

Christian Kohlert

## **Nanotechnologie: Vor- und Nachteile der Anwendung für polymere Folien**

„Nanotechnologie könnte [...] die nächste Revolution bei den Grundlagetechnologien bewirken und Europa hat bereits einen beträchtlichen Anteil an ihrer Entwicklung.“

(Potočnik 2008)

Diese Aussage seitens eines hohen EU-Repräsentanten, des EU-Kommissars für Wissenschaft und Forschung, bestätigt eine Entwicklungsrichtung, der sich auch Hersteller polymerer Folien mit vielfältigen Entwicklungen stellen.

### **1. Stand der Technik**

Als Nanotechnologie wird die Fähigkeit bezeichnet, Produkte herzustellen, für deren Eigenschaften Komponenten im Nanometerbereich entscheidend sind (vgl. Haas 2009). 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 Schmelzfadentechnologie. Typische *mineralische* Nanonadditive sind auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{BaSO}_4$  aufgebaut; typische *organische* Nanopartikel sind Dendrimere, hyperverzweigte Polymere und Ruß. Weitere Nanopartikel sind Kristallite und Fibrillen bei Polymeren, Copolymeren und Kernschalepolymeren.

Polymere Folien werden in der Regel im Kalandrier- bzw. Extrusionsverfahren hergestellt (siehe Abbildung 1) und genügen im Allgemeinen den konventionellen Forderungen von Anwendern bezogen auf Dickentoleranz, Schrumpf-, Tiefziehverhalten u.ä. (vgl. Kohlert et al. 1991). 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.

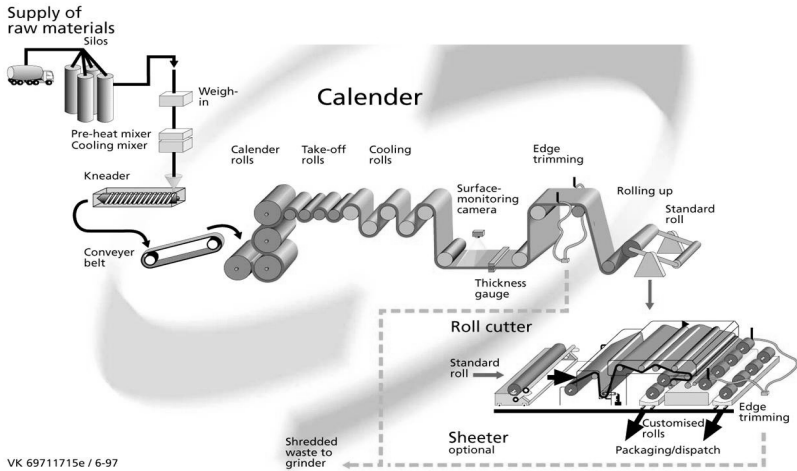


Abbildung 1: Kalandrierlinie für die Hartfolien-Produktion

Quelle: Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG

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 Oberflächeneigenschaften, hohe Kratzfestigkeit und antimikrobielle Oberflächen gefordert. Damit sollen sowohl die Ressourcen geschont als auch neue Anwendungsgebiete für hochfeste dünne Polymerfolien erschlossen werden.

Eine der hauptsächlichen Forderung an Verpackungsfolien besteht in einer – für die Begutachtung verpackter Waren durch den Kunden 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 vier bis fünf Masseprozent zu einer sichtbaren Einschränkung der Folientransparenz führen.

## 2. Mögliche Eigenschaftsvariationen

Klöckner Pentaplast/Montabaur, weltgrößter Hersteller von Verpackungsfolien für die pharmazeutische und Lebensmittel-Industrie, beschäftigt sich seit einiger Zeit mit der Nutzung der Nanotechnologie zur Eigenschaftsverbesserung.

nung seiner polymeren Folien. Rücksprachen mit Kunden ergaben als wichtigste zu verbessernde Eigenschaften (siehe Abbildung 2):

- UV-Stabilität;
- Kratzfestigkeit;
- antimikrobielle Oberflächen;
- elektrische Oberflächenleitfähigkeit;
- Bedruckbarkeit;
- Barriereigenschaften gegen Wasserdampf und Gas.

