modellwerkstücken vorlagen, enthielten bis zu acht Gewichtsprozent organisch modifizierte Nanotone (sogenannte nanoskalige Aluminiumsilikate). Die nanoskaligen Aluminiumsilikate waren hierbei durch unterschiedliche organische Tenside, sogenannte quartäre Ammoniumsalze (QAC) miteinander verbunden, um die nanotonspezifische Plattenstruktur der Aluminiumsilikate in ihrer vereinzelter Form zu gewährleisten. Diese Zuschlagstoffe wurden sowohl als Ausgangsstoffe (Referenz-Aluminiumsilikate) als auch im Produkt (Modellwerkstück) eingehend charakterisiert. Zugleich wurden an den polymeren Modellverbundplatten Gehaltsbestimmungen und Freisetzungsversuche durchgeführt, wobei die Verordnung 10/2011/EU und ihre Hinweise zur Prüfung von Materialien und

Gegenständen, die noch nicht mit Lebensmitteln in Berührung sind, auf spezifische Migration beachtet wurden.

Nanotonhaltige Verbundmaterialien sind eine Möglichkeit eine Gasbarriere in Getränkeflaschen aus Kunststoff zu erzeugen, um so die Haltbarkeit des Lebensmittels zu verlängern. Wird diese Option gewählt und wird Nanoton in eine polymere Matrix eingearbeitet, werden, mit Ausnahme von Polymeren aus Polyvinylalkohol, welches ein Vertreter für ein relativ hydrophiles Polymer ist, stets QAC als „Vermittler“ benötigt. Ansonsten gelingt das Einarbeiten des hydrophilen Tons in den hydrophoben Kunststoff eher ungenügend. Andere als „Vermittler“ dienende Substanzen, die nicht biozid wirksam sind, welche QAC ersetzen könnten, sind nicht bekannt.

Zusätzlich fehlen in der Überwachung sichere Nachweismethoden zur Identifizierung von Nanotonteilchen oder deren organischen Tenside, die bei Migrationsexperimenten freigesetzt werden könnten. Die innerhalb des Projektes erarbeiteten Methoden sind ein erster Schritt hin zu einer möglichen Beschreibung des Migrationsverhaltens unterschiedlichster Polymerverbindungen, die mit organisch modifizierten Silikaten versehen wurden.

Die Untersuchungen zur Freisetzung erfolgten gemäß der Verordnung der europäischen Kommission 10/2011/EU über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. Als Kontaktbedingungen wurden Raumtemperatur und 60°C bei maximal zehn Tagen gewählt, was eine Langzeitlagerung von mehr als sechs Monaten bei Raumtemperatur und niedrigeren Temperaturen simulieren sollte. Hierin ist ebenfalls eine Erhitzung auf 70 °C für eine Dauer von bis zu zwei Stunden oder Erhitzung auf 100 °C für eine Dauer von bis zu 15 Minuten eingeschlossen.

Zur Prüfung der Migration wurden drei verschiedene Lebensmittelsimulanzien, leicht saures Wasser (entspricht Wasser, das mit Kohlensäure versetzt wurde), drei prozentige Essigsäure und Ethanol : Wasser im Mischungsverhältnis 50:50 bzw. 95:5, betrachtet. Damit wurde der Verordnung 10/2011/EU entsprochen. Mit den ersten beiden Lebensmittelsimulanzien werden Lebensmittel mit hydrophilen Eigenschaften, die hydrophile Stoffe extrahieren können abgebildet. 3%ige Essigsäure ist für Lebensmittel mit einem pH-Wert unter 4,5 zu verwenden. Die

beiden anderen Lebensmittelsimulanzien, Ethanol : Wasser im Mischungsverhältnis 50:50 bzw. 95:5, werden Lebensmitteln mit lipophilen Eigenschaften zugeordnet, die lipophile Stoffe extrahieren können. Das Lebensmittelsimulanz Ethanol-Wasser im Verhältnis 50:50 wurde als Surrogat für alkoholische Lebensmittel mit einem Alkoholgehalt über 20% und für Öl-in-Wasser-Emulsionen verwendet. Das Lebensmittelsimulanz Ethanol : Wasser im Mischungsverhältnis 95:5 wurde für Lebensmittel verwendet, die an der Oberfläche freie Fette enthalten. Damit wurden alle Lebensmittelkategorien, mit Ausnahme der trockenen Lebensmittel, untersucht.

Es wurde festgestellt, dass unter geeigneten Bedingungen die Verbindung zwischen Kunststoff, nanoskaligem Zuschlagstoff und organischem Tensid als „Vermittler“ (QAC) aufgebrochen wird. Zur Migration der QAC aus dem Kunststoff in das Lebensmittelsimulanz kommt es nur dann, wenn die Polarität bzw. der Oktanol-Wasser-Koeffizient als Kennzeichen für die Lipophilie des Tensids und die des Simulanzlösemittels ähnlich sind. Falls dies nicht zutrifft, kommt es zu keiner Freisetzung, sondern zu einer Anreicherung der QACs an der Grenzfläche und keinem bzw. sehr geringem Übertritt in das Lebensmittel. Für die ungünstigste Situation, bei Gleichheit der Polarität bzw. des Oktanol-Wasser-Koeffizienten des Modifikators und des Lebensmittelsimulanzes, können größere Mengen QAC das Polymer verlassen. In einer solchen Situation konnten, basierend auf ersten vorläufigen Daten, Hinweise gefunden werden, dass das verbleibende Modellwerkstück in seiner Beschaffenheit beeinträchtigt wird. Für diesen sehr speziellen Fall konnte eine sukzessive Partikelfreisetzung nicht eindeutig ausgeschlossen werden. Solange jedoch die polymere Matrix intakt ist, ist keine partikuläre Freisetzung zu erwarten.

Um eine mögliche Freisetzung von QAC abschätzen zu können, muss daher ein System bestehend aus vier Komponenten betrachtet werden:

a) Kunststoff inklusive Polarität, b) Ton und seine Partikelstruktur (Blatt-Röhrchenstruktur) sowie Partikelgröße, c) QAC und seine Kettenlänge und Polarität bzw. sein Oktanol-Wasser-Koeffizient, d) zu verpackendes Lebensmittel und seine Polarität bzw. seine Lipophilie.

Die bisher zu diesem Zweck für Lebensmittelverpackungen eingesetzten Kunststoffe sind Polypropylen, Polyamid und PET. In einigen seltenen Fällen wurden auch Polylactide verwendet.

Als Tonmineral wurde stets Montmorillonit bzw. Bentonit, das zu etwa 65% aus Montmorillonit besteht, verwendet. Dieser Ton besteht aus Blattstrukturen, die im Zuge der organischen Modifikation vereinzelt werden (Interkalierung oder Exfolierung). Röhrenförmige Tone wurden bisher nur innerhalb von Forschungsprojekten verwendet.

QACs bestehen aus einer polaren Ammonium-Gruppe, der Kopfgruppe (rot), und einer oder mehrerer unterschiedlich langer Kohlenwasserstoffketten (R_1 für Monoalkonium bzw. R_1 und R_2 für Dialkonium-Verbindungen) (Abbildung 1).

Abbildung 1: Chemische Struktur von QAC; links Monoalkonium-, rechts Dialkonium-Verbindungen

Die Kettenlänge von R_1 / R_2 kann zwischen C8 und C18 variieren; sie sollte aber, unter Berücksichtigung der Stellungnahme der EFSA über C12 liegen (EFSA, 2014), da für diese Verbindungen eine geringere humane Toxizität erwartet wird, als für länger-kettige Vertreter. Die Polarität bzw. Lipophilie der QAC kann durch geschickte Auswahl der weiteren funktionellen Gruppen wunschgemäß eingestellt werden. Das Ziel ist es, die Struktur der QAC so zu gestalten, dass die Kettenlänge und Polarität von R_1 bis R_4 eine gute Vermischbarkeit mit dem Kunststoff gewährleisten, aber gleichzeitig eine Polarität bzw. Lipophilie zu erzeugen, die dem zukünftig zu verpackenden Lebensmittel möglichst diametral entgegen steht. Die bisher in der Literatur berichteten Oktanol-Wasser-Koeffizienten ($\log K_{ow}$), für QAC wie sie in Abbildung 1 gezeigt sind, liegen zwischen 0,3 und 3. Die Werte für zwei Ketten mit einer Kettenlänge größer C8 liegen zwischen 1,5 und 2,6 (Tezel, 2009).

Lebensmittelkategorie	Beispiel Lebensmittel	pH-Wert	Lipophilie	Testbedingung	Freisetzung von QAC	
					Cloisite® 30B	Nanofil5®
Klare alkoholfreie Getränke	Mineralwasser, aromatisierte Wässer	5,2 – 5,4	Vernachlässigbar	Wasser pH 5,2	gering	unwahrscheinlich
Klare alkoholische Getränke mit einem Alkoholgehalt von mehr als 20 Vol.-%	Kräuterliköre	3,9 – 4,2	Vernachlässigbar	3%ige Essigsäure bzw. Ethanol : Wasser 50:50	möglich	gering
Klare alkoholische Getränke mit einem Alkoholgehalt zwischen 6 und 20 Vol.-%	Wein	2,9 – 4,1				
Klare alkoholische Getränke mit einem Alkoholgehalt von weniger als 6 Vol.-%:	Bier	3,7 – 4,1				
Trübe alkoholfreie Getränke	Orangensaft	3,3 – 4,3	Vernachlässigbar	3%ige Essigsäure	Möglich, Einfluss der trüben Bestandteile im Getränk auf die Freisetzung unbekannt	
Klare alkoholfreie Getränke	koffeinhaltige Limonaden	2,5 - 3,0	Vernachlässigbar	3%ige Essigsäure	hohe Säurekonzentration kann die Oberfläche ungeeigneter Kunststoffe beeinträchtigen (z. B. Polyamid) Folge: Migration möglich	
Sahneliköre	Eierlikör	3,9 – 4,2	Zu beachten Log K_{ow} für QAC muss deutlich unter 1 liegen	Ethanol : Wasser 50:50	Migration wahrscheinlich	Migration sehr wahrscheinlich
Milch und Milchgetränke	Kuhmilch	6,5 - 6,7	Zu beachten	Ethanol : Wasser 50:50	Keine Empfehlung, Migration sehr wahrscheinlich	
Pflanzliche Öle, Öle aus Wasser-in-Öl-Emulsionen	Olivenöl	-	Zu beachten	Ethanol : Wasser 95:5	Keine Empfehlung Migration sehr wahrscheinlich	

Tabelle 1: Empfehlungshinweise für die Minimierung einer möglichen Freisetzung von QAC in Lebensmittel. Farbcodierung (Ampelprinzip): Grün = Migration unwahrscheinlich, gelb = Migration möglich, rot = Migration wahrscheinlich.

Damit lässt sich die Migration von QAC durch die exakte Struktur des organischen Tensids beeinflussen.

Um eine mögliche Freisetzung von QAC in ein Lebensmittel abschätzen zu können, ist eine genaue Kenntnis über das zu verpackende Lebensmittel nötig. Insbesondere Angaben zur Polarität und Lipophilie des Lebensmittels sind unerlässlich. Mit diesem Wissen kann durch geeignete Kombination von polaren bzw. unpolaren funktionellen Gruppen (R_3 und R_4) im tensidischen QAC eine Freisetzung in ein gegebenes Lebensmittelsimulanz weniger wahrscheinlich werden. Empfehlungshinweise, basierend auf den ersten begrenzten Daten, die im Rahmen dieses Projektvorhabens erhoben wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Eine weitere Möglichkeit um die Freisetzung von QAC im Sinne des vorbeugenden gesundheitlichen Verbraucherschutzes zu minimieren, ist, die dotierte Kunststoffschicht nicht in direkten Kontakt mit dem Lebensmittel zu bringen. Aus bis zu sieben Schichten bestehende Kunststoffmehrschichtfolien werden z. B. für die Verpackung von Schnittkäse bereits kommerziell vertrieben. In diesem Fall würde daher lediglich die innerste dieser Schichten dotiert werden, während die äußeren Schichten undotiert blieben. Eine weitere Option wäre die Kombination mit anderen Kunststoffen oder anderen Materialien, die den Übergang der QAC in das Lebensmittel erschweren bzw. verhindern.

Außerdem wurden drei, in Deutschland kommerziell erhältliche Kunststoffgetränkeflaschen auf nanoskalige Zuschlagstoffe hin untersucht. Es konnte nicht bestätigt werden, dass sich Kunststoffgetränkeflaschen, die mit quartären Ammoniumsalzen modifizierte Aluminiumsilikate enthalten, derzeit in Deutschland im Handel befinden.

Über Getränkeflaschen, die gegenwärtig im europäischen Ausland auf dem Markt sind, können keine Aussagen gemacht werden. Aufgrund der bisher nicht vorhandenen Methodik und der fehlenden Referenzmaterialien und Standards, liegen zurzeit keine Daten diesbezüglich vor.

In den USA sind drei verschiedene Kunststoffe (Polyamid (Nylon), PET und Polylactid) in Kombination mit verschiedenen mit QAC modifizierten Tonen für den Lebensmittelkontakt zugelassen. Alle Lebensmittel dürfen uneingeschränkt mit

diesen modifizierten Kunststoffen in Kontakt kommen. Im Falle der Polylactide ist lediglich die Beschränkung für den Kontakt mit Muttermilch sowie Säuglings- bzw. Kinderersatzmilch angeführt ((Food and Drug Administration, 2009), (Food and Drug Administration, 2012) und (Food and Drug Administration, 2014)).

Über die Situation in Asien liegen uns zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Informationen vor.

Ergänzend wurde eine theoretisch mathematische Betrachtung (Modeling) der Migrationsuntersuchungen durchgeführt. Hier wurde lediglich der mögliche Übergang von QAC betrachtet. Kommerziell erhältliche Programme zur Abschätzung der Partikelfreisetzung über Diffusionsvorgänge gibt es derzeit nicht. Es ist allerdings nach den bisherigen Erkenntnissen, bei einer Partikelgröße > 5 nm mit keinem Übergang zu rechnen. Erst bei Partikeln einer Größe von unter fünf Nanometern ist ein Übergang nicht auszuschließen. Die theoretischen Abschätzungen zur Freisetzung der QAC stehen mit den experimentellen Daten im Einklang.

Abschließend werden Ansätze für eine toxikologische Bewertung der organischen Tenside aufgezeigt. Basierend auf den vorliegenden Daten, ist für den Menschen, unter Berücksichtigung der oralen Aufnahme nicht mit einer Überschreitung der erlaubten Tagesdosis von 0,1 mg/kg Körpergewicht zu rechnen.

Für aquatische Organismen besteht nach den Studien von (BfR & Pieper, 2014) (Uhl, Gans, Grillitsch, Fürhacker, & Kreuzinger, 2005) jedoch durch den möglichen Eintrag von QACs ein signifikantes Gefahrenpotential, zumal weggeworfene Plastikverpackungsmaterialien der allmählichen Verwitterung unterliegen, was zur Freisetzung von QAC aus der Polymermatrix führen könnte. So werden die Gesamteinträge von fünf linearen QAC in Gewässer, die für Desinfektionszwecke eingesetzt werden, in der Schweiz nach BfR & Pieper, 2014 auf fünf Tonnen pro Jahr geschätzt.

Bei den Untersuchungen von QAC bezüglich ihrer Wirkungen auf in Wasser lebende Tierarten wurden von Uhl, Gans, Grillitsch, Fürhacker, & Kreuzinger, 2005 sehr speziesspezifische Wirkungen festgestellt. Während zahlreiche Organismen tolerant

gegenüber Konzentrationen von QACs im $\mu\text{g/l}$ Bereich sind, gibt es höchst sensible Organismen und Entwicklungsstadien bei welchen bei vergleichbaren Konzentrationen bereits mit Schädwirkungen zu rechnen ist.

Diese Autoren schlussfolgern, dass die Datenlage betreffend chronischer Auswirkungen von QACs auf aquatische Organismen wenig zufriedenstellend ist. Vor allem Daten über Beeinträchtigungen der Reproduktion, des Wachstums und der Entwicklung fehlen nach Angaben der Autoren der Studie.

2. Einleitung

Traditionell werden zur Herstellung von Kunststoffen Zuschlagstoffe verwendet. Je nach Volumenanteil wird dabei zwischen Additiven und Füllstoffen unterschieden. Bei einem Volumenanteil unter fünf Gewichtsprozenten spricht man von Additiven, darüber von Füllstoffen.

Obwohl Zuschlagstoffe im engeren Sinn keine primären Funktionsträger sind, sind sie unverzichtbare Bestandteile des Werkstoffes Kunststoff, da mit ihrer Hilfe die Optimierung des Kunststoffes erreicht wird. Diese Beeinflussung der Eigenschaften des Kunststoffes durch eine adäquate Auswahl von Zuschlagstoffen macht die vielfältige Anwendbarkeit moderner Kunststoffe aus.

Die Einarbeitung der Zuschlagstoffe in den Kunststoff bezeichnet man als Compoundierung. Das fertige Material wird deshalb auch als Kunststoffcompound bezeichnet. Da der so entstandene Verbund- oder Kompositwerkstoff andere Werkstoffeigenschaften als der polymere Werkstoff für sich alleine bzw. die einzelnen Zuschlagstoffe besitzt, kommt der genauen Abstimmung der physikalisch-chemischen Parameter der Einzelkomponenten eine zentrale Bedeutung zu. Wichtige physikalisch-chemische Parameter, die diese neuen stofflichen Eigenschaften bestimmen, sind Größe und Geometrie der Zuschlagstoffe. Werden in die Kunststoffmatrix Teilchen oder Partikel eingelagert, spricht man von Teilchenverbundwerkstoffen oder Dispersionswerkstoffen.

Das Ziel dieser maßgeschneiderte Beeinflussung und Optimierung der Werkstoffeigenschaften ist, neben der gezielten Erhöhung der thermischen oder elektrischen Leitfähigkeit, die Erhöhung der Steifigkeit, Verbesserung der Stabilität, Modifikation der Oberflächenanmutung und Veränderung der Durchlässigkeit gegenüber Gasen.

Beispiele wichtiger Füllstoffe von thermoplastischen Kunststoffen sind:

- Glasfasern, Glaskugeln und Glasbruch
- mineralische Füllstoffe wie Calciumcarbonat und Silikate z. B. Talk oder Tone
- Kohlenstofffasern oder Kohlenstofflocken
- Ruße

Ein neuer Trend, der sich in den letzten zwei Jahrzehnten abzeichnet, ist die Entwicklung von Dispersionskunststoffen, die partikuläre oder faserförmige Füllstoffe enthalten, deren Größe in mindestens einer Dimension im Nanometerbereich liegt. Damit wird der Größenbereich von 1 – 100 nm für primäre Füllstoffpartikel bzw. Füllstofffasern bezeichnet (Abbildung 2).



Abbildung 2: Erläuterung der Beziehung der verschiedenen für die Nanotechnologie wichtigen Begriffe zueinander; in Anlehnung an (DIN CEN ISO/TS 27687, 2008).

Die Kombination von nanoskaligen Füllstoffen mit klassischen Zuschlagstoffen makroskaliger Größe in einem polymeren Werkstoff eröffnet eine reiche Palette vielfältiger Anwendungsmöglichkeiten. Die möglichen Einsatzgebiete für diese Nanocompositwerkstoffe, für die es bereits kommerzielle Beispiele gibt, reichen von Werkstoffen für den Flugzeug- und Automobilbau, über den Bausektor, hin zu Kabelummantelungen und Sportartikeln zu Verpackungen von Lebensmitteln.

Die Verwendung von Silikaten als Zuschlagstoff in Kunststoffen hat eine lange Tradition. Das reiche natürliche Vorkommen dieses kostengünstigen Materials in Form von mineralischem Ton macht es zu einem interessanten Rohstoff, da es in der Natur bereits in sehr kleiner Korngröße ($< 2 \mu\text{m}$) und in Form von kleinen

„gestapelten Plättchen“ (Blattstruktur) vorkommen kann. Die Weiterentwicklung zu kleineren Korngrößen und die Vereinzelung der „gestapelten Plättchen-Pakete“, und damit der Herstellung von Ton in nanoskaliger Größe, liegen daher nahe (Abbildung 3 und Abbildung 4).

Abbildung 3: Vereinzelung der „gestapelten Plättchen-Pakete“ parallel zu den Schichtflächen bzw. Schichtpaketen in ein oder mehrere Blättchen (Nanoplättchen); Erzeugung von nanoskaligem Ton (Nanoton) (Jasmund & Lagaly, 1993).

Abbildung 4: „gestapeltes Plättchen-Paket“ eines Kaolinitis; (hexagonale Blättchen); Elektronenmikroskopische Aufnahme (Jasmund & Lagaly, 1993).

So führten die günstigen Materialeigenschaften des Nanotons im letzten Jahrzehnt zu einem starken Anstieg der Produktionsvolumina. So verfügt z. B. die Firma Nanocor[®], die auch Nanocomposite für Lebensmittelverpackungen herstellt, über eine Infrastruktur, um 45.000 Tonnen Ton-Nanopartikel pro Jahr zu produzieren (Stand 2005). Dies hatte zur Folge, dass Nanoton neben zwölf weiteren Stoffen in das „Sponsorshipprogramm der OECD aufgenommen wurde, da es sich um ein „high production volume chemical“ (HPV) handelt (OECD, 2007).

Allerdings macht es diese Vielfalt an unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten unabdingbar, die mögliche Gefährdung sowie die mögliche Exposition von nanoskaligen Füllstoffen gegenüber dem Menschen und der Umwelt besser zu verstehen.

Generell trennen Wissenschaftler, die Risiken im Bereich des gesundheitlichen Verbraucherschutzes bewerten, diese beiden Begriffe: „Gefährdung“ und „Exposition“. Die „Gefährdung“ bzw. das „Gefährdungspotential“ bezeichnet hierbei die Schädlichkeit eines Stoffes an sich, zum Beispiel, ob er giftig ist. Daraus kann

eine bestimmte Wirkung resultieren, zum Beispiel eine krebserregende oder erbgutschädigende. Ein „Risiko“ besteht jedoch erst dann, wenn der Mensch mit einem gefährlichen Stoff überhaupt in Kontakt kommt. Dabei spielt die Art des Kontaktes (Aufnahme über die Nahrung, die Haut oder die Atemwege) ebenso eine Rolle wie die Menge des aufgenommenen Stoffes. In der Wissenschaft spricht man dabei von Exposition.

Ein Risiko ist somit aus toxikologischer Sicht das Produkt aus Gefährdungspotential und Exposition. Nur so können die potentiellen Risiken von Werkstoffen, die nanoskalige Füllstoffe bzw. Additive enthalten, für den Menschen und die Umwelt sicher abgeschätzt werden.

Während es für Nanomaterialien, die im großen Volumenmaßstab produziert werden, bereits erste toxikologische Bewertungen gibt (IARC 2010), (SCCS 2013), OECD Dossier von nanoskaligen Siliziumdioxid (SiO_2 wird für 2015 erwartet.), sind bisher nur sehr wenige Expositionsuntersuchungen für nanoskalige Stoffe bzw. Produkte, die nanoskalige Stoffe enthalten, gemacht worden. Verbindliche Leitlinien und Normen zur Expositionsabschätzung fehlen in vielen Anwendungsgebieten fast vollständig. Für Kunststoffmaterialien, die im Kontakt mit Lebensmitteln stehen, wurden allerdings bereits erste Anstrengungen unternommen, diese Lücke zu füllen. Dabei wird zwischen folgenden theoretisch möglichen Freisetzungsszenarien von nanoskaligen Füllstoffen aus der Kunststoffmatrix unterschieden (Tabelle 2):

Freisetzungsart	Medium
<ul style="list-style-type: none"> • Diffusion (passiv) 	in ein externes Medium (Flüssigkeit)
<ul style="list-style-type: none"> • Desorption 	
<ul style="list-style-type: none"> • Auflösung 	
<ul style="list-style-type: none"> • Andere Freisetzung 	Abbau der Kunststoffmatrix → Freisetzung in die Umgebung / Umwelt

Tabelle 2: Mögliche Freisetzungsszenarien nanoskaliger Füllstoffe aus einer Kunststoffmatrix.

Der Fokus dieses Projektvorhabens liegt auf der Untersuchung nanoskaliger Tonfüllstoffe, die in ihrer organisch modifizierten Form, Kunststoffen, die im Kontakt

mit Lebensmittel stehen, als Zuschlagstoff in einer Menge von bis zu 10 Gewichtsprozent zugegeben werden.

3. Zielstellung

Bei diesem Projektvorhaben geht es um die Frage, inwieweit organisch modifizierter Nanoton unter Lebenszyklus-Betrachtungen aus einem Behältermaterial aus Kunststoff in ein Lebensmittel übertreten kann. Es werden dabei im Kern drei Komponenten betrachtet:

- a) der Kunststoff,
- b) der nanoskalige Ton als Füllstoff
- c) Quartäre Ammoniumverbindungen (Modifikator des Tons; „Vermittler“ zwischen Kunststoff und nanoskaligem Ton, QAC)

Es soll der Frage nachgegangen werden, ob die Komponenten b) und c) die Kunststoffmatrix verlassen können. Falls dies bejaht werden kann, ob dies gemeinsam geschieht oder, ob der Verbund zwischen nanoskaligem Ton und dem Modifikator QAC aufgebrochen wird und es somit zu einem unterschiedlichen Freisetzungverhalten kommt. Außerdem sollen unterschiedliche Bedingungen, unter welchen eine solche Freisetzung möglich sein könnte, überprüft werden. Ziel dieses Projektes das in Kooperation mit kompetenten Partnern aus dem Bereich der angewandten Polymertechnik, der Materialanalytik sowie der Lebensmittelanalytik durchgeführt wird, ist es eine analytische Methode zu entwickeln, mit der es möglich ist Nanoton sowie den Modifikator QAC nach spezifischer Migration aus Kunststoffen in Lebensmitteln und Lebensmittel-Simulanzien zu bestimmen und zu quantifizieren.

