



# Charakterisierung von Verbundfolien zur Evaluierung von Recycling Potentialen

von

Mariam Marschall, BSc Mat.# 01025850

## Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplomingenieurin

eingereicht an der  
**Technischen Universität Wien**

unter der Leitung von  
Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Vasiliki- Maria Archodoulaki

und mitbetreut von  
Proj.-Ass. Dipl.-Ing. Martina Seier

Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

Wien, November 2020

## Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

### Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin. Ich erkläre an Eides statt, dass meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Arbeiten von mir selbstständig erstellt wurde und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur genannt sind.

Ich bestätige, dass diese wissenschaftliche Arbeit weder im In- noch Ausland einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde und diese Schrift mit der von den Begutachter\_innen beurteilten Arbeit übereinstimmt.

---

Datum, Ort

---

Unterschrift

## Danksagung

Nach langjährigem Studium mit nebenberuflicher Tätigkeit, welches viel Kraft und Energie von mir abverlangt hat, ist es eine erfreuliche Erleichterung mit dem Start und dem Ende dieser Diplomarbeit diesen intensiven Lebensabschnitt ausklingen zu lassen. Auf dem bisher zurückgelegten Weg geprägt von positiven Erfolgen, kam ich auch an meine geistigen, sowie körperlichen Grenzen und hätte das Ziel ohne die Unterstützung meiner Mitmenschen nicht erreicht.

Einen besonders tiefen Dank möchte ich meiner Familie aussprechen. Meiner Mutter Teona, welche mir in allen guten und schlechten Zeiten Mitgefühl und selbstlose Unterstützung entgegengebracht hat, sowie meinem Vater Lascha, welcher mir leidenschaftliche Energie und Hoffnung geschenkt hat in Zeiten als meine Selbstzweifel überwogen. Euch beiden gebührt mein tiefster Dank und meine größte Liebe.

Ebenso möchte ich mich bei Alessandro und meinem Freundeskreis bedanken. Auf die gemeinsamen, monatelangen Lerneinheiten, das geteilte Leid, sowie das geteilte Glück werden wir nun amüsiert zurückblicken.

Ein großes Dankeschön möchte ich Frau Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki für die Chance dieser aktiven Tätigkeit in einer spannenden Wissenschaft aussprechen. Sie ist eine lobenswerte Professorin und ein großartiges Vorbild - diese Universität braucht mehr Menschen nach ihrem Format!

Weiters seien an dieser Stelle auch Herr Stefan Zellhofer, Herr Gerhard Kern und Frau Edith Asiemo erwähnt, welchen ich für ihre sorgfältige und geduldige Einführung in diverse Messmethoden und für ihr Vertrauen danke.

Ein abschließendes Dankeswort möchte ich an meine Betreuerin Projektass. Dipl.-Ing. Martina Seier richten: Liebe Martina, Dir gebührt meine tiefe Wertschätzung, mein größter Respekt und ein großer Dank für Deine intensive Unterstützung! Es hat mir sehr viel Spaß gemacht mit Dir zusammen zu arbeiten!

## Kurzbeschreibung

Mehrschichtige Folien haben sich als flexibles Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie etabliert und nun erfordert der stark verbreitete Einsatz jener auch eine entsprechende ökonomische und ökologische Entsorgung. Die Forschung setzt sich besonders intensiv mit Kunststoffrecycling auseinander, allerdings existiert bis zum heutigen Zeitpunkt noch keine langfristige und global etablierte Lösung. Um die Recyclingfähigkeit dieser kurzlebigen Kunststoffprodukte überhaupt beurteilen zu können, liefert diese Forschungsarbeit die nötigen Informationen über den strukturellen Aufbau marktüblicher Folien.

Eingangs werden Funktionalitäten und Gründe für eine mehrlagige Struktur von Verbundfolien verdeutlicht, sowie wichtige Eigenschaften wie Barrierewirkung gegen Dampf und Gase anschaulich erklärt. Weiters wird auf die verschiedenen Herstellungsprozesse eingegangen und erläutert, wie diese hauchdünnen und teils inkompatiblen Schichten durch Adhäsionsmechanismen verbunden werden.

Anschließend werden die detektierten Kunststoffe mit ihren Charakteristiken vorgestellt, um ihren Einsatz im Folienverbund verständlich zu begründen, sowie die verwendeten thermischen, spektroskopischen, optischen, rheologischen und mechanischen Messmethoden erörtert. Abschließend werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert und diskutiert.

Aus den ermittelten Daten geht hervor, dass hauptsächlich die zwei Polymere PE und PET in den Proben verarbeitet wurden. Aufgrund deren Unmischbarkeit ist ein Recycling von flexiblen Verpackungen nach den Entsorgungsprinzipien der heutigen Abfallwirtschaft nicht möglich. Diese Forschungsergebnisse führen zu der Erkenntnis, dass es einer günstigeren Materialkombination hinsichtlich Kompatibilität bedarf. Somit könnte dann, unter gleichzeitiger Einhaltung notwendiger Qualitätsstandards der Industrie, eine nachhaltige Kunststoffwiederverwertung der flexiblen Verpackungen ermöglicht werden.

## Abstract

Multilayer plastic films are commonly used as packaging in the food industry due to their flexibility. The increasing use of these sheets and their short life cycle lead to severe ecological problems, as the current recycling processes are not suitable for composite materials. Although several scientific institutions are currently conducting research in the field of recycling of plastic waste, a globally established long-term solution has not yet been found. The scope of this thesis is to provide accurate data about the structure and composition of commonly used multilayer flexible packaging and to evaluate their recyclability.

Firstly, an overview of the structure and functionality of plastic packaging in the food industry is given, including the reasons behind the use of multilayer structures, a description of their barrier properties, different manufacturing processes, and the methods used to bond these thin and partially incompatible sheets.

Next, an introduction of the materials that were detected and their properties is presented to explain their application in more detail, as well as an overview of the thermal, spectroscopical, optical, rheological, and mechanical measuring methods used to analyse the samples. Finally, the experimental results are presented and discussed.

According to the collected data, the two major components found in the samples are PE and PET, which are immiscible plastics. This shows that the current waste sorting systems do not allow the recycling of food packaging waste. The insights gathered in this thesis suggest that by choosing more favourable material combinations both the quality requirements of the industry and the requirements to successfully recycle the packaging could be met.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Verbundfolien</b>	<b>2</b>
2.1	Aufbau und Eigenschaften mehrschichtiger Folien . . . . .	3
2.1.1	Barriere . . . . .	6
2.1.2	Adhäsive . . . . .	8
2.1.3	Druck . . . . .	11
2.2	MAP Verpackungen . . . . .	11
2.3	Herstellungsverfahren . . . . .	13
2.3.1	Extrusion . . . . .	13
2.3.2	Laminierung . . . . .	18
2.4	Folgen und Probleme für die Umwelt . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Werkstoffe und Methoden</b>	<b>23</b>
3.1	Werkstoffe . . . . .	23
3.1.1	PET . . . . .	23
3.1.2	PA 6 . . . . .	25
3.1.3	PE . . . . .	26
3.1.4	EVOH . . . . .	30
3.2	Methoden . . . . .	32
3.2.1	FTIR . . . . .	32
3.2.2	DSC . . . . .	35
3.2.3	Mikroskopie . . . . .	38
3.2.4	Herstellung Blends . . . . .	41
3.2.5	DSC (Blends) . . . . .	43
3.2.6	MFI . . . . .	43
3.2.7	Herstellung Prüfkörper . . . . .	45
3.2.8	Zugversuch . . . . .	48
3.2.9	Schlagzugversuch . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>51</b>
4.1	Ergebnisse FTIR . . . . .	51
4.2	Ergebnisse DSC . . . . .	54
4.2.1	DSC Deckel . . . . .	54
4.2.2	DSC Tassen . . . . .	56
4.3	Ergebnisse Mikroskopie . . . . .	58
4.3.1	LIMI Deckel . . . . .	59
4.3.2	LIMI Tassen . . . . .	61
4.4	Prozentuale Anteile . . . . .	63

