

Gasbarriere. Um die Gasbarriereigenschaften zu verbessern, wurde ein an die Natur angelehnter Ansatz entwickelt, der den mehrschichtigen Aufbau der Zwiebel zum Vorbild hat. Darin wird eine Barriereverbesserung von Kunststoffflaschen bzw. -folien durch Übereinanderlagerung sehr dünner Polymerschichten aus dem gleichen Material erzielt. Dadurch bleibt das Material rezyklierbar.

Das Zwiebelprinzip

PAULA FRAGA GARCÍA U.A.

Da Polyethylenterephthalat (PET) im Gegensatz zu Glas eine gewisse Gasdurchlässigkeit besitzt, kann dies für sauerstoffempfindliche Lebensmittel (z. B. Milch, Fruchtsäfte, Bier) eine verringerte Haltbarkeit bedeuten. Ebenso führt bei karbonisierten Getränken der Verlust von Kohlendioxid (CO₂) zu einer Verringerung der Produkthaltbarkeit. Zur Minimierung der Gasdurchlässigkeit von PET-Behältern werden derzeit Beschichtungsverfahren (z. B. plasmagestützte Verfahren im Hochvakuum) bzw. Materialcomposites (z. B. Multilayer, Blends) eingesetzt. Ziel dieser Technologien ist es, die Gasdurchlässigkeit eines Kunststoffs zu erniedrigen und damit die Lagerfähigkeit des verpackten Lebensmittels zu erhöhen.

Die Natur als Beispiel

Ein Paradebeispiel für mehrschichtige Verpackungen in der Natur ist die Zwiebel. In dieser biologischen Verpackung wird das Zwiebelinnere vor Austrocknung bzw. vor Umwelteinflüssen effizient geschützt [1]. Eine Strategie dabei ist deren kugelförmige Gestalt, die einen maximalen Inhalt mit minimaler Oberfläche verbindet. Daneben sind ihre mehrfachen Zwiebelhüllen auffallend, die jeweils trockene Lufträume einschließen. Dank des Schichtaufbaus erzielt die Zwiebel eine optimale Barrierewirkung gegen Austrocknung.

Diese Struktur war Vorbild für die Entwicklung eines „Thin Foil Composites“ aus einer Vielzahl von übereinanderliegenden, dünnen Kunststoffschichten, die aus dem gleichen Material bestehen. Es gibt diverse Beispiele, bei denen verschiedene Typen von Kunststoffen in mehrschichtigen Verbundaufbauten verwendet werden. Beispielsweise werden Polypropylen (PP) oder PET mit Barriermaterialien wie Ethylen-Vinylacetat-

Copolymeren (EVOH) oder Polyamiden (PA) kombiniert.

Die Recyclingfähigkeit dieser Multilayeraufbauten ist beschränkt. Neu ist der Ansatz, dass ein Schichtverbund aus gleichen Polymertypen zu einer erhöhten Gasbarriere führen kann. In erster Näherung ist die Permeabilität einer Einzelfolie zwar indirekt proportional zur Schichtdicke. Allerdings zeigen die Experimente, dass unter bestimmten Bedingungen eine erhöhte Barrierewirkung mehrerer dünner Schichten gegenüber einer Einzelfolie analoger Gesamtdicke erzielt werden kann.

Theoretische Betrachtung

Der Stofftransport von Gasmolekülen durch Polymerfolien ist ein bekanntes Phänomen [2]. Treibende Kraft für die Permeation von Substanzen durch ein Material ist der Konzentrationsgradient zwischen der Außen- und Innenseite. Je größer der Gradient, desto höher ist die Permeationsrate. In Bild 1 ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration von der Außen- zur Innenseite eines PET-Körpers vereinfacht dargestellt.

Der Transport von Gasen durch homogene, porenfreie Materialien kann schematisch in vier Einzelschritte unterteilt werden (Bild 2):

- Adsorption der Gasmoleküle auf der Hochdruckseite der Membran.
- Absorption/Lösung in das Materialinnere,
- Diffusion der Gasmoleküle innerhalb der Polymermatrix,
- Desorption der Gasmoleküle auf der Niederdruckseite der Membran.

Da die Adsorption (Anreicherung eines Stoffs an der Oberfläche) und die Absorption (Aufnahme eines Stoffs) teilweise nicht eindeutig voneinander zu trennen sind, werden sie auch häufig unter dem Oberbegriff Sorption zusammengefasst.