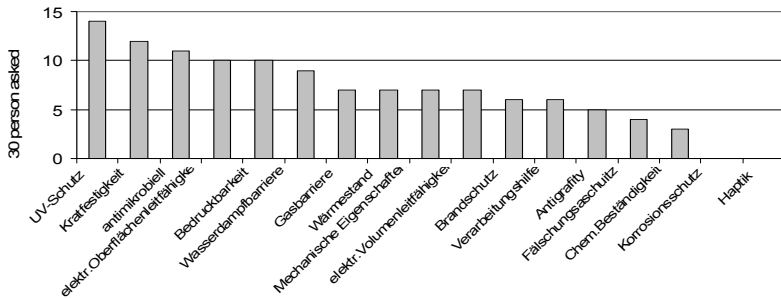


Abbildung 2: Häufigkeit von Kunden gewünschter bzw. möglicher Eigenschaftsverbesserungen eigene Darstellung

### Innovationen in Kunststoff-Folien über Rezepturanpassung

- Gas- und Wasserdampfbariere (2)
- verbesserte mechanische Werte (E-Modul, Zähigkeit, Streifigkeit) (2)
- verbesserte thermische Werte (Wärmestand, Schrumpf) (2)
- Nukleierung (mechanische und optische Eigenschaften von PP, PET) (2)
- UV-Absorber (nanoskaliges TiO<sub>2</sub>) (1)
- Brandverhalten (Reduzierung Flammausbreitung und Abtropfverhalten) (2)
- Oberflächeneffekte (Reibung, Rauheit, Glanz, Benetzung) (2)
- biocide Eigenschaften (nanoskaliges Silber) (2)
- elektrisch leitfähige Eigenschaften (Nanotubs) (1)
- magnetisierbare Additive (2)
- optische Effekte (Lumineszenz Photochromie, Perlglanz) (1)
- rheologische Wirkung (Reduzierung Prozessviskosität) (2)
- Fälschungsschutz (2)

(1) = in Produktion

(2) = im Test

Abbildung 3: Eigenschaftsverbesserungen durch Veränderungen der Rezeptur eigene Darstellung

Verbesserung der Eigenschaften von Polymerfolien können durch Veränderungen der Rezeptur (siehe Abbildung 3) bzw. Oberflächenbehandlung oder -beschichtung (siehe Abbildung 4) erreicht werden.

<b>Innovationen auf Kunststoff-Folien über Oberflächenbehandlung</b>		
<b>Aktiv</b>	<b>Intelligent</b>	<b>Spezial</b>
Sauerstoffabsorber (1)	Irreversible Indikatoren	Oberflächenhaptik(2)
Antimikrobiell	- Zeit TI (1)	Oberflächenhaptik(2)
- berührend (1)	- Zeit-Temperatur TTI (2)	Druckeigenschaften
- ausgasend (2)	- Feuchtigkeit (2)	- Erhöhung
Antistatic/ Leitfähigkeit(1)	- PH-Wert (1)	Oberflächenspannung(1)
Antikorrosion	- Temperatur (2)	- Senkung
- Rostverhinderung(1)	- UV-Licht (2)	Oberflächenspannung(2)
- Rostbeseitigung(1)	Reversible Indikatoren	Kratzfestigkeit
Barriereigenschaften	- Temperatur (2)	- Mikrokratzer(2)
- Wasserdampf(1)	- UV-Licht (2)	- Oberflächenhärte(2)
Gas (2)	Lumineszenz (1)	Chemische Beständigkeit(2)
UV-Schutz (1)	Dimm-Effekt (2)	Lotus-Effekt (3)
Aromaschutz (2)		Fälschungsschutz

Abbildung 4: Eigenschaftsverbesserungen durch Oberflächenbehandlung  
eigene Darstellung

Dafür bildet die Nanotechnologie ausgezeichnete Möglichkeiten: Wegen der erzeugten großen Oberfläche (siehe Abbildung 5), des Einbringens kleinster Mengen und Teilchengrößen, gekoppelt mit großen Eigenschaftsbeeinflussungsmöglichkeiten. 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.

Als Methode zur Veränderung der Rezeptur wird das Einbringen der Nanopartikel in ein Masterbatch, eine vorgefertigte Teilmischung, gesehen, während für die Beschichtung die Sprühbeschichtung und Filzdüsenbeschichtung favorisiert werden.