Da bereits geringe Mengen von QACs, die in Mengen von etwa 2 – 10 Massenprozent im Polymereingesetzt werden, die Fähigkeit besitzen, die Eigenschaften des Endproduktes entscheidend zu verändern, ist es notwendig eine speziell auf diese Fragestellung abgestimmte Spurenanalytik zu entwickeln.

Den Abschluss dieses Projektvorhabens soll eine erste Expositionsbeurteilung sowie eine vorläufige toxikologische Einschätzung bilden.

4. Behandelte Fragestellungen

- (1) Untersuchung des Migrationsverhaltens von zwei mit Nanoton dotierten Polymermodellwerkstoffen in Gegenwart unterschiedlicher Lebensmittel-Simulantien (Kohlendioxid gesättigtes Wasser, saure wässrige Lösung, alkoholische wässrige Lösung)
- (2) Untersuchungen nach unterschiedlicher Kontaktzeit (2 Stunden bis 10 Tage)
- (3) Untersuchungen bei unterschiedlicher Temperatur (40 °C und 60 °C)
- (4) Erste Versuche zur Untersuchung von Realproben (z. B. Getränkeflaschen)
- (5) Vorläufige Expositionsabschätzung mit anschließender toxikologischer Einschätzung (gegebenenfalls Modeling)

5. Aufbau und Struktur der Zuschlagstoffe

5.1. Aufbau und Struktur von Schichtsilikaten

Als Ausgangsmaterial für Nanoton wird in der Lebensmittelindustrie häufig Bentonit verwendet. Der Hauptbestandteil von Bentonit (60 – 80%) ist das Schichtsilikat (Blattsilikate oder Phyllosilikate) Montmorillonit. Weitere Bestandteile des Bentonits sind Quarz und Feldspat (Tabelle 3).

Haupteigenschaftsträger	Zusätzliche Minerale	Weitere Stoffe
Smektite (Montmorillonit)	Nichtquellfähige Schichtsilikate	Karbonate
Wechselagerungsminerale	Quarz, Feldspat	Organische Substanzen
	Amorphe Bestandteile	Sulfate
		Eisenhydroxide, Eisenoxide

Tabelle 3: Tonrohstoff Bentonit: Stoffbestandteile

Im Gegensatz zu anderen Silikaten liegen Schichtsilikate (Abbildung 5) in natürlicher Form bereits im Mikrometerbereich vor. Zusätzlich enthalten sie schon in dieser Form Blättchen mit einer Schichtdicke von etwa einem Nanometer (nm) (Abbildung 3 und Abbildung 4).

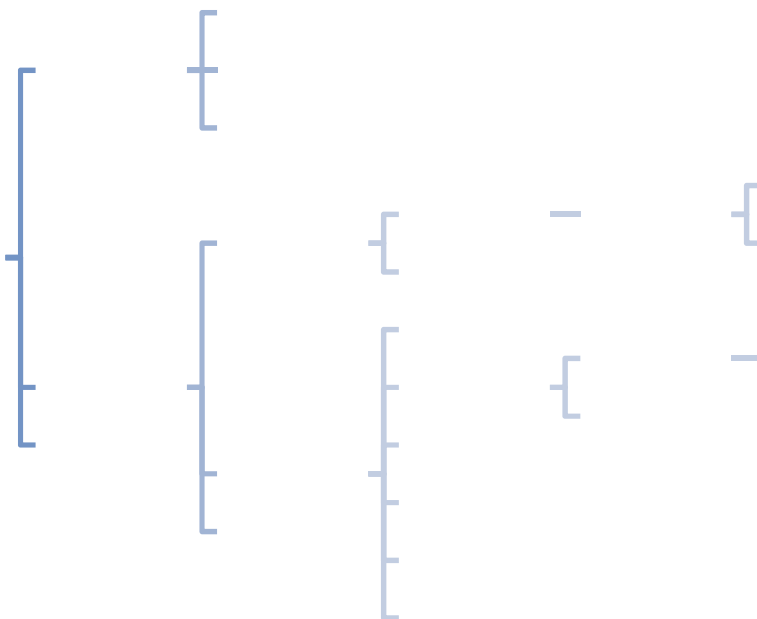


Abbildung 5: Klassifikation der Silikate in ihre wichtigsten Untergruppen inklusive der wichtigsten Ton-Untergruppen, wie z. B. Schichtsilikate (modifiziert nach (WHO, 2005)).

Schichtsilikate bestehen aus zwei Grundbausteinen: einem tetraedrischen (T) und einem oktaedrischen Baustein (O). Der tetraedrische Baustein besteht aus einem zentralen Siliziumatom, das von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben ist (Abbildung 6).

Abbildung 6: Grundbaustein I: $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder; Silizium ist von vier Sauerstoffatomen umgeben (Jasmund & Lagaly, 1993).

Je nach Art der Anordnung der eckenverknüpften Tetraeder sind unterschiedliche Strukturen möglich wie z. B. Ringe, Bänder oder Schichten. Die Einzelschichten sind hierbei jedoch untereinander nicht über weitere Si-O-Bindungen zu Gerüsten verknüpft. Die Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder erfolgt über Sauerstoffionen zu einem Netzwerk aus Sechseringen, wobei die freien Spitzen der Tetraeder in eine Richtung weisen (Abbildung 7).

Abbildung 7: Aufbau der Schichtsilikate: Silikatanionen aus Schichten eckenverknüpfter $[\text{SiO}_4]$ - Tetraeder (Jasmund & Lagaly, 1993).

Der oktaedrische Baustein hat als zentrales Atom entweder Aluminium oder Magnesium. Umgeben ist dieses zentrale Atom oktaedrisch durch je sechs Hydroxidgruppen (Abbildung 8). Die Verknüpfung der Oktaedereinheiten erfolgt über die Kanten des Oktaeders.

Abbildung 8: Grundbaustein II: $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ -Oktaeder oder $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ -Oktaeder; (Jasmund & Lagaly, 1993).

Ausgehend von diesen ecken- bzw. kantenverknüpften Grundbausteinen entstehen tetraedrische (T) bzw. oktaedrische Schichten (O) (Abbildung 9 und Abbildung 10). Innerhalb einer T-Schicht teilt sich dabei jedes Siliziumatom drei seiner Sauerstoffionen mit seinen Nachbarn. Das Si:O-Verhältnis der Schichtsilikate beträgt 2:5.

Abbildung 9: Grundbaustein Ia: Tetraederschicht bestehend aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern (Jasmund & Lagaly, 1993).

Abbildung 10: Grundbaustein IIa: Oktaederschicht bestehend aus $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ - oder $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ -Oktaedern (Jasmund & Lagaly, 1993).

Das verbindende Merkmal aller Schichtsilikate ist, dass sie aus unterschiedlichen Abfolgen dieser beiden Schichttypen bestehen. Im Falle des Kaolinit liegen gleich viele tetraedrische wie oktaedrische Schichten vor (1:1-Schichtsilikat). Alle oktaedrischen Plätze sind durch Magnesium besetzt. Im Gegensatz dazu besteht das Montmorillonit aus doppelt so vielen tetraedrischen wie oktaedrischen Schichten (2:1-Schichtsilikat, dioktaedrisch). Die oktaedrischen Plätze sind mit Aluminium nur zu zwei Dritteln besetzt, d. h. jeder dritte Platz bleibt frei. Wird aber statt eines 3-wertigen Aluminiums ein zwei-wertiges Magnesium eingebaut, kommt es zu einem Ladungsüberschuß, der durch Kationen ausgeglichen wird.

Abbildung 11: Unterteilung nach der Struktur des Hohlraumes zwischen zwei Tetraederschichten (modifiziert nach (Jasmund & Lagaly, 1993)).

Eine weitere Unterteilung berücksichtigt die Struktur und die Ionen, die sich zwischen zwei Tetraederschichten befinden. Der Hohlraum zwischen diesen zwei Schichten kann z. B. mit Kationen, Hydroxidionen, Wasser oder auch Metalloxidionen besetzt sein und diese mittels Dipol-Dipol-Kräfte oder Ionenbindungen verbinden (Abbildung 11 und Abbildung 12).

Abbildung 12: Strukturschema eines quellfähigen Dreischichtsilikats z. B. Montmorillonit (Jasmund & Lagaly, 1993).

Die Möglichkeit, Ladungsdefizite durch Kationen auszugleichen, bzw. dass Kationen sowie neutrale Moleküle in die Hohlräume der Dreischichtsilikate (TOT) wie Montmorillonit eingelagert werden können, bewirkt die Quellfähigkeit dieser Füllstoffe. Dies ist eine der wichtigsten physikalischen Eigenschaften, mit Hilfe deren natürliche Tonminerale wie Montmorillonit, das zu der Silikatgruppe der Smektite gehört, zu potentiellen Kandidaten für organische Modifikation durch kationischen Tenside wie QATs werden können (Tabelle 4). Aus der vielfältigen Substanzklasse der Silikate (Abbildung 5) erfüllen lediglich die beiden Untergruppen der Smektite und der Vermiculite diese Anforderungen. Nichtquellfähige Schichtsilikate wie Kaolinit lassen sich zwar ebenfalls z. B. durch Zermahlung in individuelle Nanoblättchen aufspalten; eine Veränderung der Polarität gelingt jedoch nicht. Dies ist aber notwendig, damit diese Zuschlagstoffe in die Kunststoffmatrix eingearbeitet werden können.

Es gibt allerdings eine Ausnahme von dieser Regel. Einige nicht quellfähige Schichtsilikate aus der Untergruppe der Kaolinite formen natürliche Hohlräume in nanoskaliger Größe, die ungefüllt bleiben, also nicht mit Wassermolekülen oder anderen Kationen besetzt werden. Der prominenteste Vertreter ist das Halloysit, das natürliche Nanoröhrchen ausbildet (Abbildung 13). Eine kommerzielle Anwendung für dieses Mineral besteht derzeit noch nicht, aber im Bereich der Forschung und

Firmenneugründungen in den USA wird über Einsatzmöglichkeiten in der Pharmazie und der Kosmetik nachgedacht (Naturalnano; Wemett, J., 2015).

Tonmineral- gruppe	Spezifische Oberfläche (m ² /g)	Kationen- austausch- kapazität (mval/100g)	Quellver- mögen	Zugäng- liche innere Ober- fläche	Wasser- haltever- mögen	Sorptions- vermögen
Kaolinit	10-150	3-5	Nein	Nein	Be- friedigend	Be- friedigend
Talk- Pyrophyllit	10-150	3-5	Nein	Nein	Be- friedigend	Be- friedigend
Smektit	600-800	70-130	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut	Sehr gut
Vermiculit	200-800	50-70	Gut	Gut	Gut	Gut
Illit	50-200	20-50	Nein	Be- friedigend	Be- friedigend	Gut
Glimmer	50-200	20-50	Nein	Be- friedigend	Be- friedigend	Gut
Chlorit	< 200	10-40	Nein	Be- friedigend	Be- friedigend	Gut

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften verschiedener Tonminerale modifiziert nach (Bergaya & Lagaly, 2013).

Abbildung 13: Verschiedene Halloysite (Elektronenmikroskopische Aufnahmen) (Yuan, et al., 2012)

Hiermit wird deutlich, dass sowohl strukturelle als auch kristallchemische Eigenschaften der Schichtsilikate darüber entscheiden, ob ein Mineral als Zuschlagstoff für Kunststoffe in Frage kommt (Tabelle 5).

Strukturelle Eigenschaften	Kristallchemische Eigenschaften
Kornform, Korngröße	Adsorption, Ionenaustausch
Gefügebildungen	Wasserbindung, Quellfähigkeit
Innere Oberfläche (Kanalbildungen)	Spezifische Oberfläche
	Oberflächeneigenschaften

Tabelle 5: Bestimmende Eigenschaften für den Einsatz als Zuschlagstoff (Bergaya & Lagaly, 2013).

Durch Aufspaltung von Montmorillonit zu Nanoton entstehen aus den Schichtsilikatblättchen individuelle Nanoblättchen mit einer Dicke von ca. 1 nm, einer Breite von ca. 50 – 200 nm und einer Länge von bis zu 1000 nm (Maul 2005; Lan Tie et al. 2001) (Abbildung 14).

Abbildung 14: Vergleich Würfelförmige zu blättchenförmige Nanopartikel (NP)

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften dieser blättchenförmigen Nanoteilchen mit klassischen Kunststoffzuschlagstoffen, fällt auf, dass sich im Wesentlichen neben der Dimensionsänderung das Aspektverhältnis ändert. Selbst im Falle des Kaolinitis können die Größenverhältnisse von vereinzelt Montmorillonitblättchen nur schwer erreicht werden (Tabelle 6).

Zuschlagstoff	Form	Dimension (μm)	Aspekt- verhältnis	Dichte (g/cm^3)
Glaskugeln	Mikrokugeln	$\varnothing 2,5$	1	2,5
Calciumcarbonat (CaCO_3)	Würfel	0,2 - 10	1	1,7
Kaolinit	Blättchen	0,5 x 5	3 - 10	2,6
Talk $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	Blättchen	0,5 x 5	3 - 10	2,8
Glasfasern	Fasern	10 x 200	20	2,5
Kohlenstofffasern	Fasern	7 x 200	30	1,6
Montmorillonit (Mt.)	Blättchen	0,001 x 0,2	100 - 500	2,4

Tabelle 6: Vergleich verschiedener nano- und nichtnanoskaliger Polymerfüllstoffe (Jasmund & Lagaly, 1993)

5.2. Modifikatoren – Quartäre Ammoniumverbindungen (QAC)

Natürliche Tone haben einen eher hydrophilen Charakter, der sich z. B. in ihrer Quellfähigkeit ausdrückt. Die meisten Kunststoffe hingegen haben, abgesehen von Kunststoffen wie Polyvinylalkohol, einen hydrophoben Charakter. Um natürliche Tone als Zuschlagstoffe in hydrophoben Kunststoffen einsetzen zu können, braucht es daher einen „Vermittler“ oder Modifikator, der die Mischbarkeit mit dem hydrophilen Ton ermöglicht. Für diese „Vermittler“-Funktion kommen in erster Linie amphotere Substanzen wie z. B. amphotere Tenside in Frage. Sie bestehen aus einem polaren und einem unpolaren Teil. Als unpolarer Teil dient eine lange Alkylkette bzw. Arylgruppen, als polarer Teil meist eine Carboxylatgruppe ($R-COO^-$) zusammen mit einer quartären Ammoniumgruppe (R_4N).

Charakteristischerweise werden zur Herstellung von organisch modifiziertem Nanoton, neben anderen Chemikalien, quartäre Ammoniumsalze (QAC) verwendet. Diese organischen Tenside lassen sich in zwei Gruppen einteilen: aliphatische und aromatische quartäre Ammoniumsalze.

In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass für die angeführten Tenside häufig Talg als Ausgangssubstanz verwendet wird. Talg ist aus chemischer Sicht eine komplexe Fettmischung, die aus folgenden Bestandteilen besteht: ca. 43% Triglyceride, ca. 15% freie Fettsäuren, ca. 23% Wachse, ca. 15% Squalene und ca. 4% Cholesterin.

Dies bedeutet, dass ausgehend von Rindertalg für die Herstellung der QAC, basierend auf den entsprechenden Fettsäuren, mit folgenden Kettenlängen gerechnet werden muss: Kettenlänge C14 (aus Myristinsäure), Kettenlänge C16 (aus Palmitinsäure), Kettenlänge C18 (aus Stearinsäure), Kettenlänge C18 mit einer Doppelbindung (18:1; aus Ölsäure), Kettenlänge C18 mit 2 Doppelbindungen (C18:2; aus Linolsäure). Eine Übersicht, der in diesem Projektvorhaben verwendeten QAC, findet sich in Tabelle 7.

Um die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Teilchen noch weiter zu modifizieren, werden, je nach Anwendungsgebiet, noch weitere quartären Ammoniumverbindungen (quaternary ammonium compound, QAC oder quaternary ammonium tensides, QAT) eingesetzt.

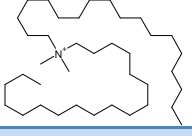
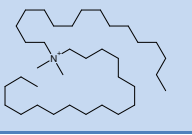
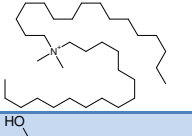
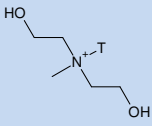
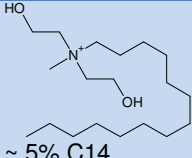
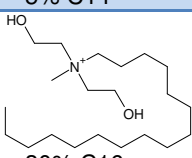
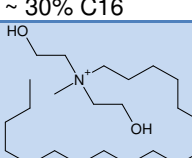
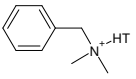
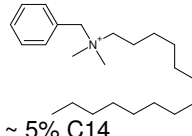
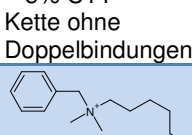
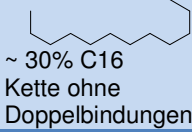
Kommerzieller Name des Tons	Verwendeter Ton	Abkürzung der QAC-Mischung	QAC-Name	QAC Chemische Formel	Anion	Abkürzung
Cloisite® Na+	Mt.	Keine	Keine	Keine	Siehe Ton	Keine
Nanofil5®	Bentonit	DSDMC18	Distearyl-dimethyl-ammonium chlorid		Chlorid	2C18M2
		SPDMC16-18	Stearyl-palmetyl-dimethyl-ammonium chlorid		Chlorid	2C1618M2
		DPDMC16	Dismyristyl-dimethyl-ammonium chlorid		Chlorid	2C16M2
Cloisite® 30B	Mt.	MT2EtOH T = Talg 	Di(2-hydroxyethyl) methyl tetradecyl ammonium chlorid	 ~ 5% C14	Chlorid	C14M2EtOH
			Di(2-hydroxyethyl) methyl hexadecyl ammonium chlorid	 ~ 30% C16	Chlorid	C16M2EtOH
			Di(2-hydroxyethyl) methyl octadecyl ammonium chlorid	 ~ 65% C18 Kette auch mit Doppelbindungen	Chlorid	C18M2EtOH
Cloisite® 10 A	Mt.	2MBHT HT = hydrierter Talg 	Dimethyl benzyl tetradecyl ammonium chlorid	 ~ 5% C14 Kette ohne Doppelbindungen	Chlorid	2MBC14
			Dimethyl benzyl hexadecyl ammonium chlorid	 ~ 30% C16 Kette ohne Doppelbindungen	Chlorid	2MBC16
			Dimethyl benzyl octadecyl ammonium chlorid	 65% C18 Kette ohne Doppelbindungen	Chlorid	2MBC18
	Halloysit	Keine	Keine	Keine	Siehe Ton	Keine

Tabelle 7: Übersicht über die verwendeten quartären Ammoniumsalze

Das Spektrum reicht von Alkyl- und Aryl-Ammoniumverbindungen bis hin zu Aminosäuren und kationischen Farbstoffen (Oh, et al. 2009; Sanchez, et al., 2005).

Abbildung 15: Ausgangsmaterial natürlicher Ton z. B. Bentonit mit Hauptbestandteil Montmorillonit (links; Bildquelle Wikipedia); organisch modifizierter Nanoton (rechts; Bildquelle BfR)

Einige dieser quartären Ammoniumverbindungen sind aus toxikologischen Gesichtspunkten als nicht unbedenklich eingestuft worden, insbesondere Ammoniumverbindungen mit aromatischen Anteilen sind kritisch zu betrachten.

5.3. Herstellung von organisch modifizierten Schichtsilikaten sowie deren Nanokomposite

Die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit nanoskaligen Zuschlagstoffen erfolgt in mehreren Teilschritten. Zum einen muss das Schichtsilikat für die Einarbeitung in das entsprechende Matrixmaterial durch eine organische Modifizierung kompatibel gemacht werden (siehe Kapitel 5.2.). Zum anderen sollen die Stapelpakete der Schichtsilikate während der Verarbeitung in einzelne nanoskalige Blättchen aufgebrochen werden, mit dem Ziel sie möglichst fein in der Kunststoffmatrix zu dispergieren.

Abbildung 16: Aufbau eines Schichtsilikates (modifiziert nach (Lan, T., 2007))

Nur so können die erwähnten maßgeschneiderten Eigenschaften des Verbundwerkstoffes gegenüber klassischen Polymerwerkstoffen erreicht werden (siehe Kapitel 2). Dafür müssen insbesondere die hohen Aspektverhältnisse sowie eine hohe spezifische Oberfläche, die charakteristisch für Smektite und Vermiculite ist, erhalten bleiben (siehe Kapitel 5.1 sowie Tabelle 4 und Tabelle 6).

Die negativen Schichtladungen im natürlichen Montmorillonit werden durch den Einbau anorganischer Erdalkalitionen wie Magnesium oder Kalzium ausgeglichen. In dieser Form können jedoch die Polymerketten des Kunststoffes nicht zwischen die einzelnen Blättchen des kompakten Schichtsilikatverbundes dringen (Abbildung 16). Unter Verwendung von organophilen Modifikatoren wird im sogenannten Kationenaustauschprozess der Abstand zwischen den durch ionische bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte zusammengehaltenen Schichtpaketen aufgeweitet und letztlich auseinandergetrieben (Abbildung 17). Dabei werden die austauschbaren Alkalitionen durch den organischen Modifikator ersetzt (Abbildung 18). Nach der Quellung und der organischen Modifikation des Silikates erfolgt die Zugabe des Zuschlagstoffes zum Polymer. Dabei diffundiert das Polymer zwischen die Tonschichten und verdrängt die Lösemittel.

Abbildung 17: Schematischer Herstellungsprozess von organisch modifiziertem Nanoton (modifiziert nach (Hoffmann, 2000))

Liegen die Stapelpakete noch gerichtet vor, obwohl sich die Polymerketten bereits in den Zwischenräumen der Blättchen befinden, spricht man von Interkalierung. Sind die Nanoblättchen hingegen vollständig in der Polymermatrix dispergiert, wobei keinerlei Stapelstruktur mehr erkennbar und keine gerichtete Orientierung der Blättchen mehr vorhanden ist, spricht man von Exfolierung.

Häufig verwendete organische Modifikatoren des Kationenaustauschverfahrens, das in wässriger Phase durchgeführt wird, sind die in Kapitel 5.2 beschriebenen QAC. Weitere mögliche Verfahren sind zum einen die „In situ-Interkalierungs-Polymerisation“, wobei das Quellen des Schichtsilikates in der Monomerlösung und die anschließende Polymerisation zwischen den Silikatschichten stattfindet.

Abbildung 18: Einfluss der Zwischenkationen (Ca, Mg) sowie von organischen Verbindungen (QAC) auf den Schichtabstand bei Smektiten z. B. Montmorillonit (Mt.) (Jasmund & Lagaly, 1993).

Zum anderen existiert die „Schmelz-Interkalierung“, die nur bei Thermoplasten angewandt wird. Hier wird das Schichtsilikat bei einer Temperatur über der Erweichungstemperatur in die Polymerschmelze eingearbeitet. Zunächst erfolgt die

Modifizierung des Schichtsilikats mit niedermolekularen Quellungsmitteln, um es anschließend mit der Polymermatrix zu extrudieren.

Während eventuell eingesetzte Lösemittel im fertigen Verbundwerkstoff nicht mehr zu finden sind, verbleiben die organischen Tenside jedoch als „Vermittler“ zwischen Silikat und Polymer bzw. als „Abstandshalter“ zwischen den vereinzelt Schichtsilikatblättchen innerhalb der Polymerdispersion (siehe Abbildung 19). Somit wird eine löchrige Barriere aus Silikatblättchen geformt, die den Gasaustausch behindern kann.

Abbildung 19: Funktion der QAC in der Polymermatrix (modifiziert nach (Hoffmann, 2000) links); Gasaustausch in der Polymerfolie (modifiziert nach (Lan, T., 2007) rechts)

Abbildung 20: Elektronenmikroskopisches Bild einer mit Nanoton dotierten Polymerfolie (Lan, T., 2007).

5.4. Eigenschaften von organisch modifizierten Schichtsilikaten in Kunststoffen

Ein gerne verwendeter Zuschlagstoff für Kunststoffpolymere sind natürliche Silikate, wie z. B. organisch modifizierte Nanotone. Unter organisch modifizierten Nanotonen versteht man Silikatblättchen, die in ihrer Dicke nanoskalig sind (Abbildung 2) und mit einem organischen Modifikator, z. B. QAC kombiniert wurden. Diese Verbindung zwischen einem Kunststoff und einem organisch modifizierten nanoskaligen Füllstoff nennt man Nanokomposit (Abbildung 21).

Abbildung 21: Nanoskalige Tonblättchen ragen aus der Kunststoffmatrix heraus, nachdem diese im Plasmastrahl abgetragen wurde (Maul, P., 2005).

Diese Tonblättchen ermöglichen, anders als bei gängigen Füll- und Verstärkungsstoffen, eine Erhöhung der Steifigkeit unter Erhalt der mechanischen Eigenschaften. Derart grundsätzliche Verbesserungen bedeuten auch eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit, da das Gewicht durch die verstärkende Wirkung der Partikel um bis zu 20% reduziert werden kann, was sich insbesondere auch bei Getränkeflaschen als bedeutsam erwiesen hat. Somit können derartige Kunststoffe als ressourcenschonend betrachtet werden.

