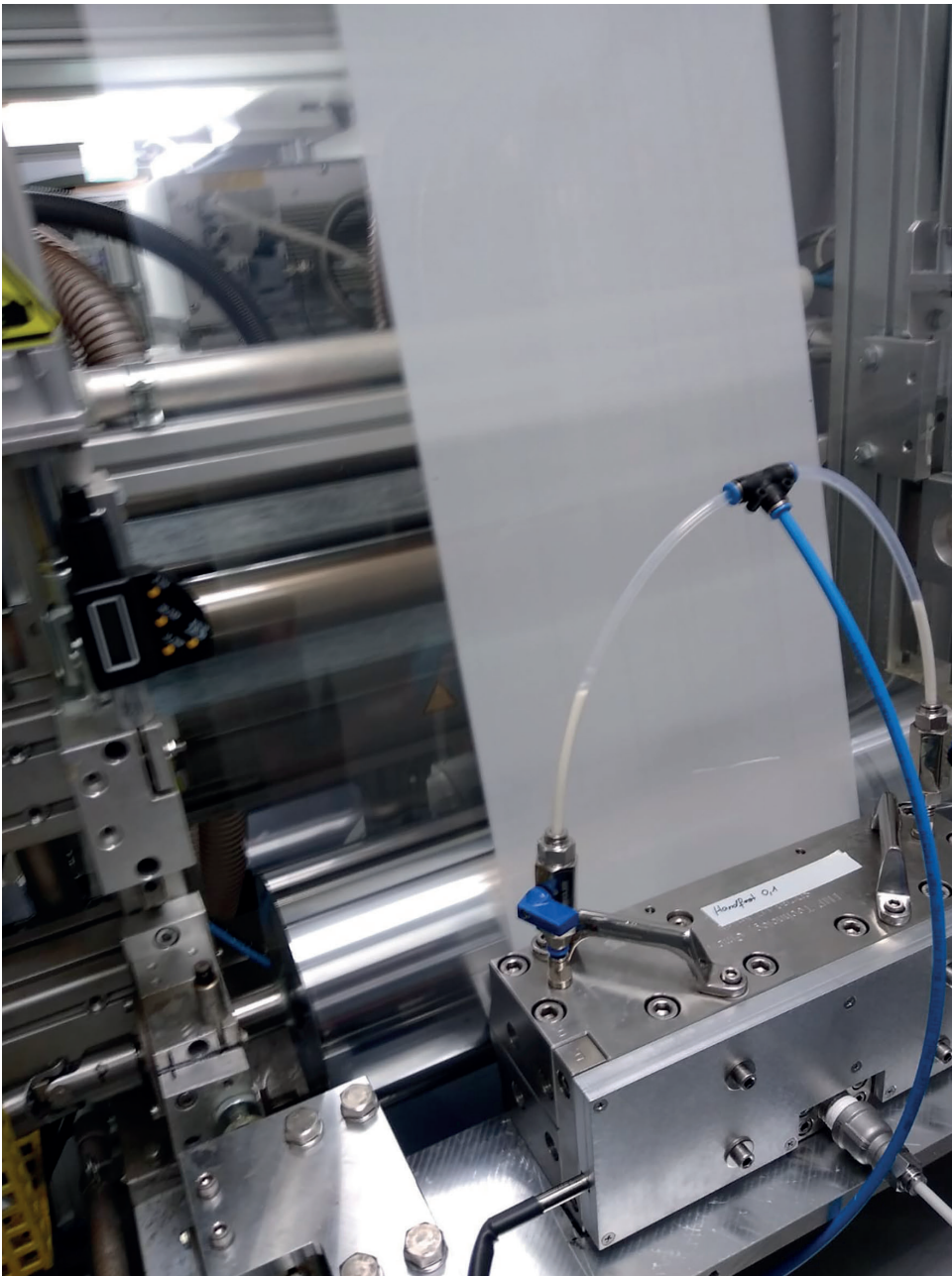


Flexible und nachhaltige Kunststofffolien für Verpackungen dank Nanotechnologie

Nanoplättchen im Barrierelack

Im Rahmen des Gemeinschaftsprojekts „BarriFlex“ wurden neuartige, maßgeschneiderte Nanokompositmaterialien mit verbesserten Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf entwickelt. Diese Materialien sind die Basis für neue Verpackungskonzepte. Trotz intensiver Forschung gibt es noch viel zu tun, sowohl im Hinblick auf die Vielfalt der Materialien und Barrierspezifikationen als auch auf effiziente Herstellungsverfahren für kostengünstige, leicht zu recycelnde und sogar erneuerbare Verpackungsprodukte.