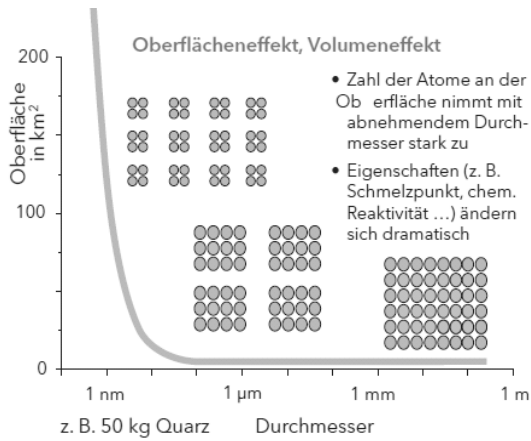
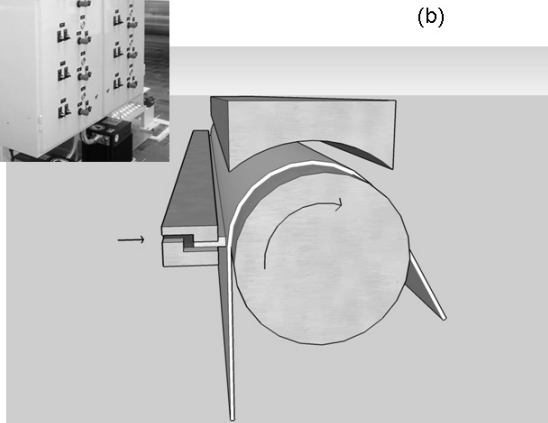


Abbildung 5: Oberflächenvergrößerung durch Durchmesserverkleinerung  
 Quelle: Heubach et al. 2009, S. 9



(a)



(b)

Abbildung 6a: Corona-Aerosol-Anlage zur Oberflächenbehandlung von Folien mit Nanopartikeln  
 Quelle: Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG

Abbildung 6b: Filzdüsenantrag zur Oberflächenbehandlung von Folien mit Nanosolen  
 eigene Darstellung

Als Methode zur Veränderung der Rezeptur wird das Einbringen der Nanopartikel in ein Masterbatch, eine vorgefertigte Teilmischung, gesehen, während für die Beschichtung die Sprühbeschichtung 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 (siehe Abbildung 6a). Dabei wird die Folienoberfläche beim Durchlaufen eines starken Spannungsfeldes aktiviert und an die freien Radikale spezifische Nanopartikel angeflanscht, die über eine 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 (siehe Abbildung 6b).

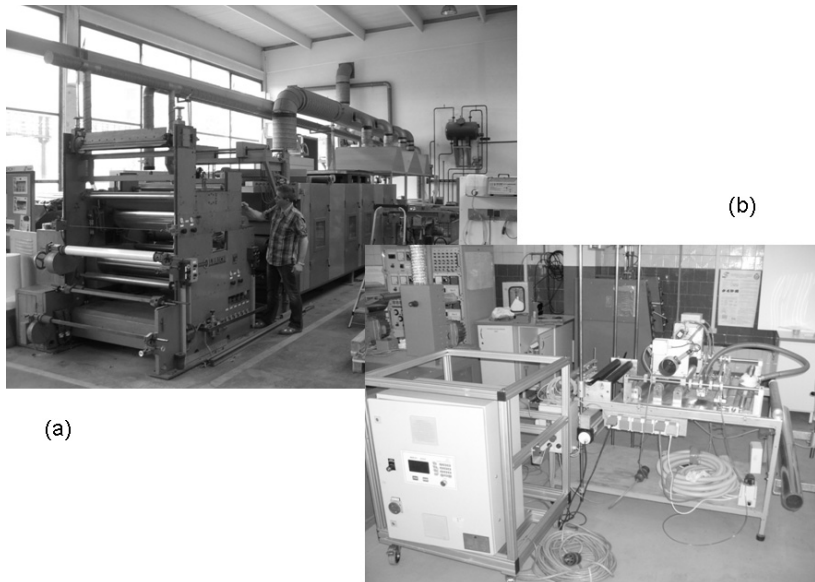


Abbildung 7: Pilot- (a) und Labor-Beschichtungsanlage (b) St. Petersburg  
Quelle: Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG

Beide Entwicklungslinien werden durch Klöckner Pentaplast in enger Kooperation mit der Technischen Universität St. Petersburg realisiert (siehe Ab-

bildungen 7a und 7b). Dort wird in einem gemeinsamen Forschungs- und Entwicklungszentrum über Eigenschaftsveränderungen polymerer Folien mit Hilfe der Nanotechnologie geforscht.

