

Christian Kohlert

Nanotechnologie zur Eigenschaftsvariation polymerer Folien

„Nanotechnologie könnte ... die nächste Revolution bei den Grundlagentechnologien bewirken und Europa hat bereits einen beträchtlichen Anteil an ihrer Entwicklung.“ [1]. Diese Aussage seitens eines hohen EU-Repräsentanten bestätigt eine Entwicklungsrichtung, der sich auch Hersteller polymerer Folien mit vielfältige Entwicklungen stellen.

Stand der Technik

Als Nanotechnologie wird nach [2] die Fähigkeit bezeichnet, Produkte herzustellen, für deren Eigenschaften Komponenten im Nanometerbereich entscheidend sind. Als Herstellungsverfahren für Nanopartikel bieten sich an: die chemische Fällung in der Flüssigphase, das Sol-Gel-Verfahren, die Sprühtrocknung, das Hydrothermalverfahren, die Gasphasensynthese und die Schmelzfasentechnologie. Typische *mineralische* Nanonadditive sind auf der Basis von Al_2O_3 , SiO_2 und $BaSO_4$ aufgebaut; typische *organische* Nanopartikel sind Dendrimere, hypervverzweigte Polymere und Ruß. Weitere Nanopartikel sind Kristallite und Fibrillen bei Polymeren, Copolymeren und Kernschalepolymeren.

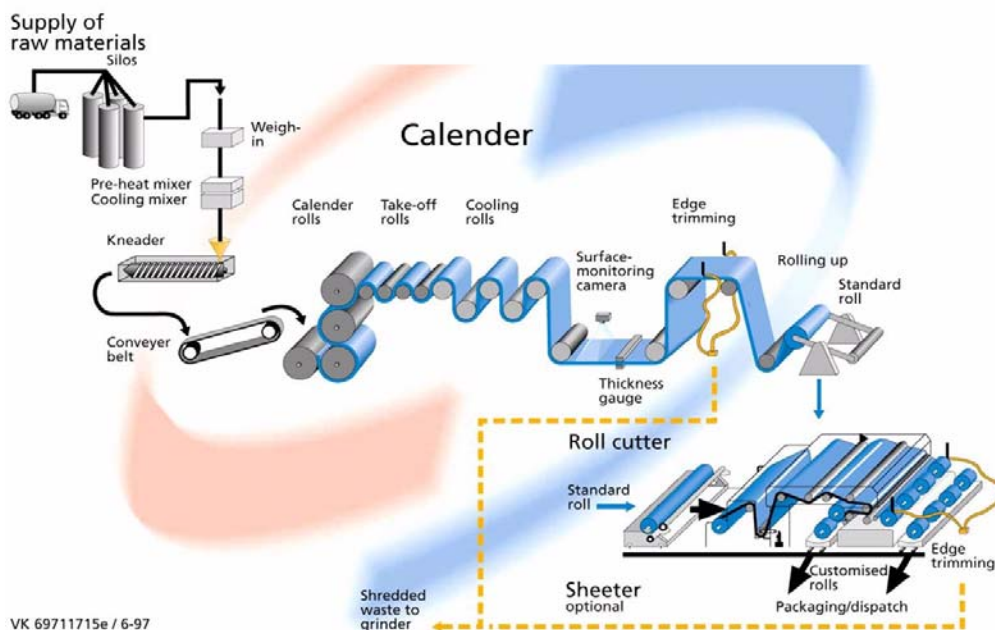


Abb. 1: Kalandrierlinie für die Hartfolien-Produktion

Polymere Folien werden in der Regel im Kalandrier- bzw. Extrusionsverfahren hergestellt (Abbildung 1) und genügen im allgemeinen den konventionellen Forderungen von Anwendern bezogen auf Dickentoleranz, Schrumpf-, Tiefziehverhalten u.ä. [3]. Für die Erweiterung der Eigenschaften von Verpackungsfolien bietet die Nanotechnologie gleichermaßen Herausforderung wie Chancen. In Mono- und Mehrschichtfolien können spezielle Eigenschaften – z.B. Barriere gegen Wasserdampf oder Gas, Bedruckbarkeit, Transparenz u.a. – in weiten Bereichen eingestellt werden.