Herstellung eines Demonstrators für eine Mono-Material-Verpackungsfolie. © Fraunhofer IV

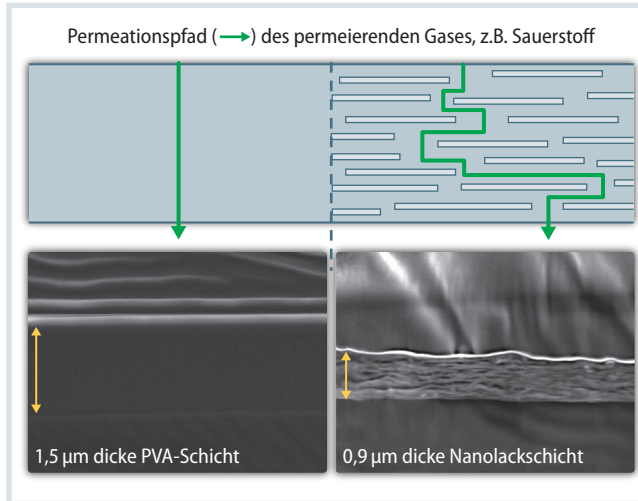
Materialien mit hohen Barriereigenschaften gegenüber den Gasen Sauerstoff oder Wasserdampf sind in vielen Bereichen, von Lebensmitteln bis hin zu flexiblen elektronischen Bauteilen, als Verpackungsmaterial gefragt. Handelsübliche Polymerfolien weisen diese Barrieren meist nicht in der geforderten Größenordnung auf, und falls doch, dann meist nur für eines der beiden Gase, den unpolaren Sauerstoff oder den polaren Wasserdampf. Um eine flexible Verpackung mit hoher Barriere zu erhalten, werden klassische Polymerfolien mit zusätzlichen Barrierschichten modifiziert. Diese Materialien sind teurer als herkömmliche Polymere und erschweren bei höheren Anteilen im Folienverbund auch das Recycling. Aktuelle Entwicklungen zielen daher auf möglichst dünne Barrierschichten mit gleichbleibender Barriere ab. Dieser Beitrag gibt einen Überblick über die Ergebnisse, die im Rahmen eines AiF-Cornet-Projekts „BarriFlex“ [1] der internationalen industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) erzielt wurden.

Das Projekt BarriFlex zielte darauf ab, die Barriereigenschaften flexibler und transparenter Kunststofffolien durch geeignete Nanokompositbeschichtungen zu verbessern, die mit Rolle-zu-Rolle-Produktionsanlagen im Industriemaßstab kompatibel sind. Es wurden zwei breit gefächerte, unterschiedliche, aber komplementäre Anwendungen angestrebt:

- Lebensmittelverpackungen und
- die Verkapselung von Photovoltaik (PV).

Neben den Barriereigenschaften sind Recyclingfähigkeit, Produktions- und

Bild 1. Oben: Die Integration der plättchenförmigen, undurchlässigen Nanopartikel verlängert den Diffusionspfad. Unten: Rasterelektronenaufnahme einer adäquaten PVA-Beschichtung ohne (links) und mit (rechts) Nanopartikeln. Quelle: Fraunhofer IVV; Grafik: © Hanser



Orientierung in der Matrix, dass keine Migrationsprobleme auftreten. Bei der Verkapselung einer flexiblen Photovoltaik dient die neue Nanobeschichtung als vorläufige Verkapselungsschicht, um die Anzahl der zum Erreichen der angestrebten Permeationswerte erforderlichen zusätzlichen Schichten zu begrenzen. Bei beiden Anwendungen wurde eine dem Stand der Technik entsprechende Barriereleistung erzielt, um den Mehrwert des Konzepts zu demonstrieren.

