

Innovative MultiNanoLayer-Folien

Recyclbare Lebensmittelverpackungen

Recyclbare MultiNanoLayer-Folien (MNL) bieten eine nachhaltige Alternative zu herkömmlichen mehrschichtigen Verpackungsfolien. Durch die Verringerung der Konzentration von Kompatibilisierungsmitteln und den Einsatz eines kontinuierlichen Coextrusionsverfahrens können diese Folien bis zu 1000 Schichten aufweisen. Dabei beeinflusst die Struktur der Nanoschichten die Barriere- und mechanischen Eigenschaften dieser Folien.



Blick ins IPC-Technikum: Auf der Pilotlinie läuft die Produktion der Multinanolayer-Folie. © IPC

Mehrschichtige Kunststofffolien werden aufgrund ihrer hervorragenden Barriereigenschaften, welche die Ware vor Verunreinigungen schützt und ihre Haltbarkeit verlängert, häufig für Lebensmittelverpackungen verwendet. Diese Folien bestehen aus mehreren

Schichten, die jeweils eine bestimmte Funktion erfüllen. Die äußere Schicht ermöglicht eine Versiegelung, ist bedruckbar und abriebfest und besteht in der Regel aus Polyolefinen wie Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), Polypropylen (PP), Polyethylen hoher Dichte (PE-HD)

und Polyethylenterephthalat (PET). Die innere Schicht bietet Sauerstoffbarriereigenschaften, zu den gängigen Materialien zählen Polyamid (PA) und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) [1,2].

Ein übliches Design für diese Folien ist eine fünfschichtige Folie, bei der die zentrale Schicht vom Haftvermittler umgeben ist, die mit den äußeren und inneren Schichten verbunden ist. Diese Struktur wird bei Barrierefolien verwendet, die PA oder EVOH enthalten, da diese aufgrund ihrer schlechten Kompatibilität mit dem Matrixpolymer eine Verbindungsschicht benötigen, um die Haftung zu verbessern. Trotz ihrer Vorteile können die aktuellen Mehrschichtfolien aufgrund ihres komplexen Aufbaus, der mehrere Polymere und Strukturen umfasst, erhebliche Recyclingprobleme verursachen. Materialien wie EVOH, PA und Kompatibilisatoren können die bestehenden Recyclingströme verunreinigen und deren Qualität mindern. Die Kompatibilisatoren können sich jedoch auch vorteilhaft auf den Prozess auswirken. Des Weiteren erschwert heute das Fehlen effektiver Sortier- und Recyclingtechnologien die Recyclingfähigkeit dieser Produkte.

Das von der EU geförderte Projekt Surpass zielt darauf ab, die Machbarkeit der Herstellung von MultiNanoLayer-Folien (MNL) auf Polymerbasis unter Verwendung einer speziellen Coextrusionstechnologie zu bewerten. Bei dieser Nanoschicht-Verarbeitungstechnik wird ein klassischer Feedblock für die Herstellung von zwei- bis fünfschichtigen Folien mit aufeinanderfolgenden Schichtvervielfältigungsdüsen kombiniert. Bei diesem Verfahren fließt die Polymer-schmelze zunächst durch den Feedblock und wird dann durch eine Reihe von Vervielfältigungselementen geleitet.