## Inhaltsverzeichnis

4.5	Ergebnisse DSC Blends . . . . .	65
4.6	Ergebnisse MFI Blends . . . . .	68
4.7	Ergebnisse Zugversuch . . . . .	71
4.8	Ergebnisse Schlagzugversuch . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>77</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>79</b>
	<b>Anhang</b>	<b>84</b>
	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	84
	Nomenklatur . . . . .	85
	Datenübersicht Folien . . . . .	86
	Daten FTIR . . . . .	87
	Daten DSC . . . . .	96
	Daten Mikroskopie . . . . .	111
	Datenübersicht Blends . . . . .	129
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	130
	Tabellenverzeichnis . . . . .	133

# 1 Einleitung

Zur Evaluierung der Recycling Potentiale bedarf es zunächst fundierter Information über jene in den mehrschichtigen Folien verarbeiteten Kunststoffe. Es existieren keine Normen, welche einen standardisierten Aufbau für Verbundfolien vorgeben, wodurch eine große Vielfalt an Produktvarianten am Markt vorzufinden sind. Die Hersteller sind jedoch meist nicht gewillt umfassende firmeninterne Daten preiszugeben. Die Literatur liefert zwar gute Kenntnisse über Aufbau und Inhalt der Verpackungen, allerdings zeigen sich auch hier starke Abweichungen.

Infolgedessen besteht das Ziel dieser empirischen Forschungsarbeit darin, eine qualitative Aussage über den Aufbau von ausgewählter Käseverpackungen zu erhalten, sowie quantitative Ergebnisse über die prozentualen Anteile der enthaltenen Kunststoffe zu ermitteln, um schlussendlich das Recycling Potential der flexiblen Verpackungen zu bewerten.

Es werden 31 Stichproben von marktüblichen Käseprodukten (Abkürzung K = Käse) herangezogen, welche der Tabelle A1 im Anhang entnommen werden können. In einer vorhergehenden Arbeit wurde mit gleichem methodischem Vorgehen das Verpackungsmaterial von Wurstwaren begutachtet, allerdings sind bei den Käseprodukten abweichende Ergebnisse zu erwarten. Verpackungen sind stets individuell auf die beinhalteten Produkte ausgelegt, sodass die Lagerfähigkeit möglichst maximiert werden kann. Demzufolge fällt auch das Design unterschiedlich aus.

Die Charakterisierung der in den Käseverpackungsfolien beinhalteten Kunststoffe wird mithilfe folgender Messinstrumente durchgeführt:

- Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie (FTIR)
- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)
- Mikroskopie

Aus den ermittelten Daten werden in einem darauffolgenden Schritt die prozentualen Anteile ermittelt. Die Analyse der Mehrschichtfolien hat gezeigt, dass es sich bei den verarbeiteten Polyethylen (PE) Schichten im Regelfall um eine Kombination aus PE-LD und PE-LLD mit variierender Konzentration handelt. Zur weiteren Informationsfindung werden daher LDPE/LLDPE-Blends hergestellt und mithilfe folgender Methoden untersucht:

- DSC
- Schmelzflussindex Messung (MFI)
- Zugversuch
- Kerbzugversuch



## 2 Verbundfolien

Verbundfolien sind mehrschichtige Verpackungsfolien, auch bezeichnet als Mehrschichtfolien bzw. Multilayer- Folien, welche als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie speziell für flexible Verpackungen Anwendung finden. Unter flexiblen Verpackungen versteht man, im Gegensatz zu starren Verpackungen, drucknachgiebige, biegsame und leicht formbare Behältnisse, welche aufgrund reduzierter Materialmengen durch ihr leichtes Gewicht überzeugen.[1] Der Aufbau einer Verbundfolie besteht aus mehreren einzelnen Schichten, welche für den jeweiligen Anwendungsfall spezifiziert werden, um geforderte Funktionen erfüllen zu können.[2] Speziell in der Lebensmittelindustrie sind folgende Verpackungseigenschaften von Interesse[3][4]:

### Barrierewirkung

- Licht
- Sauerstoff
- Wasserdampf
- Gase
- Weitere: Geruch, Aroma, Fett- und Öl [5]

### Optik

- Druck von Farben für ansprechendes Design, Marketing und Informationsangaben
- Transparenz oder Opazität

### Funktionalität

- Siegelfähigkeit
- Laminierung mit verschiedenen Kunststoffen, Aluminium oder Papier [6]
- Adhäsion
- Eignung zur thermischen Behandlung
- Wiederverschluss u.v.m.

### Sicherheit

- Schutz des Inhaltes vor Beschädigung, Kontamination oder anderen unerwünschten äußeren Einflüssen bei Transport und Lagerung
- Komponentenmigration
- Entkeimung mithilfe aseptischer Verpackung
- Haltbarkeit und Konservierung u.v.m.

Es gibt eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten für Mehrschichtfolien- Schichtanzahl, Schichtdicke und Schichtmaterial können für jedes Produkt individuell gewählt und angepasst werden. Vor einigen Jahren kamen noch ein- oder zweischichtige Verbunde zum Einsatz, heutzutage sind jedoch fünf- bis neunschichtige Folienverbunde die Norm- bei einigen Anwendungen sogar mehr. Diese Tendenz hat wiederum starke Auswirkungen auf Umwelt und Recyclingfähigkeit, worauf in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird.[7]

### 2.1 Aufbau und Eigenschaften mehrschichtiger Folien

**Einschichtige Monolayer** Die einfachste Verpackungsstruktur besteht aus einem einzigen Material bzw. einer Schicht, wie z.B. bei Mineralwasserflaschen aus PET oder Kunststofftragetaschen aus PE. Diese Monomaterialien haben sich für diese speziellen Anwendungen zwar bewährt, ihre Verwendungsmöglichkeiten für einen universellen Einsatz in der Lebensmittelindustrie sind jedoch begrenzt. PET Flaschen weisen eine ausgezeichnete Sauerstoffbarriere auf, welche sie für den Einsatz von kohlenensäurehaltigen Flüssigkeiten prädestiniert. Diese Materialeigenschaft wird jedoch für viele andere Produkte als ungeeignet befunden.[7] Eine Erweiterung des Folienaufbaus um zusätzliche Schichten ermöglicht im Vergleich zum Monolayer mehr Einsatzmöglichkeiten, Funktionen und die Erzielung besserer Ergebnisse, wobei die Schichtstärken nach Bedarf variiert werden können. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass die Permeation indirekt proportional zur Schichtdicke ist – im Umkehrschluss folgt für die Barrierefunktion eine direkte Proportionalität zu jener.[7] Jeder Layer ist somit individuell und erfüllt seine spezifische Aufgabe im Folienverbund.