### 3. Erste nutzbare Ergebnisse – ohne Verminderung der Transparenz

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

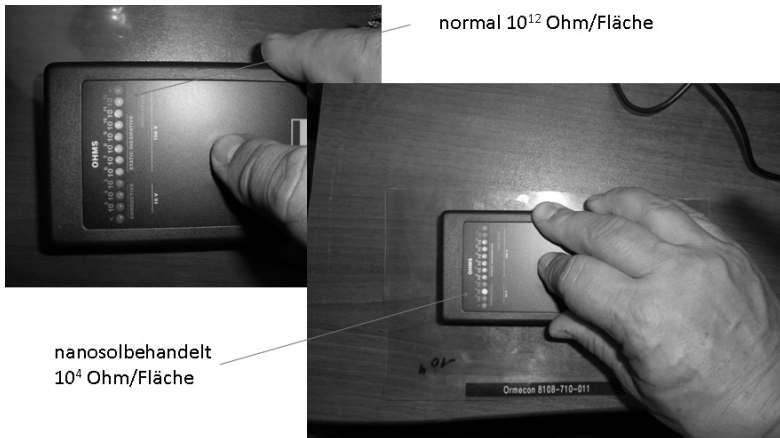


Abbildung 8: Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit durch Nanosolbehandlung  
Quelle: Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG

- (2) Nanoskalige UV-Absorber gestatten mit wesentlich weniger *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 (siehe Abbildung 9).

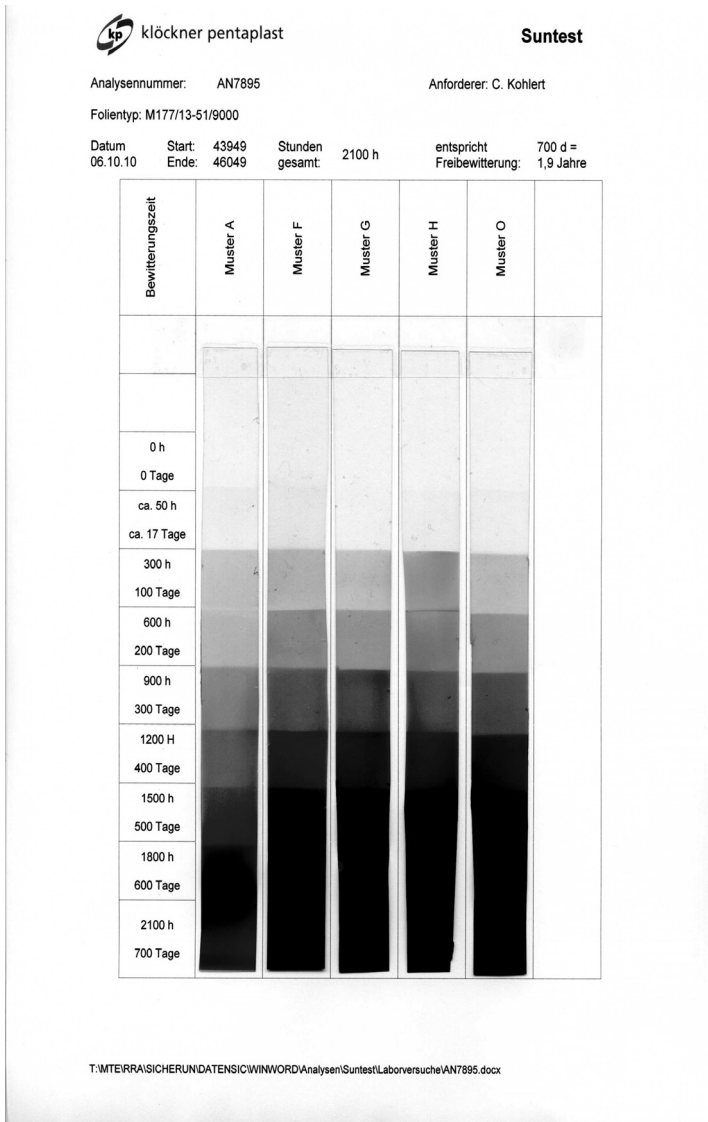


Abbildung 9: Verbesserung der UV-Stabilität durch nanoskalige UV-Absorber  
 (Muster O entspricht 0-Muster ohne UV-Absorber)  
 Quelle: Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG



(3) *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 (siehe Abbildung 10).