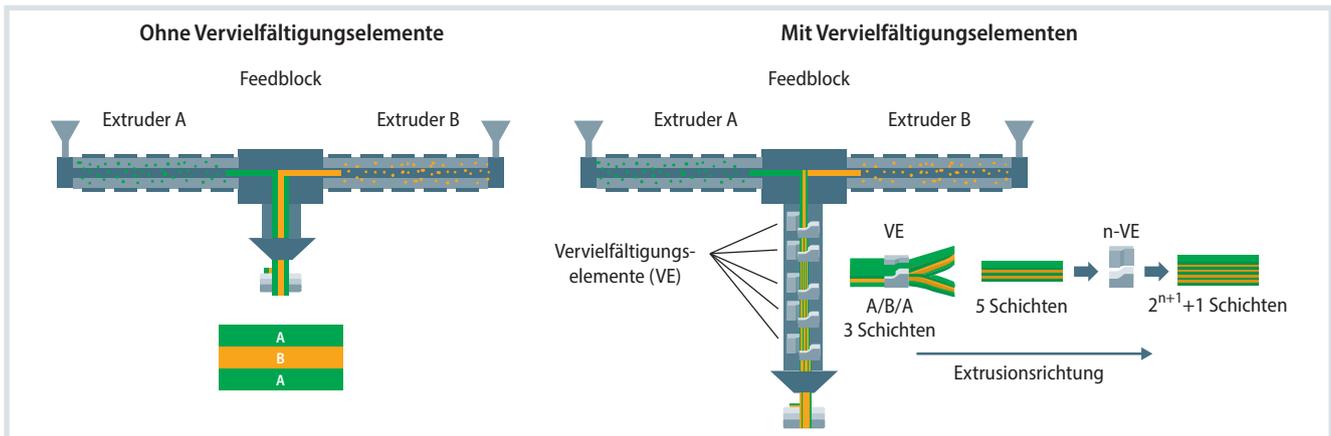


Bild 1. Schematische Darstellung des Coextrusionsverfahrens für den A/B/A-Mehrschichtaufbau, A = Außenschichten (PE + Kompatibilisator) und B = Sperrschicht: a) ohne Vervielfältigungselemente; b) mit Vervielfältigungselementen. Quelle: IPC, Innovation Plasturgie Composites; Grafik: © Hanser

Smarte Lösung: Der Schmelzestrom wird „in Scheiben“ geschnitten

Diese Vervielfältigungselemente verdoppeln die Anzahl der Schichten durch Schneiden, Verteilen und Stapeln des geschichteten Schmelzestroms. Die endgültige Anzahl der Schichten in der Polymerfolie hängt von der Anzahl der Vervielfältigungselemente ab, die zwischen dem Einlaufblock und dem Folien- oder Plattenausgang eingesetzt werden [3]. Die Gesamtzahl der Schichten in der resultierenden Folie kann auf der Grundlage der Ausgangsschichten im Feedblock und der Anzahl der Vervielfältigungsdüsen berechnet werden (**Bild 1**).

Die Nanostrukturierung mit dieser Technologie ermöglicht die Herstellung von Folien mit hervorragenden Barriere-, mechanischen und optischen Eigenschaften, ohne dass ein Kompatibilisator erforderlich ist, und senkt die Materialkosten. Der Einfluss des Kompatibilisators auf die Recyclingfähigkeit wird derzeit untersucht.

Die Mehrschichtfolien wurden mit dem in **Bild 1** dargestellten Koextrusionssystem hergestellt, mit einer Austrittsdüse von 750 mm Breite. Es wurden Folien mit einer Dicke von $200 \pm 50 \mu\text{m}$ hergestellt.

Für die ersten Coextrusionsversuche verwendete IPC eine A/B/A-Mehrschichtkonfiguration, wobei „A“ und „B“ für die äußere Schicht bzw. die Sperrschicht stehen. Bei der Materialauswahl wurde eine Kombination aus PE/EVOH als Ausgangspunkt gewählt. Das Polyethylen (PE) wurde als äußere Schicht verwendet,

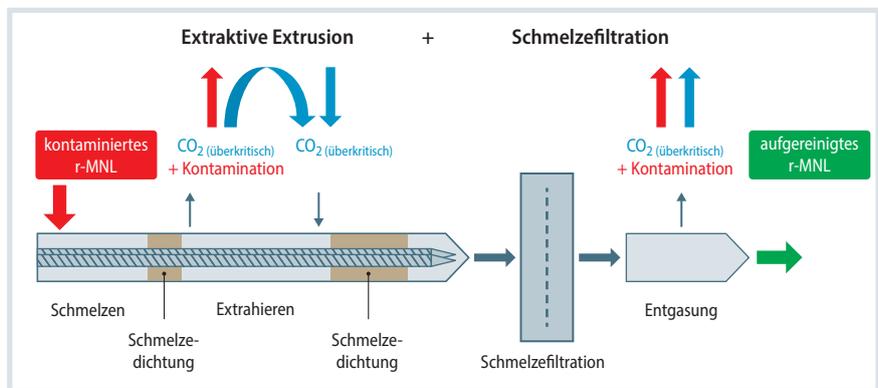


Bild 2. Darstellung des Surpass-Aufreinigungsprozesses. Quelle: Fraunhofer ICT; Grafik: © Hanser

das Copolymer Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH) als innere Schicht, die die Barriereigenschaften gewährleistet, und ein mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polyethylen (PE-g-MA) wurde als Kompatibilisator verwendet, um die Haftung zwischen der inneren und der äußeren Schicht zu verbessern.