Auf Grund ökologischer und ökonomischer Zwänge werden in den letzten Jahren an die Folienindustrie spezielle Anforderungen gestellt zu. So werden – neben der Reduzierung des Materialverbrauchs – u.a. elektrische Oberflächenleitfähigkeit, hohe Kratzfestigkeit, antimikrobielle Oberflächen gefordert. Damit sollen sowohl die Ressourcen geschont werden, aber auch neue Anwendungsgebiete für hochfeste dünne Polymerfolien erschlossen werden.

Eine der hauptsächlichen Forderungen an Verpackungsfolien besteht in einer – für die Begutachtung verpackter Waren durch den Anwender möglichen – hohen Transparenz. Für Veränderungen der Oberflächeneigenschaften solcher Folien kommen daher nur Nanopartikel in Frage, da diese durch ihre unterhalb der Wellenlänge des Lichtes liegenden Dimensionen erst bei Konzentrationen von über 4-5 Masseprozent zu einer sichtbaren Einschränkung der Folientransparenz führen.

Mögliche Eigenschaftsvariationen

Klößner Pentaplast/Montabaur, als weltgrößter Hersteller von Verpackungsfolien für die pharmazeutische und Lebensmittel-Industrie, beschäftigt sich seit einiger Zeit mit der Nutzung der Nanotechnologie zur Eigenschaftsverbesserung seiner polymeren Folien. Anwender-Befragungen ergaben – geordnet nach Häufigkeit – u.a. folgende Forderungen an zu verbessernde Eigenschaften (Abbildung 2):

- UV-Stabilität,
- Kratzfestigkeit,
- antimikrobielle Oberflächen,
- elektrische Oberflächenleitfähigkeit,
- Bedruckbarkeit,
- Barriere gegen Wasserdampf und Gas,
- Wärmestabilität,
- Fälschungssicherheit.

Verbesserung der Eigenschaften von Polymerfolien können durch *Veränderungen der Rezeptur* (Abbildung 3) bzw. *Oberflächenbehandlung oder -beschichtung* (Abbildung 4) erreicht werden. Dafür bildet die Nanotechnologie ausgezeichnete Möglichkeiten: Wegen der erzeugten großen Oberfläche (Abbildung 5), des Einbringens kleinster Mengen und Teilchengrößen, gekoppelt mit großen Möglichkeiten der Eigenschaftsvariation. Hierbei kommen vielfältige neue Technologien – von der Erzeugung und dem Erhalt der Nanostrukturen, dem Einbringen in andere Stoffmatrixen, der Beschichtung mit Nanoschichten, der Messung der Produktionsmechanismen sowie des gesundheitsbewußten Umgangs – zur Anwendung.

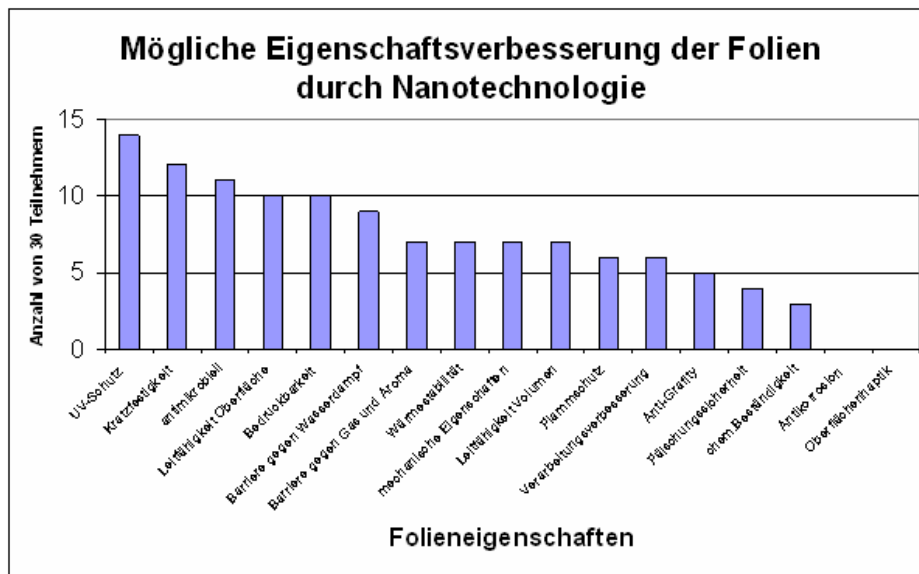


Abb. 2: Häufigkeit von Anwendern gewünschter bzw. möglicher Eigenschaftsverbesserungen