Mono-Material-Laminate für Lebensmittelverpackungen

Viele Materialien, die für Lebensmittelverpackungen verwendet werden, müssen eine gewisse Barriere gegen Sauerstoff aufweisen, um oxidative Prozesse zu vermeiden, und gegen Wasserdampf, um zum Beispiel die Rösche zu erhalten. Ebenso wichtig wie die rein technische Leistungsfähigkeit des Materials ist heutzutage die Recyclingfähigkeit der Folie. Nach den meisten Definitionen muss ein recyclingfähiges Material zu mindestens 95 Gew.-% aus einer Materialklasse (Mono-Material) bestehen, zum Beispiel aus Polypropylen [2]. Die restlichen 5 Gew.-% verteilen sich auf Laminierklebstoff, Tinte, Barrierschicht, Siegelschicht, etc. Das Prinzip des Barriere-lacks beruht auf der sogenannten Tortuosität, denn die plättchenförmigen Nanopartikel sind für manch permeierende Gasmoleküle undurchlässig und verlängern somit den Diffusionspfad (Bild 1).

Polyvinylalkohol (PVA), die Polymermatrix, wurde in den wässrigen »

Materialkosten (Reduzierung der Schichtanzahl im Mehrschichtaufbau) weitere Vorteile für die entsprechenden Produkte.

Formulierung des Nanolacks

Während die Ergebnisse in die Lebensmittelverpackungsindustrie direkt einfließen, ist die Technologie für den Bereich der Photovoltaik aktuell eher explorativ. Organische und hybride PV (OHPV) haben sich in letzter Zeit als vielversprechende, kostengünstige, vielseitige und flexible Technologie erwiesen, deren Marktentwicklung derzeit durch unzureichende Verkapselungslösungen und damit durch die Lebensdauer der Paneele begrenzt wird. Das Projekt wurde von vielen kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) und Unternehmen entlang der gesamten Wertschöpfungs-

kette unterstützt, von der Herstellung der Nanomaterialien über die Formulierung von Lacken und Klebstoffen, die Oberflächenbehandlung für eine robuste Laminierung und die Charakterisierung bis hin zu Lebensmittelverpackungs- und PV-Herstellern.

Technisch gesehen, liegt die Innovation des Projekts im Konzept einer einzigen, aber komplexen Barrierschicht, die durch die Einführung von Nanoplättchen in einen als Polymermatrix fungierenden Barriere-lack erreicht wird. Ein Mischverfahren mit hoher Scherkraft wurde entwickelt, um eine homogene Dispersion und orientierte Ausrichtung der Nanoplättchen zu gewährleisten. Die Barrierschicht wurde auf eine gereckte Polypropylenfolie (PP) aufgetragen und mit einer PP-basierten Siegelfolie laminiert.

Die funktionalisierten Nanopartikel gewährleisten durch ihre Fixierung und

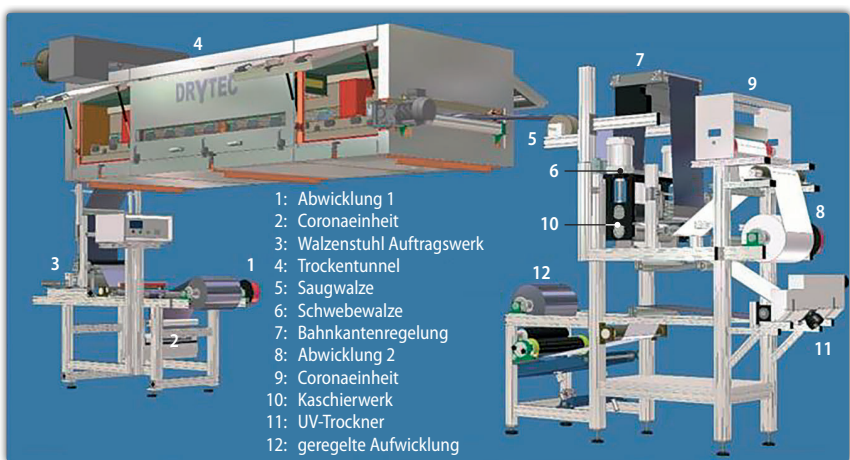


Bild 2. Links: Beschichtung einer PP-Folie mit Nanolack, der 50 Gew.-% Nanopartikel beinhaltet, mit Schlitzdüsenteknik. Rechts: Schematische Darstellung einer Rolle-zu-Rolle Beschichtungsanlage. © Fraunhofer IVV