Es wurden Folien mit und ohne Kompatibilisator hergestellt, die 17 bzw. 65 Schichten aufwiesen, was der Verwendung von 3 bzw. 5 Vervielfältigungsmatrizen entspricht.

Anschließend wurde eine Reihe von Charakterisierungsverfahren angewandt, um die endgültigen Eigenschaften der im Mehrschichtverfahren hergestellten Folien zu bewerten. Diese Techniken umfassten:

- Barriereigenschaften: Sauerstoffdurchlässigkeit (ASTM D3985);
- optische Eigenschaften: Transmission, Trübung und Klarheit (ISO 13468 (06–2019)); und
- mechanische Eigenschaften: Zugversuch (ISO 527–3/2).

Eigenschaften der Mehrschichtfolien

Bei PE/EVOH-Multilayern ohne Kompatibilisator wirkte sich die Erhöhung der Anzahl der Schichten von 3 auf 65 positiv auf die mechanischen Eigenschaften aus, wobei sich die Bruchdehnung in Maschinenrichtung leicht erhöhte. Die 65-lagige Folie wies eine Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) von $2,46 \text{ ml}/(\text{m}^2 \text{ Tag})$ auf. Die Transparenz der Folien nahm jedoch deutlich ab, wobei die Durchsichtigkeit von 97 % bei der 3-Schicht-Folie auf 36 % bei der 65-Schicht-Folie sank.

Im Gegensatz dazu erfüllten 65-Schicht-Folien mit Kompatibilisator nicht die OTR-Kriterien des Surpass-Projekts von $10 \text{ ml}/(\text{m}^2 \text{ Tag})$, unabhängig von der Viskosität und dem Fließratenverhältnis. Darüber hinaus wirkte sich das Vorhandensein vom Kompatibilisator negativ auf die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung aus.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Mehrschichtsystem ohne Kompatibilisator nur auf dem physi- »

kalischen Einschluss beruht, was die Kontrolle der Morphologie erschwert. Im Gegensatz dazu hängt das System bei Verwendung vom Kompatibilisator neben dem Einschlusseffekt auch von den chemischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten ab. Wenn der Kompatibilisator schlecht dispergiert ist, führt dies zu einer schwachen Haftung und schlechten Barriereigenschaften.

Was die Mehrschichtstruktur betrifft, so kann eine Erhöhung der Anzahl der Schichten den Einschluss und die Haftung verbessern und damit die Barriereigenschaften erhöhen. Dies ist jedoch begrenzt, denn ab einer bestimmten Anzahl von Schichten können sich die Barriereigenschaften verschlechtern, unabhängig von der Formulierung oder dem strukturellen Aufbau des Systems.

Info

Text

Dr. Geraldine Cabrera ist seit 2020 Projektleiterin in der Abteilung für Materialien und Recycling am IPC, Industrial Technical Centre for Plastics and Composites; Geraldine.cabrera@ct-ipc.com

Irma Mikonsaari arbeitet seit 1998 als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Polymer Engineering am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT
Irma.Mikonsaari@ict.fraunhofer.de

Service

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Polymer Engineering in Pforzheim
www.ict.fraunhofer.de

IPC, Innovation Plasturgie Composites in Bellignat, Frankreich

www.ct-ipc.com

www.linkedin.com/company/surpass-project

Fakuma: Halle B2, Stand 2104

Danksagung

Das Forschungsprojekt Surpass wurde von der Europäischen Union im Rahmen des Programms „Horizont Europa für Forschung und Innovation“ unter der Vertragsnummer 101057901 gefördert. Die Autoren danken dem gesamten Konsortium des Projekts für ihren Beitrag zu dieser Arbeit.