**Zweischichtige Multilayer** Bei einer zweischichtigen Struktur spricht man von Duplex-Verbundfolien. Hier bietet die innere Schicht an der Produktseite eine gute Siegfähigkeit, während die äußere Schicht notwendige Stabilität, Barriere oder Bedruckbarkeit bietet. Gängige Siegelmaterialien sind z.B. EVA, LDPE, LLDPE und ionische Polymere (Ionomere), denn sie liefern gute Siegfähigkeit bei tiefen Temperaturen für schnell getaktete Verpackungsanlagen. Besonders Ionomere weisen ausgezeichnete Siegeleigenschaften auf, da sie besonders beständig gegenüber Fetten und Ölen sind. Die äußere Schicht besteht oft aus HDPE zum Schutz vor Feuchtigkeit, PA bei Bedarf an thermischer Verformbarkeit (Blockkäsepackung) oder aus einer biaxial orientierten Polyesterfolie (BoPET), welche eine hervorragende Oberfläche zum Bedrucken darstellt.[7]

**Dreischichtige Multilayer** Dreischichtige Strukturen, auch als Triplex- Verbundfolien bezeichnet, bieten mehr Flexibilität im Verpackungsdesign. Die primäre Funktion der inneren Schicht ist weiterhin Siegelfähigkeit. Die äußere Schicht dient zum Schutz vor Beschädigung, Hitze beim Siegeln oder Feuchtigkeit und bietet Steifigkeit, sowie eine gut bedruckbare Oberfläche. Als Materialien sind dieselben Polymere im Einsatz, wie bei der zweischichtigen Folienstruktur.[7] Die mittlere Folienschicht kann nach Bedarf verschiedene Funktionen erfüllen, auf welche in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird. Meist dient jene als Barriere oder Haftvermittler, kann aber auch als Druckschicht eingesetzt werden. Für einige Anwendungen kann auch Rezyklat in die mittlere Schicht eingearbeitet werden.[7]

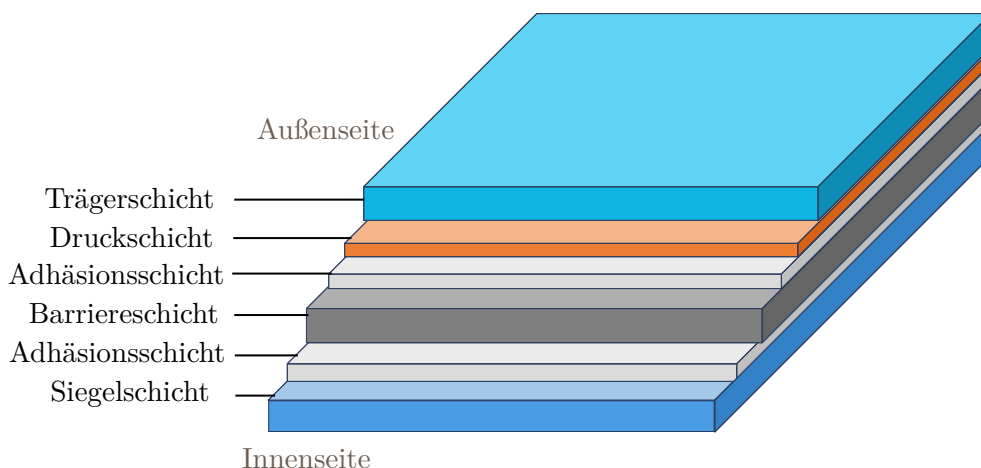


Abbildung 2.1: Aufbau einer Verbundfolie<sup>1</sup>

**Fünf- oder mehrschichtige Multilayer** Multiple Verpackungsfolien aus fünf Schichten sind meist folgendermaßen aufgebaut[7]:

1. Schicht (innere Schicht produktseitig) dient weiterhin der Siegelfähigkeit, meist PE oder EVA. 2. Schicht ist meist ein Haftvermittler. 3. Schicht dient zur Barrierewirkung, meist aus PA6 oder EVOH für eine luft- und aromadichte Verpackung oder aus HDPE für Feuchtigkeitsbeständigkeit, gefolgt von einem weiteren Haftvermittler als 4. Schicht. Die Haftvermittler um die Barrierschicht begründen sich dadurch, dass sich diese Materialien nicht mit den siegelfähigen Polymeren verbinden, da auch bereits bei der Coextrusion die Kompatibilität eine Rolle spielt. Die 5. Außenschicht dient bekanntermaßen als Schutz vor Beschädigung durch äußere Einflüsse. Abbildung 2.1 stellt so einen typischen Aufbau dar.

Einige Beispiele für den Aufbau von fünfschichtigen Multilayerverpackungen sind Tabelle 2.1 zu entnehmen. PA6 oder EVOH liefern Sauerstoff- und Aromabarrieren, während HDPE als Feuchtigkeitsbarriere eingesetzt wird. PA wird mit EVOH kombiniert, um thermische Verformbarkeit zu fördern und Schadensschutz zu bieten.

<sup>1</sup>Eigene Darstellung

## 2 Verbundfolien

Nun stellt sich hier die Frage, weshalb unbegrenzt viele Materialschichten zum Einsatz kommen. Die Gründe für eine verstärkte Verwendung der Mehrschichtfolien sind entlang der gesamten Wertstromkette zu suchen, denn die Verpackung muss sowohl den Hersteller-, Distributor-, Einzelhändler und den Kundenanforderungen genügen, als auch die rechtlichen EU-Vorgaben erfüllen[7]. Eine Auswahl der wichtigsten Punkte wäre:

- Dynamische Anpassungsfähigkeit an funktionalen Anforderungen durch verschiedene Materialkombinationen möglich[3]
- Flexibilität beim Herstellungsprozess – hohe Produktvariantenvielfalt durch kompatible Maschinenanlagen[3][7]
- Kontinuierliche Barrierewirkung durch den Aufbau der Sperrschicht in mehreren Lagen – im Falle einer Fehlstelle kann die Barrierewirkung eines Layers durch einen darunterliegenden Layer übernommen werden.[3]
- Reduktion der Verbundfolienstärke bei gleichbleibender oder gar verbesserter Leistungsfähigkeit – einfachere Verpackungsherstellung, Gewichts- und Volumenreduktion für Transport und Lagerung[3][7]
- Kostenreduktion – insbesondere Materialkosten können durch einen verringerten Einsatz kostspieliger Polymere gesenkt werden. Dies wird durch eine gesteigerte Verwendung preiswerter oder recycelter Polymere erreicht.[3]

**Tabelle 2.1:** Beispiele für fünfschichtige Verbundfolien [7]

Layer 1	Layer 2	Layer 3	Layer 4	Layer 5	Struktur Beispiele	Beispiele
Siegelung	Adhäsion	Barriere	Adhäsion	Schutz, Feuchtigkeitsbarriere (FB)	(HDPE-HV-PA6-HV-EVA) (HDPE-HV-EVOH-HV-Ionomer)	Snackpackung
Siegelung	Adhäsion	Barriere	Adhäsion	Schutz, Thermoformbarkeit	(PA6-HV-EVOH-PA6-HV-Ionomer)	Speckpackung
Siegelung	Adhäsion	Thermoformbarkeit	Barriere	Schutz, Thermoformbarkeit	(PA6-EVOH-PA6-HV-Ionomer)	Fleisch Forming Web Film
Siegelung	Adhäsion	FB	FB	FB	(HDPE-HDPE-HDPE-HDPE-EVA)	Snackpackung