Nach dem Lösungs-Diffusions-Modell wird die Permeation durch den Permeationskoeffizienten P bestimmt, der das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten

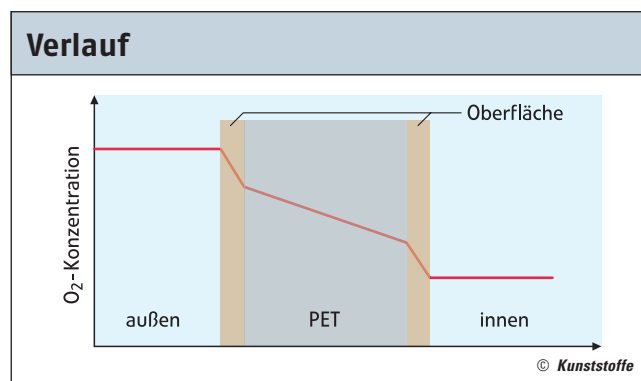


Bild 1. Verlauf der Sauerstoffkonzentration bei der Permeation durch eine PET-Flaschenwand

D [cm^2/s] und dem Löslichkeitskoeffizienten S [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{ bar}$] ist:
 $P = S \times D$ [$\text{cm}^2/\text{s bar}$]

Näherungsweise ist der Stofftransport durch polymere Monoschichten allein von der Diffusion abhängig, die weiteren Schritte können vernachlässigt werden. Der Widerstand der Grenzschichten addiert sich jedoch nach Anzahl der Einzelschichten, d.h. die Sorptions-/Desorptionvorgänge können bei einem Vielschichtsystem nicht mehr als vernachlässigbar angesehen werden. Ein Verbundaufbau kann somit gegenüber Gasen bessere Barriereigenschaften aufweisen als eine Einzelschicht mit vergleichbarer Gesamtdicke (Bild 3).

Entscheidend für die Verlangsamung der Permeation im Aufbau eines solchen „Thin Foil Composite“ ist der Verlauf der Konzentrationsgradienten. Eine mathematische Beschreibung erfolgt im Falle von PET über die Gesetze der Permeation durch dichte Membranen. Erst oberhalb der Glasatemperatur können für den Stofftransport die Fickschen Gesetze angewendet werden. Bei der Permeation durch Monoschichten ist der Konzentrationsgradient zu Beginn maximal und nimmt mit der Zeit ab. Im zeitlichen Verlauf wird der Konzentrationsgradient kleiner und es stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem auf beiden Seiten der Folie

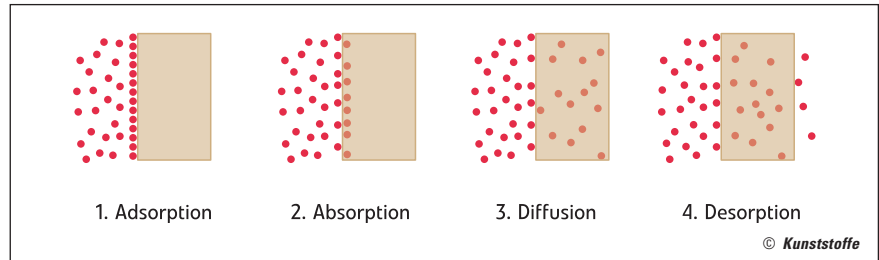


Bild 2. Schematische Darstellung der Permeation von Gasmolekülen durch einen porenfreien Festkörper

die gleiche Sauerstoffkonzentration herrscht. Der Konzentrationsgradient beträgt damit Null. Bei Anwesenheit mehrerer Kunststoffschichten, ohne Sauerstoff zwischen den Schichten, ist der Verlauf des Konzentrationsgradienten wesentlich komplexer: Die Gradienten zwischen den einzelnen Folien verändern sich in Abhängigkeit voneinander, da sich die Konzentrationen zwischen den einzelnen Schichten gegenseitig beeinflussen. Das Zusammenspiel dieser komplexen Gradientenverläufe führt zu einer Verlangsamung der Sauerstoffdurchlässigkeit.