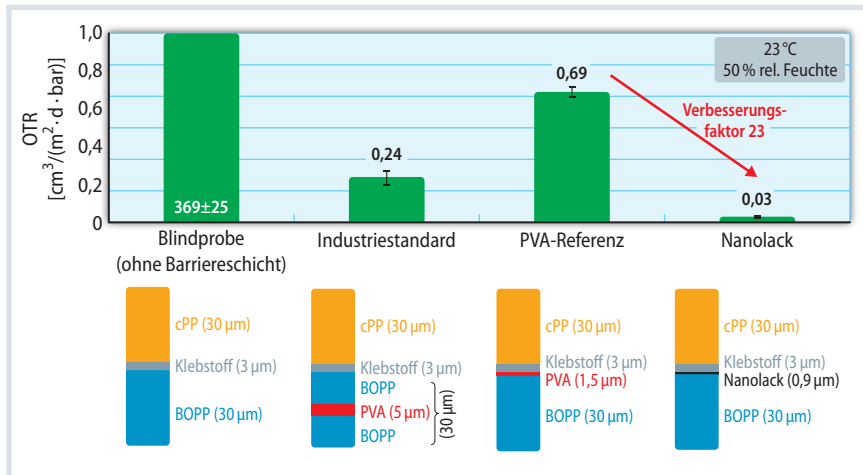


Bild 3. Sauerstoffpermeationsrate für unterschiedliche Mono-Material Laminate. V.l.n.r.: Blindprobe: ohne aktive Barrierschicht (wegen des großen Unterschieds Balken abgeschnitten); Industriestandard: co-extrudierte Hochbarrierefolie; BarriFlex-Neuentwicklung: einmal die Referenz, daneben mit Integration von Nanopartikeln. Quelle: Fraunhofer IVV; Grafik: © Hanser

Nanopartikeldispersionen gelöst, um den sogenannten Nanolack zu erzeugen. Nanolacke mit einer Nanopartikelkonzentration von 50 Gew.-% bezogen auf den PVA-Anteil wurden in einem einzigen Beschichtungsschritt im Rolle-zu-Rolle-Verfahren auf eine PP-Folie aufgebracht (Bild 2). Die Integration von 50 Gew.-% plättchenförmigen Nano-

partikeln, namentlich Montmorillonit, erhöht die Barriere gegen Sauerstoff im Vergleich zu reinem PVA um den Faktor 23. Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen die parallele Ausrichtung der Nanopartikel innerhalb der Beschichtung.

In einer daraus hergestellten Verbundstruktur auf der Basis von Polypropylen bildet dieser Lack die Barriere gegen Sauerstoff und das Substrat die Barriere gegen Wasserdampf. Die Sauerstoffbarriereigenschaften der neuartigen Lamine sind im Vergleich zum Stand der Technik bei flexiblen Verpackungsmaterialien dargestellt (Bild 3). Die wiederverwertbaren, flexiblen, neuartigen Verpackungsmaterialien wurden im Rahmen des Projekts für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen als Demonstratoren verwendet.

Atomlagenabscheidung und Laminatstrukturen für organische Photovoltaik

Im Bereich der technischen Anwendungen konzentrierte sich das BarriFlex-Projekt auf die dritte Generation von PV-Zellen, die organische Photovoltaik (OPV). Diese bietet gefragte Eigenschaften wie Leichtigkeit, Flexibilität oder Halbtransparenz. Sie zeichnet sich durch eine hohe Absorption aus, die es ermöglicht, die Dicke der Schichten zu verringern und ihre Integration in Anwendungen zu fördern, für die Silizium weniger geeignet und effizient ist, zum Beispiel für Innenanwendungen bei schwachem

Licht, für tragbare Anwendungen und unter Berücksichtigung ästhetischer und gestalterischer Aspekte der Integration in Gebäuden.

Einer der kritischen Parameter, der die groß angelegte Vermarktung der OPV verlangsamt, ist ihre Lebensdauer. Die Stabilität einer OPV-Zelle hängt von vielen Faktoren ab: unter anderem von den Materialien, aus denen die lichtabsorbierende und -umwandelnde Schicht besteht und die extrem empfindlich auf Wasser und Sauerstoff reagieren, was die Leistung der Zelle schnell beeinträchtigt und ihre Nutzung im Laufe der Zeit einschränkt. Leistungsstarke, flexible, transparente und erschwingliche Verkapselungslösungen bleiben eine Herausforderung für die langfristige Stabilität und die Rentabilität industrieller Entwicklungen. In der Praxis müssen die Barrierefolien die Permeation von Wasserdampf und Sauerstoff auf extrem niedrige Werte in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-6} g/(m²·Tag) bzw. 10^{-3} bis 10^{-5} cm³/(m²·Tag) begrenzen [4].