FB= Feuchtigkeitsbarriere

### 2.1.1 Barriere

Die Barriewirkung einer Kunststoffverpackung für Gase oder Flüssigkeiten wird mithilfe der Permeation beschrieben. Permeation ist die Menge des transportierten Permeats pro Fläche und Zeiteinheit in einem stationären Zustand mit konstanter Dicke, unter gegebener Temperatur und Druck. Die Permeation wird durch Konzentrations- oder Druckgradienten gewirkt und durch Temperatur, sowie bei manchen Polymeren auch durch die relative Feuchtigkeit beeinflusst[3]. Das Maß für die Permeation ist Permeabilität bzw. die Permeationsrate, beschrieben durch den Permeationskoeffizienten  $P$ , welcher unter stationären Bedingungen ermittelt wird.  $P$  ist eine Materialeigenschaft und wird für Monolayer folgendermaßen definiert[5]:

$$P = \frac{Q * x}{A * t * \Delta p} \quad (2.1)$$

wobei hier  $Q$  = Permeatmenge,  $x$  = Schichtdicke,  $A$  = Fläche,  $t$  = Zeit und  $\Delta p$  = Partialdruckdifferenz. Außerdem ist  $P$  das Produkt von Diffusionsvermögen  $D$  und Löslichkeit  $S$  eines Permeats in einem Kunststoff[3]:  $P = D * S$

Die Transmissionsrate ist eine Verpackungseigenschaft, welche sich auf den gesamten Folienverbund bezieht. Zwischen  $TR$  und  $P$  besteht für einen Monolayer nachfolgender Zusammenhang. Ferner wird aus Formel (2.2) ersichtlich, dass wenn man die Schichtdicke halbiert, sich die Transmissionsrate verdoppelt.[5]

$$TR = \frac{P * \Delta p}{x} \quad (2.2)$$

Für Mehrschichtfolien kann die Gesamtpermeation hergeleitet werden, wie im folgenden beispielhaft für eine dreischichtigen Folienverbund ersichtlich[5]: Zunächst gilt für einen stationären Zustand, dass die Permeatmenge  $Q$  durch alle Schichten gleich bleibt, ebenso wie die Fläche aller durchdrungenen Schichten.

$$A_{ges} = A1 = A2 = A3$$

$$Q_{ges} = Q1 = Q2 = Q3$$

Der Druckverlust über den gesamten Folienverbund entspricht der Summe aller Druckverluste über die einzelnen Schichten.

$$\Delta p = p_1 - p_4 = (p_1 - p_2) = (p_2 - p_3) = (p_3 - p_4) \quad (2.3)$$

Formel(2.1) wird nun umgeschrieben und in (2.3) substituiert:  $\Delta p = \frac{Q * x}{A * t * P}$

$$\frac{Q * x_{ges}}{A * t * P_{ges}} = \frac{Q * x_1}{A * t * P_1} = \frac{Q * x_2}{A * t * P_2} = \frac{Q * x_3}{A * t * P_3} \quad (2.4)$$

Aus Formel(2.4) kann nun  $\frac{Q}{A * t}$  herausgehoben und gekürzt werden, woraus folgt:

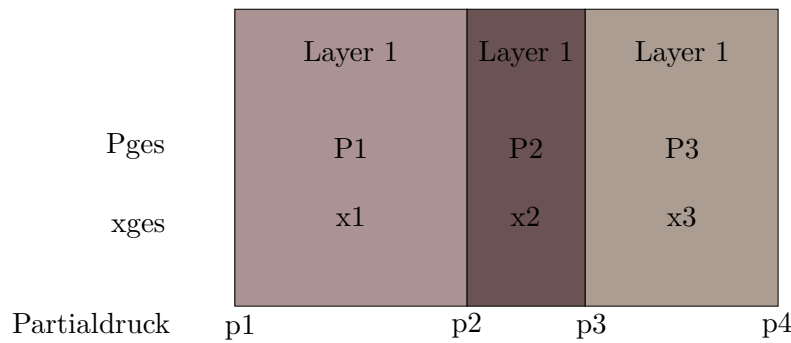
$$\frac{x_{ges}}{P_{ges}} = \frac{x_1}{P_1} = \frac{x_2}{P_2} = \frac{x_3}{P_3} \quad (2.5)$$

## 2 Verbundfolien

Schlussendlich folgt für die Permeationsrate und für die Transmissionrate des gesamten Folienverbundes:

$$\frac{x_{ges}}{P_{ges}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{P_i} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{TR_{ges}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{TR_i} \quad (2.7)$$



**Abbildung 2.2:** Permeation durch eine dreischichtige Folie<sup>2</sup>[5]

Zur Beschreibung der Sauerstoffbarriere wird üblicherweise der Oxygen Permeation Value (OPV) und der Oxygen Transmission Rate (OTR) herangezogen. Bei den eingesetzten Materialien für diesen Zweck handelt es sich meist um EVOH, PVDC, PVOH, PA6 oder Metallschichten.[3]

Für eine Aussage über die Wasserdampfdurchlässigkeit einer Verpackung wird der Moisture Vapor Transmission Rate (MVTR) herangezogen. Die besten Feuchtigkeitsbarriereigenschaften besitzen PCTFE, Isotaktisches PP, PVDC und HDPE aufgrund hoher Kristallinität. Je höher die Kristallinität, desto besser die Sperrwirkung gegen Feuchtigkeit.[5] Die Permeation findet überwiegend über die amorphen Bereiche statt, daher fördert eine hohe Kristallinität die Barrierewirkung.

Für eine gute Lichtbarriere eignet sich opakes besser als transparentes Material. Für diese Zwecke wird beispielsweise das Pigment Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) häufig als Füllstoff in Kunststoffen eingesetzt[7], denn es sorgt als Weißpigment für einen hohen Weißgrad, Opazität und Dispersion. Es gewährleistet eine hohe Lichtbarriere, denn die UV-Beständigkeit schützt Lebensmittelfrische und die optischen Eigenschaften wie Farbinintensität vor Verblässen.

Eine höhere Öl- und Fettresistenz wird bei Polyolefinen durch höhere Kristallinität und/oder Polarität des Polymers bewirkt. HDPE weist aufgrund der hohen Kristallinität eine bessere Ölresistenz als LDPE auf. Weiters weisen Ionomere eine bessere Ölresistenz als LDPE, LLDPE und in vielen Fällen auch HDPE auf. Beispiele für ölresistente polare Polymere sind PA, PET und PVDC.[8]

<sup>2</sup>Eigene Darstellung, in Anlehnung an genannte Quelle

### 2.1.2 Adhäsive

Die meisten Polymere, welche für Mehrschichtfolien eingesetzt werden, sind zueinander inkompatibel.[9] Tabelle 2.2 liefert einen Überblick über die Adhäsion gängiger Schichtkombinationen. Um die Verbindung zweier artfremder Materialien zu ermöglichen werden Adhäsive, auch bezeichnet als Haftvermittler, als verklebende Zwischenschicht eingesetzt.

