Sonderdruck aus der Zeitschrift „Kältetechnik", Band 12 (1960), Heft 8, Seite 226 bis 229 · Verlag C. F. Müller Karlsruhe

Dipl.-Ing. J. GUTSCHMIDT, Karlsruhe, *Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung*

ÜBER DAS HERSTELLEN UND VERPACKEN DER KARLSRUHER PRÜFMASSE

Es wird migeteilt, wie die Prüfmasse und Prüfziegel zweckmäßigerweise hergestellt werden. Zum Verpacken hat sich eine Verbundfolie aus polyäthylenbeschichtetem Hostaphan als geeignet erwiesen, wenn die Folie verschweißt wird. Schließlich werden Angaben über die Herstellungsgenauigkeit und die Beständigkeit der Prüfziegel gemacht.

On manufacture and packing of the Karlsruhe test Substance

An appropriate procedure for manufacture of the test bricks is described. Its packing material a laminated sheet consisting of polyethylen and hostaphane prooved to be suitable if the packing bag is welded. Finally accuracy and persistency of the test bricks are discussed.

La fabrication et l'emballage de la substance d'épreuve du système Karlsruhe

On indique une procédure appropriée pour la fabrication des briques d'épreuve. Des feuilles laminées de polyéthylene et hostaphane peuvent être utilisées comme matériaux d'emballage, si les feuilles sont soudées. En terminant on discute la précision et la durabilité des briques.

Die in der *Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung* entwickelte Karlsruher Prüfmasse [1] soll als wieder verwendbarer Ersatz für Lebensmittel bei Kühl- und Gefrierversuchen dienen. Es ist dazu erforderlich:

1. Größere Mengen der Karlsruher Prüfmasse mit den geforderten Eigenschaften herzustellen;
2. Körper einer bestimmten Form und Abmessung anzufertigen;
3. Die Körper vor einer Austrocknung und damit vor einer Veränderung ihrer Eigenschaften zu schützen;
4. Zu überprüfen, ob die geforderten Eigenschaften und Abmessungen erreicht worden sind und mit welcher Streuung gerechnet werden muß.

Um Untersuchungen an Gefriertruhen durchführen zu können, wurden in der Bundesforschungsanstalt 100 Ziegel (Quader) aus der Karlsruher Prüfmasse hergestellt. Für die Ziegel wurden ein Gewicht von 1 kg und Abmessungen von 200 × 100 × 50 mm gewählt, da Prüfziegel dieser Größe und Form zur Bestimmung der Gefrierleistung im Entwurf der DIN 8953 „Prüfbedingungen für geschlossene Tiefkühlmöbel" [2] im Hinblick auf das Gefrieren in der Landwirtschaft vorgesehen worden sind.

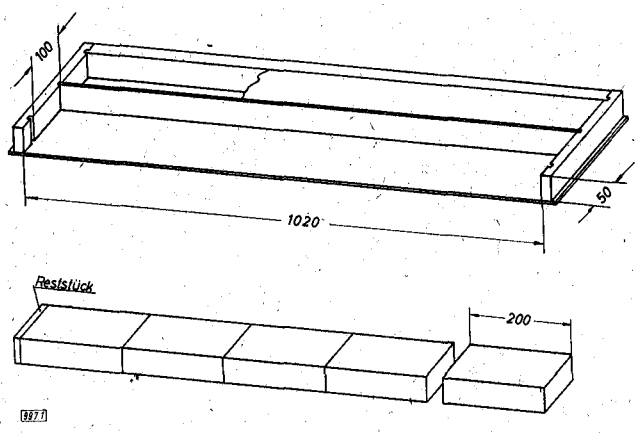

Bild 1. Schematische Darstellung der zur Herstellung von Karlsruher Prüfziegeln verwendeten Form

Die Art der Herstellung von Prüfziegeln ist weitgehend von der gewünschten Stückzahl abhängig. Für das Anfertigen großer Stückzahlen wird man zweckmäßigerweise eine Knetmaschine und Formvorrichtung verwenden, während für wenige Ziegel die Verwendung einer Einzelform am günstigsten sein dürfte.