Eine weitere Besonderheit dieser Nanotonzuschlagstoffe ist ihre Fähigkeit, die Barrierewirkung von Kunststoffen gegenüber Gasen und Flüssigkeiten zu erhöhen, wie dies derzeit mit keinem anderen Zusatzstoff in dieser Form erzielt werden kann (Chaudhry, et al., 2008); (Šimon, Chaudhry, & Bakoš, 2008); (Abbildung 22).

Abbildung 22: Vergleich der Kohlendioxid (CO₂) Retention und Sauerstoff (O₂)-Lässigkeit zwischen Polyethylenterephthalat (PET) und Imperm 103™, einem mit Nanoton dotiertem Polyamid (Lan, T., 2007).

Diese Barrierewirkung gegenüber Gasen ist für Lebensmittelverpackungen besonders wichtig, da so die Frische erhalten und die Haltbarkeit eines Lebensmittels verlängert werden kann. So eignen sich Lebensmittelverpackungen, die mit Nanotonpartikeln ausgestattet wurden, wie z. B. mit Nanoton versehene Nanokomposite, insbesondere zur Verpackung von Fleisch, Wurst, Käse oder Obst bzw. Trockenfrüchten und Nüssen. Auch für Mikrowellenprodukte werden Folien aus so dotierten Kunststoffen verwendet. Weiterhin werden Nanokomposite bei der Herstellung von Kunststoff-Flaschen für sauerstoff- und kohlendioxid-sensitive Produkte wie Bier, Limonaden, Fruchtsäfte und Ketchup verwendet (Abbildung 23). Sowohl die Kunststoff-Flaschen als auch die Kunststoff-Folien bestehen aus bis zu fünf Einzelschichten, deren innerste Schicht in Polymer eingebettete Nanotonteilchen enthalten kann (Abbildung 24).

Abbildung 23: Herstellung von Getränkeflaschen mit innerer Barrierschicht aus dotiertem Kunststoff (Lan, T., 2007).

Abbildung 24: Rasterelektronisches Bild einer mehrlagigen Kunststoffolie (Lan, T., 2007).

6. Methoden zur Materialcharakterisierung der verwendeten Werkstoffe

Innerhalb des Vorhabens wurden die in Tabelle 8 aufgeführten Nanotone sowie die folgenden Modell-Verbundwerkstücke in dotierter und undotierter Form untersucht:

Nanoton unmodifiziert	Nanoton Organisch modifiziert	Undotierte Modell-Verbundwerkstück	Dotierte Modell-Verbundwerkstück
	Nanofil5 [®] Organisch modifizierter Bentonit mit ~65% Mt.	KCN 939 Polypropylen (PP)	KCN 939 Polypropylen mit Nanofil5 [®]
		KCN 944 Polypropylen (PP) (HD120 MO + 8% 9MA)	KCN 944 Polypropylen (PP) mit Nanofil5 [®]
Cloisite [®] Na ⁺ Montmorillonit	Cloisite [®] 30B Organisch modifizierter Mt. mit MT2EtOH	KCN 945 Polyamid 6 (PA6) ((-NH-(CH ₂) ₅ -CO-)n)	KCN 945 Polyamid 6 (PA6) mit Cloisite [®] 30B
	Cloisite [®] 10A Organisch modifizierter Mt. mit DSDM		
Halloysit			

Tabelle 8: Untersuchte Nanotone und Modell-Verbundwerkstücke

Alle Nanotone lagen in Pulverform vor. Die Modell-Verbundwerkstücke lagen in Form von Platten der Größe 8,0 x 8,0 cm, einer Dicke von 1,5 mm und einem Gewicht von 7,6 g vor.

Abbildung 25: Abbildung eines Modell-Verbundwerkstückes

Die Charakterisierung von Nanomaterialien gestaltet sich ungleich komplexer als dies bei klassischen Stoffen der Fall ist. Mit der Weiterentwicklung der instrumentellen Analytik wurden auch auf diesem Gebiet in den letzten beiden Jahrzehnten viele Fortschritte erreicht. Als Beispiele sind hier Partikelzählverfahren

wie die „Dynamische Lichtstreuung“ (DLS) und die „Single Partikel Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma“ zu nennen (SP-ICP-MS). Allerdings wurden all diese Verfahren dafür entwickelt, um in erster Linie kugelförmige Nanopartikel zu messen. Die Analyse von Nanoplättchen, die Erscheinungsform der vereinzelt Schichtsilikatplättchen, dagegen ist mit sehr vielen Techniken nur sehr schwer, oder gar nicht möglich. Im Falle der Tone wird dies darüber hinaus durch zwei Faktoren erschwert: a) die Größenverteilung von Tonen kann eine Größenordnung von 1 nm bis 10 µm umfassen (niedrigster Wert: Dicke des einzelnen Silikatblattes, höchster Wert: aggregierte Silikatblätter; vgl. auch Abbildung 14). b) Silikate bestehen im Wesentlichen, lässt man den Sauerstoff (O) unberücksichtigt, aus den Elementen Silizium (Si), Aluminium (Al) und Magnesium (Mg). Diese Elemente sind aber in der Umwelt, insbesondere im Laborbereich ubiquitär vorhanden. Dies hat zur Folge, dass für all diese Untersuchungen mit großen Hintergrundbelastungen zu rechnen ist, was zu Einbußen in der Empfindlichkeit führen wird. So werden die erreichbaren Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wesentlich höher liegen als dies normalerweise in der Spurenanalytik wünschenswert wäre.

6.1. Methoden zur Partikelcharakterisierung

6.1.1. Siebung

Die klassische Methode zur Charakterisierung von Partikeln ist die Bestimmung über rotierende Siebe. So können Pulver sehr einfach in unterschiedliche Fraktionen aufgetrennt und ihre Korngröße ermittelt werden.

Abbildung 26: Schematischer Aufbau einer rotierenden Schüttelmaschine und anschließendem Wiegen

Abbildung 27: Anteil der Kornfraktionen von Cloisite[®]Na⁺ in Abhängigkeit von der Dispergierzeit (h)

Während die Technik selbst im unteren Mikrometerbereich zuverlässig misst, kann im nanoskaligen Bereich jedoch mit dieser Versuchsanordnung nur sehr schwer verlässlich analysiert werden.

6.1.2. Lichtstreuung

Zur Analyse von nanoskaligen Teilchen besser geeignet sind die sogenannten Lichtstreuverfahren, wie z. B. das dynamische Lichtstreuverfahren (DLS; auch Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) oder quasielastische Lichtstreuung (QELS) genannt).

Hier können mit Hilfe des Streulichtes eines Lasers an einer suspendierten Probe die Bewegungen von Nanopartikeln verfolgt werden. Das grundlegende Prinzip der DLS ist der Doppler-Effekt. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung bewegen sich die dispergierten Teilchen in allen Raumrichtungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, (Abbildung 28), was zu Fluktuationen der Streuintensität $i(t)$ führt (Abbildung 29). Je kleiner ein Nanopartikel ist, desto schneller bewegt er sich und desto größer ist sein Diffusionskoeffizient.

Abbildung 28: Volumenelement mit fluktuierenden Teilchen (Physikalische Chemie, 2015)

Dies bedeutet, dass durch die Lichtstreuung ein Spektrum von zur Frequenz des Primärlichtes hin verschobenen Frequenzen entsteht. Dieses Spektrum wird optisches Doppler-Shift-Spektrum $J(q, \omega)$ ($\omega = 2\pi\nu$) genannt und besteht aus einer Summe von Lorentz-Funktionen. Der Betrag q des resultierenden Wellenvektors

$$q = 4\pi n/\lambda \cdot \sin\theta/2$$

ist für einen fest installierten Laser und für eine gegebene Anordnung des Detektors bekannt und konstant.

Abbildung 29: Intensitätsfluktuation der Streustrahlung auf grund der Brownschen Molekularbewegung der streuenden Teilchen (Physikalische Chemie, 2015)

Werden diese Fluktuationen mit der Zeitskala, auf der sie passieren abgeglichen, erhält man eine Geschwindigkeitsinformation. Dies ist die Geschwindigkeit mit der sich die Nanopartikel in Lösung bewegen. Das Primärergebnis ist der Diffusionskoeffizient der Partikel, der, über die Stokes-Einstein-Beziehung, den direkten Schluss auf den hydrodynamischen Radius zulässt.

Um die Größenverteilung im DLS messen zu können, musste zunächst ein geeignetes Dispersionsprotokoll entwickelt werden. Dazu wurde jeweils 50 mg des Nanotons in ein 20-mL-Probengläschen eingewogen und 10 mL des Dispersionsmittels vorsichtig hinzugefügt, um mögliches Aufwirbeln des Tons zu vermeiden. Anschließend wurde das Probengläschen verschlossen und die Mischung geschüttelt.

Zur Ultraschallbehandlung wurde ein 200 W Bandelin Sonopuls HD 2200 (Generator), ein Bandelin electronics UW 2000 (Ultraschallwandler) und ein SH 213G mit einem 13 mm Titanteller (Ultraschallstab) verwendet. Zur Inhibition von Hitzeentwicklung diente ein 600 mL Gefäß, welches mit ca. 90 vol% Eis und ca. 10 vol% Wasser gefüllt wurde. Der Ultraschallstab wurde so in die Suspension platziert, dass er sich in der oberen Hälfte der Flüssigkeit befand. Das Eisbad soll das Probengefäß möglichst vollständig umhüllen. Die Ultraschallbehandlung wurde gestartet und 2 min bei einer Amplitude von 60% betrieben. Das Verhalten der verschiedenen Nanotone vor und nach der Ultraschallbehandlung ist in **Tabelle 9** und **Tabelle 10** zusammengefasst.

Dispersionsmittel	Löslichkeitsparameter ¹	Dispersionen				
		<i>Cloisite Na⁺</i>	<i>Cloisite 10A²</i>	<i>Cloisite 30B²</i>	<i>Nanofil 5²</i>	<i>I.31PS</i>
<i>Toluol</i>	18.2	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz
<i>m-Xylol</i>	18.0	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz
<i>Benzylalkohol</i>	23.3	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	klare Lösung, Ton gelöst	klare Lösung, Ton gelöst	trübe Lösung mit Bodensatz	Trübe Lösung, löst sich aber besser als Nanofil 5
<i>Cyclohexan</i>	16.8	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	erst trübe Lösung, Sedimentation	erst trübe Lösung, Sedimentation	erst trübe Lösung, Sedimentation	erst trübe Lösung, Sedimentation

¹ Die Einheit des Löslichkeitsparameters ist $\text{MPa}^{0.5}$

² Hansen-Löslichkeitsparameter von Cloisite 10A, Cloisite 30B, Nanofil 5 sind 18-19 $\text{MPa}^{0.5}$, 20.17 $\text{MPa}^{0.5}$ bzw. 17.76 $\text{MPa}^{0.5}$.

Tabelle 9: Dispersionen aus den verschiedenen organischen Dispersionsmitteln und Nanotonen vor Ultraschallbehandlung.

Für die beiden nanoskaligen Zuschlagstoffe – Nanofil5[®] und Cloisite[®] 30B –, die in den polymeren Modell-Verbundwerkstoffen verwendet wurden, konnten mit Hilfe eines neu entwickelten DLS Gerätes von Cordouan Technology VASCO-3 Partikelgrößenanalysator (GET laboratory, University of Toulouse), die Größenverteilungen ermittelt werden (Abbildung 30 bis Abbildung 32).

Dazu wurden die Proben in einer Konzentration von 5 mg/L für 30 min mit der Ultraschallsonde dispergiert. Anschließend wurde die Probe auf 0,01 wt% verdünnt und noch einmal für fünf Minuten mit der Ultraschallsonde behandelt. Zur Auswertung wurde die NanoQTM Software von VASCO im „Multi-Aufnahme-Modus“ verwendet, wobei jedes Korrelogramm mit dem Pade´-Laplace Inversionsalgorithmus berechnet wurde. Jede Probe wurde zwanzig Mal vermessen.

Im ersten Versuch wurde als Dispersionsmittel Toluol verwendet (siehe Abbildung 30 bis Abbildung 32), in einem zweiten Versuch wurde eine Ethanol:Wasser-Mischung (50:50) benützt.

Dispersionsmittel	Löslichkeitsparameter ¹	Dispersionen				
		<i>Cloisite Na⁺</i>	<i>Cloisite 10A²</i>	<i>Cloisite 30B²</i>	<i>Nanofil 5²</i>	<i>I.31PS</i>
<i>Toluol</i>	18.2	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	klare Lösung, Substanz am Rande ohne Dispersion smittel	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, Substanz am Rande ohne Dispersionsmittel	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz
<i>m-Xylen</i>	18.0	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	klare Lösung, Substanz am Rande ohne Dispersionsmittel	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz	klare Lösung, Substanz am Rande ohne Dispersionsmittel	klare Lösung, „gequollener“ Bodensatz
<i>Benzylalkohol</i>	23.3	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	trübe Lösung mit Bodensatz	trübe Lösung mit Bodensatz	trübe Lösung mit Bodensatz	Trübe Lösung, löst sich aber besser als Nanofil 5
<i>Cyclohexan</i>	16.8	klare Lösung, pulveriger Bodensatz	erst trübe Lösung, Sedimentation	erst trübe Lösung, Sedimentation	erst trübe Lösung, Sedimentation	erst trübe Lösung, Sedimentation

¹ Die Einheit des Löslichkeitsparameters ist $\text{MPa}^{0.5}$

² Hansen-Löslichkeitsparameter von Cloisite 10A, Cloisite 30B, Nanofil 5 sind $18\text{-}19 \text{ MPa}^{0.5}$, $20.17 \text{ MPa}^{0.5}$ und $17.76 \text{ MPa}^{0.5}$.

Tabelle 10: Dispersionen aus den verschiedenen organischen Dispersionsmittel und Nanotonen nach Ultraschallbehandlung

Abbildung 30: Intensitätsbasierte Partikelverteilung von Nanofil 5[®] (links) und Cloisite 30B (rechts) in Toluol mit Ultraschallbehandlung

Abbildung 31: Anzahlbasierte Partikelverteilung von Nanofil 5[®] (links) und Cloisite 30B (rechts) in Toluol mit Ultraschallbehandlung

Abbildung 32: Volumenbasierte Partikelverteilung von Nanofil 5[®] (links) und Cloisite 30B (rechts) in Toluol mit Ultraschallbehandlung

Aus den oben angeführten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass sich die in Suspension befindlichen Teilchen in ihrer Intensitäts- und Anzahlverteilung sehr stark gleichen. Die größte Population an Teilchen befindet sich zwischen 1230 und 2260

nm. Die volumenbasierte Verteilung wird, wie zu erwarten, von den großen Partikeln überlagert.

Abbildung 33: Intensitätsbasierte Partikelverteilung von Nanofil 5[®] (links) und Cloisite 30B (rechts) in Ethanol : Wasser (50:50) nach Ultraschallbehandlung

Abbildung 34: Anzahlbasierte Partikelverteilung von Nanofil 5[®] (links) und Cloisite 30B (rechts) in Ethanol : Wasser (50:50) nach Ultraschallbehandlung

Abbildung 35: Volumenbasierte Partikelverteilung von Nanofil 5[®] (links) und Cloisite 30B (rechts) in Ethanol : Wasser (50:50) nach Ultraschallbehandlung

Aus den Ergebnissen von Abbildung 33 bis Abbildung 35 kann geschlossen werden, dass sich das Dispersionslösemittelgemisch Ethanol : Wasser sehr viel besser zur Herstellung von stabilen Nanoton-Dispersionen eignet. Durch die verlängerte

Ultraschallbehandlung konnten die Silikatblättchen stärker vereinzelt werden. Die größte Population an Teilchen befindet sich zwischen 400 und 800 nm.

Legt man theoretische Tonpartikelgrößen zu Grunde, die von 100 - 500 nm eines Silikatblättchens in der Ebene und einer Dicke von 1 nm ausgehen, finden sich in der Suspension Silikat-Pakete bestehend aus etwa drei bis 20 Blättchen für Toluol und ein bis zwei Blättchen für Ethanol-Wasser. Diese Überlegung gilt unter der Voraussetzung, dass in erster Näherung der hydrodynamische Radius gleich dem Blättchen-Radius gesetzt wird. Eine stärkere Vereinzelnung der Blättchen wurde in der Ethanol-Wasser-Mischung erreicht. Hier reichte die zugeführte Energie während der Suspensionsherstellung für eine nahezu vollständige Vereinzelnung aus, bzw. die individuellen Blättchen aggregierten, bedingt durch die größere Verdünnung wenig.

6.1.3. Oberflächenladung

Das gemessene Zetapotential, das Maß für die Oberflächenladung der Teilchen, lag für die beiden organisch modifizierten Tone, Nanofil 5[®] und Cloisite 30B[®], zwischen 38,2 und -23,6, in Abhängigkeit des verwendeten Suspensionsmediums (Tabelle 11).

Medium Bei RT	Wasser pH 7	Wasser / Ethanol 1:1	Ethanol
Organisch modifizierter Ton	38,2 ± 1,8 mV	11,6 ± 0,8 mV	-23,6 ± 0,8 mV

Tabelle 11: Zeta-Potential der organisch modifizierten Nanotone (Nanofil 5[®] und Cloisite 30B[®] verhielten sich hier gleich).

6.1.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Zusätzlich zu den vorangegangenen Charakterisierungsmethoden wurde noch eine elektronenmikroskopische Methode ausgewählt. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops soll vor allem ein Eindruck über die Partikelgrößen der eingesetzten Nanotone, sowohl in ihrer Pulverform, als auch gebunden im Werkstück, gewonnen werden.

Abbildung 36 Cloisite® Na+ (Übersichtsbild links, Detailbild rechts)

Abbildung 37: Cloisite® 30B (Übersichtsbild links, Detailbild rechts)

Abbildung 38: Cloisite® 10A (Übersichtsbild links, Detailbild rechts)

Abbildung 39: Halloysit (Übersichtsbild links, Detailbild rechts)

Abbildung 40: Rasterkraft-Aufnahmen von Bentonit (NM600, JRC-Referenzmaterial, vertraulich)

Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 36 bis Abbildung 39 zeigen die unterschiedlichen Nanotone. Für alle untersuchten Nanotone sind kleinere und größere Aggregate sichtbar, die weit über die Nanoskaligkeit hinausreichen. Dies ist insbesondere für die natürlichen Nanotone ausgeprägt. Allerdings befinden sich neben den mikrometergroßen Aggregaten auch kleinere blättchenartige Strukturen von der Dicke einiger Nanometer. In einigen Fällen sind diese auf den großen Aggregat-Einheiten zu finden; manchmal liegen sie als segregierte Einheiten vor. Hier kommt möglicherweise die für Tone bekannte „Kartenhaus-Struktur“ zum Tragen, wobei die geladenen Tonblättchen durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Das Halloysite fällt durch seine nadelartige Struktur auf. Die Nadellänge liegt auch hier im Bereich von einigen Mikrometern, während der Nadeldurchmesser in der Nano-Dimension liegt. Allerdings treten auch bei diesen feinen Nadeln van-der-Waals-Kräfte auf und es bilden sich große Aggregate.

Vergleicht man die eigenen Aufnahmen in Abbildung 36 bis Abbildung 39 mit den Aufnahmen Abbildung 40 von Bentonit (NM600, JRC vertrauliche Daten), lassen sich auch hier Tonstrukturen im Mikrometerbereich erkennen. Die noch in der Kartenhaus-Struktur angeordneten Einzelblättchen sind deutlich sichtbar.

Diese Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen, waren etwas überraschend. Es wurde aber nach Rücksprache mit den Materialwissenschaftlern bestätigt, dass dies für die pulverförmigen Nanotone durchaus üblich ist.

6.2. Methoden zur chemischen Charakterisierung

Die chemische Charakterisierung der pulverförmigen Nanotone wurde mit Hilfe von drei verschiedenen Verfahren durchgeführt.

- a) Fourier-Transform-Infrarotspektrometrische (FT-IR) Untersuchungen
- b) Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) bzw. Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)
- c) Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrische (ToF-SIMS) Untersuchungen

6.2.1. FT-IR-Untersuchungen

Die mit QAC-Salzen modifizierten Nanotone wurden in ihrer Pulverform mit Hilfe der zerstörungsfreien Infrarot-Technik (FT-IR) im ATR-Modus (engl. attenuated total reflection, dt. abgeschwächte Totalreflexion) vermessen. Mit diesem Messmodus können nicht-transparente Feststoffe, wie z. B. Pulver und Folien, sehr empfindlich gemessen werden. Es wird die Intensität des reflektierten Lichtes detektiert, wobei die Änderung der Reflexion Rückschlüsse auf Strukturelemente des untersuchten Objektes zulässt (Alle Messungen wurden an einem Diamant-Kristall durchgeführt).

Abbildung 41: FT-IR Spektrum: Cloisite®Na⁺(links) und Cloisite®30B (rechts)

Abbildung 42: FT-IR Spektrum: Cloisite®10A (links) und Nanofil5® (rechts)

Die Abbildung 41 und Abbildung 42 weisen die charakteristische Streckschwingung für das Strukturelement Si-O-Si des Tons bei $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ auf. Außerdem ist für

Cloisite® Na⁺ (siehe Abbildung 41) bei etwa 3500 cm⁻¹ eine breite Bande zu sehen, die auf das Vorhandensein von Hydratwasser hindeutet. Die wesentlich schärferen Banden hingegen, die in den Spektren von Cloisite® 30B und 10A (Abbildung 41 und Abbildung 42) zu sehen sind, deuten auf –OH Streckschwingungen hin (~ 3400 cm⁻¹) und zeugen von Hydroxygruppen im Ton bzw. im organischen Modifier. Im Falle des Cloisite®30B sind dies die Hydroxy-Gruppen der beiden Ethanol-Gruppen.

Für die beiden mit organischen Tensiden modifizierten Tone (Abbildung 41 und Abbildung 42) ist zusätzlich eine Si-C-Streckschwingung bei ~ 2300 cm⁻¹ zu sehen. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen dem aliphatischen QAC von Cloisite® 30B und dem aromatischen Cloisite® 10 A scheint in diesem Fall allerdings nicht möglich zu sein.

6.2.2. WAXS-Untersuchungen

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) fanden am Synchrotron (BESSY) in Berlin statt. Zur Charakterisierung der einzelnen Nanotone (in Pulverform) wurde dabei die sogenannte Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS) angewandt.

Abbildung 43: XRD-Messungen der pulverförmigen Nanotone (Unterscheidung der unterschiedlichen Tone aufgrund des Peaks bei kleinen 2θ-Werten, vgl. Tabelle 12)

Nanoton	Signal
Halloysite	2 θ: 4,937° d: 1,78 nm
Cloisite® Na+	2 θ: 4,937° d: 1,78 nm
Cloisite®10A	2 θ: 4,473° d: 1.97 nm
Cloisite® 30B	2 θ: 4,822° d: 1,83 nm

Tabelle 12: Unterscheidung der Nanotone bei kleinen 2θ-Werten (Berlin)

Die beiden natürlichen Nanotone, Cloisite® Na⁺ und Halloysite, die keine chemische Modifizierung erfuhren, zeigen vergleichbare Röntgenbeugungsspektren. Die beiden organisch modifizierten Nanotone, die ähnliche QAC-Salze enthalten, unterscheiden sich deutlich von den unmodifizierten Tönen (Abbildung 43 und Tabelle 12; Nanofil 5® konnte aufgrund des Defektes von BESSY nicht mehr vermessen werden).

Darüber hinaus konnte durch einen Datenbankvergleich gezeigt werden, dass der Nanoton Halloysite neben Halloysite-7A ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Quarz (SiO_2) und Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) enthält.

Abbildung 44: XRD-Messungen der pulverförmigen Nanotone (Unterscheidung der unterschiedlichen Tone aufgrund des Peaks bei kleinen 2θ -Werten, vgl. Tabelle 12)

Nanoton	Signal
Nanofil 5®	2θ : d: 2,55 nm
Cloisite® Na ⁺	2θ : d: 1,16 nm
Cloisite®10A	2θ : d: 2,03 nm
Cloisite® 30B	2θ : d: 1,81 nm

Tabelle 13: Unterscheidung der Nanotone bei kleinen 2θ -Werten (Potsdam)

Weitere XRD-Untersuchungen fanden an der Universität Potsdam statt. Mit einem neueren Röntgenbeugungsinstrument ließen sich die vier Tonpulver anhand ihrer spezifischen Winkelstreuung unterscheiden (Abbildung 44 und Tabelle 13).

6.2.3. ToF-SIMS-Untersuchungen

Im Spektroskopie- bzw. Bild-Modus wurden alle drei pulverförmigen Nanotone Cloisite[®] sowie der Nanoton Nanofil5[®] untersucht (Abbildung 45). Die Pulver wurden auf ihren Aluminium-, Magnesium- und Siliziumgehalt hin überprüft. Ausserdem wurden die organischen Additive (QAC) anhand ihrer charakteristischen Kennionen visualisiert. Während die anorganischen Elemente Aluminium, Magnesium und Silizium wie erwartet gleichverteilt in den Pulvern vorliegen (Si >> Al > Mg), zeigt sich für die organischen Additive (QAC) mit ihren charakteristischen Kennionen ein differenziertes Bild, das hier dargestellt wird (Abbildung 46 bis Abbildung 53).