Innovations in plastic films (I)

- barrier against gas and water vapor [2]
- mechanical characteristics (moduls of elasticity, viscosity, strength) [2]
- UV-protection [1]
- fire protection (decrease fire expansion) [2]
- surface effects (friction, roughness, gloss, surface tension) [2]
- antimicrobial properties (nanoscaling TiO₂) [2]
- electrical conductivity in the volume [1]
- magnetic properties [2]
- optical effects (luminescence, photo-cromic, pearl gloss) [1]
- effects of rheology (decrease of viscosity) [2]
- anti-counterfeiting [1]

[1] practicable
[2] possible

Abb. 3: Eigenschaftsverbesserungen durch Veränderungen der Rezeptur

Innovations in plastic films (II)

active

- Oxygen absorber** [1]
- Antimicrobial**
 - tangent [1]
 - out gassing [2]
- Anti static/conductivity** [1]
- Anti corrosion**
 - rust prevention [1]
 - rust removal [1]
- Increase barrier properties**
 - against gases [2]
 - against water vapor [1]
- Increase UV protection**
 - film [1]
 - product [2]
- Film with aromatic properties** [2]

intelligent

- Indicator film irreversible**
 - time TI [1]
 - time/temperature TTI [2]
 - humidity [2]
 - ph-value [1]
 - temperature [2]
 - UV-light [2]
- Indicator film reversible**
 - temperature [2]
 - UV-light [2]
- Luminescent film**
 - self shiny [1]
 - activated by UV-light [1]
- Dimming film**
 - electrical [1]
 - light (heliomatic) [2]

special

- Surface haptics** [2]
- Change printing characteristics**
 - increase surface tension [1]
 - decrease surface tension [2]
- Scratch resistance**
 - microscratch [2]
 - surface rigidity [3]
- Increase chemical resistance** [2]
- Lotus effect** [3]
- Anti-counterfeit** [1]

[1] practicable
[2] possible
[3] thinkable

Abb. 4: Eigenschaftsverbesserungen durch Oberflächenbehandlung

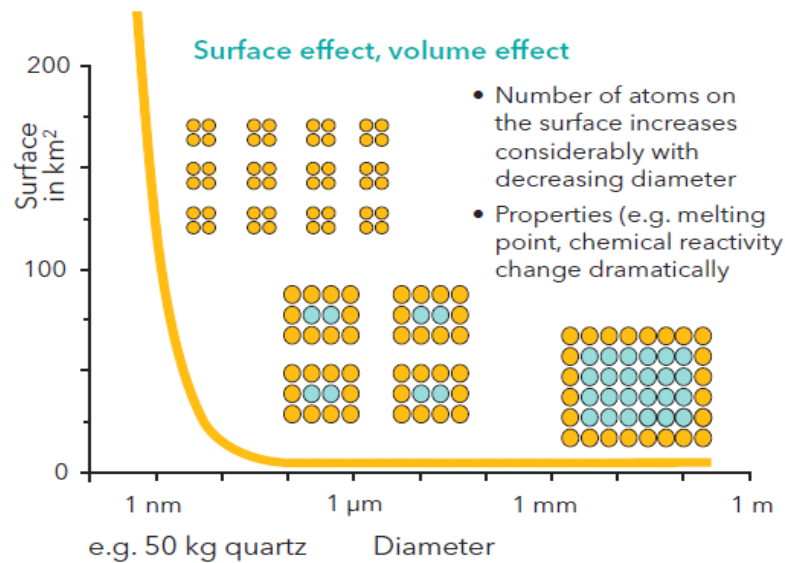


Abb. 5: Vergrößerung der Oberfläche durch Verkleinerung der Partikeldurchmesser

Zur Veränderung der Rezeptur wird das Einbringen der Nanopartikel in ein Masterbatch (eine vorgefertigte Teilmischung) angewendet, während für die Oberflächenbehandlung die Sprüh- und Filzdüsenbeschichtung favorisiert werden.