**Tabelle 2.2:** Adhäsion zwischen Polymeren [3]

Polymer	HDPE	PP	PS	PA	EVOH	PVDC	PC
LDPE	G	P	P	P	P	P	P
LLDPE	G	G	P	P	P	P	P
ECO	F	P	X	P	P	G	F
EVA	G	G	G	P	P	G	F
EMA	G	G	X	P	P	G	F
EAA	F	P	P	G	P	P	P
ION (Na)	P	P	P	P	P	P	P
ION (Zn)	P	P	P	G	P	P	P
PE-g-MAH	G	P	P	G	G	P	F

G=Good, F=Fair, P=Poor, X=No Data

Es zwei Arten von Adhäsiven die bei Herstellungsprozessen eingesetzt werden: Flüssige Adhäsive, welche bei der Laminierung zum Einsatz kommen und feste Adhäsive (Polymeradhäsive [10]), welche bei der Coextrusion und der Extrusionsbeschichtung verwendet werden. Die Flüssigadhäsive können wasserbasiert, lösemittelhaltig oder lösemittelfrei sein. Jene werden nach der Applikation einer Wärmebehandlung unterzogen, um die Lösung oder das Wasser zu entfernen bzw. auszuhärten. Die festen Adhäsive werden im geschmolzenen Zustand aufgetragen und müssen im Anschluss gekühlt werden.[8]

Adhäsion ist von sehr vielen verschiedenen Faktoren, wie der Herstellungsmethode mit variierenden Produktionsparametern wie Temperatur, Maschinengeschwindigkeit usw., dem chemischen Aufbau der Schichten und der Konfiguration der Schichten zueinander, abhängig.[11]

Die Adhäsion an der Grenzfläche zweier in Kontakt stehenden Schichten, auch genannt Interface, kann durch verschiedene Mechanismen erzeugt werden[11]:

#### Thermodynamische Effekte

- Oberflächen- bzw. Interfacespannungen
- Benetzung: Fähigkeit einer Flüssigkeit eine Oberfläche zu benetzen (Tröpfchen oder Film), abhängig von Viskosität

### Mechanische Adhäsion

Diese wird durch das Ineinandergreifen und Verflechten der Materialien in mikroskopisch kleinen Poren und Vertiefungen an der Oberfläche bewirkt. Hohe Oberflächenrauigkeiten, hohe Porosität und gute Benetzungsfähigkeit fördern diesen Effekt. Weniger relevant für Kunststoffe.

### Diffusion

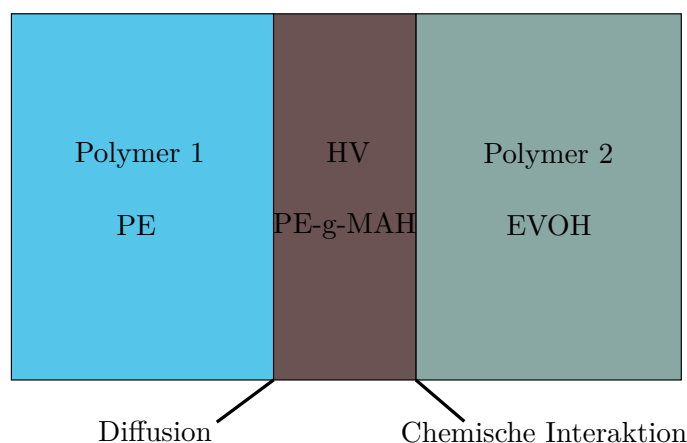
Wenn die Schichtmaterialien ausreichende Kompatibilität und chemische Affinität aufweisen, so können die Moleküle der Materialien ineinander diffundieren. Polymere mit ähnlicher Löslichkeitsparameter und Polarität[11] weisen eine höhere Kompatibilität und somit bessere Diffusionsneigung auf. Mit zunehmender Zeit und erhöhter Temperatur kann dieser Prozess beschleunigt werden. Bei ausreichender Penetration verschwindet das Interface (Grenzschicht) und stattdessen bildet sich eine Interphase (Übergangsphase)[10].

### Chemische Interaktion

Wenn die Schichtmaterialien nicht genügend Kompatibilität bzw. keine chemische Affinität aufweisen (siehe Tabelle 2.2 Einträge P= poor adhesion), werden speziell entwickelte Haftvermittler (engl. tie resins) eingesetzt. Die Matrix der Haftvermittler wird so gewählt, dass eine Diffusion mit einer der beiden umliegenden Schichten ermöglicht wird. Zusätzlich wird chemische Funktionalität durch Copolymerisation, Grafting, Blending [11] oder andere Methoden in das Material eingebaut, um eine Reaktion dieser funktionellen Gruppen des Haftvermittlers mit speziellen Molekülen der angrenzenden Schicht zu bewirken. Meistens werden auch Modifikatoren beigemischt, um die mechanischen Eigenschaften und Schälfestigkeit zu beeinflussen.

Die am häufigsten eingesetzte Strategie für Haftvermittler in Coextrusion basiert auf einer Kombination aus den Adhäsionsmechanismen Diffusion und chemischer Interaktion, siehe Abbildung 2.3. Die Matrix des Haftvermittlers basiert auf dem Material der Schicht, mit welcher Diffusion stattfinden soll. Beispielsweise wird bei einer Schicht aus PE, EVA oder einem anderen Ethylen-Copolymer auch die Matrix des Haftvermittlers auf PE oder einem Ethylen-Copolymer bestehen. Dasselbe Prinzip gilt für eine Schicht aus PP und folglich der zugehörigen Matrix des Haftvermittlers aus PP. Die ergänzten funktionellen Gruppen werden wiederum so gewählt, dass eine chemische Reaktion mit der inkompatiblen Schicht stattfindet. Daher sind die Materialien für Haftvermittler sehr vielfältig. Tabelle 2.3 liefert einen Überblick über die am häufigsten eingesetzten funktionellen Gruppen und die zugehörigen haftfähigen Materialien.[3] [11]





**Abbildung 2.3:** Adhäsionsmechanismen in Coextrusion<sup>3</sup>[11]

**Tabelle 2.3:** Gängige funktionelle Gruppen in Haftvermittlern [3][11]

Funktionelle Gruppe	haftet mit
Säure	PA, Ionomere, Aluminiumfolie
Anhydride	PA, EVOH
Vinylacetat	PVC, PVDC, PETG, PS, PP, Ionomere
Acrylat (MA, EA, BA)	PET, PS, PP, Ionomere
Epoxy	PET

BA= Butylacrylat, EA= Ethylacrylat, MA=Methylacrylat

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle anmerken, dass die Matrix der Haftvermittler oft aus Polyolefinen wie PE, PP, LDPE, HDPE besteht[11]. Für Haftvermittler werden meist Ethylen Copolymere wie EVA, EMA, EAA verwendet[8].