Abbildung 45: Massenspektrometrische Analyse der organisch modifizierten Tone: Nanofil5[®] (rot), Cloisite[®] 30B (blau), Cloisite[®] 10A (grün), Cloisite[®] Na (schwarz)

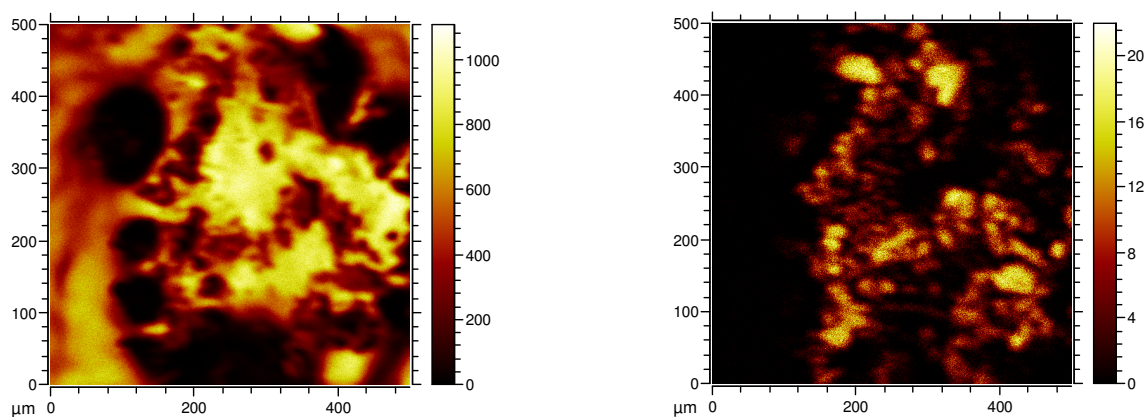


Abbildung 46: Nanoton Cloisite[®] Na⁺ (auf Kohleband): Gesamtbild (links), Verteilung anhand aller charakteristischen Kennionen (rechts)

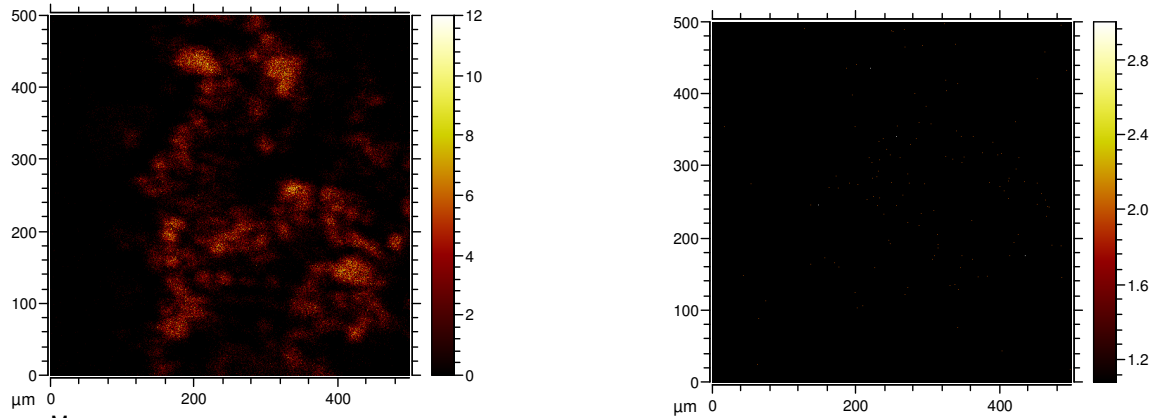


Abbildung 47: Nanoton Cloisite® Na⁺: Kennion Magnesium (links); organisches Kennion nicht vorhanden (rechts)

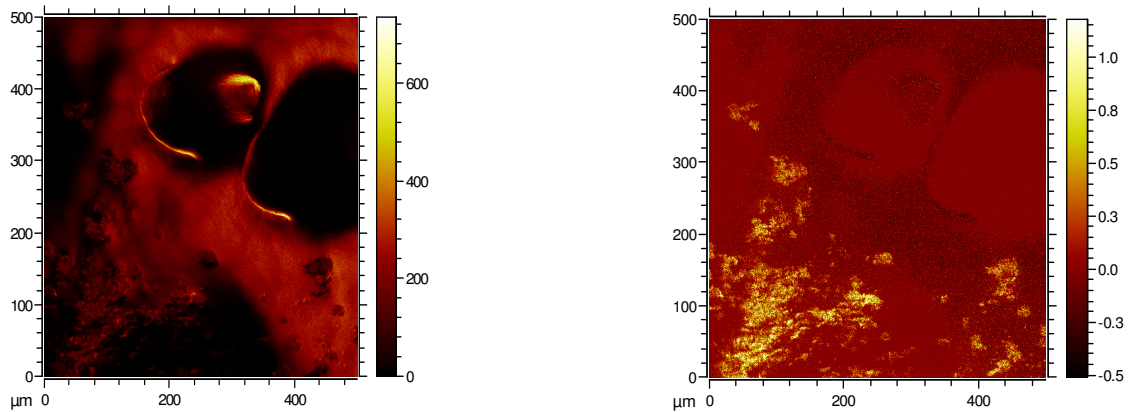


Abbildung 48: Nanoton Cloisite® 30B (auf Kohleband): Gesamtbild (links), Verteilung anhand aller charakteristischen Kennionen (rechts)

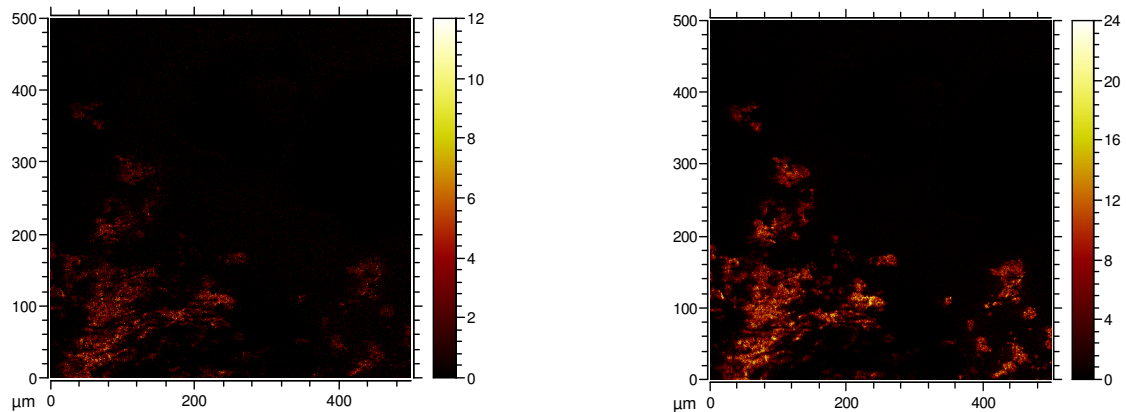


Abbildung 49: Nanoton Cloisite® 30B : Kennion Octadecylrest (C18:1) links dargestellt; Kopfgruppe der QAC (⁺NR₄) (rechts)

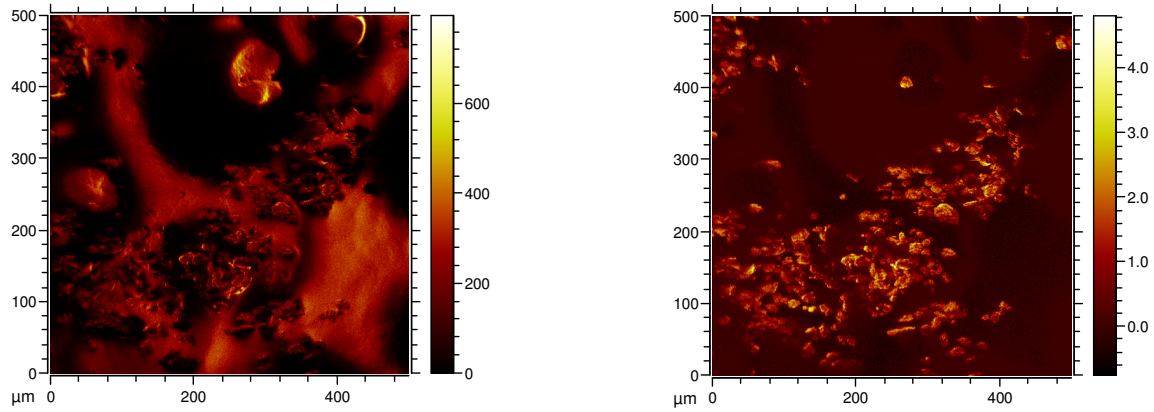


Abbildung 50: Nanoton Cloisite® 10° (auf Kohleband): Gesamtbild (links), Verteilung anhand aller charakteristischen Kennionen (rechts)

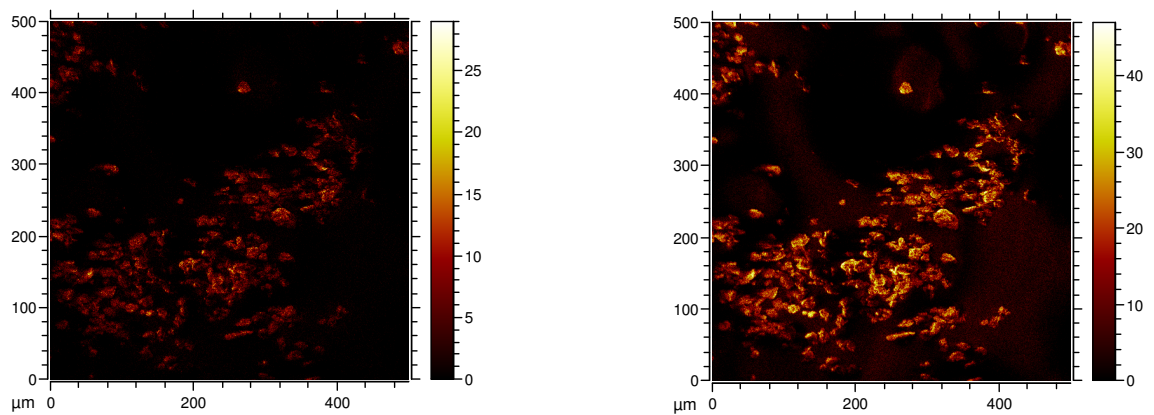


Abbildung 51: Nanoton Cloisite® 10: Kennion Octadecylrest (C18:0) links dargestellt; Kopfgruppe der QAC (+NR₄) (rechts)

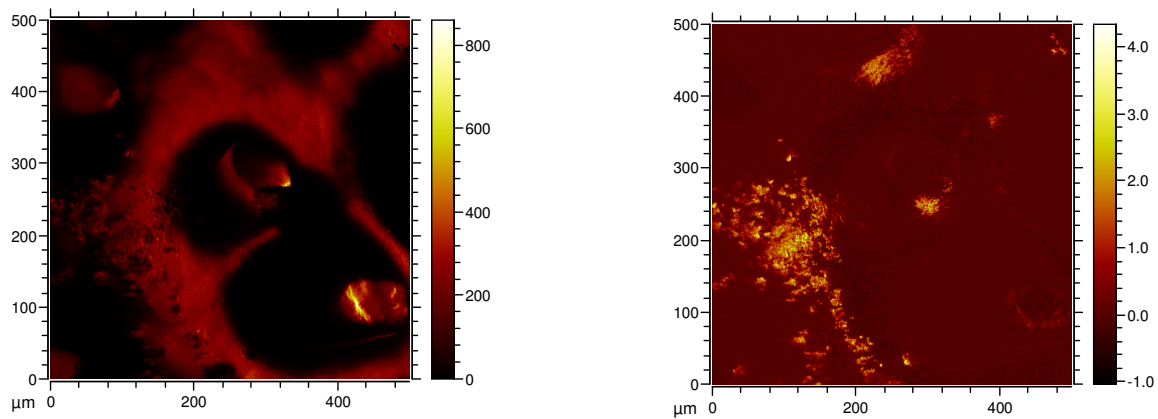


Abbildung 52: Nanoton Nanfil5® 30B (auf Kohleband): Gesamtbild (links), Verteilung anhand aller charakteristischen Kennionen (rechts)

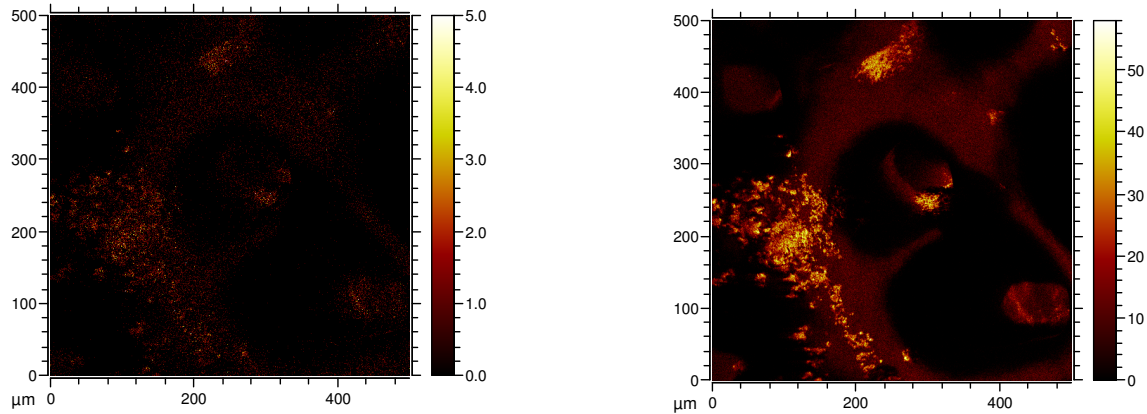


Abbildung 53: Nanoton Nanofil5[®]: Kennion Octadecylrest (C18:0) links dargestellt; Kopfgruppe der QAC (+NR₄) (rechts)

Die TOF-SIMS Visualisierungen, die auf massenspektrometrischen Informationen beruhen, lassen eine Differenzierung der Nanotone anhand der jeweils für sie charakteristischen Kennionen zu, denen die chemische Struktur der Additive (siehe Tabelle 7) zugrunde liegt.

Abbildung 54: Spektrenvergleich zwischen den Nanotonen Cloisite[®] Na⁺ (rot) und Cloisite[®] 30B (blau)

Abbildung 54 verdeutlicht dies noch einmal anhand der Massenspektren für die beiden Nanotone Cloisite[®] Na⁺ und 30B. Das Tensid MT2EtOH ist lediglich in Cloisite[®] 30B enthalten, aber nicht in Cloisite[®] Na⁺; daher sind die entsprechenden Kennionen nur im oberen Teil der Abbildung 54 zu sehen.

6.2.4. Untersuchungen mittels Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC-MS, HPLC-MS)

Zur Identifizierung und Charakterisierung der eingesetzten QAC-Salze als Modifikator der verwendeten Tone wurde eine LC-MS bzw. eine LC-MS/MS-Methode (Tandem-Massenspektrometrie) entwickelt.

Zur Methodenentwicklung wurden die Standards der Struktur C14M2EtOH, C16M2EtOH und C18M2EtOH (vgl. Tabelle 7) verwendet. Die von (Sharma A. S.-L., 2010) beschriebene Methode wurde als Ausgangspunkt für die Methodenentwicklung herangezogen. Um eine höhere Empfindlichkeit und damit eine niedrigere Nachweisgrenze zu erhalten, wurde auf eine kürzere Flüssigkeitschromatographie-Säule ausgewichen (Phenomenex: Gemini C18, 5 µm, 100 mm × 2 mm).

Mit dieser LC-MS-Methode konnten alle drei Verbindungen identifiziert werden. Die Charakterisierung und Quantifizierung erfolgte im sog. Q3-Modus mit LC-MS/MS.

Abbildung 55: Massenspektrum der QAC aus Cloisite® 30B, C14M2EtOH, C16M2EtOH, C18:1M2EtOH und C18M2EtOH

Abbildung 56: Massenspektrum der QAC aus Nanofil5®, DPDMC16, SPDMC16-18 und DSDMC18

Das Massenspektrometer ordnet die zu untersuchenden Substanzen gemäss ihres Masse zu Ladungsverhältnis (m/z) an. Dieses Verhältnis ist charakteristisch für jedes untersuchte QAT.

Zur weiteren Verifizierung der Analysenergebnisse wurden die Verbindungen mit derselben Methode und derselben Säule mit einer Ultra-LC-MS/MS von einem anderen Hersteller vermessen. Dies erlaubte zusätzlich eine Identifikation der Strukturformel der detektierten Verbindungen. Hier wurde der gesamte Massenbereich (*TIC*) gescannt und die spezifischen Tochterionenfragmente im hochaufgelösten Modus erfasst. Damit konnte die chemische Strukturformel sowie die Elementzusammensetzung der vorhandenen Standards der QAC-Additive bestätigt werden. Die Abbildung 57 bis Abbildung 59 zeigen die Ergebnisse der Spezifitätsuntersuchungen.

Abbildung 57: Chromatogramm des Standards C14M2EtOH und das zugehörige Massenspektrum; m/z 316 bildet das für C14M2EtOH charakteristische Masse zu Ladungs-Verhältnis.

Abbildung 58: Chromatogramm des Standards C16M2EtOH und das zugehörige Massenspektrum; m/z 344 bildet das für C16M2EtOH charakteristische Masse zu Ladungs-Verhältnis.

Abbildung 59: Vergleich der Chromatogramme von C14M2EtOH, C16M2EtOH und eines Blanks. Die Retentionszeiten der beiden Standards unterscheiden sich deutlich und eine Trennung der Einzelkomponenten ist gegeben.

6.2.5. Massenspektrometrische Untersuchungen – Zusammenfassende Übersicht

In den folgenden beiden Tabellen (Tabelle 14 und Tabelle 15) sind die Massenspektren und ihre charakteristischen Bruchstücke inklusive Molekulargewicht und Strukturformel der organischen Tenside (QAC) zusammengestellt.

Name	Molekülformel	Molekulargewicht	Spektrum
Cloisite® Na	Keine Modifikation	Keine Modifikation	
Cloisite® 10 A	C25H46N	360 Da	
	C27H50N	388 Da	
Cloisite® 30B	C23H48NO2	370 Da	
	C23H50NO2	372 Da	
Nanofil5®	C34H70N	493 Da	
	C34H72N	495 Da	
	C36H74N	521 Da	
	C36H76N	523 Da	
	C38H78N	549 Da	
	C38H80N	551 Da	

Tabelle 14: Übersicht über die untersuchten QAC - Massenspektren

Name	Molekülformel	Molekulargewicht	Strukturformel
Cloisite® Na	Keine Modifikation	Keine Modifikation	Keine Modifikation
Cloisite® 10 A	C25H46N	360 Da	
	C27H50N	388 Da	
Cloisite® 30B	C23H48NO2	370 Da	
	C23H50NO2	372 Da	
Nanofil5®	C34H70N	493 Da	
	C34H72N	495 Da	
	C36H74N	521 Da	
	C36H76N	523 Da	
	C38H78N	549 Da	
	C38H80N	551 Da	

Tabelle 15: Übersicht über die untersuchten QAC -Strukturformeln

6.3. Zusammenfassung der Materialcharakterisierung

Zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien wurden Techniken eingesetzt, die der Partikelcharakterisierung bzw. der chemischen Charakterisierung dienen. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei auf der möglichst genauen Beschreibung des aluminiumsilikatischen Zuschlagstoffes und nicht in der Charakterisierung der verwendeten Kunststoffe, der Bestimmung ihres Monomeranteils oder der Beschreibung der weiteren, in den Kunststoffen verwendeten Additive.

Innerhalb der Partikelanalyse gilt die exakte Beschreibung nicht-sphärischer Partikel, insbesondere der Plättchen, derzeit als eine der größten Herausforderungen der Nanoanalytik. Die meisten Messverfahren haben große Schwierigkeiten unregelmäßig geformte Teilchen mit hohen Aspektverhältnissen korrekt zu bestimmen. Daher sind all die diesbezüglich angegebenen Messwerte, obwohl sie den Stand der Technik darstellen, großen Streuungen unterlegen und daher mit signifikanten Unsicherheiten behaftet. Für die Lichtstreuverfahren gilt insbesondere, dass, zur Analyse der suspendierten Organo-Tone, nur die Instrumente verwendet werden können, die besonders leistungsfähig sind und deren anschließende Auswertung der Rohdaten die nicht-sphärische Form der Teilchen berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen stehen die erhaltenen Messergebnisse in Einklang mit der in der Literatur für Tone (Bergaya & Lagaly, 2013) angegebenen Größenordnung.

Die vier verschiedenen Verfahren zur chemische Charakterisierung des organisch-modifizierten Tons, zeigten – wie vorherzusehen war – im Vergleich ihre für sie typischen Stärken und Schwächen. So konnten mit Hilfe der FT-IR-Untersuchungen die verschiedenen modifizierten Tone voneinander unterschieden werden. Allerdings sind die für das Aluminiumsilikat typischen Banden sehr breit, und die Banden, die die QACs charakterisieren, dominieren den Wellenzahlbereich über 2000 cm^{-1} bzw. den „fingerprint“-Bereich. Eine detaillierte Interpretation, die dadurch erschwert wird, da natürliche Stoffe als Ausgangsmaterialien verwendet werden, ist daher für dieses Schnellverfahren nur begrenzt möglich.

Die Analyse der pulverförmigen Tone war für das Röntgenbeugungsverfahren WAXS eine größere Herausforderung als erwartet, wie der Vergleich der beiden verwendeten Geräte zeigt. Insgesamt liesen sich aber auch mit diesem Verfahren die unterschiedlichen Tone anhand ihres Modifikators unterscheiden.

Die Tandem-Massenspektrometrie hat im Gegensatz zu den oben erwähnten Verfahren, lediglich die Möglichkeit den Modifikator, das organische Tensid, zu detektieren. Dies gelingt aber mit einer sehr hohen Genauigkeit. So wird z. B. deutlich, dass die quartären Ammoniumverbindungen aus den natürlich vorkommenden Talg hergestellt werden.

Die ToF-SIMS kann, in Abhängigkeit in welchem Modus sie betrieben wird, die massenspektrometrischen Untersuchungen der LC-MS/MS bekräftigen, oder die Verteilung der anorganischen Elemente bzw. der organischen Verbindungen im Pulver darstellen.

Daher ist zu schließen, dass die eingesetzten Nanotone eine Partikelgröße von 200 - 800 nm haben, wobei die größte Population zwischen 400 und 800 nm liegt. Die Verteilung der QACs ist für Cloisite® 30B: C14M2EtOH 2%, C16M2EtOH 18%, C18:1M2EtOH 59% und C18M2EtOH 21% bzw. für Nanofil5®: DPDMC16 35%, SPDMC16-18 44% und DSDMC18 21%.

7. Untersuchungen von Materialien im Kontakt mit Lebensmitteln

Diese Untersuchungen sind als Ausgangspunkt für die in Kapitel 8 durchgeführten Migrationsuntersuchungen gedacht. Sie dienen der Identifizierung und Charakterisierung sowie der Quantifizierung der Zuschlagstoffe in den beiden Kunststoffen. Die physikalisch-chemische Analyse von nanoskaligen Teilchen in Produkten, in diesem Fall von Polymeren, steckt allerdings noch in den Kinderschuhen. Es bestehen noch sehr wenige etablierte Verfahren zur Bestimmung von Nanopartikeln in komplexen Medien, da dies oft an die Grenzen der derzeit verfügbaren Techniken geht. Da jedoch der Bedarf an verlässlichen analytischen Methoden sehr groß ist, beschäftigt sich das derzeit laufende EU-Forschungsvorhaben NanoDefine (NanoDefine & RIKILT, 2013) mit dieser Fragestellung.

Innerhalb dieses Projektvorhabens sollen erste Versuche zur Identifizierung und Charakterisierung sowie der Quantifizierung der Nanotone in Polypropylen- sowie Polyamid-Modell-Verbundwerkstoffen gemacht werden.

7.1. Methoden zur Charakterisierung von Füllstoffen in Polymeren

Die Methoden, die sich bereits für die Identifizierung und Charakterisierung der Rohstoffe als geeignet erwiesen haben, sollen auch für die dotierten Polymerwerkstücke eingesetzt werden (siehe Kapitel 6).

- a) Fourier-Transform-Infrarotspektrometrische (FT-IR) Untersuchungen
- b) Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) bzw. Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS)
- c) Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrische (ToF-SIMS) Untersuchungen
- d) Rasterelektronenmikroskopie

7.1.1. FT-IR-Untersuchungen

Die Referenzwerkstoffe, bestehend aus Polypropylen (Vergleichswerkstück KCN 939 bzw. KCN 944) sowie Polypropylen mit dem organisch modifizierten Ton Nanofil5[®] als Additiv bzw. Polyamid (Vergleichswerkstück KCN 945) sowie Polyamid mit dem organisch modifizierten Ton Cloisite[®] 30B als Additiv wurden mit derselben Methodik analysiert, die zuvor für die Charakterisierung der entsprechenden pulverförmigen Zuschlagstoffe (siehe Kapitel 6.2.1) verwendet wurde.

Die beiden IR-Spektren in Abbildung 60 zeigen die Unterschiede im Spektrum. (Die beiden Werkstücke KCN 939 und KCN 944 lieferten identische Ergebnisse).

Die breite Bande bei $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 60 (rot) ist wiederum auf die Streckschwingung -Si-O-Si- zurückzuführen. Die in diesem Bereich im Spektrum des Referenzwerkstückes (in Abbildung 60 (rot) zu sehenden scharfen Banden dagegen sind Deformationsschwingungen des -CH-CH- und stammen von Polypropylen.

Weitere charakteristische Banden, die eindeutig auf das Vorhandensein des Tons hindeuten gibt es allerdings nicht.