Für die Oberflächenbehandlung wurde gemeinsam mit der Firma Ahlbrandt/Lauterbach, eine Corona-Aerosol-Anlage entwickelt und an mehreren Kalanderlinien von Klöckner Pentaplast eingesetzt (Abbildung 6a). Dabei wird die Folienoberfläche beim Durchlaufen eines starken Spannungsfeldes aktiviert und an die freien Radikale spezifische Nanopartikel angeflanscht, die durch Aerosoleinsprühung auf die Oberfläche aufgetragen werden.

Eine Möglichkeit zur Oberflächenbeschichtung mit Nanopartikeln ist die mit der Firma ZeBeS/Wolfen entwickelte Filzdüsenbeschichtung, bei der Nanosole durch einen weichen, auf der Folie schleifenden Filz auf die Folienoberfläche aufgebracht und anschließend durch IR-Trocknung verfestigt werden (Abbildung 6b).

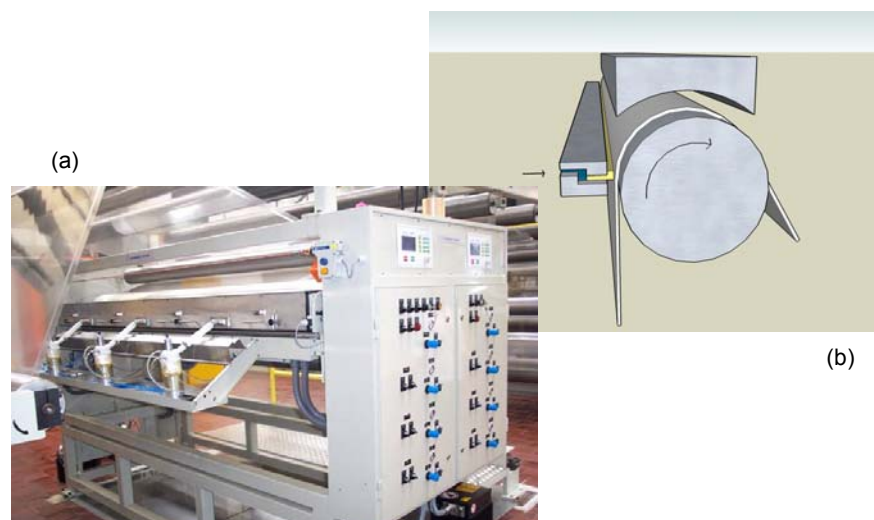


Abb. 6: (a) Corona-Aerosol-Anlage zur Oberflächenbehandlung von Folien mit Nanopartikeln; (b) Filzdüsenantrag zur Oberflächenbehandlung von Folien mit Nanosolen

Beide Entwicklungslinien werden durch Klöckner Pentaplast in enger Kooperation mit der Technischen Universität St. Petersburg realisiert (Abbildung 7a und 7b). Dort wird in einem gemeinsamen Forschungs- und Entwicklungszentrum über Eigenschaftsveränderungen polymerer Folien mit Hilfe der Nanotechnologie geforscht.



Abb. 7: (a) Pilot- und (b) Labor-Beschichtungsanlage St. Petersburg

Erste nutzbare Ergebnisse – ohne Verminderung der Transparenz

- Mit Hilfe nanoskaliger Metalloxide kann der elektrische *Oberflächenwiderstand* von normal 10^{12} Ohm/Fläche – elektrisch nicht leitend – auf 10^4 Ohm/Fläche und kleiner – elektrisch leitend – gesenkt werden (Abbildung 8). Diese Werte werden bei der Nutzung polymerer Folien für flexible Solarzellen und in der elektronischen Industrie verlangt.



Abb. 8: Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch Nanosolbehandlung

- Nanoskalige UV-Absorber gestatten mit wesentlich geringerem *Materialaufwand* analoge UV-Stabilitäten polymerer Folien zu erreichen, da der herkömmlich in der Rezeptur eingearbeitete UV-Absorber durch die UV-Absorption an der Folienoberfläche zu mehr als 90 % nicht wirksam werden kann und einen unnötigen Materialverbrauch darstellt (Abbildung 9).