Die Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD) ermöglicht die gleichmäßige Abscheidung dichter, dünner Schichten bei niedrigen Temperaturen ($< 75^\circ\text{C}$) mit absoluter Dickenkontrolle (Präzision im atomaren Maßstab) und Gleichmäßigkeit über große Flächen ($> \varnothing 12$ cm). Der selbstbegrenzende Aspekt der ALD führt zu einer hervorragenden Stufenbedeckung. Für Barriereanwendungen liefert das Verfahren effiziente Barrierschichten gegen das Eindringen von Wasserdampf, die bemerkenswert wenig Defekte und damit eine sehr geringe Durchlässigkeit aufweisen.

Für die Abscheidung von dichten Al_2O_3 -Barrierschichten auf PET/SiO_x -Substraten, die typischerweise für flexible Lebensmittelverpackungen verwendet werden, wurde die ALD im Primärvakuum ($< 0,13$ bar) eingesetzt. Die Abscheidungskammer wurde modifiziert, um die Abscheidung von Al_2O_3 auf diesen Substraten mit einer effizienten Fläche von 150 cm^2 zu ermöglichen (Bild 4). Ebenso wurde versucht, die Anzahl der Schichten in der Verkapselungsfolie zu begrenzen, um die Kosten und Recyclingfähigkeit bei gleichwertiger Leistung durch eine Mono-Materiallösung zu optimieren.

Es wurden Halbsysteme aus $\text{PET}/\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Al_2O_3 -Schichtdicke: 20 nm) im

Info

Autoren

Stefan Schießl ist Wissenschaftler am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (IVV), Freising; stefan.schiessl@ivv.fraunhofer.de

Esra Kucukpinar ist Wissenschaftlerin am Fraunhofer IVV; esra.kucukpinar@ivv.fraunhofer.de

Marius Jesdinski ist stellv. Prüfleiter am Fraunhofer IVV.

Sandro Gennen ist F&E-Projektleiter bei Celabor, Chaineux/Belgien.

Pascal Viville ist Projektmanager und wissenschaftlicher Koordinator beim Materia Nova R&D Center, Mons/Belgien.

Oliver Douhéret ist Wissenschaftler beim Materia Nova R&D Center.

Literatur & Digitalversion

Das Literaturverzeichnis und ein PDF des Artikels finden Sie unter

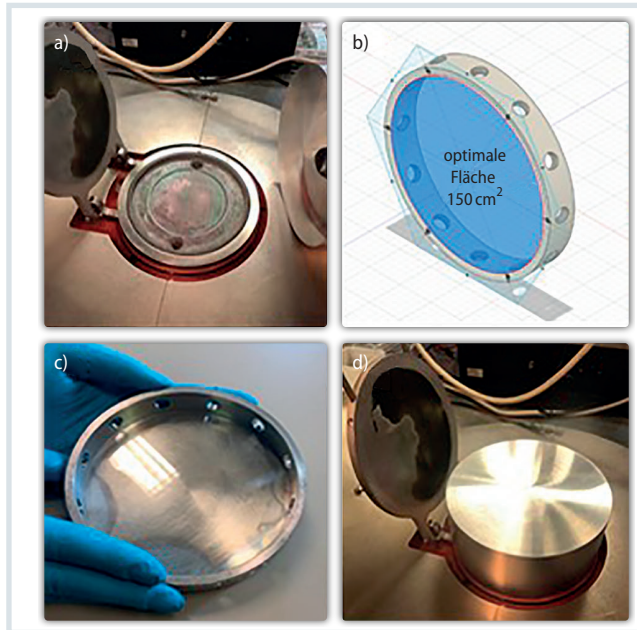
www.kunststoffe.de/onlinearchiv

English Version

Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

Bild 4. Optimierung der ALD-Kammer: (a) ursprüngliche Kammer; (b) schematische Zeichnung; (c) resultierender Substralthaler, der speziell für das BarriFlex-Projekt konstruiert wurde, zusammen mit (d) einem modifizierten Kammerdeckel.