Literatur

Das Literaturverzeichnis finden Sie unter www.kunststoffe.de/onlinearchiv

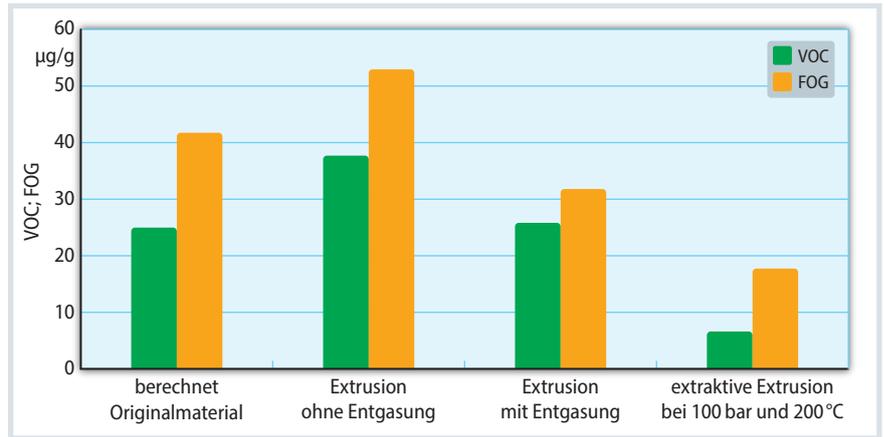


Bild 3. Extraktive Extrusion des Originalmaterials. Quelle: Fraunhofer ICT; Grafik: © Hanser

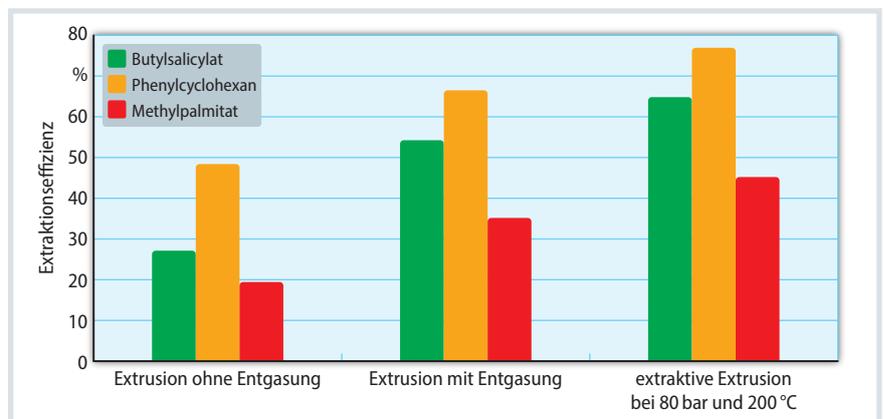


Bild 4. Extraktive Extrusion zur Entfernung der Kontamination. Quelle: Fraunhofer ICT; Grafik: © Hanser