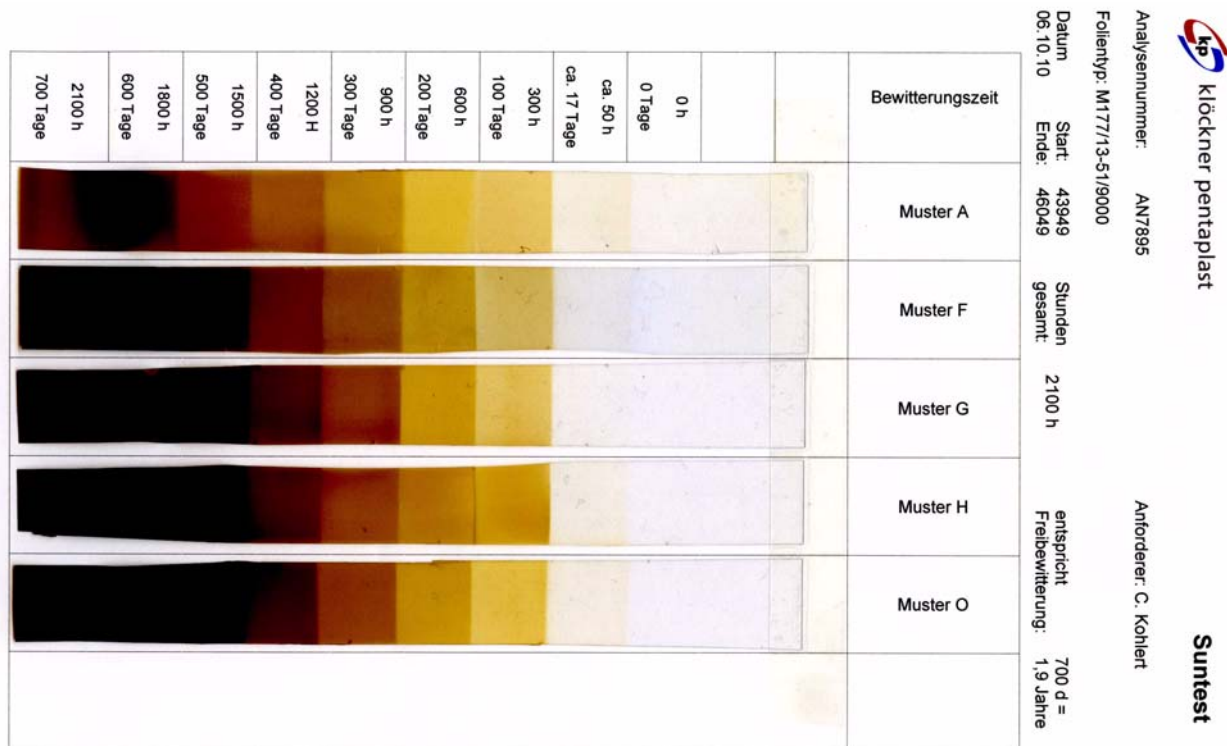


Abb. 9: Verbesserung der UV-Stabilität durch nanoskalige UV-Absorber (Muster O: unbehandelt)

- Antimikrobielle* Beschichtungen wirken im Kontakt mit Lebensmitteln und verhindern das Auftreten bzw. das weitere Wachstum von Pilzen und Mikroben. Dabei ist die Einhaltung lebensmittelrechtlicher Bedingungen zu sichern (Abbildung 10).