Die Adhäsion zweier Schichten zueinander wird durch Schältests (engl. peel test) ermittelt, gängige Formen sind der T-Test (Abbildung 2.4d), 90°-Test (Abbildung 2.4a), 180°-Test (Abbildung 2.4b) oder der Trommel-Schälversuch (Abbildung 2.4c) an welchen die Folien an der Interfaceschicht voneinander ablösen.[10][11] Hierfür wird eine rechteckige Probe mit bestimmter Breite in die Prüfmaschine eingespannt und mit bestimmter Kraft und konstanter Geschwindigkeit auseinandergezogen. Weitere Randbedingungen wie Winkel, Temperatur und relative Feuchtigkeit werden vorgegeben und eingehalten. Die Schälfestigkeit bzw. das Haftvermögen wird definiert als Schälkraft dividiert durch die Probenbreite [N/mm] bzw. [g/mm]. Allerdings könnte dieses Testverfahren für sehr dünne Schichten schwer anzuwenden sein.[11]

<sup>3</sup>Eigene Darstellung, in Anlehnung an genannte Quelle

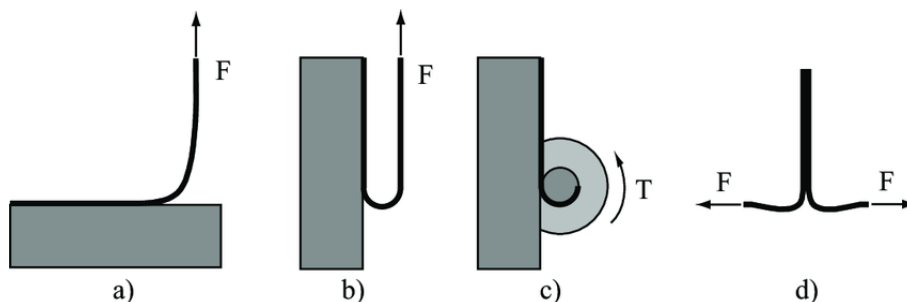


Abbildung 2.4: Konfigurationen der Schältests [12]

### 2.1.3 Druck

Als klassische Drucktechnik ist der Schöndruck zu nennen, welcher durch Print auf der Außenseite der bedruckten Folie charakterisiert ist. Beim sogenannten Konterdruck liegt der Druck auf der Innenseite und das Druckbild erlangt durch die Überdeckung durch die transparente Außenschicht der Folie besondere Effekte wie Tiefenwirkung, Glanz oder Farbintensität. Das Standardverfahren im Lebensmittelbereich ist jedoch der Zwischenlagendruck, bei welchem das Druckbild zwischen zwei Folienschichten positioniert wird. Dazu wird nach dem Konterdruck eine weitere Folie durch einen Kaschierprozess aufgebracht, dies ermöglicht langhaltende Ergebnisse ohne Ablösen von Farbe.[13]

## 2.2 MAP Verpackungen

Modified Atmosphere Packaging (MAP) bezeichnet das Verpacken unter modifizierter Atmosphäre und wird durch einen aufgedruckten Hinweis mit „unter Schutzatmosphäre verpackt“ kenntlich gemacht. Hier wird die Zusammensetzung der Luft in der Verpackung verändert, indem reines Gas oder ein sich von der Erdatmosphäre unterscheidendes Gasgemisch eingefüllt wird. Das Verpacken unter Schutzatmosphäre zielt darauf ab, physikalische, chemische, enzymatische und mikrobielle Verderbsprozesse durch den Kontakt mit Luft zu unterbinden und folglich die Lebensmittelhaltbarkeit zu erhöhen.[14] Zudem werden Qualität, Geschmack, Konsistenz und die Optik des Produktes bewahrt, ohne die Notwendigkeit weiterer Konservierungs-, und Zusatzstoffe oder Antioxidantien in den Lebensmitteln.[15]

Gasdichte Verpackungen werden mit MAP-fähigen, mehrschichtigen Oberfolien und Unterfolien (bzw. Tassen) gebildet, welche größtenteils bei Fleischwaren, Wurst- und Käseaufschnitten zum Einsatz kommen. Die Barrierschichten fungieren hier als Trennwand um die Diffusion von Gasen oder Flüssigkeiten durch das Material zu unterbinden. Die Natur hat die Tendenz Systeme mit unterschiedlichen Zuständen in ein thermodynamisches Gleichgewicht zu versetzen. Ohne adäquate Barriere würde das Schutzgas entweichen und Luft eintreten, bis die Konzentration den Umgebungsbedingungen entspricht.[4]

Die Wahl des Gases ist abhängig von Art, Eigenschaft und Konservierung des Produktes. Zum Einsatz kommen Stickstoff (N<sub>2</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Helium (He), Argon (Ar) und Distickstoffoxid (N<sub>2</sub>O) – gemischt oder in Reinform.[14] Bei Käseverpackungen variiert die Schutzatmosphäre für Hartkäse und Weichkäse. Hartkäse besitzt einen geringen Wassergehalt und neigt zu Schimmelbefall. Hierfür besteht das Schutzgas meist zu 100 Prozent aus Kohlendioxid, um die Aktivität von Mikroorganismen zu verringern. Weichkäse besitzt einen höheren Wassergehalt und ist eher von Bakterienbefall und Oxidation bedroht. Oxidation der Fette bewirkt Geschmacksveränderungen wie Ranzigkeit. Hier liegt der Kohlendioxidanteil üblicherweise zwischen 20 und 40 Prozent, der restliche Anteil ist meist Stickstoff zum Stützen der Hülle. Dies ist insofern wichtig, weil sich Kohlendioxid mit der Zeit im Wasser löst, was eine Reduktion des Gasvolumens und letztendlich ein Kollabieren der Packung zufolge hat.[16] Tabelle 2.4 liefert einen Überblick Haltbarkeiten von Milchprodukten unter Schutzatmosphäre.

**Tabelle 2.4:** Haltbarkeit von Milchprodukten durch Schutzatmosphäre [14]

Produkte	Atmosphäre		Temperatur	Haltbarkeit
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>		
Käse, am Stück	-	100 %	4 °C	1–6 Monate
Käse, gerieben	50 %	50 %	4 °C	2–3 Monate
Käse, in Scheiben	50 %	50 %	4 °C	2–3 Monate
Mozzarella	100 %	-	4 °C	1 Monat
Ziegenfrischkäse (ohne Schimmelüberzug)	80 %	20 %	4 °C	4–6 Monate
Joghurt	-	100 %	4 °C	1 Monat

Vakuumverpackungen stellen eine Sonderform von MAP Verpackungen dar, hierbei werden allerdings alle Gase aus der Verpackung entzogen.[17] Zusammenfassend lässt sich für eine Käseverpackung folgendes ableiten [3]:

- Käse braucht eine ausreichende Sauerstoffbarriere, um vor Schimmelbefall und Verderblichkeit geschützt zu sein. Geeignete Materialien hierfür sind EVOH, PVDC oder PVOH. Der erforderliche OTR beträgt 0,6–1,0 cm<sup>3</sup>/100m<sup>2</sup>/24h; der erforderliche WVTR sollte kleiner oder gleich 1,0 g/100m<sup>2</sup>/24h sein.
- Käse erfordert exzellente Siegfähigkeit bei tiefen Temperaturen ( $\leq 90$  °C) und Resistenz vor Beschädigung, um die kontrollierte Atmosphäre in der Verpackung aufrecht zu erhalten. Geeignete Materialien für die Siegelschicht sind PE, EVA oder Ionomere.