Für die Herstellung von 100 Ziegeln der Abmessung 200 × 100 × 50 mm wurde von uns eine Form aus Sperrholz angefertigt, mit der gleichzeitig 10 Ziegel hergestellt werden können. Wie aus Bild 1 zu ersehen ist, besitzt die Form in der Mitte eine mit dem Bodenbrett verbundene Trennwand, so daß zwei Stränge Tylosemasse mit einem Querschnitt von 100 × 50 mm und einer Länge von 1020 mm für das Aufteilen in je 5 Ziegel entstehen. Da die nach außen zeigenden, aus versteiftem Sperrholz gefertigten Längsseiten der Form von oben in zwei Nuten der Stirnflächen eingeschoben werden, kann man die Ziegel verhältnismäßig leicht aus der Form herausnehmen. Um die Form widerstandsfähig und damit verziehfrei zu haltee, wurde sie mit mehreren Schichten einer Schellack-Mattierung versehen.

Das Herstellen von Prüfziegeln

Beim Ansetzen der Prüfmasse und der Anfertigung von Prüfziegeln mit Hilfe der beschriebenen Form kann man auf folgende Weise vorgehen:

1. Der Wassergehalt x_0 der angelieferten Tylose SL 600 wird bestimmt und der für 1 kg Tylose erforderliche Wasserzusatz W berechnet, um eine Prüfmasse mit 77% Wasser zu erhalten. Der Wasserzusatz muß bei der gewählten Arbeitsweise um etwa 4% des Tylosegewichts erhöht werden, da, wie Vorversuche zeigten, diese Wassermenge beim Erwärmen des Wassers, beim Einrühren der Tylose sowie beim Kneten und Formen der Tylosemasse verdampft, so daß die gesamte pro kg Tylose zuzugebende Wassermenge $W = [(77-x_0)/23] + 0{,}04$ kg beträgt [1].
2. Die Salzmenge, die je kg Tylose zuzugeben ist, um den Gefrierbeginn der Prüfmasse von —0,6°C (Ansatz mit Originaltylose) auf —1,0°C zu senken, wird mit $S = 0{,}024\,(1-0{,}01\,x_0)$ kg bestimmt. Wenn Zweifel bestehen, ob der Gefrierbeginn der gelieferten Tylose bei —0,6°C liegt, ist der Gefrierpunkt zu bestimmen und der gemessene Wert für die Berechnung der Salzmenge zu verwenden [1].
3. Die errechneten Mengen zuzüglich 1 g Parachlormetakresol je 1000 g zugesetzten Wassers werden abgewogen. Für rd. 11,5 kg Prüfmasse, die zur Herstellung von 10 Prüfziegeln nebst Verschnitt und Proben für Analysen gebraucht wurden, sind erforderlich:

   8,8 kg Leitungswasser
   2,84 kg Tylose SL 600 mit einem Wassergehalt von 6,5% [1])
   63,7 g Kochsalz bei einem Gefrierbeginn der Tylose von —0,6°C
   8,8 g Parachlormetakresol
4. Das Wasser wird in einem etwa 30 cm hohen Aluminium- oder Emailletopf mit einem Fassungsvermögen von 25 ltr auf rd. 60°C erwärmt und die Wärmequelle dann abgeschaltet.
5. Das Salz und das Parachlormetakresol werden unter Rühren zugegeben.

[1]) Lieferfirma Kalle AG, Wiesbaden-Bieberich. Gegenwärtiger Preis 8,40 DM/kg = rd. 2,40 DM/Prüfziegel bei der beschriebenen Herstellungsweise.