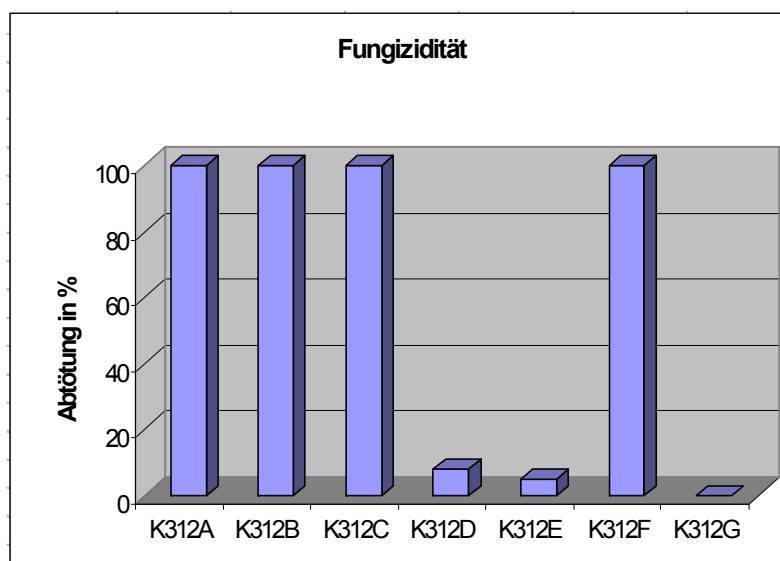


Abb. 10: Verbesserung u.a. der Antifungizität durch antimikrobiellen Wirkstoffe

- Das Einbringen von Nanoclays verlängert den Weg der Wasserdampf- bzw. Gasmoleküle und erhöht damit die *Barrierewirkung* (Abbildung 11). Diese Barrieren sind vorrangig für pharmazeutische und Lebensmittel-Verpackungen mit Blick auf die Haltbarkeit ihres Inhaltsalts unverzichtbar [4].

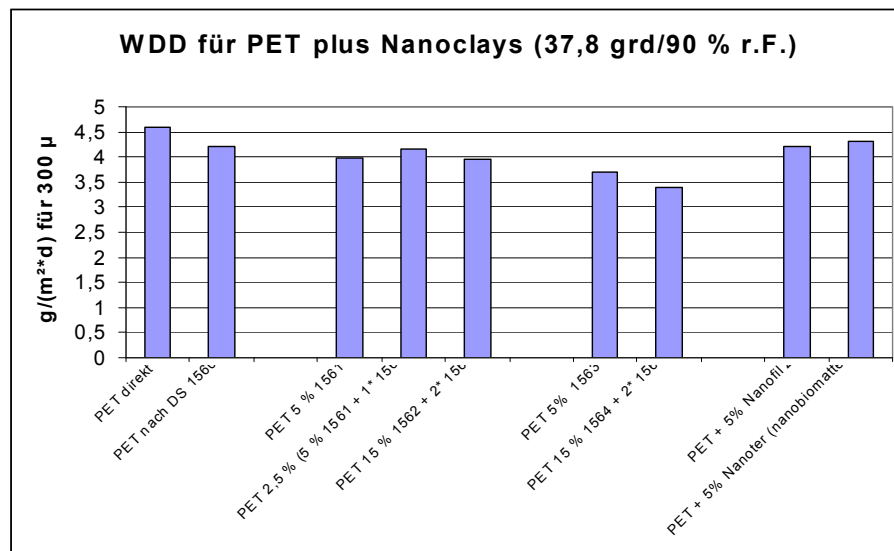


Abb. 11: Reduzierung der Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) von PET-Folien durch Nanoclays (zwei linke Säulen: unbehandelt)

- Ähnlich kann mit dem Aufbringen von Nanopartikeln auf die Folien-Oberfläche deren *Oberflächenspannung* zur besseren Bedruckbarkeit auf längere Zeit erhöht bzw. für eine Nutzung als Anti-Graffiti-Oberfläche reduziert werden (Abbildung 12).