Bei genauerer Betrachtung des Sorptionsschritts spielen Parameter wie z. B. die Stoßrate und die Stoßausbeute des in die Kunststoffmatrix eindringenden Gases eine Rolle. Entscheidend für die Barriereerhöhung ist es dann, wenn eine Vorsät-

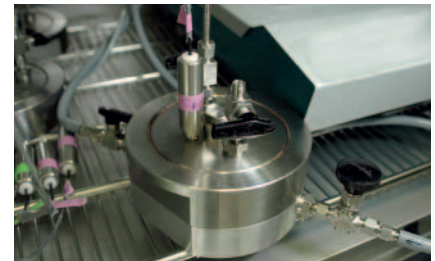


Bild 4. Messvorrichtung zur O₂-Permeationsmessung an Folien

tigung mit anderen Gasen (Schutzgasen wie N₂ oder Ar) zwischen den unterschiedlichen dünnen Polymerfolien besteht. Dadurch wird sowohl die Ad- als auch die Absorption von O₂ erschwert, und die Diffusion durch die Schichten leicht verringert.

Thin Foil Composite

Zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Kunststofffolien wurde ein Versuchsaufbau konzipiert (Bild 4). Das Messprinzip beruht auf einer Fluoreszenzmethode, die von der PreSens Precision Sensing GmbH, Regensburg, ent-

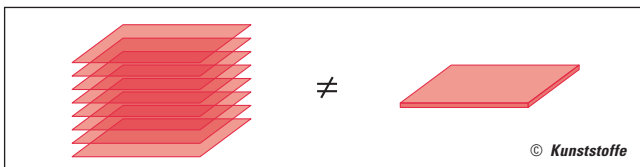


Bild 3. Funktionsprinzip „Thin foil composite“

wickelt wurde. Die Messkammern wurden angelehnt an die DIN 53380-3 zur Bestimmung der Gasdurchlässigkeit an Kunststofffolien und Kunststoffformteilen gebaut.

Der Versuchsaufbau umfasste PET-Folien unterschiedlicher Dicke und verschiedener Hersteller. Variiert wurden die Anzahl und Dicke der Folien im Verbund. Es wurden Foliendicken zwischen 12 und 350 µm eingesetzt; die Verbunde wurden mit bis zu maximal 30 Folien aufgebaut. Die Messungen wurden sowohl mit Schutzgas als auch mit stickstoffgesättigtem Wasser als Medium in der Messkammer durchgeführt. Damit konnte die Diffusion für Verpackungen von flüssigen Produkten unter realitätsnahen Bedingungen simuliert werden. Der Einbau der Folienverbunde in die Messvorrichtung erfolgte in einer Glove Box unter Schutzgasatmosphäre. In Versuchsreihen mit lose übereinander gelegten Folien konnten im Vergleich zu einer Einzelschicht gleicher Gesamtdicke BIF-Werte (Barrier Improvement Factor) von ca. 7 erzielt werden (Bild 5). Je mehr erzeugte Zwischenschichten innerhalb des Verbunds übereinander lagen, desto höher fiel die Barrierewirkung aus. Ausschlaggebend für diese Barrierewirkung erwiesen sich dabei die in der Sperrschicht vorhandenen Inertgase, wie z. B. Stickstoff, die eine Permeation des Sauerstoffs durch den Mehrlagenverbund verzögerten. Die Dauer der Barrierewirkung ist abhängig von der Dicke und Anzahl der Einzelfolien im Verbund. Die Wirkung überdauerte Zeiträume von bis zu mehreren Wochen.

Für eine großtechnische Umsetzung des Prinzips in eine Verpackungslösung

sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Der Aufbau von aneinander haftenden Verbundsystemen aus einem Polymermaterial kann beispielsweise über folgende Verarbeitungsverfahren erfolgen:

- Kaschierung,
- Laminierung,
- Coextrusion.

Diese Möglichkeiten wurden innerhalb des Verbundprojekts mit Erfolg geprüft. Eine Umsetzung als Barrierefolie kann z. B. als Fullbody-Shrink-Sleeve erfolgen, die auf eine Flasche aufgebracht wird.

Fazit

Es wird ein neuer Ansatz zur Erhöhung der Gasbarriere von Kunststoffen beschrieben, der an das in der Natur vorkommende Prinzip des Zwiebelaufbaus

durch den Industriepartner Krones AG soll an dieser Stelle nochmals herausgestellt werden.

LITERATUR

- 1 Küppers, E. W. U.: Bionik der Verpackung: Grenzflächen des Lebens. Biologie in unserer Zeit 32 (2002) 218
- 2 Langowski, H.-Ch.: Stofftransport durch Polymere und anorganische Schichten. Vakuum in Forschung und Praxis 17 (2005) 1

DIE AUTOREN

DIPL.-CHEM. PAULA FRAGA GARCÍA, geb. 1973, ist seit Januar 2007 im Bereich Werkstoffanalysen und Oberflächentechnologie bei der ITEM GmbH, Garching, tätig; fraga@biotoooling.de

DIPL.-ING. (FH) LESLIE BAUER, geb. 1978, ist Projektkoordinatorin im Bereich Kunststoffmaterialien und Leiterin des technischen Labors bei der ITEM GmbH, Garching.