Extraktive Extrusion mit überkritischem CO₂

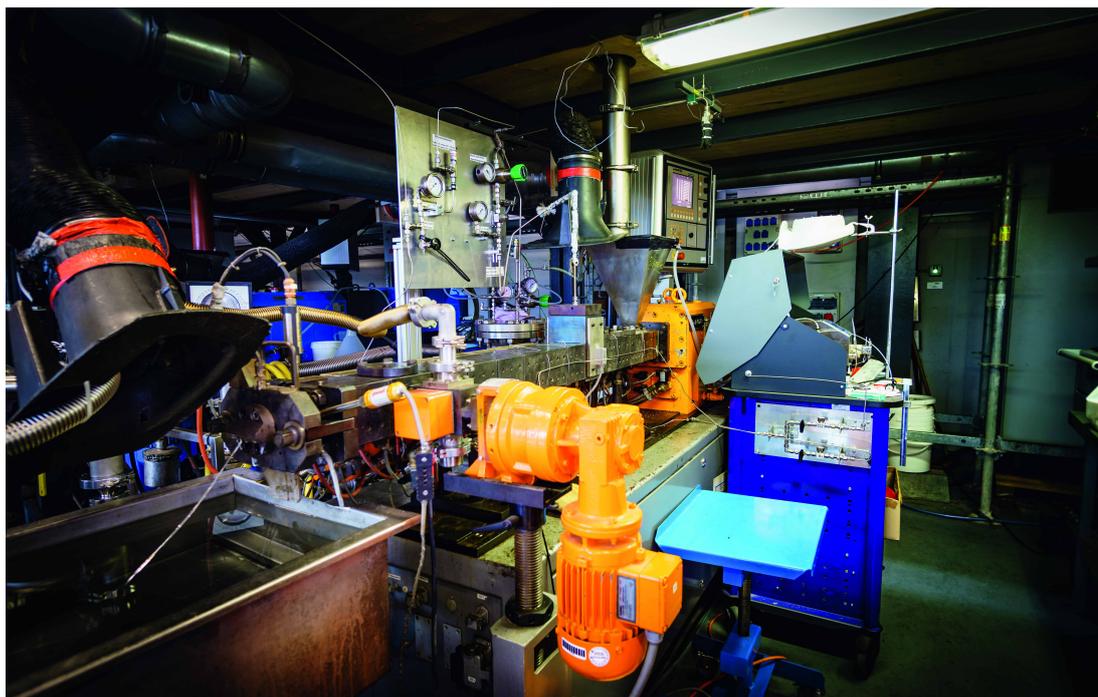
Wenn Verpackungsmaterialien ihr Lebensende erreichen, enthalten sie Verunreinigungen aus verschiedenen Quellen, u. a. aus ihrer ursprünglichen Produktion (Zusatzstoffe in der Materialrezeptur), den Waren, die sie geschützt haben, und den Prozessen, die sie durchlaufen haben (thermischer Abbau, Compoundierung mit Verarbeitungshilfsmitteln, Folienverarbeitung, Verpackungsherstellung). Diese Verunreinigungen schränken nicht nur die Wiederverwendung des Materials als Rezyklat in neuen Anwendungen ein, sie können auch schädlich sein. Sie müssen daher entfernt werden.

Im Rahmen des Surpass-Projekts werden die Folien in zwei Prozessschritten gereinigt, beide nutzen die Vorteile des überkritischen CO₂. Der erste Schritt ist die Dekontamination durch extraktive Extrusion und der zweite Schritt die Schmelzfiltration.

Grüne Lösungsmittel wie überkritisches CO₂ werden bereits in industriell-

lem Maßstab eingesetzt, beispielsweise bei der Extraktion von Aromen aus Kräutern. Durch Anpassung von Temperatur und Druck kann überkritisches CO₂ verwendet werden, um einen bestimmten Stoff zu lösen. Die meisten Verfahren sind diskontinuierlich und können je nach Extraktionszeit, Temperatur und CO₂-Druck äußerst effektiv sein.

Der entscheidende Nachteil der diskontinuierlichen überkritischen CO₂-Extraktion für das großvolumige und vergleichsweise geringwertige stoffliche Recycling (z. B. Polymere) ist jedoch die langsame Prozessgeschwindigkeit und die hohen Betriebskosten der diskontinuierlichen Verfahren. Das Fraunhofer ICT arbeitet daher seit vielen Jahren intensiv daran, die Effizienz von CO₂-basierten Extraktionsverfahren mit der kontinuierlichen Verarbeitung auf Doppelschneckenextrudern zu kombinieren (z. B. im EU-geförderten Projekt „CREA-ToR“ [4]). Die größte Herausforderung besteht darin, dass effektive Extraktionsbedingungen – die sich von einer Polymer/Verunreinigungs-Kombination zur



Die Pilotlinie für extraktive Extrusion am Fraunhofer ICT.

© Fraunhofer ICT

anderen unterscheiden können und die bei der Batch-Extraktion in der Regel leicht zu erreichen sind – in kontinuierlich arbeitenden Doppelschneckenextrudern dargestellt werden müssen.