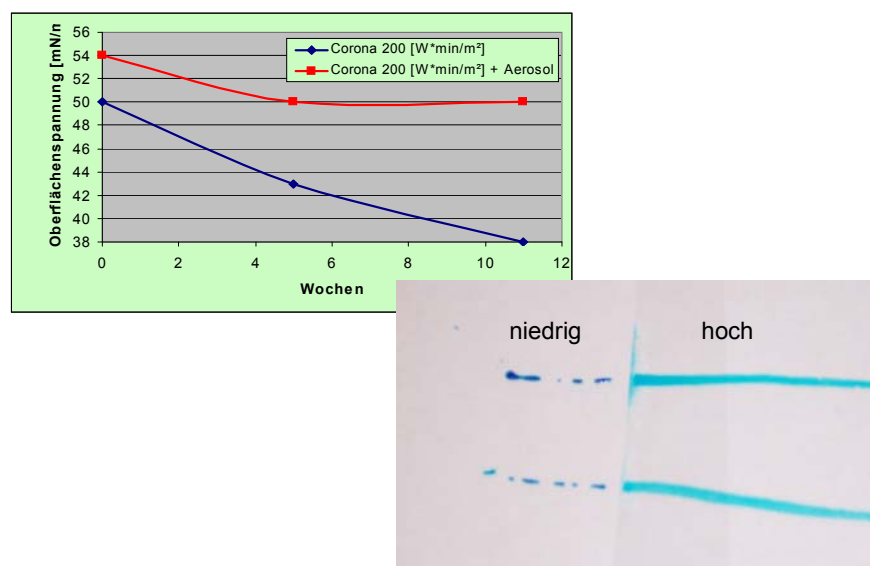


Abb. 12: Veränderung der Oberflächenspannung durch Corona-Aerosolbehandlung

- Eine interessante Anwendung nanoskaliger Farbpigmente eröffnet sich auf dem Gebiet der *Fälschungssicherheit* von Verpackungen. Durch Einbringen feinverteilter spezieller lumineszierender Farbpigmente mit Konzentrationen unter 0,01 Masseprozent kann bei Anregung in

ausgewählten IR- oder UV-Bereichen ein Lumineszenzleuchten der Folie erreicht werden, das auf spezielle Herstellungsmethoden des Produzenten schließen lässt (Abbildung 13). Eine Bewertung der Abklingkurve lässt sogar Rückschlüsse auf das verwendete Pigment zu, so dass die Anwender ihre Produkte mit Hilfe spezifischer Abklingkurven ihre Verpackung prüfen können. Als Folge der niedrigen Konzentration und homogenen Verteilung sind die Kosten für die Pigmentierung kleiner als 1 ct/kg Folie und mit Hardwarekosten von rund 500 €/Auswerteinheit eine günstige Alternative zu teuren RFID- oder Hologrammvarianten [5].

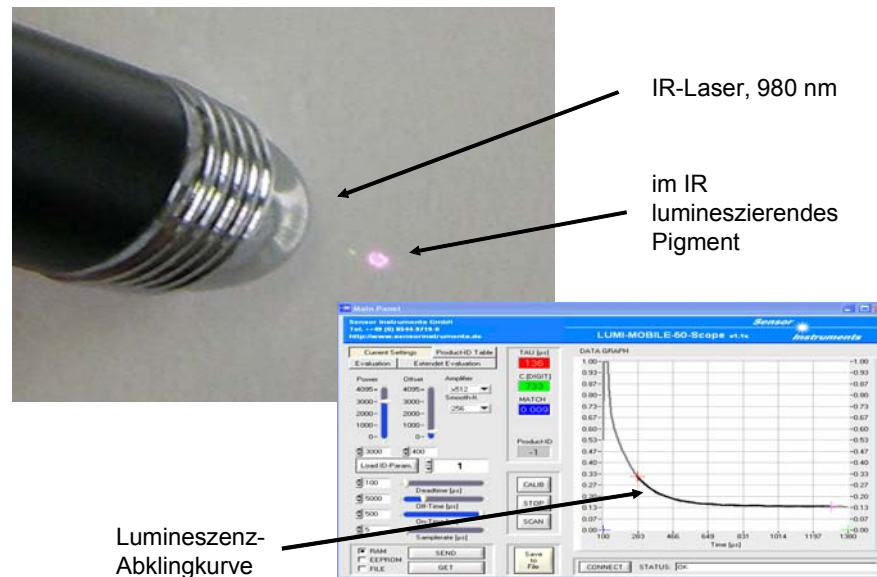


Abb. 13: Erhöhung der Fälschungssicherheit durch Aufbringung von Nanopartikeln

Probleme und Nachteile der Nutzung der Nanotechnologie

Neben den Vorzügen der Nanotechnologie existieren Grenzen, die einer weitergehenden industriellen Nutzung entgegenstehen [2]. Dazu gehören – neben gesundheitlichen Risiken beim Einsatz von Nanopartikeln – nicht hinreichend qualifizierte Produktionstechnologien, das Preis-Leistungs-Verhältnis der Endprodukte sowie die nicht ausreichende Information über Forschungsergebnisse.