Abbildung 60: Referenzwerkstück: Polyamid undotiert (blau); Testwerkstück mit Nanofil5® (lila); Referenzwerkstück: Polypropylen undotiert (grün); Testwerkstück mit Cloisite® 30B (rot)

Für Cloisite 30B und Polyamid ergibt sich ein ähnliches Bild (blau und lila), bei $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ ist eine -Si-O-Si- Streckschwingung zu erkennen (lila). Des Weiteren liegen Valenzschwingungen zwischen 3400 und 3050 cm^{-1} vor, die von -CO-NH₂ des Polyamids stammen. Die entsprechende Deformationsschwingung des -NH- liegt zwischen 1580 und 1490 cm^{-1} . Die Deformationsschwingung des Carbonyls (-CO-) im festen Zustand ist bei 1680 bis 1630 cm^{-1} zu finden. Durch die Überlagerung der Banden des modifizierten Tons (Interferenz mit der Ethoxygruppe (EtOH) aus

C18M2EtOH bis C14M2EtOH) mit denen des Kunststoffs ist eine Unterscheidung zwischen dotiertem und undotiertem Kunststoff lediglich an der -Si-O-Si-Streckschwingung bei einer Wellenzahl von 1080 cm^{-1} möglich. Da es sich hier aber nicht um eine scharfe Bande handelt, ist dies ein verhältnismäßig unsicheres Kriterium. Somit scheint diese Methode keinen Hinweis auf die Art der Tonmodifizierung (QAT) zuzulassen.

Koppelt man das FT-IR mit einem geeigneten Mikroskop, so entsteht ein Bild der Oberfläche, die Hinweise darauf gibt, wo genau sich die Tonadditive im Werkstück befinden (Abbildung 61). Die orange-rot gekennzeichneten Flächen entsprechen Stellen mit hohem Nanotongehalt. Es konnte gezeigt werden, dass obwohl der Nanoton Nanofil5[®] homogen im gesamten Werkstück verteilt ist, es immer wieder Punkte gibt, an denen sich der Nanoton stärker konzentriert. Dieser Befund ist übereinstimmend mit der Literatur und wird von Werkstoffwissenschaftlern bestätigt. Eine vollständige Exfolierung aller Tonplättchen im gesamten Werkstück ist derzeit technisch nicht möglich.

Abbildung 61: 500 x 500 µm-Ausschnitt der mit dem Nanoton Nanofil5[®] modifizierten Platte (links: Mikroskopie-Bild des Testwerkstückes (Messpunkte in rot), rechts: IR-Bild des Testwerkstückes, in orange-rot hohe Konzentration des Nanotons)

7.1.2. WAXS-Untersuchungen

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen (XRD) fanden am Synchrotron (BESSY) in Berlin statt. Zur Charakterisierung der beiden Testwerkstücke wurde dabei die sogenannte Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS) angewandt.

Die Beugungsspektren für das Testwerkstück (Polyamid mit Nanofil5[®]) und das entsprechende Vergleichswerkstück sind in Abbildung 62 zu sehen.

Abbildung 62: Vergleich der beiden Polypropylenwerkstücke: Unterschiede in erster Linie in den Intensitäten nicht in der Lage der Reflexe

Die Messungen belegen die homogene Verteilung des Nanotons Nanofil5[®] im Testwerkstück. Da der im Polypropylen verwendete modifizierte Ton zu dem Zeitpunkt der Messungen nicht als Referenzmaterial in Pulverform zur Verfügung stand, war es allerdings nicht möglich anhand der XRD-Messungen den im Polypropylen eingearbeiteten Nanoton anhand seiner pulverförmigen Einzelkomponenten eindeutig zuzuordnen. Festzustellen ist, dass die Unterschiede in erster Linie die Intensitäten betreffen und nicht in der Lage der Reflexe zu sehen sind, d. h. eine Zuordnung der Tonanteile im Winkelbereich $> 10^\circ 2\theta$ ist nicht eindeutig möglich (Abbildung 62). Auch eine unterschiedliche Probenpräparation hat keinen signifikanten Einfluss auf die Lage der Reflexe im Diagramm ((Abbildung 63, links, Vergleich mit synthetischen Nanobeads). Auch bei einem Vergleich mit synthetischen Nanobeads ist keine Unterscheidung aufgrund der Lage der Reflexe möglich. Die Intensitätsunterschiede dagegen sind stark von der Probenpräparation abhängig. Die einzige Unterscheidungsmöglichkeit liegt in einem Winkelbereich zwischen $3,5 - 12,5^\circ 2\theta$ (Abbildung 63, rechts). Der wünschenswerte Winkelbereich $< 5^\circ 2\theta$ hingegen liegt außerhalb der technischen Möglichkeiten des verwendeten Instrumentes.

Abbildung 63: Vergleich des Einflusses unterschiedlicher Probenpräparationen Tonpulver (links), potentielle Zuordnung bei $< 12,5^\circ 2\theta$ (rechts)

Abbildung 64: Natürlich versus organisch modifizierte Nanotone

Weicht man allerdings auf Beugungswinkel von Werten $< 12,5^\circ 2\theta$ aus, lässt sich zeigen, dass in der Polypropylen-Polymerprobe kein unmodifizierter Nanoton als Additiv verwendet wurde (Abbildung 64), sondern mit QAT behandelte Tone.

7.1.3. ToF-SIMS Untersuchungen

Mit der oberflächen-sensitiven, aber destruktiven Methode ToF-SIMS wurde ein Ausschnitt der beiden Polypropylenpolymer-Platten analysiert (500 x 500 μm -Ausschnitt). Das undotierte Verbundwerkstück ist in Abbildung 66 dargestellt. Der massenspektrometrische Vergleich des Referenzspektrums der Vergleichssubstanz Nanofil5 mit dem massenspektrometrischen Profil des dotierten Kunststoffes KCN 939, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 65).

Wechselt man vom Spektren- in den Bildmodus, gilt für das dotierte Modellwerkstück, je heller bzw. je röter/gelber die dargestellten Areale sind, desto mehr wurde von dem angegebenen Element / Molekül gefunden.

Abbildung 65: Vergleich der massenspektrometrischen Signale des Modell-Werkstückes KCN 939 mit den Signalen der Vergleichssubstanz Nanofil5®

Die Aufnahmen in Abbildung 67 und Abbildung 68 zeigen für die Elemente Silizium, Aluminium, Magnesium sowie für den Modifikator die vorliegende Verteilung.

Dies bedeutet, ToF-SIMS ist in der Lage nicht nur zwischen modifiziertem und unmodifiziertem Referenzwerkstück zu unterscheiden. Die Technik gibt auch einen Hinweis auf die Art der Modifikation, was mit den anderen eingesetzten Verfahren nur in begrenztem Umfang möglich ist.

Abbildung 66: Unmodifiziertes Referenzwerkstück (Polypropylen), dargestellt Kennion Silizium (nicht vorhanden)

A) Silizium-Gehalt

B) Aluminium-Gehalt

C) Magnesium-Gehalt

D) Modifikator (QAT C18:0 m/z = 551)

Abbildung 67: Testwerkstück aus Polypropylen modifiziert mit ~ 7,7% Nanofil5®
(A-C: Kennionen für Nanoton, D-E: Kennionen für QAT-Tensid)

A) Silizium-Gehalt

B) Aluminium-Gehalt

C) Magnesium-Gehalt

D) Modifikator (QAT C18:0 ; m/z = 372)

Abbildung 68: Testwerkstück aus Polyamid modifiziert mit ~ 6,6% Cloisite®30B
(A-C: Kennionen für Nanoton, D: Kennionen für QAT-Tensid)

7.1.4. Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen

Die Analyse der Polymer-Testwerkstücke mittels Rasterelektronenmikroskopie ist mit einigen Schwierigkeiten behaftet, da ein ausreichender Kontrast der milchigen Werkstücke erreicht werden muss. Außerdem laden sich die Objekte aufgrund der Polymermatrix während der Untersuchung sehr stark auf, was eine gute Schärfeneinstellung erschwert.

Dennoch weisen die hellen Einschlüsse im Testwerkstück auf Nanotondotierungen hin (Abbildung 69).

Abbildung 69: Polymer-Testwerkstück mit Nanofil5®

7.2. Methoden zur Quantifizierung von Füllstoffen in Polymeren

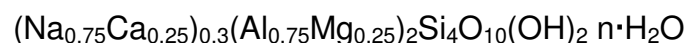
Die nanoskaligen Zuschlagstoffe Cloisite 30B[®] und Nanofil5[®] bestehen im Wesentlichen aus Montmorillonit und dem entsprechenden organischen Modifikator (QAC). Da es sich bei Montmorillonit um einen anorganischen Stoff und bei den organischen Modifikatoren um organische Substanzen handelt, müssen für die Quantifizierung des modifizierten Tons zwei verschiedene Techniken verwendet werden. Dies bedeutet die Quantifizierung des modifizierten Tons erfolgt in zwei getrennten Schritten. Die anorganischen Elemente Aluminium (Al) und Magnesium (Mg), die kennzeichnend für Montmorillonit sind, werden über ein Massenspektrometer, das induktiv mit einem Plasma gekoppelt (ICP-MS) ist, quantifiziert

Der Gehalt des organischen Anteils, bestimmt durch die verwendeten QAC, wird mittels Tandem-Massenspektrometrie bestimmt.

7.2.1. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Für die Bestimmung der anorganischen Anteile im Ton wird die Zusammensetzung von Bentonit und Montmorillonit zugrunde gelegt. Bentonit ist ein Tonmineral, das zu 65 % aus Montmorillonit besteht. Die übrigen Anteile machen Feldspat und Quarz, Glimmer und Calcit aus.

Montmorillonit hat die chemische Zusammensetzung:



Für alle weiteren Betrachtungen wird für das Kristallwasser $n = 1$ angenommen.

Damit ergibt sich für Montmorillonit eine theoretische Molmasse von 385 g/mol.

In das dotierte Verbundwerkstück Polypropylen (KCN 939) wurden 7,7% organisch modifizierter Ton zugemischt. Im Falle von Polyamid (KCN 945) wurden 6,6% zugefügt.

Der Gehalt des eingesetzten Tones wird mit Hilfe der beiden Isotope ²⁷Al und ²⁶Mg bestimmt. Silizium wird nicht für die Bestimmung des Tongehaltes herangezogen, da es in Form von Glasbauteilen im Inneren des ICP-MS-Instruments vorkommt und es so zu Überbefunden kommen könnte.

Um den Aluminium- bzw. Magnesiumgehalt der Kunststoffplatten mit Hilfe der ICP-MS analysieren zu können, ist ein säurehaltiger Verdau notwendig. Hierbei werden alle Bestandteile in ihre ionische Form überführt. Für die Säureaufschlüsse wurden

etwa hundert Milligramm Polymerplatte mit einem aluminium- bzw. magnesiumfreien Keramikmesser grob zerkleinert. Diese so vorbereitete Probe wurde in Mikrowellengefäßen aus Teflon überführt und mit einer Säuremischung aus 2 mL Wasserstoffperoxid (H₂O₂), 1 mL Salzsäure (HCl), 8 mL Salpetersäure (HNO₃) und 2 mL Flusssäure (HF) versetzt, wobei die Flusssäure als letztes hinzugegeben wird. Der Aufschluss in der Hochdruckmikrowelle wurde bei 210°C über 6 Stunden durchgeführt. Zur anschließenden Komplexierung der Flusssäure mit Borsäure (H₃BO₃) wurden 10 mL einer kaltgesättigten H₃BO₃-Lösung zugesetzt und 2 Stunden auf 180°C erhitzt. Der Aufschluss wurde mit Reinstwasser auf 50 mL aufgefüllt und auf 1:2000 verdünnt, um die Salzfracht der Lösung zu verringern und die Konzentration der Elemente Aluminium und Magnesium in den linearen Bereich der ICP-MS zu bringen. Als ionische Standards wurden Scandium und Indium verwendet. Als Referenzmaterial diente pulverförmiger Ziegelton (NIST SRM 679).

	Blindlösung [ng/mL]						Mittelwert	Relative Standardabweichung in % (%RSD)
	1	2	3	4	5	6		
Al	0,1	0,2	0,5	0,3	0,5	0,6	0,4	53,6
Mg	u. N.	u. N.	u. N.	u. N.	0,06	u. N.	0,1	244,9

u. N.: unter der Nachweisgrenze

Tabelle 16: Exemplarische Übersicht der gemessenen Blindwerte

In Tabelle 16 sind exemplarisch Blindwerte für die Elemente Aluminium und Magnesium angegeben. Durch das ubiquitäre Vorkommen dieser beiden Elemente, insbesondere von Aluminium im Laborbereich, sind die Blindwerte verhältnismäßig hoch und unterliegen großen Schwankungen. Dies wirkt sich nachteilig auf die Empfindlichkeit der Messmethode und damit auf die Nachweis- und Bestimmbarkeitsgrenze aus. Der Arbeitsbereich der Methode liegt bei 0,2 bis 20 ppb. Für diesen Bereich konnte für beide Elemente ein lineares Verhalten gezeigt werden (Abbildung 70). Die Korrelationskoeffizienten lagen zwischen 0,999 und 0,99988. Die Ergebnisse der Gehaltsbestimmung sowie die Reproduzierbarkeit des Mikrowellenaufschlusses anhand der beiden Modellwerkstücke inklusive der

Berechnung des Mittelwertes, der Standardabweichung und der relativen Standardabweichung von fünf Aufschlüssen sind in Tabelle 17 zusammengefasst

Modellwerkstück	KCN 939	KCN 945
Kunststoff	Polypropylen	Polyamid
Organo-Ton	Nanofil5 [®]	Cloisite [®] 30B
Theoret. Konzentration an Organo-Ton	7,7%	6,6%
Aluminium Gehalt (Mittelwert)	5,82 ng/mL	5,06 ng/mL
Aluminium (Standardabweichung)	0,72	0,42
Aluminium %RSD	12,4	8,5
Theoret. Gehalt an Al im Ton	8,09 ng/mL	6,93 ng/mL
Vergleich mit theoret. Wert Aluminium	71,94%	73,02%
NIST SRM 679 Aluminium (Einwaage 5 mg)	4,32 ng/mL	
Zertifizierter Gehalt an Al im Ton	5,51 ng/mL	
Vergleich mit zertifiziertem Wert Aluminium	78,3%	
Magnesium Gehalt (Mittelwert)	2,12 ng/mL	1,71 ng/mL
Magnesium (Standardabweichung)	0,11	0,16
Magnesium %RSD	5,2	9,4
Theoret. Gehalt an Mg im Ton	2,43 ng/mL	2,09 ng/mL
Vergleich mit theoret. Wert Magnesium	87,24%	81,82%
NIST SRM 679 Magnesium	6,72	
Zertifizierter Gehalt an Mg im Ton	7,55 ng/mL	
Vergleich mit zertifiziertem Wert Magnesium	89,00%	

Tabelle 17: Gehaltsbestimmung der Elemente Aluminium und Magnesium in den Modellwerkstücken

Abbildung 70: Kalibriergeraden für Aluminium (links) und Magnesium (rechts)7.2.2. Flüssigchromatographische Analytik (LC-MS/MS)

Nach den Untersuchungen in Kapitel 6.2.4 Abbildung 55 und Abbildung 56 liegt in den Polymerwerkstücken folgende Verteilung an QAC vor, die in

Tabelle 18 zusammengestellt ist.

Die Bestimmung der organischen Tenside (QAC) in den Polymerplatten erfolgte durch die quantitative Analyse der eingesetzten organisch modifizierten Tone und einer Rückrechnung auf die verwendete Konzentration in den Modellwerkstoffen.

Eine direkte Quantifizierung aus den Kunststoffen scheiterte an der ungenügend verlaufenden Auflösung in organischen Lösemitteln mit anschließender Umfällung in Methanol.

Es wurden Testversuche durch Lösen des Polymers in einem unpolaren organischen Lösungsmittel in moderater Hitze und kochen unter Rückfluss durchgeführt. Nach dem Erkalten dieser Suspension wurde mit Methanol ausgeschüttelt. Für das Polyamid-Werkstück wurde eine Mischung aus Phenol : Toluol im Verhältnis 45 : 55, bei einer Temperatur von 55 °C gewählt. Für Polypropylen wurde auf Toluol bei 100 °C zurückgegriffen. Allerdings gelang das Überführen der amphoteren QAC in die methanolische Phase nur ungenügend. Deshalb wurde auf diesen Ansatz verzichtet. Deshalb erfolgte die Quantifizierung der QAC aus derselben Charge, die für die Herstellung des Polymeren Werkstoffes benutzt wurde, nach der Methode von (Sharma A. S.-L., 2010), allerdings mit einer etwas kürzeren LC-Säule (100 mm statt 150 mm). Die Ergebnisse der Gehaltsbestimmung anhand der beiden Modellwerkstücke, durch Rückrechnung auf die tatsächlich eingesetzten Mengen inklusive der Berechnung des Mittelwertes, der Standardabweichung und der relativen Standardabweichung von sechs Messungen sind in Tabelle 18 und Tabelle

19 zusammengefasst. Alle Angaben beziehen sich auf ein Gramm Polymerwerkstück. Alle Messungen wurden fünf Mal wiederholt.

Modellwerkstück	KCN 939
Kunststoff	Polypropylen
Organo-Ton	Nanofil5®
Theoret. Konzentration an Organo-Ton	7,7%
Theoret. Konzentration an QAC	90 meq
DPDMC16/C16	35 %
Theoret. Gehalt	12,57 mg
Ermittelter Gehalt (Mittelwert)	10,22 mg
Standardabweichung	0,47
%RSD	4,6
Vergleich ermittelter Gehalt / theoret. Gehalt	81,30%
SPDMC16/C18	44 %
Theoret. Gehalt	15,80 mg
Ermittelter Gehalt (Mittelwert)	11,57 mg
Standardabweichung	0,58
%RSD	5,01
Vergleich ermittelter Gehalt / theoret. Gehalt	73,21%
DSDMC18/C18	21%
Theoret. Gehalt	7,54 mg
Ermittelter Gehalt (Mittelwert)	5,96 mg
Standardabweichung	0,44
%RSD	7,38
Vergleich ermittelter Gehalt / theoret. Gehalt	79,12%

Tabelle 18: Gehalte der QAC in dem Modellwerkstück (KCN 939)

Modellwerkstück	KCN 945
Kunststoff	Polyamid
Organo-Ton	Cloisite® 30B
Theoret. Konzentration an Organo-Ton	6,6%
Theoret. Konzentration an QAC	90 meq
C14:0M2EtOH	2%
Theoret. Gehalt	0,44 mg
Ermittelter Gehalt (Mittelwert)	0,33 mg
Standardabweichung	0,027
%RSD	8,26
Vergleich ermittelter Gehalt / theoret. Gehalt	74,33%
C16:0M2EtOH	18%
Theoret. Gehalt	3,93 mg
Ermittelter Gehalt (Mittelwert)	3,27 mg
Standardabweichung	0,24
%RSD	7,35
Vergleich ermittelter Gehalt / theoret. Gehalt	83,10%
C18:1M2EtOH	59%
Theoret. Gehalt	12,88 mg
Ermittelter Gehalt (Mittelwert)	9,9 mg
Standardabweichung	0,23
%RSD	2,32
Vergleich ermittelter Gehalt / theoret. Gehalt	76,9%
C18:0M2EtOH	21%
Theoret. Gehalt	4,59 mg
Ermittelter Gehalt (Mittelwert)	3,78 mg
Standardabweichung	0,18
%RSD	4,76
Vergleich ermittelter Gehalt / theoret. Gehalt	82,41%

Tabelle 19: Gehalte der QAC in dem Modellwerkstück (KCN 945)

Der Arbeitsbereich der Methode liegt bei 2 ppm bis 100 ppm. Für diesen Bereich konnte für alle sieben Hauptkomponenten der QAC ein lineares Verhalten gezeigt werden.

Die zur Quantifizierung verwendeten Standards für Nanofil5[®] wurden käuflich bei Sigma Aldrich, Deutschland GmbH erworben. Die verwendeten Standards zur Quantifizierung von Cloisite[®] 30B wurden durch die Arbeitsgruppe von E.H. Larsen, Dänische Technische Universität in Kopenhagen freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

7.3. Zusammenfassung Gehaltsbestimmung

Es konnten im Rahmen dieses Projektvorhabens erfolgreich zwei analytische Methoden zur Gehaltsbestimmung der anorganischen Elemente Aluminium und Magnesium bzw. der organischen Tenside in den beiden Kunststoff-Modellwerkstücken entwickelt werden.

Die Bestimmung der Aluminium- bzw. Magnesiumgehalte in den beiden Werkstücken sind allerdings mit folgenden Unsicherheiten behaftet:

Es gibt derzeit kein adäquates zertifiziertes Referenzmaterial; der verwendete NIST-Standard SRM 679 ist nur ein möglicher Ersatz in Ermangelung eines besser geeigneten Materials.

Mit dem verwendeten ICP-MS-Gerätetyp bzw. dem eingesetzten Modus lässt sich Ton, das eigentlich ein Silikat ist, und damit hauptsächlich aus Siliziumdioxid besteht, nur indirekt über Aluminium und Magnesium bestimmen. Allerdings ist Aluminium in relativ hoher und schwankender Konzentration als Hintergrundbelastung in allen Chemikalien und Verbrauchsmaterialien zu finden. Darüber hinaus ist Aluminium nur als ein natürliches Isotop, als ^{27}Al , vorhanden, d. h. isobare Überlagerungen können nicht durch den Wechsel auf ein anderes Isotop umgangen werden.

Magnesium hingegen ist nur in sehr kleinen Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge Ton, im Mineral vorhanden. Eine Bestimmung des Tongehaltes anhand dieses nur in Spuren vorhandenen Elements, ist mit relativ großen Unsicherheiten behaftet.

Der säurebasierte Aufschluss von Tonen, was in diesem Fall den Aufschluss von Metalloxiden in einer polymeren Matrix bedeutet, ist relativ anfällig für eventuelle Minderbefunde. Dies hat seine Ursache darin, dass eventuell nicht alle Metalloxide in ihre ionische Form überführt werden konnten oder, dass bedingt durch eine nicht vollständige Auflösung der Polymermatrix in der Säuremischung, Metalle oder Metalloxide noch an dieser Matrix anhaften. Die so erzeugten hohen Salzfrachten bzw. der hohe Anteil an organischer Matrix trägt ein Übriges zur Messunsicherheit bei.

Unterzieht man die Gehaltsbestimmung der organischen Tenside einer kritischen Betrachtung müssen die folgenden Punkte angemerkt werden: Ähnlich dem Nanoton werden auch QAC aus natürlichen Rohstoffen hergestellt.

Im Falle der QACs handelt es sich häufig um Talg oder ähnliche Verbindungen. Aufgrund dieser Tatsache schwanken nicht nur die Gesamtgehalte der QACs von Probe zu Probe, sondern auch deren Verhältnis zueinander. Insbesondere unterschiedliche Chargen von organisch modifiziertem Ton desselben Füllstoffes, variieren in dem Verhältnis der Einzelkomponenten zueinander. Zusätzlich ist darauf hinzuweisen, dass im Falle der QACs keine Quantifizierung direkt in den Kunststoff-Modellwerkstücken vorgenommen wurde, sondern die Gehaltsbestimmung über die QAC im modifizierten Ton mit anschließender Rückrechnung bezogen auf die Einsatzmenge im Werkstück erfolgte.

Ähnlich der Situation für die anorganischen Elemente, stehen für die QAC weder zertifizierte Referenzmaterialien noch adäquate Standards zur Verfügung. Im Falle von Nanofil5[®] konnte ein Tensid mit einer Kettenlänge – C18 – käuflich erworben werden. Für die anderen Kettenlängen lag kein Standard vor. Diese mussten näherungsweise mit dem Standard der Kettenlänge C18 quantifiziert werden. Für Cloisite[®] 30B ergab sich ein ähnliches Bild. Es gibt derzeit keine käuflich zu erwerbenden Standards. Die Quantifizierung erfolgte über die durch den Arbeitskreis von E.H. Larsen, der DTU in Kopenhagen zur Verfügung gestellten, selbst synthetisierten Standards. Derartige Standardsubstanzen können naturgemäß nicht die Qualitätsansprüche erfüllen, denen die industriell hergestellten Vertreter genügen müssen.

Die im Rahmen dieses Projektvorhabens entwickelten Verfahren zur Gehaltsbestimmung sind unter den gegebenen Umständen, unter Berücksichtigung der oben genannten Punkte, als zufriedenstellend einzuschätzen.

8. Bestimmung der potentiell migrierfähigen Stoffe in Simulanzlösemittel

Im allgemeinen sind sowohl die passive Diffusion als auch die Desorption oder auch die völlige Auflösung Vorgänge, die einen Kontakt des Verbundwerkstoffes mit einem flüssigen Medium erfordern. Dieser Kontakt kann für eine relativ kurze Zeit bestehen oder es kann sich, wie im Falle von Getränkeflaschen, um einen relativ langen Zeitraum handeln, wenn die Mindesthaltbarkeitsdauer bei ein paar Jahren liegt. Auch das flüssige Kontaktmedium kann sehr vielfältig sein. Angefangen von einer einfachen Flüssigkeit wie z. B. Mineralwasser oder einfachen Limonaden hin zu komplexeren Medien, wie Bier, oder Fruchtsäften mit Fruchtanteilen.

Abbildung 71: Übersicht über mögliche Freisetzungsmechanismen von nanoskaligen Füllstoffen aus einer Kunststoffmatrix (modifiziert nach (Duncan and Pillai 2015) und (Duncan 2015)).

Bedingt durch diese physikalischen Prozesse der Desorption, der Diffusion und der Auflösung kann es zum Übertritt von Stoffen, die zuvor gebunden in der Polymermatrix vorlagen, in das Kontaktmedium kommen. Die treibenden Kräfte, die diese Vorgänge beeinflussen, sind zum einen äußere Bedingungen, wie z. B. Temperatur, pH-Wert und mechanische Belastung, und zum anderen Eigenschaften, die die Zuschlagstoffe im Polymer (z. B. Konzentration, Größe, Form, Oberfläche, Ionenstärke, Molekulgewicht) kennzeichnen, als auch Eigenschaften, die das Polymer beschreiben (Abbildung 71).