Überkritisches CO_2 (scCO_2) zeigt auch ein außergewöhnliches Verhalten als Verarbeitungshilfsmittel. Es senkt die Viskosität und die Oberflächenspannung der Polymermischung während der Verarbeitung. Dies ist bei der Schmelzefiltration von Vorteil und ermöglicht die Verwendung geringerer Maschenweiten oder resultiert in höheren Durchsätzen, was zu einer besseren Rezyklatqualität und einem geringeren Energieverbrauch führt [5–8].

Pilotanlage für extraktive Extrusion

Bild 2 skizziert das Verfahren im Surpass-Projekt, das aus den Schritten der extraktiven Extrusion und der Schmelzefiltration besteht. **Bild 5** zeigt die entsprechende Pilotanlage zur extraktiven Extrusion am Fraunhofer ICT.

Das verunreinigte Folienmaterial wird in den Extruder eingespeist und aufgeschmolzen. Das CO_2 wird im überkritischen Zustand im Gegenstrom zum Schmelzestrom geführt und verlässt mit den gelösten Verunreinigungen den Extruder noch im überkritischen Zustand. Daraufhin werden die Verunreinigungen abgetrennt und das CO_2 kann

wiederverwendet werden. Die Schmelze wird in die Schmelzefiltration geleitet, wo die verbleibenden festen Rückstände filtriert werden. Nach dem Filtrationsschritt wird das Polymer entgast und das dekontaminierte, recycelte MNL wird für die Wiederverwendung granuliert.

In Surpass wurde zunächst die Extraktion von Verunreinigungen aus der oben beschriebenen Materialrezeptur untersucht.

Effizienz der Extraktion

Bild 3 zeigt die VOC- und FOG-Analyse (VDA 278) des Polymers nach der Extraktion. Die VOC- und FOG-Menge erhöht sich im Vergleich zum Neumaterial sobald das Material verarbeitet wird. Dies ist auf den thermischen Abbau zurückzuführen, der bei der Verarbeitung eines Polymers immer stattfindet. Die Entgasung verringert jedoch den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (ohne Entgasung vs. Entgasung). Eine Extraktion mit scCO_2 zeigt eine weitere Abnahme der VOC und FOG (Entgasung vs. extraktive Extrusion).

Um die Grenzen der Extraktionseffizienz zu ermitteln, wurde in einem weiteren Schritt die Entfernung von künstlich zugesetzten Verunreinigungen untersucht. Drei Substanzen wurden aufgrund ihrer Löslichkeit in überkritischem CO_2 und ihrer Flüchtigkeit ausge-

wählt: Butylsalicylat und Phenylcyclohexan sind in überkritischem CO_2 löslich, Methylpalmitat ist unlöslich.

Alle drei künstlichen Verunreinigungen wurden mit dem oben beschriebenen Verfahren aus dem Polymer entfernt. Durch die extraktive Extrusion wurde die Entfernung im Vergleich zur Extrusion mit Entgasung verbessert. **Bild 4** zeigt die Extraktionseffizienz, also den Prozentsatz der extrahierten Verunreinigungen. Die in überkritischem CO_2 löslichen Verunreinigungen werden entsprechend ihrem Molekulargewicht entfernt: Als leichteres Molekül wird Phenylcyclohexan am effektivsten entfernt (bis zu 78 %). Auch das unlösliche Methylpalmitat, von dem man nicht erwartet hatte, dass es entfernt wird, wurde bis zu 45 % entfernt. Dies ist wahrscheinlich auf einen Strippingeffekt zurückzuführen.

Die Schmelzefiltration mit superkritischem CO_2 ist eine laufende Aufgabe in Surpass. Erste Ergebnisse werden bis Jahresende 2024 erwartet.

Die Machbarkeit der Prozessführung mit überkritischem CO_2 und darüber hinaus die entstehenden Vorteile durch ihren Einsatz beim Recycling von MNL-Folien wurden gezeigt. Es ermöglicht die Entfernung verschiedener Substanzen, auch solcher, die keine Löslichkeit im überkritischen CO_2 besitzen, und es senkt die Viskosität des Polymers, was eine bessere Verarbeitbarkeit ermöglicht. ■