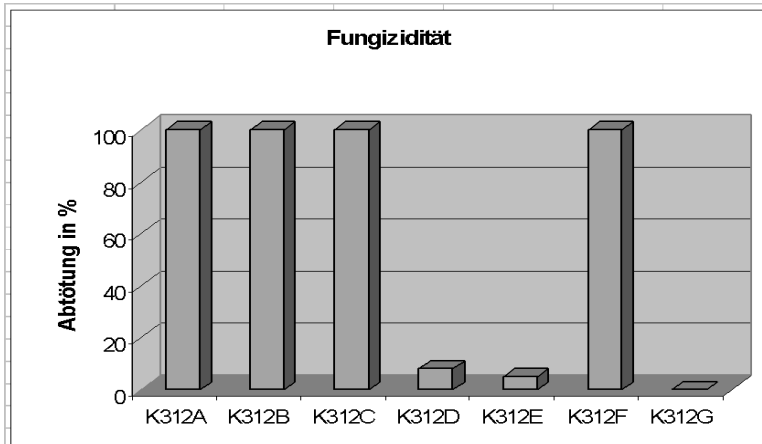


Abbildung 10: Verbesserung u.a. der Antifungizität durch antimikrobielle Wirkstoffe  
Quelle: Klöckner Pentaplast GmbH & Co. KG

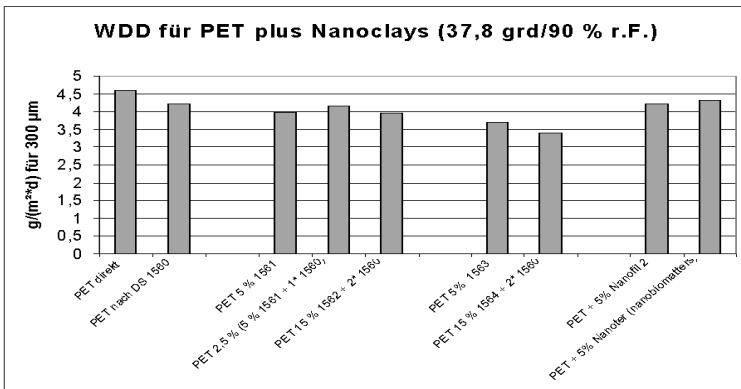


Abbildung 11: Reduzierung der Wasserdampfdurchlässigkeit von PET-Folien durch Nanoclays  
(2 linke Säulen sind ohne Nanoclays)  
eigene Darstellung

- (4) Das Einbringen von Nanoclays verlängert den Weg der Wasserdampf- bzw. Gasmoleküle und erhöht damit die *Barrierewirkung* (siehe Abbildung 11). Diese Barrieren sind vorrangig für pharmazeutische und Lebensmittel-Verpackungen mit Blick auf die Haltbarkeit ihres Inhaltsalts unverzichtbar (vgl. Kohlert 2007).
- (5) 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-Graphity-Oberfläche reduziert werden (siehe Abbildung 12).