## 2.3 Herstellungsverfahren

### 2.3.1 Extrusion

Extrusion ist ein häufig in Kunststoff- und Lebensmittelindustrie eingesetztes Verfahren zur Herstellung verschiedenster Produkte und Formen, wie Kabel, Rohre oder Folien aus thermoplastischen Kunststoffen. Der Extruder ist eine wichtige Komponente in allen Kunststoff Urform- und Umformverfahren.[18] Das Grundprinzip ist sehr einfach- es wird in einem kontinuierlichen Prozess mithilfe von Schneckenförderern geschmolzenes, meist hoch viskoses Material durch eine formgebende Düse gedrückt. Das Rohmaterial wird dem Extruder zunächst als Pulver oder Granulat, welches meist in 2–3 mm großen zylindrischen, kugelförmigen oder kubischen Formen vorliegt, durch einen Trichter zugeführt. Die rotierende Förderschnecke besitzt einen zylindrischen Heizmantel durch dessen Wärme und durch die sich erzeugende Reibungswärme das Material zu einer homogenen Masse eingeschmolzen und gemischt wird. Unter Druck wird der Kunststoff schließlich durch eine formgebende Düse gepumpt. Der Output dieser Düse wird als Extrudat bezeichnet.[19]

Hier gibt es nun zwei Möglichkeiten um aus dem Extrudat eine dünne Polymerschicht zu erzeugen: 1. Castextrusion (flacher Filmprozess) und 2. Blasextrusion (röhrenförmiger Prozess).[19]

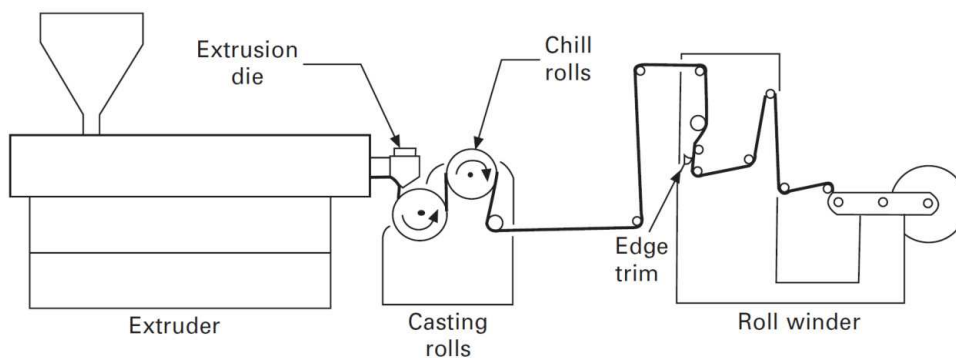


Abbildung 2.5: Schema Castextrusion [20]

#### Castextrusion

Bei der Castextrusion wird das geschmolzene Polymer durch eine Breitschlitzdüse extrudiert und anschließend in einem Wasserbad abgeschreckt oder über eine gekühlte, hochpolierte Walze gezogen, welche dem Kunststofffilm eine makellose Oberfläche schenkt. In beiden Fällen ist das rasche Abschrecken von höchster Bedeutung, da dies ausgezeichnete optische Eigenschaften bewirkt. Dieses Verfahren liefert stabile Ergebnisse, allerdings ist es aufgrund der kostspieligen, polierten Kühlwalzen teurer als die Blasextrusion.[19] Der Aufbau einer Castextrusionsanlage ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt.

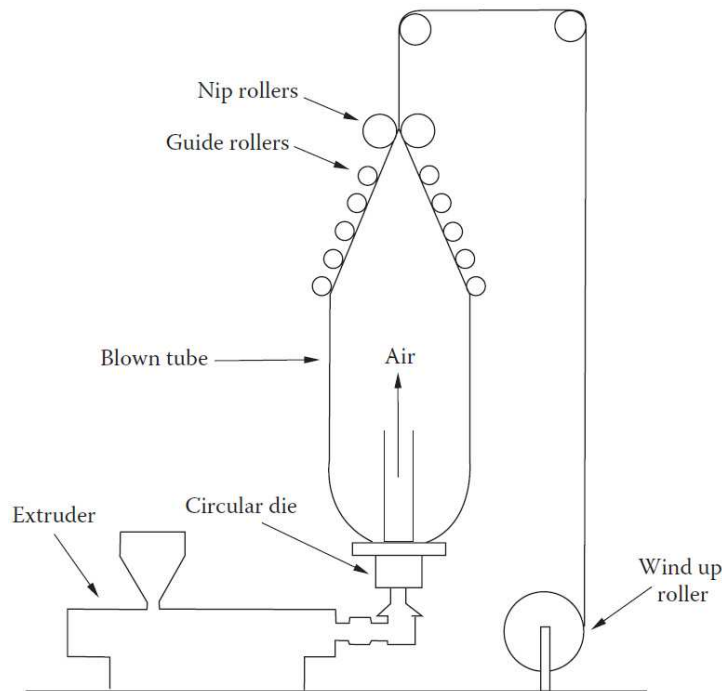


Abbildung 2.6: Schema Blasextrusion [19]

### Blasextrusion

Bei der Blasextrusion wird das geschmolzene Polymer durch eine Schlauchdüse gepumpt. Dies geschieht meist in vertikaler Position, in wenigen Fällen ist auch eine horizontale oder abwärts neigende Stellung möglich. Durch das Zentrum der Schlauchdüse wird Luft gepumpt, was zu einer Expansion des Extrudats zu einer dünnwandigen Blase führt. Jene wird im Anschluss durch Konvektion gekühlt, flachgedrückt und auf Rollen gewickelt. Typische Filmstärken sind 0,007–0,125 mm. Dieser Herstellungsprozess ist sehr fehleranfällig, da leicht Defekte wie unterschiedliche Filmdicken, Oberflächenfehler, Trübungen oder Faltenbildungen entstehen können und bedarf intensiver Kontrollen. Die Eigenschaften der Folie sind sehr stark vom gewählten Polymer und den Prozessbedingungen abhängig. Je höher die Dichte, desto geringer die Flexibilität und höher die Sprödigkeit. Je höher die molekulare Masse, desto höhere Zugfestigkeit und Widerstand gegen Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen, aber umso schlechtere Transparenz.[19] Der Aufbau einer Blasextrusionsanlage ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt.

Bisher wurden die Herstellungsprozesse für Monofolien beschrieben. Multilayerfolien können sowohl mit Cast- als auch mit Blasextrusion hergestellt werden, diese Prozesse werden jedoch unter dem Sammelbegriff Coextrusion zusammengefasst. Die Prinzipien bleiben gleich, allerdings müssen die Maschinen um zusätzliche Komponenten wie mehrere Extruder, einen Feedblock oder spezielle Breitschlitzdüsen erweitert werden.[21]

### Coextrusion

Unter Coextrusion versteht man den Prozess, welcher zwei oder mehrere Polymere miteinander verbindet. Die Verbindung der Kunststoffe geschieht im geschmolzenen Zustand, daher werden mehrere Extruder simultan eingesetzt, wobei für jeden Polymertyp ein eigener Extruder im Einsatz ist.[20]

Bei der **Castextrusion** wird jedes Extrudat zum sogenannten Feedblock geführt, welcher alle zugeführten Polymerströme zu einem Gesamtstrom kombiniert bevor die Masse durch die Breitschlitzdüse gepumpt wird, siehe Abbildung 2.7. Eine detaillierte Skizze eines 5-Wege Feedblocks mit Düse ist in Abbildung 2.8 ersichtlich. Die Breitschlitzdüse wird als Einkanaldüse (engl. single-manifold die) bezeichnet, wenn nur ein Strom hindurchfließt. Durch eine Kombination mit einem vorgeschaltetem Feedblock können Folien mit mehreren Polymeren hergestellt werden. Es existieren auch andere Bauarten wie die Mehrkanaldüse (engl. multi-manifold die), durch welche mehrere Ströme fließen. Mit oder ohne vorgeschaltetem Feedblock kann so eine breite Variation an Mehrschichtfolien hergestellt werden.[21][18]