Im Falle von Nanomaterialien, die sich als Zuschlagstoffe in einer Polymermatrix befinden, könnte es theoretisch zur Freisetzung dieser Stoffe kommen, wenn sie a) sich bereits an der Oberfläche befinden, und bedingt durch eine sehr schwache Bindung an diese, davon losgelöst in das externe Medium übertreten. Im zweiten Fall b) müssten Teilchen theoretisch durch die gesamte Polymermatrix bis zur Oberfläche

diffundieren (Migration), um dort freigesetzt zu werden. Dabei erfolgt die Wanderungsbewegung immer in Richtung niedrigerer Konzentration.

Kommt es bereits in der Polymermatrix zur Auflösung der Partikel, diffundieren keine Partikel, sondern ionische Substanzen durch die Polymermatrix an die Oberfläche.

Das letzte mögliche Szenario ist die Freisetzung von partikulären Substanzen aus einer Matrix, wenn die Matrix selbst zerstört oder beeinträchtigt wird. Dies kann durch mechanische Beanspruchung, Materialermüdung oder durch Quellung der Polymermatrix geschehen. Generell unterscheidet man zwischen einer alleinigen Freisetzung der partikulären Zuschlagstoffe und der Freisetzung von partikulären Substanzen inklusive Resten von Polymermatrix. Diese hypothetische Möglichkeit ist z. B. durch mechanischen Abrieb denkbar.

Im vorliegenden Projektvorhaben soll die mögliche Freisetzung von organisch modifiziertem Nanoton nach unterschiedlichen Kontaktbedingungen aus einem Behältermaterial aus Kunststoff betrachtet werden. Dabei soll der Frage nachgegangen werden, ob der nanoskalige Ton als Füllstoff bzw. die quartäre Ammoniumverbindungen die Kunststoffmatrix verlassen können. Falls dies bejaht werden kann, soll evaluiert werden, ob dies gemeinsam geschieht oder, ob der Verbund zwischen nanoskaligem Ton und dem QAC, der als „Vermittler“ zwischen Kunststoff und nanoskaligem Ton dient, aufgebrochen werden kann.

8.1. Abschätzung der potentiell migrierfähigen Stoffe durch Stresstest

Zur Abschätzung, ob die vorliegenden polymeren Modellwerkstücke die Möglichkeit zur Freisetzung von Partikeln bzw. Chemikalien besitzen, wurden das Werkstück KCN 939, Polypropylen (PP undotiert und dotiert mit Nanofil5[®], einem Stresstest im Autoklaven unterzogen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck für 10 Tage gelagert.

Lagerungsbehälter	Autoklav 1	Autoklav 2	Autoklav 3
Badflüssigkeiten	Reinstwasser	Essigsäure (CH ₃ COOH) Lsg.	Natriumhydrogen- carbonat (NaHCO ₃) Lsg.
pH-Wert bei 19°C		2,4	9,2
KCN 939 undotiert (PP)			
KCN 939 dotiert mit Nanofil5 [®]			
Badtemperatur	40 °C		
Druck	51 bar		
verwendetes Gas	Sauerstoff, Klasse 5.0		
Ausgangswert	Entnahme nach 1 Tag		
Prüfkörper	Entnahme nach 11 Tage		

Tabelle 20: Testbedingungen für die Lagerung im Autoklaven

Die Verwendung eines Ausgangswertes nach einem Tag stellt sicher, dass gegebenenfalls auftretende Materialveränderungen nach 11 Tagen nicht nur durch die unmittelbare Exposition des Materials auf die Bedingungen im Autoklaven (Medium, Druck, Temperatur) zurückzuführen sind.

Versuchsbedingungen für ATR-FTIR

Mit FT-IR-Messungen kann die chemische Zusammensetzung des Materials bestimmt werden. Bei der Methode werden charakteristische Absorptionsbanden des Infrarotlichtes funktionellen Gruppen im Polymermaterial zugeordnet. ATR-FTIR misst die Information oberflächensensitiv.

Gerät:	Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer (DTGS KBr Detektor), Smart ORBIT Einfach – Reflexion Diamant ATR
Anzahl Backgroundscans	32
Anzahl Probenscans	32
Auflösung	4 cm ⁻¹
Verstärkung Probe	8,0
Apertur	100
Proben direkt auf ATR Zusatz des Spektrometers fixiert	

Tabelle 21: Messbedingungen für die ATR-FT-IR-Messungen

In Abbildung 72 sind die ATR-FT-IR Spektren des undotierten Werkstücks KCN 939 sowie seine mit Nanofil5[®] dotierte Form vor Versuchsbeginn dargestellt. Es zeigen sich charakteristische Signale des organisch modifizierten Ton-Zusatzes zwischen 1140 und 1000 cm⁻¹, sowie zwischen 560 und 430 cm⁻¹. Damit wurde ein mit den Resultaten aus Kapitel 7.1.1 (siehe Abbildung 60) übereinstimmendes Ergebnis erzielt.

Abbildung 72: ATR-FTIR Spektren von beiden Proben vor Versuchsbeginn (ATR korrigiert; rot: dotierte Polymerplatte, blau: undotierte Polymerplatte)

Abbildung 73: ATR-FTIR Spektren der Proben unter Stressbedingungen (ATR korrigiert; rot dotierte Probe bei Anlieferung; blau: undotierte Probe in Wasser nach 10 Tagen; lila: dotierte Probe in Wasser nach 10 Tagen; grün: dotierte Probe in

Essigsäure nach 10 Tagen; dunkelgrün: dotierte Probe in Natriumhydrogencarbonat nach 10 Tagen)

Betrachtet man die ATR-FT-IR-Spektren nach der Behandlung im Autoklaven, dann kann kein signifikanter Unterschied in der Ausprägung der für den organisch modifizierten Ton charakteristischen Signale beobachtet werden (Abbildung 73 und Abbildung 74). Allerdings sind kleine Veränderungen im Bereich zwischen 3500 und 3000 cm^{-1} sowie zwischen 1700 und 1500 cm^{-1} für die Medien Essigsäure bzw. Natriumhydrogencarbonat zu bemerken (durch Pfeile gekennzeichnet). Unter zur Hilfenahme der Rohdaten kann zwar eine Verringerung des Ton-Signals beobachtet werden, diese kann aber unterschiedliche Ursachen haben. Die Unterschiede könnten auf einer Veränderung des Kalibriersignales zurückzuführen sein, bzw. auf einer Veränderung des Kalibriersignales durch die Einlagerung von Wasser im Material beruhen. Der Feuchtigkeitsgehalt in der Probe ist auch Ursache für die starke Streuung der Messungen. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass es in Folge der vermehrten Aufnahme von Wasser, zu einer Freisetzung der organischen Tenside kommt.

Abbildung 74: ATR-FTIR Spektren der Proben unter Stressbedingungen (ATR korrigiert; rot dotierte Probe bei Anlieferung; blau: undotierte Probe in Wasser nach 10 Tagen; lila: dotierte Probe in Wasser nach 10 Tagen; grün: dotierte Probe in Essigsäure nach 10 Tagen; dunkelgrün: dotierte Probe in Natriumhydrogencarbonat nach 10 Tagen)

Abbildung 75: Hauptkomponentenanalyse der Signalveränderungen über die Lagerdauer von KCN939 in Wasser (massive Symbole = dotiert, offene Symbole undotiert)

Abbildung 76: Hauptkomponentenanalyse der Signalveränderungen über die Lagerdauer von KCN939 in Essigsäure

Abbildung 77: Hauptkomponentenanalyse der Signalveränderungen über die Lagerdauer von KCN939 in NaHCO₃

Ausgehend von den Untersuchungen mittels ATR-FTIR kann auch anhand einer statistischen Analyse mittels Hauptkomponentenanalyse keine signifikante Veränderung der Infrarot-Signale des dotierten Modellwerkstückes Polypropylen (KCN 93) nach elf Tagen im Autoklaven in verschiedenen Medien beobachtet werden. Leichte Absenkungen des Signals sind bei Essigsäure bzw. Natriumhydrogencarbonat bemerkbar, aber diese sind nicht belastbar. Eine mögliche Freisetzung von Ton bzw. des organischen Modifikators (QAC) aus den Polypropylen-Proben kann mittels ATR-FTIR somit nicht nachgewiesen werden.

8.2. Grundsätzliche Herangehensweise an die Fragestellung der Migration

Im Rahmen dieses Projektvorhabens wurde die Migrationsprüfung der mit organisch modifiziertem Ton, Nanofil5[®] und Cloisite[®] 30B, dotierten polymeren Modellwerkstoffe, die Prüfstücke KCN 944 (Polypropylen) und KCN 945 (Polyamid) mit Hilfe des sogenannten „Überkopfschüttlers“ durchgeführt (Abbildung 78).

Abbildung 78: Verwendeter Überkopfschüttler (Bildquelle: BfR)

Mit Hilfe dieser Apparatur soll die sanfte Beanspruchung einer Lebensmittelverpackung, z. B. einer Getränkeflasche beim Transport, simuliert werden. In der Vergangenheit wurde dieses Verfahren bereits erfolgreich zur Bestimmung von Migrationsraten, die daraufhin für die Expositionsabschätzung benützt wurden, eingesetzt (CSTEE, 2001) (Simoneau C., 2001), (Simoneau & Rijk, 2001).

Eine aliquote definierte Oberfläche eines Modellwerkstückes wird mit der entsprechenden Simulanzlösung in einem „Überkopfschüttler“ für einen definierten Zeitraum bei Raumtemperatur, 25 °C, inkubiert. Anschließend wird ein Teil der Migrationslösung für die Bestimmung der anorganischen Elemente Aluminium und Magnesium der ICP-MS zugeführt. Ein anderer Teil wird für die Bestimmung der organischen Tenside mittels LC-MS/MS verwendet.

Zusätzlich wird das Prüfgut unter statischen Bedingungen mit Hilfe von in Abbildung 79 gezeigten Migrationszellen, bei 60°C mit unterschiedlichen Simulanzmedien inkubiert. Die so erhaltenen Migrante werden ebenfalls auf ihre Gehalte der anorganischen Elementen Aluminium und Magnesium bzw. der Konzentration, sowie an organischen Tensiden untersucht.



Abbildung 79: Migrationszelle MigraCell® (Bildquelle: Firma Gaßner Glastechnik)

Die Simulanzmedien wurden in Übereinstimmung mit der Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen (10/2011/EU) ausgewählt. Die Auswahl der Lebensmittelsimulanzen erfolgte nach Kapitel 2.1.2 der Verordnung.

Lebensmittelsimulanz	Abkürzung
Ethanol 10 Vol.%	Lebensmittelsimulanz A
Essigsäure 3 Gew.%	Lebensmittelsimulanz B
Ethanol 20 Vol.%	Lebensmittelsimulanz C
Ethanol 50 Vol.%	Lebensmittelsimulanz D1
Pflanzliches Öl	Lebensmittelsimulanz D2
Poly(2,6-diphenyl-p-phenylenoxid), Partikelgröße 60-80 Mesh, Porengröße 200 nm	Lebensmittelsimulanz E

Tabelle 22: Liste der Lebensmittelsimulanzen nach (EU, Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 10/2011/EU)

Demnach werden diejenigen Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit allen Arten von Lebensmitteln in Berührung zu kommen, mit den Lebensmittelsimulanzen A, B und D2 geprüft (siehe Tabelle 22). Da aus instrumentell-analytischen Gründen die Analyse in pflanzlichem Öl nicht möglich war, wurde dieses Simulanz mit Ethanol : Wasser im Verhältnis 95:5 Vol.% ersetzt.

Weiter gibt die Verordnung vor, dass unter den für die tatsächliche Verwendung vorhersehbaren extremsten Zeit- und Temperaturbedingungen geprüft werden soll (siehe Tabelle 23 und Tabelle 24).

Berührungsdauer bei ungünstigster vorhersehbarer Verwendung	Prüfungsdauer
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$	6 h
$6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$1 \text{ d} < t \leq 3 \text{ d}$	3 d
$3 \text{ d} < t \leq 30 \text{ d}$	10 d
Mehr als 30 d	Siehe besondere Bedingungen

Tabelle 23: Kontaktbedingungen bei Verwendung von Lebensmittelsimulanzien nach (EU, Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 10/2011/EU); Berührungsdauer

Bedingungen für Berührung bei ungünstigster vorhersehbarer Verwendung	Prüfungstemperatur
Berührungstemperatur	Prüftemperatur
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C oder Rückflusstemperatur
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C (*)
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C (*)
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C (*)
$150 \text{ °C} < T < 175 \text{ °C}$	175 °C (*)
$T > 175 \text{ °C}$	Temperatur an tatsächliche Temperatur an der Berührungsfläche mit dem Lebensmittel anpassen (*)

(*) Diese Temperatur ist nur bei Lebensmittelsimulanzien D2 und E zu verwenden. Bei unter Druck erhitzten Anwendungen kann die Migrationsprüfung unter Druck bei der entsprechenden Temperatur durchgeführt werden. Bei den Lebensmittelsimulanzien A, B, C oder D1 kann die Prüfung durch eine Prüfung bei 100 °C oder bei Rückflusstemperatur und einer viermal so langen Dauer wie entsprechend den Bedingungen in Tabelle 1 ausgewählt ersetzt werden.

Tabelle 24: Kontaktbedingungen bei Verwendung von Lebensmittelsimulanzien nach (EU, Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen, 10/2011/EU); Berührungstemperatur

Für die Untersuchungen wird ein repräsentatives, realitätsnahes Teilwerkstück eines Modellverbundstoffes verwendet, wobei für jedes Lebensmittelsimulanz ein neues

Teilstück verwendet wurde. Die erhaltenen plattenförmigen polymeren Modellwerkstücke der Größe 8,0 cm x 8,0 cm mit einer Dicke von 1,5 mm und einem Gewicht von etwa 7,5 g werden deshalb für die Untersuchungen in vier Teile geteilt. Die zerteilten Einzelplatten mit einer Größe von 4,0 cm x 4,0 cm werden für 48 Stunden der Luft ausgesetzt, damit sich die Schnittkanten der Polymerplatten wieder verschließen. Die für das Projektvorhaben verwendeten Simulanzmedien bzw. die gewählten Prüfbedingungen sind in Tabelle 25 und Tabelle 26 aufgeführt.

Simulant	Lebensmittel
Essigsäure 3% in Wasser (w/v)	Saure Lebensmittel
Ethanol 50% in Wasser (v/v)	Milchprodukte, alkoholische Getränke
95% Ethanol in Wasser (v/v)	Fettige Lebensmittel
Wasser bei pH 5,2	Kohlensäurehaltige Getränke

Tabelle 25: Simulanzmedien für Lebensmittel

Bedingungen: Raumtemperatur (25 °C), mit kontinuierlicher Bewegung		Bedingungen: erhöhte Temperatur (60°C)		Dotiert	Dotiert
				PA6	PP
Medium	Zeit	Medium	Zeit	Cloisite® 30B	Nanofil5®
pH-Wert 5,2 (CO ₂)	2 h, 6h, 24 h, 3 d, 10 d	pH-Wert 5,2 (CO ₂)	2 h, 6h, 24 h, 3 d, 10 d	X	X
3%ige Essigsre.		3%ige Essigsre.		X	X
Ethanol / Wasser		Ethanol / Wasser		X**	X**

* 95% Ethanol : 5% Wasser

** 50% Ethanol : 50% Wasser

Tabelle 26: Für die Migration gewählte Prüfbedingungen

Bedingt durch die Gegebenheiten im Labor konnte eine Raumtemperatur von 20 °C nicht eingehalten werden und die Prüfungen mussten bei 25 °C stattfinden. Aus instrumentellen Gründen wurde von der eigentlichen empfohlenen Prüftemperatur von 70 °C auf 60 °C ausgewichen.

Generell wurden 0,16 dm² polymeres Werkstück vollständig in 50 mL (Raumtemperatur) bzw. 130 mL (60 °C) Simulanz eingetaucht, wobei beide Seiten der Polymerplatte benetzt wurden. Alle Migrante wurden in Triplikaten getestet,

einschließlich der Blindproben und der Prozessblindproben. Jede Prüfbedingung wurde zweimal wiederholt. Für jeden Messzeitpunkt wurden 10 mL Migrat entnommen und durch neues, temperiertes Medium ersetzt.

8.3. Untersuchungen zum Migrationsverhalten

8.3.1. Bestimmung von potentiell migrierfähigen Substanzen

8.3.1.1. Bestimmung der anorganischen Elemente

In den nachfolgenden Tabellen (Tabelle 27 und Tabelle 30) sind die Ergebnisse der Bestimmung der anorganischen Elemente Aluminium und Magnesium in den Migraten zusammengefasst. Die angegebenen Werte wurden bezüglich der prozessbedingten Blindwerte korrigiert. Exemplarische Kalibrierkurven sind in Abbildung 70 dargestellt. Der Arbeitsbereich der Methode reichte von 0,2 - 20 ppb. Die Nachweisgrenze lag bei 0,06 ppb; die Bestimmungsgrenze bei 0,2 ppb.

Abbildung 80: Kalibriergeraden für Aluminium (links) und Magnesium (rechts)

Polypropylen mit Nanofil5[®] dotiert			
Prüfbedingungen (60 °C)		Aluminium in mg/dm²	Magnesium mg/dm²
pH-Wert 5,2	2 h	n.n.	n.n.
	6h	n.n.	n.n.
	24 h	n.n.	n.n.
	3 d	n.n.	n.n.
	10 d	n.n.	n.n.
3%ige Essigsre.	2 h	n.n.	n.n.
	6h	n.n.	n.n.
	24 h	n.n.	n.n.
	3 d	n.n.	n.n.
	10 d	n.n.	n.n.
Ethanol / Wasser (95:5)	2 h	n.b.	n.b.
	6h	0,0001	0,0001
	24 h	0,0002	0,0001
	3 d	0,0002	0,0002
	10 d	0,0008	0,0003

Tabelle 27: Migrationsgehalte von Polypropylen mit Nanofil5[®] für Al und Mg bei 60°C

Polyamid mit Cloisite® 30B dotiert			
Prüfbedingungen (60 °C)		Aluminium mg/dm²	Magnesium mg/dm²
pH-Wert 5,2	2 h	n.n.	n.n.
	6h	n.n.	n.n.
	24 h	n.n.	n.n.
	3 d	n.n.	n.n.
	10 d	n.n.	n.n.
3%ige Essigsre.	2 h	n.b.	n.b.
	6h	0,0001	0,0001
	24 h	0,0001	0,0001
	3 d	0,0002	0,0001
	10 d	0,0003	0,0003
Ethanol / Wasser (50:50)	2 h	0,0002	0,0002
	6h	0,0003	0,0003
	24 h	0,0003	0,0004
	3 d	0,0005	0,0003
	10 d	0,0010	0,0008

Tabelle 28: Migrationsgehalte von Polypropylen mit Cloisite® 30B für Al und Mg bei 60°C

Polypropylen mit Nanofil5® dotiert			
Prüfbedingungen (25 °C)		Aluminium mg/dm²	Magnesium mg/dm²
pH-Wert 5,2	2 h	n.n.	n.n.
	6h	n.n.	n.n.
	24 h	n.n.	n.n.
	3 d	n.n.	n.n.
	10 d	n.n.	n.n.
3%ige Essigsre.	2 h	n.n.	n.n.
	6h	n.n.	n.n.
	24 h	n.n.	n.n.
	3 d	n.n.	n.n.
	10 d	n.n.	n.n.
Ethanol / Wasser (95:5)	2 h	0,0001	n.b.
	6h	0,0001	n.b.
	24 h	0,0002	0,0001
	3 d	0,0002	0,0001
	10 d	0,0007	0,0004

Tabelle 29: Migrationsgehalte von Polypropylen mit Nanofil5® für Al und Mg bei 25°C

Polyamid mit Cloisite® 30B dotiert			
Prüfbedingungen (25 °C)		Aluminium	Magnesium
pH-Wert 5,2	2 h	n.n.	n.n.
	6h	n.n.	n.n.
	24 h	n.n.	n.n.
	3 d	n.n.	n.n.
	10 d	n.n.	n.n.
3%ige Essigsre.	2 h	n.b.	n.b.
	6h	n.b.	n.b.
	24 h	n.b.	n.b.
	3 d	n.b.	n.b.
	10 d	n.b.	n.b.
Ethanol / Wasser (50:50)	2 h	n.b.	n.b.
	6h	0,0001	n.b.
	24 h	0,0002	0,0001
	3 d	0,0001	0,0001
	10 d	0,0003	0,0001

Tabelle 30: Migrationsgehalte von Polypropylen mit Cloisite® 30B für Al und Mg bei 25°C

8.3.1.2. Bestimmung der organischen Tenside

In den nachfolgenden Tabellen (Tabelle 31 und Tabelle 32) sind die Ergebnisse der Bestimmung der organischen Tenside in den Migraten zusammengefasst. Die angegebenen Werte wurden bezüglich der prozessbedingten Blindwerte korrigiert. Der Arbeitsbereich der Methode reichte von 2 - 100 ppm. Die Nachweisgrenze lag bei 0,2 ppm; die Bestimmungsgrenze bei 2 ppb.

Polyamid mit Cloisite® 30B dotiert		
Prüfbedingungen (60 °C)		QAC C18:02MEtOH mg/dm²
Ethanol / Wasser (50:50)	2 h	59,72
	6h	61,68
	24 h	63,60
	3 d	65,82
	10 d	69,93

Tabelle 31: Migrationsgehalte von Polypropylen mit Cloisite® 30B für QAC bei 60°C

Polyamid mit Cloisite® 30B dotiert		
Prüfbedingungen (25 °C)		QAC C18:02MEtOH mg/dm²
pH-Wert 5,2	2 h	24,94
	6h	25,31
	24 h	26,47
	3 d	27,25
	10 d	30,96
3%ige Essigsre.	2 h	33,21
	6h	33,57
	24 h	35,47
	3 d	37,76
	10 d	39,77
Ethanol / Wasser (50:50)	2 h	47,62
	6h	49,38
	24 h	51,47
	3 d	53,21
	10 d	53,48

Tabelle 32: Migrationsgehalte von Polypropylen mit Cloisite® 30B für QAC bei 25 °C

8.3.2. Bestimmung von potentiell migrierfähigen Partikeln

Eine der schwierigsten experimentell zu beantwortenden Fragestellungen ist die nach der Bestimmung der möglichen migrierfähigen Partikel. Um experimentell nachzuweisen, dass es überhaupt zur Migration von Partikeln kommt, sind äußerst sensitive Prüfverfahren notwendig, da mit der Freisetzung sehr kleiner Konzentrationen gerechnet werden muss, die an die Grenze der meisten instrumentell analytischen Techniken gehen.

Im vorliegenden Projektvorhaben wird ein verhältnismäßig ungewöhnliches System, bestehend aus einem polymeren Werkstoff, einem nicht sphärischen Partikel – einem Silikatblättchen, einem nanoskaligen Plättchen – und einem organischen Modifikator, einer amphoteren Chemikalie, betrachtet. Nur sehr wenige Forschungsgruppen haben sich bisher mit diesem System beschäftigt (Avella M., 2005), (Schmidt B. P., 2009), (Busolo M. F., 2010), (Schmidt B. K., 2011) (Mauricio-Iglesias M., 2011), (Diaz C.A., 2013), (Busolo M. L., Antimicrobial biocomposites of melt-compounded polylactide films containing silver-based engineered clays, 2013), (Busolo M. L., 2013) (Farhoodi M., 2014), (Xia, 2015), (Kuorwel, 2015).

Eine der interessantesten Lösungsansätze diesbezüglich wurde von der Arbeitsgruppe von Diaz C.A. 2013 entwickelt. Hier wurde organisch modifiziertes Montmorillonit mit einem Fluoreszenz-Label versehen und dieser so modifizierte Zuschlagstoff in eine Polypropylenfolie eingebettet. Anschließend wurden Migrationsuntersuchungen bei 80°C in Ethanol durchgeführt.

Innerhalb dieses Projektvorhabens wurde ein einfacherer Ansatz zur Näherung an diese Fragestellung gewählt. Zur Untersuchung einer Migrationslösung auf potenziell migrierfähige Partikel wurde die sogenannte Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) verwendet. Die LIBD, die sich in den letzten Jahrzehnten zu einer etablierten Methode zur Bestimmung von Partikeln entwickelte, ermöglicht insbesondere die sensitive Bestimmung von partikulären Systemen in wässrigen Medien. Es können mit dieser Technik Partikelgrößen im Bereich von 10 – 1000 Nanometer in einer Konzentration von 10^4 – 10^{11} Partikel pro Milliliter gemessen werden.

Das im folgenden verwendete LIBD, das in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) weiterentwickelt wurde, der Magellan[®], wurde von der Firma von Cordouan Technology (GET laboratory, University of Toulouse), für die folgenden Untersuchungen eingesetzt.

Da die Ethanol-Wasser-Migrate bei 40°C und nach 10 tägiger Prüfdauer die höchsten Konzentrationen an QAC aufwiesen, wurde eine derartige Lösung für die Bestimmung ausgewählt.

Abbildung 81: Vergleich der Breakdown-Wahrscheinlichkeit (BDP) versus Laser-Puls-Energie

Abbildung 82: Vergrößerter Ausschnitt (y-Achse) von Abbildung 81

Die graphische Auftragung der Messergebnisse als Funktion der Breakdown-Wahrscheinlichkeit gegenüber der Laserpulsenergie ergibt eine typische S-förmige Kurve. Vergleicht man dieses Ergebnis mit Messungen von spurenanalytischem Reinstwasser, so lässt sich feststellen, dass Partikel im Bereich von 200 - 400 nm im ppm Bereich in der Lösung vorhanden sind. Das System selbst wurde mit NIST Polystyrol-Standardkugeln kalibriert.