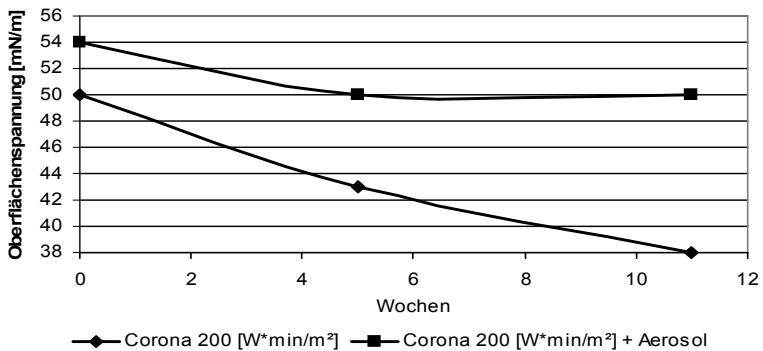
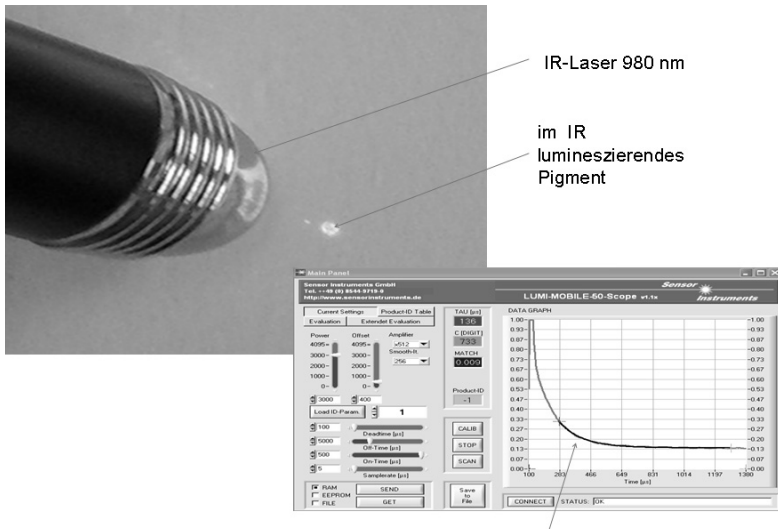


Abbildung 12: Veränderung der Oberflächenspannung durch Corona-Aerosolbehandlung eigene Darstellung

- (6) Eine interessante Anwendung nanoskaliger Farbpigmente eröffnet sich auf dem Gebiet der *Fälschungssicherheit* von Verpackungen. Durch Einbringen feinverteilter spezieller fluoreszierender 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 (siehe Abbildung 13). Eine Bewertung der Abklingkurve lässt sogar Rückschlüsse auf das verwendete Pigment zu, so dass die Kunden ihre Produkte mit Hilfe spezifischer Abklingkurven ihre Verpackung prüfen können. Durch die niedrige Konzentration und homogene 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 (vgl. Kohlert et al. 2010).



Lumineszenz-Abklingkurve

Abbildung 13: Erhöhung der Fälschungssicherheit durch Aufbringung von Nanopartikeln eigene Darstellung

#### 4. Probleme und Nachteile der Nutzung der Nanotechnologie

Neben den Vorzügen der Nanotechnologie existieren Grenzen, die einer weitergehenden industriellen Nutzung entgegenstehen (vgl. Haas 2009). 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 erreicht Effekte. Für produktionstechnische Bewertungen von Nanosolbeschichtungen bieten sich Inline-Glanzmessgeräte nutzen, da die aufgebrauchte 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;
- 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 (vgl. Potočnik 2008), 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);
- 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 zu nutzen.

## Literatur

- Haas, K.-H. (2009): Nanotechnologie. Management-Fernlehrgang. Düsseldorf
- Heubach, D.; Beucker, S.; Lang-Goetz, C. (2009): Einsatz von Nanotechnologie in der hessischen Umwelttechnologie. Wiesbaden
- Kohlert, Chr. (2007): Barriereeigenschaftsänderungen mit Mehrschichtfolien [Abschnitt 2.1.2.2.4.]. In: Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, Th. (Hg.): Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen. 7. neu bearb. u. erw. Aufl. Heidelberg u.a., S. 387-397

- Kohlert, Chr.; Reher, E.-O.; Krasovski, V. N.; Voskresenski, A. M. (1991): Intensivierung des Kalandrierprozesses von Polymeren. Leipzig
- Kohlert, Chr.; Schmidt, B.; Egenolf, W.; Zistjakova, T. (2010): Verpackungsfolie für Produktauthentifizierung. Authentifizierungsverfahren und -system. Patent WO 2010/003585 A1
- Potočník, J. (2008): Verhaltenskodex für verantwortungsvolle Forschung in Nanowissenschaft und Technologie. In: Press Release Rapid, IP 08/193