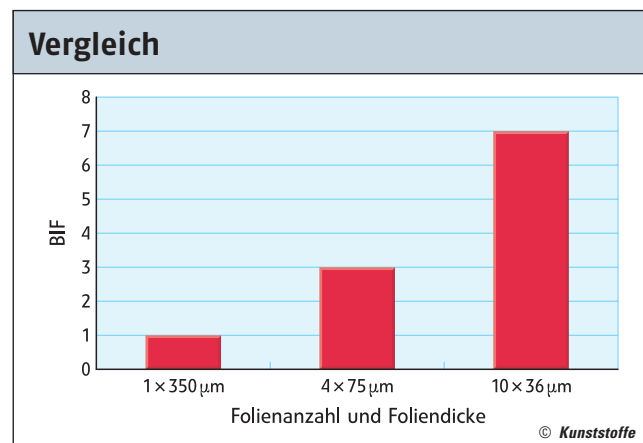


Bild 5. Verlauf des Barrier Improvement Factor (BIF) bei Variation der Folienanzahl bei gleicher Gesamtdicke

angelehnt ist. Der Effekt beruht auf der Erhöhung der Anzahl der Grenzschichten, die von permeierenden Stoffen durchgedrungen werden müssen. In Versuchen konnte die Erniedrigung der Sauerstoffpermeabilität von Folienverbunden, die ausschließlich aus PET bestehen, bestätigt werden. Für eine großtechnische Umsetzung in eine Verpackungslösung für Lebensmittel kann der Schichtaufbau über eine Kaschierung, Laminierung, oder Coextrusion realisiert werden. Dabei ist in jedem Fall darauf zu achten, dass weiterhin Grenzschichten vorhanden sind. Der Vorteil liegt in einer Erhöhung der Produkthaltbarkeit bei verbesserter Recyclingfähigkeit im Vergleich zu Multilayeraufbauten aus unterschiedlichen Materialtypen. ■

DANK

Die Autoren danken der High-Tech-Offensive Bayern und dem Projektträger Jülich (Forschungszentrum Jülich GmbH) für die finanzielle Förderung des Verbundvorhabens im Rahmen des Programms „Neue Werkstoffe in Bayern“. Die Unterstützung des Projekts

PROF. DR. MED. DR.-ING. ERICH WINTERMANTEL, geb. 1956, ist seit 2000 Ordinarius an der TUM und hat den Lehrstuhl für Medizintechnik mit Schwerpunkt biokompatible Werkstoffe und Prozesstechnik inne.

DR. MARTIN SCHLÖGL, geb. 1974, ist bei der Krones AG, Neutraubling, als Projektleiter in F&E Vorentwicklung für die Entwicklung neuer Barriere Technologien zuständig.

SUMMARY KUNSTSTOFFE INTERNATIONAL

The Onion Principle

GAS BARRIER. *In order to improve gas barrier properties a technique based on principles found in nature has been developed that takes its inspiration from the multi-layered structure of the onion. Barrier improvements for plastic bottles and films are achieved by building up very thin layers of the same polymeric material one on top of the other, which means that the material remains recyclable.*

NOTE: You can read the complete article by entering the document number **PE103892** on our website at www.kunststoffe-international.com

Verbundprojekt

Im 3-jährigen Verbundprojekt OptiPET der Kooperationspartner Krones AG, Neutraubling, und dem Lehrstuhl für Medizintechnik der Technischen Universität München wurde eine Entwicklung optimierter Polyethylen-terephthalat (PET)-Behälter für Verpackungsanwendungen in der Lebensmitteltechnologie und Medizintechnik durchgeführt. Ziel des Projekts OptiPET ist die Verbesserung der Werkstoffeigenschaften von PET.

In Zusammenarbeit mit dem Innovationszentrum für Therapeutische Medizintechnik, der ITEM GmbH, Garching, haben die Projektpartner den hier beschriebenen, an die Natur angelehnten Ansatz der Barriereverbesserung durch Übereinanderlagerung mehrerer Polymerschichten entwickelt.