6. Unter ständigem Rühren füllt man die Tylose langsam in das Wasser und rührt solange weiter, bis eine homogene Masse entstanden ist.
7. Man läßt die Prüfmasse soweit abkühlen (auf 40 bis 45°C), daß sie in die Hand genommen werden kann.
8. Die beim Abkühlen durch Anquellen und Auflösen breiartig werdende Masse wird gut durchgeknetet.
9. Die Form wird unter ständigem Kneten der noch warmen Prüfmasse gefüllt. Durch stetes Nachdrücken mit einem Spachtel oder mit der Handkante während des Füllens muß dafür gesorgt werden, daß hohlraumfreie Ziegel mit scharfen Kanten entstehen. Die Masse soll nach dem Füllen der Form auf der Füllseite etwas überstehen.
10. Bevor die Ziegelstränge der Form entnommen werden, schneidet man sie mit einem längeren Messer an der Füllseite plan. Man fährt anschließend mit dem Messer zwischen den Tylosesträngen und den Schmalseiten der Form entlang, entfernt die Seitenwände der Form, löst die Stränge auf die gleiche Art mit dem Messer vom Boden der Form, nimmt die Tylosestränge heraus und schneidet die Ziegel in der gewünschten Länge (200 mm) ab. Um das Schneiden zu erleichtern und glatte Schnittflächen zu bekommen, muß das Messer wiederholt in heißes Wasser eingetaucht werden.

Das Verpacken der Prüfziegel

Da der Salzgehalt der Prüfziegel sehr klein ist, liegt der Partialdruck des Wasserdampfes an der Oberfläche in der Nähe des Sättigungsdruckes, so daß die Ziegel wie stark wasserhaltige Lebensmittel im Gefrierraum auch bei hoher Luftfeuchtigkeit austrocknen. Da sich durch eine Austrocknung nicht nur das Gewicht der Ziegel, sondern auch die Eigenschaften der Prüfmasse ändern, müssen die Ziegel wasserdampfdicht verpackt werden. Eine gute Wasserdampfdichtigkeit ist auch im Hinblick auf die Benutzungsdauer der Masse von großer Bedeutung. Da Lufteinschlüsse zwischen Packstoff und Ziegel vermieden werden müssen, um den Wärmefluß bei Abkühl- und Erwärmungsvorgängen nicht durch isolierende Luftschichten zu beeinflussen, muß der Packstoff am Ziegel gut anliegen. Der Packstoff muß eine gtue Festigkeit haben, um den Beanspruchungen bei der Handhabung und beim wiederholten Gefrieren gewachsen zu sein. Es genügt nicht, einen festen weitgehend dichten Packstoff zu nehmen, sondern es muß möglich sein, eine aus diesem hergestellte Verpackung so zu verschließen, daß die Nähte eine ähnliche Festigkeit und Dichtigkeit wie der Packstoff selbst haben.

Den Anforderungen an die Wasserdampfdichtigkeit würde am besten ein Metallbehälter genügen. Da sich jedoch die Prüfmasse entsprechend ihrem Wassergehalt und der bei —18°C ausgefrorenen Wassermenge um etwa 7% ausdehnt, wird sich der Behälter beim Gefrieren verformen oder er wird reißen, wenn die Prüfmasse vorher den ganzen Innenraum ausfüllte. Durch einen Kopfraum, der eine Ausdehnung des Inhalts ermöglicht, würde der Wärmedurchgang an den einzelnen Seiten verschieden groß. Für jede andere formbeständige Verpackung gilt das gleiche wie für Metallbehälter. Kartonpackungen, die mit Innenfutter oder Umhüllung versehen vielfach zum Verpacken von Gefrierkonserven verwendet werden, erwiesen sich zur Herstellung von Prüfziegeln weniger geeignet, da zwischen Prüfmasse und Karton leicht Hohlräume entstehen. Zur Ermittlung des Einflusses der Verpackung auf dem Gefriervorgang kann die Masse in jeder Verpackung verwendet werden.

Da einerseits eine Ausdehnung der Ziegel nicht verhindert werden kann und andererseits ein Kontakt zwischen Packstoff und Inhalt zum mindesten an den Flach- und Längsseiten bestehen soll, muß der Packstoff dem ungefrorenen Ziegel satt anliegen und elastisch genug sein, um sich der Volumänderung anzupassen, ohne Schaden zu erleiden. Die Karlsruher Prüfziegel sind weitgehend formbeständig, so daß es möglich war, sie in eine Folie zu verpacken. Eine solche gut anliegende Folie hat den Vorzug eindeutiger Wärmedurchgangsbedingungen.