© Materia Nova R&D Center



Labormaßstab hergestellt. In der endgültigen Architektur der Barrierefolie wurde diese PET/SiO_x/Al₂O₃-Barrierefolie mit einem lichthärtenden Klebstoff in einer sogenannten Face-to-Face-Struktur gegeneinander laminiert. Die laminierte Barrierefolie hat somit die endgültige Struktur: PET/SiO_x/Al₂O₃/Klebstoff/Al₂O₃/SiO_x/PET.

Diese Struktur ist im Vergleich zu den im Handel erhältlichen teuren Verkapselungslösungen sehr einfach. Die für das halbe System bzw. das Laminat erzielten

WVTR-Werte (Water Vapor Transmission Rate, ein Messwert für die Durchlässigkeit von Wasserdampf) betragen 10⁻³ g/(m²·Tag) bzw. 10⁻⁴ g/(m²·Tag), womit die Zielvorgaben erfüllt wurden und eine alternative, erschwingliche Verkapselungslösung angeboten werden kann.

Fazit

Der Einsatz der Nanotechnologie ermöglicht die Herstellung hochleistungsfähiger,

ger, kosteneffizienter Barrierefolien mit geringem Kohlenstoff-Fußabdruck, die den aktuellen Anforderungen bei der Verpackung von Lebensmitteln und der Verkapselung von flexiblen Photovoltaikanlagen gerecht werden. Bei den Lebensmittelverpackungen sind die treibenden Kräfte das zunehmende ökologische Bewusstsein der Industrie und die den Verbrauchern versprochene und von Herstellern, Abfüllern und Einzelhändlern angestrebte Verschlan-
kung („Downgauging“) der Verpackungen. Diese Dynamik wird durch europäische und nationale Richtlinien getrieben, die drastische Anforderungen an die Wiederverwertbarkeit stellen. Die Entwicklung der flexiblen Photovoltaik wird durch den zunehmenden Bedarf an erneuerbaren Energien, Umweltbelange und die wachsende Nachfrage nach Strom vorangetrieben. Flexible PV-Zellen sind eine große Motivation für viele industrielle Bereiche, einschließlich der traditionellen PV, aber insbesondere der aufkommenden OHPV.

Die Entwicklung neuer Barriere laminate auf der Basis von Mono-Materialien soll diese Probleme lösen und die spezifischen Herausforderungen für die Industrie angehen. Diese flexiblen Barrieren bieten technische und wirtschaftliche Vorteile, um sich umgehend an die zu erwartenden substantziellen Veränderungen auf beiden Märkten anzupassen. ■

PP-Copolymer für Tiernahrungsverpackungen

Sheba im Recyclinggewand

Mars Petcare nutzt künftig für die Retortbeutel seiner Katzenfuttermarke Sheba das schlagzähe Polypropylen-Copolymer BCT18F von Sabic. Das Copolymer entstammt der Trucircle-Produktreihe des Unternehmens und wird teilweise aus recyceltem PP hergestellt. Die Beutel kommen zur Verpackung von Nassfutter zum Einsatz. Die dafür genutzte mehrschichtige Folie wird von dem Unternehmen Huhtamaki hergestellt.

„Im vergangenen Jahr haben wir eng mit Sabic und Huhtamaki zusammengearbeitet, um den Anteil an recyceltem Kunststoff in unseren Tiernahrungsverpa-

ckungen kontinuierlich zu testen und zu erhöhen. Dass wir nun in der Lage sind, Sheba-Beutel mit Recyclingmaterial zu verwenden, hilft bei der Erreichung unseres Ziels von durchschnittlich 30 % Recyclinganteil in unseren Kunststoffverpackungen“, freut sich Barry Parkin, Chief Procurement and Sustainability Officer bei Mars.

Huhtamaki verwendet das zertifizierte zirkuläre PP als phthalatfreie und gelkontrollierte Folienschicht, die den flexiblen Beuteln eine hohe Schlagzähigkeit und Durchstoßfestigkeit auch bei niedrigen Temperaturen von bis zu -20 °C verleihen soll. Für die Verpackung von feuch-



Das Katzennassfutter Sheba wird künftig in Retortbeuteln mit Recyclinganteil verkauft.

© Sabic

ten Lebensmitteln müssen die Beutel außerdem einer Retortentemperatur von 135 °C für 60 Minuten standhalten. Eine noch höhere Temperaturbeständigkeit von bis zu 160 °C kann bei Anwendungen im Ofen erforderlich sein.

www.sabic.com