Ein Problem der Nutzung von Nanopartikeln auf bzw. in der Folie ist die Messbarkeit der einzelnen technologischen Arbeitsphasen sowie der erzielten Effekte. Für produktionstechnische Bewertungen von Nanosolbeschichtungen lassen sich Inline-Glanzmessgeräte nutzen, da die aufgebraute Schicht wässrig oder lösemittelhaltig ist und im feuchten Zustand vor der Trocknung einen höheren Glanz aufweist als die getrocknete Folienoberfläche. Die meisten Eigenschaften lassen sich jedoch nur offline im Labor, dazu teilweise mit erheblichem labortechnischem Aufwand detektieren.

Nanotechnik ist jedoch nicht nur für neue, ohne sie nicht erreichbare Eigenschaften polymerer Folien zuständig, sondern hat auch ihre Probleme bezüglich

- Herstellung im Nanobereich,
- Stabilisierung als Nanopartikel,
- Aufbringung als Nanoschicht,
- Bestimmung der Schichtdicke der feuchten Schicht,

- Bestimmung der Schichtdicke der trockenen Schicht,
- Bestimmung der Wirksamkeit der neuen Eigenschaft sowie
- gesundheitlicher Fragestellungen.

Für Nanopartikel gibt es keine Membranen zum Aufhalten ihrer Bewegungsabläufe. So können Nanopartikel mit angeflanschten pharmazeutischen Wirkstoffen diese zwar zu jeweiligen Krankheitserreger transportieren, indes bleibt deren weiterer Weg im Organismus (z.B. ins Gehirn?) im allgemeinen unbestimmt.

Durch die EU sind deshalb bestimmte Verhaltensnormen im Umgang mit Nanopartikeln vorgeschlagen worden [1], welche sich beziehen auf

- Bedeutung (Achtung der Grundrechte und Wohlergehen der Bürger),
- Nachhaltigkeit (keine Schädigung von Menschen, Tieren, Pflanzen und Umwelt),
- Vorsorge (Erkennung potenzieller Auswirkungen und Vorsorgemaßnahmen),
- Integration (Transparenz und Zugang zu allen Informationen),
- Exzellenz (höchste wissenschaftliche Standards),
- Innovation (Kreativität, Flexibilität und Fähigkeit zur Planung von Innovation und Wachstum) und
- Verantwortlichkeit (Verantwortung für soziale, ökologische und gesundheitliche Folgen).

Diese Normen sind bei der weiteren Bearbeitung nanotechnologischer Aufgabenstellungen unbedingt zu berücksichtigen, um die eingangs beschriebenen Möglichkeiten einer ‚Revolution der Grundlagentechnologien‘ verantwortungsbewußt auszunutzen.

Literatur

- [1] Potocnik, J. (EU-Kommissar für Wissenschaft und Forschung): Verhaltenskodex für verantwortungsvolle Forschung in Nanowissenschaft und Technologie; Press Release Rapid, IP 08/193, 2008
- [2] Haas, K.-H.: Nanotechnologie, Management-Fernlehrgang; IIR Verlag Düsseldorf, 2009
- [3] Kohlert, C. et al.: Intensivierung des Kalandrierprozesses von Polymeren; Grundstoffverlag Leipzig, 1991
- [4] Kohlert, C.: Barriereeigenschaftsänderungen mit Mehrschichtfolien), in: Domininghaus, H. et al.: Kunststoffe und ihre Eigenschaften (Abschnitt 2.1.2.2.4.); VDI Verlag, 2007
- [5] Kohlert, C. et al.: Verpackungsfolie für Produktauthentifizierung, Authentifizierungsverfahren und -system; Patent WO 2010/003585 A1, 2010

[10.02.11]

Anschrift des Autors:

Prof. Dr. Christian Kohlert
Klößner Pentaplast GmbH & Co. KG
P.O. Box 1165
D – 56401 Montabaur
www.kpfilms.com
c.kohlert@kpfilms.com