Als Verpackung kam nur eine Folie, die den oben gestellten Ansprüchen weitgehend genügte, in Frage. Von den gegenwärtig angebotenen gängigen Folien mit geringer Wasserdampfdurchlässigkeit, fielen die praktisch undurchlässigen, dafür aber weniger geschmeidigen Kombinationen mit Aluminiumfolie aus, weil bei Temperaturmessungen an der Oberfläche des Ziegels Strahlungseinflüsse befürchtet wurden. Als besonders geeignet erschien das Mischpolymerisat aus Vinyliden- und Vinylchlorid mit Weichmacherzusatz, das als Saranfolie[2]) und als Cryovacfolie[3]) auch in Deutschland viel verwendet wird, sowie die Verbundfolie Hostaphan[4])/Polyäthylen und Zellglas/Polyäthylen; aber auch eine Polyäthylenfolie mittleren Molekulargewichts könnte trotz ihrer für eine Vakuumpackung ungenügenden Gasdichtigkeit in Frage kommen.

Ein sattes Anliegen wird am besten bei einer Schrumpffolie erreicht; deshalb wurde zuerst die im vorgereckten Zustand gelieferte, bei Erwärmung auf 80 bis 90°C um rd. 30% schrumpfende Cryovacfolie verwendet, obgleich diese Folie wegen ihrer Schrumpffähigkeit und des geringen Unterschiedes zwischen Erweichungs- und Schmelztemperatur schwierig zu schweißen ist. Die geringe Wasserdampfdurchlässigkeit (Tabelle 1) war ein weiterer Grund für die Anwendung.

[2]) Warenzeichen des Dow Chemical Co., Midland, Mich. USA.

[3]) Warenzeichen der Dewey & Almy Chemical Corp., Cambridge, Mass. USA.

[4]) Warenzeichen der Fa. Kalle A.G., Wiesbaden, für Folie aus Polyterephthalsäureester.

Tabelle 1. Einige Eigenschaften von Cryovac, Hostaphan und Polyäthylenfolie

Eigenschaft		Cryovac (Polyvinylidenchloridfolie)	Hostaphan (Polyterephthalsäureesterfolie	Hochdruckpolyäthylen
Handelsübliche Dicke	μ	25 bis 75	5 bis 150	25 bis 200
mittl. spez. Gewicht	kp/dm³	1,7	1,4	0,92
mitt. spez. Wärme	kcal/kg°C	0,3	0,4	0,6
mittl. Wärmeleitzahl	kcal/mh°C	0,1	0,15	0,3
Zugfestigkeit	kp/mm²	6 bis 8	15 bis 18	1 bis 2,5
Bruchdehnung	%	30 bis 60	60 bis 150	200 bis 700
Berstwiderstand nach *Mullen*, Dicke 25 μ	kp/cm²	1,5 bis 2	3 bis 3,5	etwa 3
Wasseraufnahme in 24 Stunden	%	$<$ 0,1	0,3 bis 0,5	$<$ 0,05
Wasserdampfdurchlässigkeit	$\frac{10^{-9}g \cdot cm}{cm^2 \cdot h \cdot Torr}$	1 bis 1,5	7 bis 8	2 bis 4
Luftdurchlässigkeit (Druckgefälle 250 mm WS)	cm³/dm²Tag	$<$ 0,1 (Dicke 38 μ)	$<$ 0,05 (Dicke 25 μ)	0,4 bis 0,8 (Dicke 50 μ)
zulässige Höchsttemperatur	°C	75	100	60
Kältebeständigkeit	°C	—30	—60	—60
Schweißbarkeit		bedingt	fehlt	sehr gut

Obgleich die gefüllten Beutel, deren Ende normalerweise nach dem Evakuieren verdrillt und mit einem Clip verschlossen wird, von uns mit besonderer Sorgfalt geschweißt wurden, erwies sich die Festigkeit der Naht und der Folie an den Schweißnähten der geschrumpften Beutel z. T. den Beanspruchungen während des Prüfbetriebes nicht gewachsen. Da außerdem für das Verschließen eine Vakuumschweißmaschine verwendet werden muß und hohe Anforderungen an die Güte der Schweißarbeit gestellt werden, erscheint uns die Cryovacfolie für das Verpacken von Prüfziegeln in nicht speziell dafür eingerichteten Betrieben ungeeignet.