Diese Angaben würden, obwohl kein eindeutiger Beweis auf das Vorhandensein von Silikatpartikeln besteht, im Einklang mit den theoretischen Größenverhältnissen individueller Silikatblättchen (siehe Abbildung 14) stehen.

Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um Partikel nicht-silikatischer Natur handelt. Diese könnten als Artefakte aus den verwendeten Probengefäßen stammen. Zusätzlich ist zu beachten, dass die ursprünglichen Kunststoffwerkstücke geviertelt wurden, um die notwendigen Messungen durchführen zu können. Obwohl die so beschädigten Kantenflächen 48 Stunden Zeit hatten sich wieder zu verschließen, da die Proben der Umgebungsluft ausgesetzt waren, kann nicht ausgeschlossen werden, dass Teilchen genau aus dieser Grenzfläche herausgelöst werden können.

8.3.3. Oberflächenuntersuchungen nach den Freisetzungsversuchen

Die Kunststoff-Modellwerkstücke, an welchen die 10 tägigen Freisetzungsuntersuchungen bei 60 °C unter statischen Bedingungen durchgeführt wurden, wurden erneuten Oberflächenuntersuchungen unterzogen. Die folgenden Methoden wurden verwendet:

- a) Lichtmikroskopische Untersuchungen
- b) ToF-SIMS-Untersuchungen
- c) Rastersondenmikroskopische (AFM) Untersuchungen

8.3.3.1. Lichtmikroskopische Untersuchungen

Vergleicht man die lichtmikroskopischen Aufnahmen vor und nach den Freisetzungsversuchen stellt man im Falle des angesäuerten Wassers bzw. nach Anwendung von 3%iger Essigsäure keine bis geringe Veränderungen fest. Nach dem Kontakt mit der Ethanol : Wasser-Mischung jedoch sind erhebliche Änderungen der Werkstückoberfläche zu beobachten (Tabelle 33 und Tabelle 34).

Die Gründe dafür könnten, bedingt durch die lange Kontaktdauer und die erhöhte Temperatur, sein, dass es zum Quellen des Polymerwerkstoffes kommt und damit die Oberfläche des Modellwerkstückes kompromittiert wird. Im Falle des dotierten Polyamids ist wahrscheinlich die Unbeständigkeit des Polyamides gegenüber Säuren für die Risse und Sprünge im dotierten Werkstück verantwortlich. Allerdings wurde dieses Verhalten in dieser Form nur beim dotierten Werkstück beobachtet.

Modellwerkstück	Zeitpunkt	Simulanzmedium	Mikroskopisches Bild
Polypropylen mit Nanofil5 [®]	vor Freisetzung		
	nach Freisetzung	Wasser pH 5,2	
		Essigsäure (3%)	
		Ethanol : Wasser (95 : 5)	

Tabelle 33: Übersicht über die lichtmikroskopischen Aufnahmen vor und nach den Freisetzungsversuchen von dotiertem Polypropylen (KCN 944) (Bildausschnitt 500 µm x 500 µm)

Modellwerkstück	Zeitpunkt	Simulanzmedium	Mikroskopisches Bild
Polyamid mit Cloisite® 30B	vor Freisetzung		
	nach Freisetzung	Wasser pH 5,2	
		Essigsäure* (3%)	
		Ethanol : Wasser (95 : 5)	

* das grün gekennzeichnete Feld betrachtet einen Bildausschnitt von 50 µm x 50 µm

Tabelle 34: Übersicht über die lichtmikroskopischen Aufnahmen vor und nach den Freisetzungsversuchen von dotiertem Polyamid (KCN 945) (Bildausschnitt 500 µm x 500 µm)

8.3.3.2. ToF-SIMS Untersuchungen

Dieselben Werkstücke, die in Kapitel 8.3.3.1 untersucht wurden, wurden für die ToF-SIMS-Betrachtungen herangezogen. Vergleicht man die Oberflächen der beiden polymeren Modellwerkstücke im Spektroskopie-Modus, sind die in Abbildung 83 und Abbildung 84 zu sehenden Oberflächenveränderungen messbar. Die Abbildung 83 zeigt die Massenspektren der Oberfläche der Modellwerkstücke nach den Freisetzungsversuchen in drei verschiedenen Simulanzmedien im Vergleich. Auf der Ordinate sind die jeweiligen Ionenintensitäten normiert aufgetragen; die Abszisse stellt einen Ausschnitt des aufgezeichneten Massenbereiches dar. Im Vergleich dieser drei Spektren wird deutlich, dass nach der Migration mit Ethanol : Wasser nur noch geringe Mengen des Füllstoffes QAC an der Oberfläche zu finden ist, wohingegen sich höhere Mengen an QAC nach der Migration mit Essigsäure (3%) noch an der Oberfläche der Platte befinden. Die höchste Konzentration an organischem Tensid findet man bei dem polymeren Modellwerkstück, das in Kontakt mit Wasser bei pH 5,2 war.

Abbildung 83: Oberflächenspektren der Polyamid-Polymerplatten mit Cloisite® 30B® nach Migration mit unterschiedlichen Simulanzmedien

Abbildung 84: Oberflächenspektren der Polymerplatten mit Nanofil5[®] nach Migration mit unterschiedlichen Simulanzmedien

Ein vergleichbares Ergebnis wurde für das zweite polymere Modellwerkstück erhalten (Abbildung 84). Nach den Freisetzungsversuchen mit der Polyamidplatte, die mit Nanofil5[®] dotiert wurde, wurde für die Migrationsbedingung Ethanol : Wasser an der Oberfläche wieder die niedrigste Konzentration an QAC nachgewiesen. Die höchste, in der Werkstückoberfläche verbliebene Konzentration an QAC war nach dem Kontakt mit dem Simulanzmedium Wasser bei pH 5,2 zu finden. Die Oberflächen-Konzentrationen für die Essigsäure lagen dazwischen.

Da es sich bei den ToF-SIMS-Untersuchungen um eine oberflächensensitive Messmethode handelt, mit der auch in z-Richtung, also in die Tiefe des polymeren Werkstoffes gemessen werden kann, wurden die oberflächennahen Schichten des Werkstückes näher betrachtet. Bei diesen sogenannten Tiefenprofilen wird in Abhängigkeit von der Zeit jeweils Schicht um Schicht abgetragen und die an der Oberfläche befindlichen Ionen analysiert. Die Schichtdicke, die jeweils in einem Abtragereignis abgelöst wird, beträgt in etwa 10 nm. Die Ionen, die dabei betrachtet wurden, waren für das mit Nanofil5[®] dotierte Polypropylen DSDMC18/C18 (C18:0; $m/z = 551$) mit und für das Cloisite[®] 30B dotierte Polyamid C18:1M2EtOH (C18:1; $m/z = 370$). Die Abbildung 85 und Abbildung 86 zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen. In rot ist jeweils der stilisierte Kurvenverlauf der Kennionen $m/z = 551$ bzw. $m/z = 370$ eingezeichnet.

Abbildung 85: Tiefenprofil für Polymerwerkstück KCN 944 mit Nanofil5® nach der Migration: a) Ethanol : Wasser (links oben), b) 3%ige Essigsäure (rechts oben), c) Wasser (pH 5,2) (Mitte unten)

Abbildung 85 zeigt, dass nach der Migration mit dem Simulanzmedium Ethanol : Wasser nur noch geringe Mengen an QAC in der erste Schichten (ca. 10 nm) zu finden sind. In größerer Tiefe, Schicht eins bis 3, reichert sich das organische Tensid wieder an, um ab Schicht drei bis Schicht 10 wieder stark abzufallen. Danach steigt die Konzentration der QAC bis Schicht 25 erneut an. Insgesamt kann somit geschlossen werden, dass der organische Modifikator aus ungefähr 25 Schichten im Polymer an die Oberfläche wandern kann. Bei den Freisetzungsversuchen mit 3%iger Essigsäure befindet sich weniger QAC an der Polymeroberfläche. Hier nimmt die Menge an organischem Tensid von Schicht eins bis Schicht fünf kontinuierlich ab, um dann ab Schicht fünf bis Schicht 15 wieder kontinuierlich anzusteigen. Bei Essigsäure zeigt sich also eine Migration des organischen Modifikators bis zur Schicht 15. Im Gegensatz dazu reichern sich nach den Migrationsuntersuchungen in Wasser (pH 5,2) die QAC an der Oberfläche der Polypropylenplatte an. Hier kann eine Anreicherung bis in Schicht 13 beobachtet werden.

Abbildung 86: Tiefenprofil für Polymerwerkstück KCN 945 mit Cloisite® 30B nach der Migration: a) Ethanol : Wasser (links oben), b) 3%ige Essigsäure (rechts oben), c) Wasser (pH 5,2) (Mitte unten)

Für den zweiten polymeren Werkstoff wurde ein ähnliches Bild erhalten (Abbildung 86). Auch hier sind nach den Freisetzungsversuchen mit Ethanol : Wasser nur noch sehr geringe Mengen an organischem Tensid in den ersten 10 nm zu finden (erste Schicht). Danach reichern sich die QAC von Schicht eins bis 17 wieder kontinuierlich an, woraus geschlossen werden kann, dass das organische Tensid aus einer Schichttiefe von etwa 170 nm freigesetzt werden kann. Es entsteht ein Gradientenprofil, angefangen mit der höchsten Konzentration bei 170 nm und der niedrigsten Konzentration bei etwa 10 nm. Die Situation nach den Freisetzungsuntersuchungen mit 3%iger Essigsäure liefert das gleiche Bild, allerdings konnte lediglich eine Migration des organischen Modifikators über acht Schichten beobachtet werden. Im Gegensatz dazu reichern sich nach der Behandlung mit Simultanmedium Wasser bei pH 5,2 die QAC über 80 nm hin an der Oberfläche der Polyamidplatte an.

8.3.3.3. AFM Untersuchungen

Für das Polypropylen-Modellwerkstück in dotierter Form wurde für die Prüfsituation 40 °C, unter statischen Bedingungen nach 10 tägigem Kontakt mit Ethanol : Waser (95 : 5) Untersuchungen mit dem Rastersondenmikroskop von Park, XE7 von Schaefer Technologie GmbH in Langen durchgeführt. Als Vergleich wurden die undotierte bzw. die dotierte Polymerplatte vor dem Freisetzungsversuch herangezogen. Betrachtet man das Pixelintensitätsverteilungsbild des undotierten Modellwerkstücks (Bildausschnitt 20 µm x 20 µm), so sind in weiß Erhöhungen und in schwarz Vertiefungen in der Plattenoberfläche dargestellt. Die Oberflächencharakterisierung (Tiefen- und Höhenverteilung) ergibt lediglich, sehr vereinzelt, runde Vertiefungen (maximale Tiefe ca. 75 nm) mit einem maximalen Durchmesser von $\leq 0,2 \mu\text{m}$ (siehe grüner Pfeil; Abbildung 87).



Abbildung 87: Pixelintensitätsverteilungsbild (Bildausschnitt 20 µm x 20 µm) des undotierten Polypropylen-Modellwerkstücks

Abbildung 88: Pixelintensitätsverteilungsbild (Bildausschnitt 20 µm x 20 µm) des dotierten Polypropylen-Modellwerkstücks vor der Freisetzung (links), nach der Freisetzung (rechts)

Die Abbildung 88 stellt die Situation des dotierten polymeren Propylen-Modellwerkstücks vor und nach den Freisetzungsuntersuchungen dar (links vor der Freisetzung, rechts danach). Das dotierte Werkstück ist, im Vergleich zur undotierten Polymerplatte deutlich rauer. Das grüne Rechteck im linken Bild bezeichnet beispielhaft eine Stelle auf der Polymerplatte mit ca. 100 nm Tiefe und ca. 0,2 µm im Durchmesser. Vor dem Freisetzungsversuch befinden sich lediglich wenige kleinere runde Areale mit einem Durchmesser von $\leq 0,5 \mu\text{m}$ auf dem Werkstück, die Vertiefungen mit ca. 100 nm Tiefe aufweisen. Im Gegensatz dazu sind auf dem Polypropylen-Werkstück nach der Migration (Abbildung 88 rechts) größere Areale von ca. $4 \times 2 \mu\text{m}$, gekennzeichnet durch grüne Rechtecke, mit Vertiefungen $\geq 120 \text{ nm}$ zu finden.

Abbildung 89: Pixelintensitätskurve des dotierten Polypropylen-Modellwerkstücks vor der Freisetzungsuntersuchung

Abbildung 90: Pixelintensitätskurve des dotierten Polypropylen-Modellwerkstücks nach der Freisetzungsuntersuchung; Vertiefung mit Pfeil gekennzeichnet

Betrachtet man diese Tiefen- und Höhenverteilung als Verlaufskurve vor und nach dem Freisetzungsversuch, dann lässt sich das Anwachsen der Tiefenverteilung (entspricht „Löchern“ in dem polymeren Werkstück) mit Arealen, die tiefer als 100 nm in das Polymerwerkstück hineinragen, erkennen (Abbildung 90, Pfeil). Die Gesamtporosität der Polymerplatte nach der Migrationsbehandlung erhöht sich damit etwa um ein Drittel.

8.4. Zusammenfassung Migration

Die durchgeführten Freisetzungsversuche mit polymeren Kunststoff-Modellwerkstücken in undotierter und mit QAC dotierter Form zeigten, dass es durch den Kontakt des Lebensmittelsimulanz zur Aufhebung des Verbundes zwischen dem Kunststoff und dem Aluminiumsilikat auf der einen Seite und dem organischen „Vermittler“ QAC auf der anderen Seite kommen kann. QAC migrieren in Abhängigkeit von Temperatur und Prüfdauer durch das polymere Werkstück an dessen Grenzfläche. Die Vorgänge, die direkt in dieser Grenzregion, 0 – 250 nm tief, stattfinden (siehe Kapitel 8.3.3), sind wie folgt zusammenzufassen:

Liegt ein unpolarer Modifikator wie Nanofil5[®] vor und ist das Kontaktmedium polar (z. B. Wasser), beobachtet man zwar eine Anreicherung von QAC in den oberflächennahen Grenzschichten des Werkstückes, aber es kommt zu keiner Freisetzung. Bei Essigsäure, die zwar eine polare Kopfgruppe hat, aber auch ein unpolares Ende, ist dieser Effekt abgeschwächt und es kommt in einem geringen Maße zu einem Übertritt von QAC aus dem Polymer in das Simulanzmedium. Für Ethanol : Wasser (50 : 50) konnte eine höhere Konzentration an QAC im Kontaktmedium detektiert werden. Hier ist aufgrund des höheren organischen Anteils im Kontaktmedium eine Migration möglich.

Enthält der Modifikator jedoch selbst eine polare Gruppe (z. B. Ethoxy-Gruppe in Cloisite[®] 30B), dann gelingt der Übertritt in ein polares Kontaktmedium leichter. Im Falle des Wassers, ist das aufgrund der langen unpolaren Ketten des QAC noch relativ begrenzt. Für Essigsäure und Ethanol : Wasser (95 : 5) gelingt das schon leichter, wobei die höchste Konzentration von QAC im Lebensmittelsimulanz bei Ethanol : Wasser (95 : 5) vorliegt.

Untersucht man die Werkstücke nach der Migration mit Ethanol : Wasser ist eine Abreicherung an QAC in den oberflächennahen Schichten zu beobachten. Im Falle von Nanofil5[®] konnten nach einer solchen Behandlung vermehrt Löcher in der Oberfläche des Werkstücks detektiert werden.

Damit lässt sich die Migration von QAC durch die Auswahl an Kontaktmedium und der exakten Struktur des organischen Tensids beeinflussen. Eine geeignete Kombination von polaren bzw. unpolaren funktionellen Gruppen im Tensid, macht eine Freisetzung in ein gegebenes Lebensmittelsimulanz weniger wahrscheinlich.

Kommt es zu einer Beeinträchtigung des gesamten Werkstückes, wie z. B. im Falle von Polypropylen dotiert mit Nanofil5[®], dann kann eine Partikelfreisetzung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Genauere Untersuchungen für diese Prüfbedingung und die Situation nach den Migrationsversuchen wären allerdings notwendig.

Für alle anderen Prüfbedingungen ist, nach den bisherigen Untersuchungen, keine Partikelfreisetzung zu beobachten.

9. Analyse von Realproben

Im Rahmen dieses Projektvorhabens wurde versucht, derzeit im Handel befindliche Getränkeflaschen, die eventuell mit einer Gasbarriere aus organisch modifiziertem Ton versehen sind, zu erwerben. Bereits 2010 haben Chaudhry et al. auf den Einsatz solcher nanoskaligen Teilchen als Füllstoff in Getränkeflaschen hingewiesen. So vertreibt z. B. in den USA der Brauer der Miller Brewing Company nach eigenen Angaben Bier in Kunststoffflaschen, die eine derartige Barriere enthalten (Lan, T., 2007). Eine Einfuhr solcher Getränkeflaschen nach Europa ist allerdings aus rechtlichen Gründen nicht möglich.

Auch in Europa sind Bierflaschen aus Kunststoff gelegentlich käuflich zu erwerben (Abbildung 91).

Abbildung 91: Handelsübliche Bierflaschen aus Kunststoff (Bildquelle: BfR)

Drei derartiger Bierflaschen, die zwei verschiedene Biere und ein Biermischgetränk enthielten, wurden mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 92 und Abbildung 93).

Abbildung 92: FT-IR-Spektren von Bierflaschen aus Kunststoff (links Außenseite, rechts Innenseite von Flasche A)

Abbildung 93: FT-IR-Spektren von Bierflaschen aus Kunststoff (Oben links: Innenseite und oben rechts: Außenseite von Flasche B, rechts Flasche C)

Bei allen drei Flaschen handelte es sich um PET-Flaschen, wobei im Falle von Flasche A die Innenseite aus Polyamid bestand. Ein Hinweis für eine eventuelle Dotierung mit einem silikatischen Füllstoff konnte nicht gefunden werden. Dies ist insbesondere für PET-Kunststoffe besonders schwierig, da sie in undotierter Form im „fingerprint“-Bereich um 1080 cm^{-1} , die charakteristische Region für Silikate, viele Banden aufweisen.

Daher kann die Verwendung von Kunststoffen für Getränkeflaschen, die organisch modifizierten Ton enthalten, für auf dem deutschen Markt erhältliche Produkte, nicht bestätigt werden.

10. Theoretische Modellierung der Migration

Die Modellierung der Migration, d. h. die mathematische Beschreibung der Diffusionsvorgänge von Kunststoffen, die im Kontakt mit Lebensmitteln stehen hat eine lange Tradition. Bereits 1994 hat Piringer, O.G. das erste Modell für die Abschätzung und Vorhersage der Migration entwickelt, das auf den empirischen Daten von Diffusions- und Verteilungskoeffizienten basiert (Piringer, 1994). Diese Modelle, die auf dem Zweiten Fick'sches Gesetz (Diffusionsgleichung) beruhen, stellen eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden dar und eignen sich somit zur Darstellung instationärer Diffusion.

mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

und dem Ersten Fick'schen Gesetz:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

ergibt sich

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

für konstante Diffusionskoeffizienten ergibt daraus das Zweite Fick'sche Gesetz (für den eindimensionalen Fall):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

mit: c = Stoffmengenkonzentration

t = Zeit

x = Wegstrecke

J = Teilchenstromdichte

D = Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient D gibt dabei an wie schnell die Diffusion für eine gewählte Substanz vonstattengeht.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

mit: D = Diffusionskoeffizient [cm^2/s]

D_0 = pre-exponentieller Faktor

E_A = Aktivierungsenergie [J]

R = Gaskonstante [8,314 J/mol K]

T = Temperatur [K]

Der Verteilungskoeffizient $K_{P,M}$ beschreibt wie eine gegebene Substanz in das Kontaktmedium migriert, wenn ein Gleichgewicht herrscht.

$$K_{P,M} = \frac{C_{P\infty}}{C_{M\infty}}$$

mit: c = Stoffmengenkonzentration

P = Polymer

M = Kontaktmedium

∞ = Gleichgewicht

Abbildung 94: Migrationsmodell: P: Polymer; M: Kontaktmedium; D_P : Diffusionskoeffizient; K: Verteilungskoeffizient; ●: migrierfähige Substanz

Für die beiden Koeffizienten D_P und $K_{P,M}$ gibt es je nach Modell unterschiedliche Abschätzungen. Nachfolgend sind einige davon beispielhaft aufgeführt:

Diffusionskoeffizient (D_P)	
Arrhenius	$D_P=f(D_0, E_A, T)$
Piringer	$D_P=f(A_P, \tau, M_r, T)$
Brandsch	$D_P=f(T_g, M, T)$
Verteilungskoeffizient ($K_{P,M}$)	
worst case	$K=1, (V_P \ll V_M)$
Piringer	$K=f(p, M_a, W_a, G_F)$
Brandsch	$K=f(S_W)$
	$K=f(P/O/W)$

Tabelle 35: Abschätzung der Konstanten für den Massentransfer

Abkürzung	Bezeichnung
D_P	Diffusionskoeffizient
D_0	pre-exponentieller Faktor (Arrhenius)
E_A	Aktivierungsenergie (Arrhenius)
T	Temperatur in K
A_P	polymerspezifische Konstante (Piringer)
τ	polymerspezifische Temperaturkonstante (Piringer)
M	Molekulargewicht in g/mol
M_r	Relatives Molekulargewicht in g/mol
T_g	Glastemperatur des Polymers
$K_{P,M}$	Verteilungskoeffizient
V_P	Volumen des Polymers
V_W	Volumen des Mediums
p	Gasdruck der migrierfähigen Substanz
S_W	Wasserlöslichkeit der migrierfähigen Substanz
$P_{O/W}$	Octanol / Wasser Verteilungskoeffizient der migrierfähigen Substanz

Tabelle 36: Verwendete Abkürzungen für theoretische Modelle

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Migration ist der Diffusionsprozess. Der Diffusionsprozess wird bestimmt durch die Mobilität des Polymers (A_P), der Größe der migrierfähigen Substanz (M_r , Molekulargewicht) und der Temperatur.

Für Chemikalien werden diese Migrationsmodelle bereits seit Jahren erfolgreich eingesetzt (Franz, 2005). Die Modelle zur mathematischen Abschätzung der möglichen Migration partikulärer Substanzen liegen erst seit wenigen Jahren vor (Welle, 2013), (Bott, 2014)a, (Bott, 2014)b, (Bott, 2014)c.) Kommerziell erhältliche Software die die berücksichtigt gibt es bislang nicht. Ein theoretisches Modell, das gleichzeitig die polymere Matrix, einen partikulären Stoff und eine Chemikalie betrachtet ist nicht vorhanden.

Aus diesem Grund soll im Folgenden lediglich das organische Tensid betrachtet werden.

Die Tabelle 37 gibt die theoretisch berechneten Übergänge von der QAC an, unter Berücksichtigung der vorgefundenen Verhältnisse der Einzelsubstanzen zueinander, an und vergleicht sie mit den theoretisch eingesetzten Mengen im Verhältnis zu den experimentell ermittelten Migrationsgehalten. Die Berechnungen wurden mit AKTS-SML5 durchgeführt.

Prüfbedingungen	Medium	Polyamid (PA) mit 6,6% Cloisite® 30B		
10 Tage (isotherm)		Eingesetzte Menge QAC	Theoretisch berechnete Menge QAC (worst case nach Piringer)	Experimentell gemessene Menge QAC
60 °C	Ethanol : Wasser	164,7 mg pro Platte*	117,56 mg pro Platte	96,4 mg pro Platte
25 °C	Ethanol : Wasser		88,02 mg pro Platte	72,2 m pro Platte g
25 °C	3%ige Essigsäure		88,02 mg pro Platte	53,7 mg pro Platte
25 °C	Wasser		88,02 mg pro Platte	41, 8 mg pro Platte

Tabelle 37: Vergleich theoretisch ermittelte QAC Gehalte mit eingesetzten Mengen und experimentell ermittelten Werten

*Eine Platte hat eine Kontaktfläche von 1,35 dm².

Im schlimmsten Fall kommt es zu einem Übergang von 58,5% quartärem Ammoniumsalz. Dies entspricht einem Langzeitkontakt von sechs Monaten bei Raumtemperatur, einschließlich einer Erhitzung auf 70 °C für eine Dauer von bis zu zwei Stunden oder eine Erhitzung auf 100 °C für eine Dauer von bis zu 15 Minuten.

11. Rechtsgrundlagen

Generell ist die Verwendung von Zusatzstoffen (Additiven) in Kunststoffen über die Bedarfsgegenständeverordnung (BedGgstV) geregelt. Das einzige Schichtsilikat, welches in der Positivliste der BedGgstV aufgeführt ist, ist Bentonit (Ref. Nr. 37280, CAS-Nr 001302-78-9) allerdings in seiner makroskaligen Form. Eine Zulassung von nanoskaligem Bentonit, oder anderen Schichtsilikaten besteht derzeit nicht.

Bisher wurde auch keine Risikobewertung dieses Füllstoffes von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority, EFSA) durchgeführt.

11.1. REACH

Die seit dem 1. Juni 2007 in Europa gültige Chemikalienverordnung REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of CHemicals) (1907/2006/EG) regelt die rechtlichen Rahmenbedingungen für den sicheren Umgang mit Chemikalien. Dies schließt auch Nanomaterialien mit ein. Das Ziel der Verordnung ist die Zentralisierung und Vereinfachung des Chemikalienrechtes innerhalb Europas. Außerdem soll der Wissensstand über die Exposition und die Gefährdungspotenziale, die von Chemikalien ausgehen können, erhöht werden. Für Anwendungsbereiche wie Kosmetik, Lebensmittel und Biozide wurden nanospezifische Formulierungen in die Verordnungen aufgenommen. Ob die derzeitigen Regelungen für den sicheren Umgang mit Nanomaterialien ausreichend sind, wird derzeit überprüft.