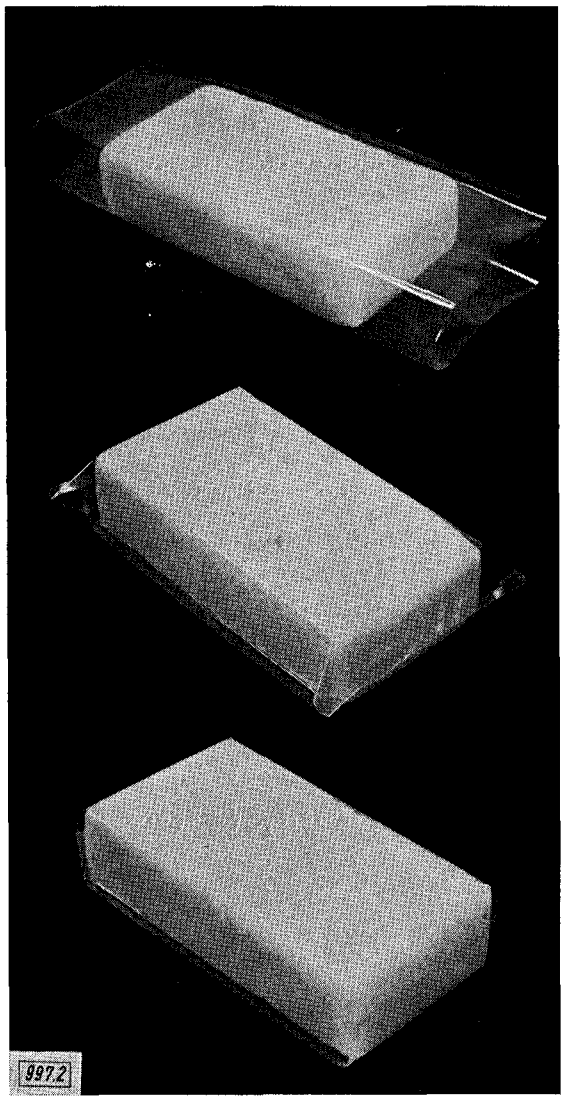

Bild 2. Darstellung der Verschließvorgänge beim Verpacken des Karlsruher Prüfziegels

Da z. Z. keine andere geeignete schweißfähige Schrumpffolie geliefert wird, wurde zum Verpacken polyäthylenbeschichtetes Hostaphan in der gängigen Stärke von 12,5 μ Hostaphan und 50 μ Polyäthylen verwendet[5]). Diese Verbundfolie besitzt die hohe Festigkeit und gute Gasdichtigkeit des Hostaphans sowie die geringe Wasserdampfdurchlässigkeit und gute Schweißbarkeit des Polyäthylens (Tabelle 1). Unter einem der Praxis angeglichenen Feuchtigkeitsgefälle von 100% relativer Luftfeuchtigkeit (Berührung mit feuchter Oberfläche) auf der Polyäthylenseite und 65% auf der Hostaphanseite beträgt die Wasserdampfdurchlässigkeit dieser Verbundfolie 0,6 bis 0,7 g/m² in 24 h bei +20° C und 0,025 bis 0,03 g/m² in 24 h bei —15° C. Das sind die gleichen Werte, die bei einer 50 μ dicken Polyäthylenfolie gefunden wurden. Die Luftdurchlässigkeit, die bei einer Temperatur von +20° C und einem Druckunterschied von 250 mm WS gemessen wurde, war wie bei der Hostaphanfolie kleiner als 0,03 cm³/dm² in 24 h.

[5]) Lieferfirma Kalle A. G., Wiesbaden-Bieberich; gegenwärtiger Preis 1,20 DM/m² = rd. 0,14 DM/Prüfziegel.

Während bei der Verwendung von Cryovacbeuteln die Ziegel in die etwas zu großen Beutel gesteckt werden, die sich nach dem Verschließen unter Vakuum beim Eintauchen in heißes Wasser wie eine Haut dem Ziegel anlegen, wurde die nicht schrumpffähige Verbundfolie Hostaphan/PE in Planzuschnitten mit den Abmessungen 360 × 320 mm verwendet. Die Folie wurde straff um den Ziegel gelegt und eine Schweißnaht an der Längskante des Ziegels gezogen (Bild 2 oben). Die Stirnseiten wurden dann, wie auf Bild 2 Mitte dargestellt, verschweißt. Die sich an den Ecken des Ziegels bildenden Packstoffspitzen wurden abgeschnitten und Schweißnähte entlang der Stirnkanten gezogen (Bild 2 unten). Vor dem Verschweißen der letzten Kante wurde die Packung evakuiert.

Für das Verschweißen der Prüfziegel hat sich die Vakuum-Schweißmaschine Typ 84 der Fa. *Gottlieb Wiedmann*, Fellbach b. Stuttgart in Verbindung mit der Impulsschweißzange dieser Firma, als geeignet erwiesen. Die Folie läßt sich aber auf jeder Schweißeinrichtung schweißen. Ein Evakuieren ist nicht unbedingt erforderlich. Es erwies sich als möglich, auch bei Verwendung nicht schrumpfender Folie die Ziegel so zu verpacken, daß beim Stapeln im Verband keine Hohlräume an den Flach- und Längsseiten auftreten und daß auch bei freiliegenden Ziegeln der Kontakt zwischen diesen Seiten des Prüfziegels und der Verpackung weitgehend gewährleistet ist.

Genauigkeit der Herstellung und Beständigkeit der Prüfziegel

Nach der Herstellung von 10 Chargen, bestehend aus je 10 Ziegeln der beschriebenen Art, jedoch mit einem (ursprünglich vorgesehenen) Wassergehalt von 75% wurde der Gehalt an Wasser in der Prüfmasse jede Charge an drei, zwei oder einem Ziegel bestimmt und die in Tabelle 2 wiedergegebenen Werte gefunden. Bei diesem Arbeitsverfahren muß demnach mit einer Standardabweichung im Wassergehalt von 1,5% gerechnet werden. Die Wasserverteilung innerhalb einer Charge war jedoch gut; auch an verschiedenen Stellen eines Ziegels entnommene Proben hatten den gleichen Wassergehalt.

Tabelle 2. Ergebnis der Wasserbestimmung nach der Herstellung von Prüfziegeln

Charge	Wassergehalt in %			
	im Einzelziegel			in der Charge
	1	2	3	
1	75,1	75,1	75,1	75,1
2	73,5	73,6	73,6	73,6
3	75,1	75,1	—	75,1
4	76,3	76,2	—	76,25
5	75,7	75,8	—	75,75
6	73,3	—	—	73,3
7	77,2	—	—	77,2
8	77,9	—	—	77,9
9	76,7	—	—	76,7
10	74,8	—	—	74,8
1 bis 10	—	—	—	75,6 ± 1,5

Infolge der Streuung im Wassergehalt streuen auch die Enthalpiewerte der Ziegel. Bei einem Wassergehalt der Prüfziegel von 77 ± 1,5% kann mit Standardabweichungen der von *Riedel* [1] angegebenen Enthalpie gerechnet werden, die aus Tabelle 3 hervorgehen. Für die Bestimmung des Gewichts und der Abmessungen der verpackten Ziegel wurden aus der Gesamtmenge 30 Stück wahllos entnommen und auf einer Tachowaage mit einer Genauigkeit von ± 1 g gewogen bzw. mit einer Schublehre an mehreren Stellen auf ± 0,5 mm genau gemessen. Dabei wurden die in Tabelle 4 angegebenen Mittelwerte und Standardabweichungen gefunden.