Die Europäische Kommission hat 2012 eine Mitteilung zur zweiten Überprüfung der Rechtsvorschriften zu Nanomaterialien verabschiedet (EU, Second Regulatory Review on Nanomaterials, 2012). Darin wird festgestellt, dass mit bestimmten Nanomaterialien und spezifischen Verwendungen Risiken verbunden sein können. Die Kommission bekräftigt die fallweise Risikobewertung, basierend auf der Grundlage belastbarer Informationen. Die größten Herausforderungen werden in der Entwicklung geeigneter validierter Methoden und der Weiterentwicklung instrumentell-analytischer Verfahren für den Nachweis, die Beschreibung und die Analyse von Nanomaterialien. Nur durch die Vervollständigung von Informationen über die möglichen, von Nanomaterialien ausgehenden Gefahren sowie der

Entwicklung geeigneter Expositionsszenarien gegenüber Nanomaterialien ist eine Bewertung möglich.

Weiterhin wird bekräftigt, dass REACH den bestmöglichen Rahmen für das Risikomanagement von Nanomaterialien bietet. Die Kommission weist aber auch darauf hin, dass spezifischere Vorschriften für Nanomaterialien innerhalb dieses Rahmens sich als notwendig erwiesen haben.

11.2. Biozidrecht

Der Rat der Europäischen Union hat Anfang Mai 2012 die Verabschiedung einer Verordnung über die Verwendung von Biozid-Produkten, wie Insektengifte, Desinfektionsmittel und Abwehrstoffe angekündigt. Nicht inbegriffen sind Medizin oder Pflanzenschutzmittel. Die Verordnung, die ab 01. 09. 2013 in Kraft tritt, integriert die empfohlene Definition von Nanomaterialien der Europäischen Kommission. Die Empfehlung verlangt von Herstellern, die Nanomaterialien in einem Produkt verwenden, das Risiko für Umwelt und Gesundheit getrennt zu beurteilen. Darüber hinaus müssen Etiketten den Namen aller Nanomaterialien, die in dem Produkt enthalten sind, durch das Wort "Nano" in Klammern ausweisen

Die Biozid-Verordnung (528/2012/EU) des Europäischen Parlaments und des Rates ist seit 2013 in Kraft. Sie integriert die empfohlene Definition von Nanomaterialien der Europäischen Kommission. Die Verordnung verlangt von Herstellern, die Nanomaterialien in einem Produkt verwenden, das Risiko für Umwelt und Gesundheit getrennt zu beurteilen. Darüber hinaus müssen Etiketten den Namen aller Nanomaterialien, die in dem Produkt enthalten sind, durch das Wort "Nano" in Klammern ausweisen. Für alte biozide Wirkstoffe gelten Übergangsvorschriften. Die beiden alten nanoskaligen bioziden Wirkstoffe, die bereits das Überprüfungsverfahren durchlaufen haben und zugelassen sind, sind Siliziumdioxid und Silber absorbiert auf Siliziumdioxid-Partikeln. Ein Biozidprodukt mit einem nanoskaligen Wirkstoff, für den kein Hersteller oder Importeur auf der Liste zugelassener Lieferanten (Art. 95 BPV) aufgeführt ist, darf ab dem 1. September 2015 nicht mehr in Verkehr gebracht werden.

11.3. Verordnungen für Materialien, die im Kontakt mit Lebensmitteln stehen

In der EU Rahmenverordnung 1935/2004 ist festgelegt, dass aus Verpackungsgegenständen und -materialien keinerlei Stoffe in solchen Mengen in das Lebensmittel übergehen dürfen, dass die menschliche Gesundheit gefährdet wird oder die organoleptischen Eigenschaften des Lebensmittels beeinträchtigt werden. Stoffspezifische Zulassungsverfahren, die auch die Partikelgröße einbeziehen, bestehen im EU-Recht derzeit für bestimmte Komponenten in Lebensmittelkontaktmaterialien aus Kunststoff (10/2011/EG) und solche aus Zellglasfolie (2007/42/EG). Auch für Stoffe in so genannten aktiven und intelligenten Materialien oder Gegenständen wird künftig eine Zulassung erforderlich sein (450/2009/EG). Es bleibt abzuwarten, ob zusätzliche Sonderregelungen für nanoskalige Lebensmittelkontaktmaterialien erforderlich sind.

EFSA hat bereits für einen nanoskaligen Stoff, das Titannitrid (TiN) eine Risikobewertung durchgeführt. Dieser Stoff, der als Additiv von Kunststoffen, insbesondere für PET-Flaschen, verwendet wird, verbessert die thermischen Eigenschaften des PET und führt zu höheren Produktionszahlen bei der Herstellung der Flaschen. TiN kann europaweit eingesetzt werden. Die Zugabe von TiN nach Verordnung (10/2011/EG) bzw. nach der deutschen Bedarfsgegenständeverordnung ist auf 20 mg TiN pro kg PET beschränkt. Die Nanopartikel, die einen Durchmesser von 20 nm haben, zeigten in den analytischen Tests keine Migration in Lebensmittelsimulanzien, wobei eine Nachweisgrenze von 5 mg/kg angegeben wurde. Die EFSA Bewertung stützt sich auf die physikalisch-chemischen bzw. Expositionsdaten. Da keine Migration beobachtet wurde, mußten keine toxikologischen Daten vorgelegt werden (EFSA, Scientific Opinion on the safety evaluation of the substance, titanium nitride, nanoparticles, for use in food contact materials, 2012).

12. Toxikologische Beurteilung

Ausgehend von der toxikologischen Betrachtung von Silikaten, sind in diesem Zusammenhang zwei Punkte zu berücksichtigen:

Betrachtet man Nanoton aus chemischer Sicht, ist das Silikatblättchen häufig mit Fehlstellen durchsetzt und variiert in der chemischen Zusammensetzung. Die negative Ladung nach der Aufspaltung kann durch andere Ionen in austauschbarer Form (Ca, Mg, Na u. a.) kompensiert werden. Dadurch können nicht nur Wasser, sondern auch Kationen reversibel an- und eingelagert werden. So kann es immer wieder zu natürlich bedingten Kontaminationen des Tons kommen. Als Beispiel sei hier die natürliche Belastung von Tonen mit Dioxinen zu nennen.

Auf der anderen Seite muss das quartäre Ammoniumsalz, das als „Vermittler“ zwischen Ton und Kunststoff eingesetzt wird, betrachtet werden.

EFSA hat 2014 eine Stellungnahme zu Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) und Benzalkoniumchlorid (BAC) mit temporären Rückstandshöchstgehalten (MRL) für beide Substanzen veröffentlicht (EFSA, 2014).

Abbildung 95: Durch EFSA bewertete QACs

Die Struktur der beiden Substanzen, DDAC und BAC, ist den QACs, die zur Modifizierung von Ton eingesetzt werden sehr ähnlich, gleicht ihnen jedoch nicht völlig. Die Kettenlänge des DDAC endet hier bei C12, während sie im Falle der Ton-Modifikatoren bis C18 reicht. Die kurzkettigen Verbindungen werden nicht verwendet. Teilweise werden auch QACs eingesetzt, die ähnlich dem BAC, einen Arylrest tragen, aber auch hier sind meist nur die langkettigen Spezies, bis C18 zu finden. Für die etwas polareren Verbindungen, die z. B. Ethoxygruppen aufweisen, liegt derzeit keine Stellungnahme vor.

Der temporäre MRL für DDAC und BAC wurde von der Europäischen Kommission auf 0,1 mg/kg festgelegt mit einer erlaubten Tagesdosis (ADI) für beide Substanzen

von 0,1 mg/kg Körpergewicht proTag und einer akuten Referenzdosis (ARfD) von 0,1 mg/kg Körpergewicht. Weitere Stellungnahmen zur Risikobewertung von QAC wurden vom BfR durchgeführt (BfR, 2012).

In ihrem Übersichtsartikel von 2014 weist C. Pieper auch auf die möglichen Eintragungspfade von Biozid-Produkten in die Umwelt hin (BfR & Pieper, 2014). Sie gibt dabei an, dass die Gesamteinträge von fünf linearen QAC in Gewässer in der Schweiz auf 5 t pro Jahr geschätzt wurden. Diese biozid wirksamen Substanzen werden insbesondere die im Pflanzenschutz und als Pflanzenstärkungsmittel, aber auch als Desinfektionsmittel eingesetzt. Bereits im Jahr 2005 hat das österreichische Umweltbundesamt eine Risikoabschätzung von quartären Ammoniumverbindungen durchgeführt und kam zu dem Schluss, dass auf in Wasser lebende Tierarten sehr speziesspezifische Wirkungen festgestellt werden können (Uhl, Gans, Grillitsch, Fürhacker, & Kreuzinger, 2005). Während zahlreiche Organismen tolerant gegenüber Konzentrationen von QACs im µg/l Bereich sind, gibt es höchst sensible Organismen und Entwicklungsstadien bei welchen bei vergleichbaren Konzentrationen bereits mit Schädwirkungen zu rechnen ist. Die Datenlage betreffend chronischer Auswirkungen von QACs auf aquatische Organismen ist wenig zufriedenstellend. Vor allem Daten über Beeinträchtigungen der Reproduktion, des Wachstums und der Entwicklung fehlen.

Eine Bewertung von mit QAC organisch modifiziertem Ton besteht derzeit nicht. Die Arbeitsgruppe um Binderup et al. hat im Rahmen des national geförderten Projektes NanoPack in ersten *in vivo* und *in vitro* Versuchen die Toxizität dieser Substanz-Partikel-Kombination untersucht ((Sharma A. S.-L., 2010) und (Sharma A. M.-L., 2014)). Dies hat zuvor nur die Gruppe um Li et al. (Li, Wei, Chiu, Su, Peng, & Lin, 2010) versucht. Es wurden Tonsuspensionen von unmodifizierten (Cloisite[®] Na⁺) und organisch modifiziertem Ton (Cloisite[®] 30B) getestet. Dazu wurde das *Salmonella*/Mikrosom Testverfahren bei Konzentrationen bis zu 141 µg/ml Ton, unter Verwendung der Testerregerstämme TA98 und TA100 herangezogen. Außerdem wurden Caco-2-Zellen für 24 Stunden gegenüber den Tonsuspensionen exponiert im Comet-Assay auf DNA-Strangbrüche getestet. Während Cloisite[®] Na⁺ keine Befunde zeigte, kam es bei Cloisite[®] 30B konzentrationsabhängig zu DNA-Strangbrüchen. Die moderate Genotoxizität im Bereich von 0,79–1,57 µg/ml ist nicht auf reaktive Sauerstoffspezies zurückzuführen.

Die *in vivo*-Versuche, die an Wistar-Ratten durchgeführt wurden, zeigten, dass es zu keinen DNA-Strangbrüchen in der Leber, der Niere und in den Darmzellen nach oraler Aufnahme über eine Magensonde kam. Gewebe des Darmlumens, das gegenüber Cloisite[®] 30B exponiert wurde, induzierte keine genotoxischen Effekte. Es wurden keine Partikel in Leber und Niere nachgewiesen. Der Comet-Assay für die beiden Organe Niere und Leber war ohne Befund, im Plasma wurden keine inflammatorischen Cytokine nachgewiesen. So kann geschlossen werden, dass Cloisite[®] 30B bis zu Konzentrationen von 1000 mg/kg pro Körpergewicht nicht systemisch verfügbar war.

Die Toxizität von Nanofil5[®] wurde bisher nicht untersucht.

Abgesehen von den bereits zitierten Studien, gibt es nur wenige weitere Untersuchungen zu diesem Thema (Maisanaba, 2015) und diese sind teilweise widersprüchlich. So fand Melin et al, dass es bei einigen QAC (BAC und DDAC) zu verminderter Reproduktion bei Mäusen kam. Demgegenüber stehen die Studien von Jodynis-Liebert et al., 2010. Subchronische Studien bei Ratten, bei welchen QACs über die Magensonde zugeführt wurden, zeigten keinerlei mikroskopisch sichtbare Veränderungen. Die Verabreichung von 2000 mg QAC / kg Körpergewicht hatte eine 100%ige Letalität zur Folge.

13. Literaturverzeichnis

- Altschuh, J. B. (1999). Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: Experimental determination and comparison of estimation methods. *Chemosphere*, 39(11), S. 1871-1887.
- Avella M., D. V. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem*, 93, S. 467–474.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of Clay Science, Part A. Fundamentals*. Amsterdam, The Netherlands; Oxford, UK: Elsevier.
- BfR. (2012). Stellungnahme: Gesundheitliche Bewertung der Rückstände von Benzalkoniumchlorid in Lebensmitteln.
- BfR. (2012). Stellungnahme: Gesundheitliche Bewertung der Rückstände von Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) in Lebensmitteln.
- BfR, & Pieper, C. (2014). Antimikrobielle Produkte im Haushalt - eine Betrachtung zu Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt sowie zum Nutzen für den Anwender. *Hyg Med*, S. 39-3.
- Bott, J. S. (2014). A comprehensive study into the migration potential of nano silver particles from food contact polyolefins. *ACS Symposium Series*, 1159, S. 51-70.
- Bott, J. S. (2014). A model study into the migration potential of nanoparticles from plastics nanocomposites for food contact. *Food Packaging and Shelf Life*, 2(2), S. 73-80.
- Bott, J. S. (2014). Migration of nanoparticles from plastic packaging materials containing carbon black into foodstuffs. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 31(10), S. 1769-1782.
- Busolo, M. F. (2010). Novel silver-based nanoclay as an antimicrobial in polylactic acid food packaging coatings. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 27 (11), S. 1617-1626.
- Busolo, M. L. (2013). Antimicrobial biocomposites of melt-compounded polylactide films containing silver-based engineered clays. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 29(3), S. 290-305.
- Busolo, M. L. (2013). Erratum: Antimicrobial biocomposites of melt-compounded polylactide films containing silver-based engineered clays (Journal of Plastic Film and Sheeting 29:3 (290-305) DOI: 10.1177/8756087913478601). *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 29(4), S. 84.
- Chaudhry, Q., Castle, L., & Watkins, R. (2010). *Nanotechnologies in Food*. Cambridge, UK: RSC Publishing.
- Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., et al. (2008). Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 25(3), S. 241-258.
- Clausen, P. e. (2010). Preliminary risk evaluation of nano-(organo)-clay powders in the production of polymer nanocomposites (Part of NANOPLAST). *National Research Centre for the Working Environment, Nanotoxicology 2010 Edinburgh, 2nd – 04th June 2010*. (57, Hrsg.)
- CSTEE. (2001). *Validation of methodologies for the release of diisononylphthalate (DINP) in saliva stimulant from toys, EUR 19826 EN*. Abgerufen am Juni 2015 von Opinion on the report: http://ec.europa.eu/food/fs/sc/sct/out113_en.pdf
- Diaz C.A., X. Y. (2013). Fluorescent labeling and tracking of nanoclay. *Nanoscale*, 5(1), S. 164-168.
- DIN CEN ISO/TS 27687. (15. August 2008). Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- Duncan, T. V. (2015). Release of engineered nanomaterials from polymer nanocomposites: the effect of matrix degradation. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(1), S. 20-39.
- Duncan, T. V., & Pillai, K. (2015). Release of Engineered Nanomaterials from Polymer Nanocomposites: Diffusion, Dissolution, and Desorption. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7(1), S. 2-19.
- EC. (2004). Verordnung über Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. *1935/2004/EG*.

- EC. (2006). Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). 1907/2006/EG.
- EC. (2007). Richtlinie über Materialien und Gegenstände aus Zellglasfolien, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. 2007/42/EG.
- EC. (2009). Verordnung über aktive und intelligente Materialien und Gegenstände, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. 450/2009/EG.
- EC. (2011). Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. 10/2011/EG.
- EFSA. (2012). Scientific Opinion on the safety evaluation of the substance, titanium nitride, nanoparticles, for use in food contact materials. *EFSA Journal*, 10(3), S. 2641.
- EFSA. (2014). Reasoned opinion on the dietary risk assessment for proposed temporary maximum residue levels (MRLs) of didecyldimethylammonium chloride (DDAC) and benzalkonium chloride (BAC). *EFSA Journal*, 12(4), S. 3675.
- EU. (10/2011/EU). Verordnung über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen.
- EU. (2012). *Second Regulatory Review on Nanomaterials*. Abgerufen am Juni 2015 von Communication from the Commission to the European Parliament the Council and the European Economic and Social Committee: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2012:0572:FIN:en:PDF>
- EU. (2012). Verordnung über die Bereitstellung auf dem Markt und die Verwendung von Biozidprodukten. 528/2012/EU.
- Farhoodi M., M. S.-G.-D. (2014). Migration of aluminum and silicon from PET/clay nanocomposite bottles into acidic food simulant. *Packag Technol Sci*, 27, S. 161–168.
- Food and Drug Administration, F. (Dezember 2009). *Inventory of Effective Food Contact Substance (FCS) Notifications*. Abgerufen am Juli 2015 von FCN No. 932: http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fdcc/?set=FCN&id=932&sort=FCN_No&order=DESC&startrow=1&type=basic&search=montmorillonite
- Food and Drug Administration, F. (Mai 2012). *Inventory of Effective Food Contact Substance (FCS) Notifications*. Abgerufen am Juli 2015 von FCN No. 1163 : http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fdcc/?set=FCN&id=1163&sort=FCN_No&order=DESC&startrow=1&type=basic&search=montmorillonite
- Food and Drug Administration, F. (April 2014). *Inventory of Effective Food Contact Substance (FCS) Notifications*. Abgerufen am Juli 2015 von FCN No. 1410: http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fdcc/?set=FCN&id=1410&sort=FCN_No&order=DESC&startrow=1&type=basic&search=montmorillonite
- Franz, R. (2005). Migration modeling from food-contact plastics into foodstuffs as a new tool for consumer exposure estimation. *Food Additives and Contaminants*, 22 (10), S. 920-937.
- Hoffmann, B. (2000). *Herstellung und Charakterisierung von Polyamid-12- und Polystyrol-Nanocompositen auf Schichtsilikatbasis durch in-situ Polymerisation und reaktive Extrusion*. Freiburg i. Breisgau: Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Breisgau.
- IARC. (2010). International Agency for Research on Cancer. Carbon black, titanium.
- Jasmund, K., & Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und Tone*. Darmstadt: Steinkopffverlag.
- Jensen, K., Koponen, I., Clausen, P., & Schneider, T. (2009). Dustiness behavior of loose and compacted bentonite and organoclay powders: What is the difference in exposure risk? *Journal of Nanoparticle Research*, 11, S. 133-146.
- Jodynis-Liebert, J., Nowicki, M., Murias, M., Adamska, T., Ewertowska, M., Kujawska, M., et al. (2010). Cytotoxicity, acute and subchronic toxicity of ionic liquid, didecyldimethyl ammonium saccharinate, in rats. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 57, S. 266–273.
- Kuorwel, K. C. (2015). Review of Mechanical Properties, Migration, and Potential Applications in Active Food Packaging Systems Containing Nanoclays and Nanosilver. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(4), S. 411-430.

- Lan, T. (2007). *Nanocor*. Abgerufen am Juni 2015 von Nanoclay Fact Sheets: http://www.nanocor.com/tech_sheets/l103.pdf
- Lan, T., Cruz, H., & Tomlin, A. (2001). *Patentnr. 6232388*. U.S. Patent.
- Li, P., Wei, J., Chiu, Y., Su, H., Peng, F., & Lin, J. (2010). Evaluation on cytotoxicity and genotoxicity of the exfoliated silicate nanoclay. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, S. 1608–1613.
- Maisanaba, S. P. (2015). Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review. *Environmental Research*, 138, S. 233-254.
- Maul, P. (2005). *Barrier enhancement using additives*. Abgerufen am Juni 2015 von Nanocor: http://www.nanocor.com/tech_papers/BARRIER%20ENHANCEMENT%20USING%20ADDITIVES%20110605.pdf
- Mauricio-Iglesias M., G. N. (2011). Impact of high pressure treatment on the structure of montmorillonite. *Appl Clay Sci*, 51, S. 174–176.
- Melin, V., Potineni, H. H., Griswold, J., Siems, B., Were, S., & Hrubec, T. (2014). Exposure to common quaternary ammonium disinfectants decreases fertility in mice. *Reprod. Toxicol.*, 50, S. 163–170.
- NanoDefine, & RIKILT, K. (November 2013). *Nanodefine - Projektübersicht*. Abgerufen am Juni 2015 von <http://www.nanodefine.eu/index.php/project-overview>
- Naturalnano; Wemett, J. (2015). *Naturalnano*. Abgerufen am Juni 2015 von <http://naturalnano.com/products-technologies/halloysite-nanotubes/>
- OECD. (2007). *Sponsorship Programme for the Testing of Manufactured Nanomaterials*. Abgerufen am Juni 2015 von http://www.oecd.org/env/ehs/nanosafety/List_of_representative_MN_for_testing_Nov_2012.pdf
- Physikalische Chemie, U. R. (2015). *Dynamische Lichtstreuung an kolloidalen und makromolekularen Systemen*. Abgerufen am Juni 2015 von Bestimmung von Partikelgrößen: http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Schmeer/PDF_Files/Lichtstreuung_n.pdf
- Piringer, O. (1994). Evaluation of plastics for food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 11(2), S. 221-230.
- SCCS. (2013). SCCS opinion on titanium dioxide (nano form). European Commission.
- Schmidt, B. K. (2011). Migration of nanosized layered double hydroxide platelets from polylactide nanocomposite films. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 28(7), S. 956-966.
- Schmidt, B. P. (2009). Combining asymmetrical flow field-flow fractionation with light-scattering and inductively coupled plasma mass spectrometric detection for characterization of nanoclay used in biopolymer nanocomposites. *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 26 (12), S. 1619-1627.
- Sharma, A. M.-L. (2014). In-vivo study of genotoxic and inflammatory effects of the organo-modified Montmorillonite Cloisite® 30B. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 770, S. 181-189.
- Sharma, A. S.-L. (2010). Genotoxicity of unmodified and organo-modified montmorillonite. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 700(1-2), S. 18-25.
- Šimon, P., Chaudhry, Q., & Bakoš, D. (2008). Migration of engineered nanoparticles from polymer packaging to food – a physicochemical view. *Journal of Food and Nutrition Research*, 47(3), S. 105-113.
- Simoneau C., H. G. (2001). Validation of methodologies for the release of di-isononyl phthalate in saliva simulant from toys. *EUR technical report EUR 19826 EN*.
- Simoneau, C., & Rijk, R. (2001). Standard Operation Procedure for the determination of release of di-isononyl phthalate (DINP) in saliva simulant from toys and childcare articles using a head over heels dynamic agitation device. *EUR technical report EUR 19899 EN*.

- Tezel, U. (2009). Fate and effect of quaternary ammonium compounds in biological systems . *Dissertation, Georgia Institute of Technology*.
- Uhl, M., Gans, O., Grillitsch, B., Fürhacker, M., & Kreuzinger, N. (2005). Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen. (Umweltbundesamt, Hrsg.) *Wien*.
- Welle, F. (2013). A new method for the prediction of diffusion coefficients in poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 4, S. 1845-1851.
- WHO. (2005). World Health Organization. Bentonite, kaolin and selected clay mineral. *Environ. Health Criteria* 231, S. 1-158.
- Xia, Y. R. (2015). Release of surfactants from organo-modified montmorillonite into solvents: Implications for polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 105-106, S. 107-112.
- Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., Yan, W., Fan, M., Liu, D., et al. (2012). Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating. *Clays and clay minerals*, 60(6), S. 561-573.

1. Anhang

1.1. Prüfvorschrift 1: ICP-MS

ICP-MS

Gerät:	ICP-MS
Hersteller:	Thermo-Fisher
Modell:	X-Series II
RF-Generator:	1550 W
Flussrate:	0,33 mL/min ⁻¹
Software:	Plasmalab Software von Thermo-Fisher
Isotope:	²⁶ Mg, ²⁷ Al
Interne Standards:	⁴⁵ Scandium, ¹¹³ Indium (je 10 ppb)
Modus:	kein Kollisionszellmodus
Integrationszeit pro Masse:	0,3 s
Wiederholungen:	3

Säureverdau:

Gerät:	Hochdruckmikrowelle
Hersteller:	MLS
Modell:	Ultraclave II
Säuremischung:	
Temperaturprogramm I:	
Komplexierung:	
Temperaturprogramm II:	
Verdünnung:	

Arbeitsbereich: 0,2 - 20 ppb
Nachweisgrenze: 0,06 ppb
Bestimmungsgrenze: 0,2 ppb

1.2. Prüfvorschrift 2: LC-MS/MS

LC-MS/MS

Gerät:	LC-MS/MS
Hersteller:	Bruker
Modell:	QToF Maxis II
HPLC:	Dionex, Ultimate 3000
Säule:	Phenomenex: Gemini C18, 5 µm, 100 mm × 2 mm
Flussrate:	0,25 ml/min
Laufmittel A:	0,01% Ameisensäure
Laufmittel B:	Acetonitril
Ofentemperatur:	40 °C
Laufmittel-Programm:	isokratisch 5% B für 2 min, gefolgt von einem linearen Gradienten zu 95% B innerhalb von 20 min.
MS-Detektor:	
Nebulizer:	40 psig

Trockengas: 10l/min, 350 °C
Kapillarspannung: 4000 V
Modus : MRM
Cloisite® 30B Qualifier: m/z: 370, 342; 372, 344
Quantifier: m/z: 370, 372
Nanofil5® Qualifier: m/z: 551, 523; 549, 521
Quantifier: m/z: 551, 549

Arbeitsbereich: 2 - 100 ppm
Nachweisgrenze: 0,2 ppm
Bestimmungsgrenze: 2 ppm