Nach DIN 8953 sollen die Testpackungen zum Nachweis der Gefrierleistung im ungefrorenen Zustand eine Maßgenauigkeit

Tabelle 3. Standardabweichungen der Enthalpie bei einem Wassergehalt der Prüfziegel von 77 ± 1,5%

Temperatur °C	Enthalpie kcal/kg
—20	9,3 ± 0
—16	11,7 ± 0
—12	15,1 ± 0
—8	20,4 ± 0,2
—4	30,9 ± 0,6
—2	46,3 ± 1,5
± 0	71,0 ± 1,6
+ 10	79,8 ± 1,7
+ 20	88,6 ± 1,7

Tabelle 4. Mittelwert und Abweichungen von Abmessungen und Gewicht der untersuchten Prüfziegel

	Länge mm	Breite mm	Höhe mm	Gewicht pond
Mittelwert . . .	199,3	99,7	50,6	997,7
Abweichung . .	±2,2	±1,2	±0,7	±9
Abweichung in %	±1,1	±1,2	±1,4	±1,0

von ± 3% haben, und die Abweichungen im Gewicht sollen 2% nicht überschreiten. Diese Bedingungen werden demnach bei der gewählten Herstellungsweise erfüllt.

Während der Lagerung bei —15°C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit muß — wenn die Ziegel auf der Flachseite aufliegen und die anderen Seiten frei sind — mit einem Gewichtsverlust von 0,03 g/m² Tag · 365 Tage · 0,07 m² = 0,76 g/Jahr gerechnet werden. Bei den meisten Packungen wird der Gewichtsverlust kleiner sein, da im Stapel gelagert wird, aber in den Eck- und Randpackungen kann dieser Verlust auftreten, wenn die Packungen lange Zeit nicht benutzt, d. h. nicht umgestapelt werden. Bei einem Gewichtsverlust von rd. 0,8 g/Jahr oder rd. 0,1%/Jahr dauert es etwa 10 Jahre, ehe eine gegenüber der Ausgangsstreuung wesentliche Veränderung eingetreten ist. Es dürfte bei dauerndem Gebrauch der Ziegel aber zweckmäßig sein, zweimal im Jahr eine Gewichtskontrolle vorzunehmen und das Gewicht, wenn nötig, zu korrigieren. Eine Korrektur des Wassergehalts in der Randschicht und damit des Gewichts kann man durch Lagern der ausgepackten Ziegel in einer Atmosphäre, die mit Wasserdampf gesättigt ist, oder durch Einschlagen in feuchte Tücher vornehmen.

Eine Lagerung bei Raumtemperatur ist zu vermeiden, da bei +20°C der Gewichtsverlust rechnungsmäßig etwa 20 mal so groß ist wie bei —15°C, so daß am Rand des Stapels gelagerter Ziegel statt 0,8 g etwa 15 g/Jahr an Gewicht verlieren wird. Der Gewichtsverlust einzeln liegender Prüfziegel bei —15°C und +20°C und einer konstanten relativen Luftfeuchtigkeit von 65% wird z. Z. experimentell überprüft.

Außer einem Gewichtsverlust und den damit verbundenen Veränderungen sind, wie sich bei wiederholter Verwendung der Prüfziegel und längerer Zwischenlagerung bei +15°C zeigte, keine merklichen Abweichungen vom Ausgangszustand zu erwarten. Ziegel und Verpackung sind einem rauhen Betrieb gewachsen. Bei einer übermäßigen Belastung, wie z. B. beim Gefrieren ohne Spielraum zwischen starren Wänden, tritt eine bleibende Verformung auf; sie ist daher zu vermeiden.

Über die Beeinflussung des Verlaufs der Gefrierkurve durch Veränderung der Salzkonzentration soll zusammen mit Untersuchungen über das Gefrieren der Ziegel in einer anderen Arbeit berichtet werden. [997]

Literatur

[1] (L. Riedel:) Kältetechnik 12 (1960), S. 222.
[2] Entwurf DIN 8953, Kältetechnik 12 (1960), S. 236