Abbildung 2.9a visualisiert das Zusammentragen verschiedener Polymerschichten in einer Multimanifolddüse. Diese werden speziell für die jeweilige Verwendungsart hergestellt, wobei hier die Geometrie und technische Randbedingungen die Möglichkeiten an realisierbaren Varianten begrenzen. Bis zu 3 Schichten sind leicht zu fertigen, jedoch steigen die mechanische Komplexität und die Kosten signifikant mit jedem weiteren Layer.[22]

Abbildung 2.9b stellt die Kombination eines Singlemanifold mit einem Feedblock dar. Die Feedblock Technologie ist preiswerter, flexibler, leichter zu montieren, demontieren, reinigen, bedienen und generell vielseitiger einsetzbar als die Multimanifold- Technologie, denn hier kann durch ihre adaptive Bauweise bei Bedarf die Anzahl der Strombahnen sehr leicht variiert werden.[18][21] Aufgrund dieser Vorteile ist dies die dominierende Technologie.[22]

Abbildung 2.9c zeigt die Kombination eines Multimanifolds mit einem Feedblock, durch dessen multilateralen Zusammenschluss dutzende Layer hergestellt werden.[22]

Die **Blasextrusion** wird primär für die Produktion von Monolayern, aber auch zur Coextrusion von mehrschichtigen Folien aus Polyolefinen für Schrumpf- oder Dehnfolienverpackungen verwendet. Die Coextrusion wird jedoch meistens mit Mehrkanaldüsen realisiert, da die Extrudate einen kürzeren Fließweg bis zum Düsenaustritt zurücklegen und die Folienschichten somit geringere Verzerrungen an den Interfaces aufweisen. Ein Vergleich der beiden Herstellungsarten ist in Abbildung 2.10 gegeben.[20]

## 2 Verbundfolien

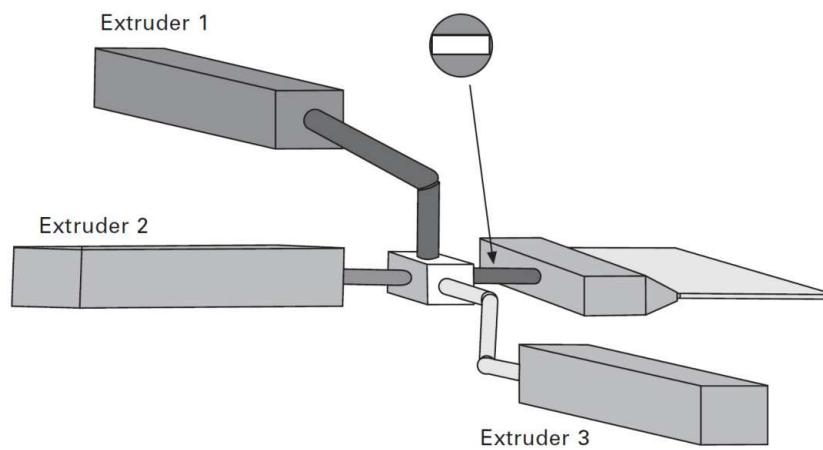


Abbildung 2.7: Extruder fördern Polymerströme in einen Feedblock [20]

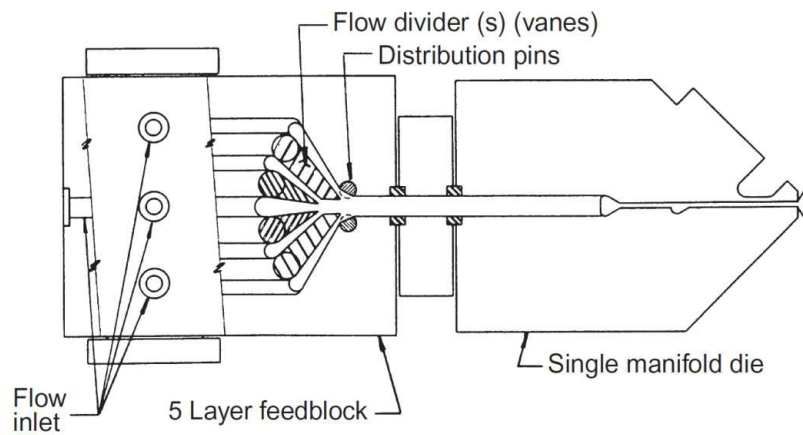
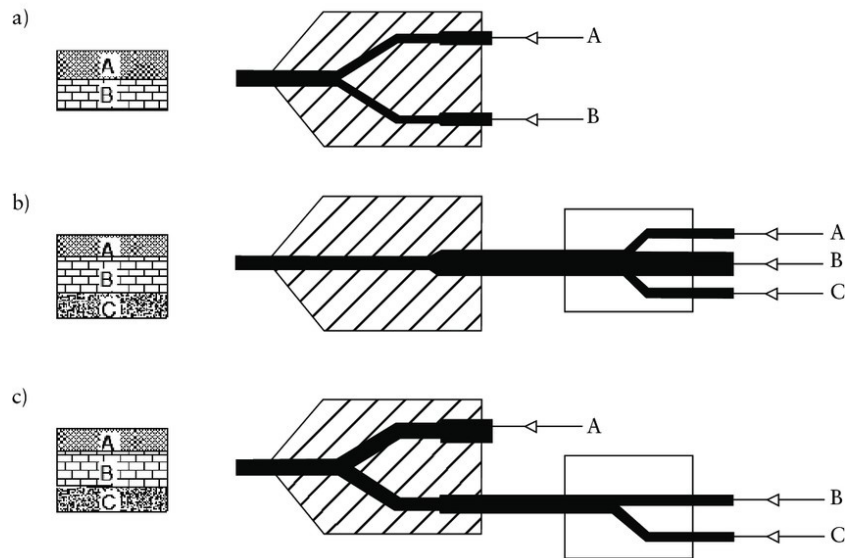


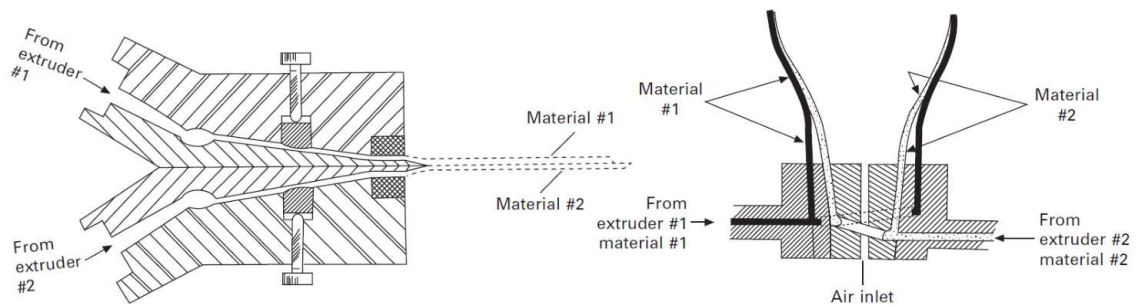
Abbildung 2.8: Komponenten 5-Layer Feedblock mit Einkanaldüse [21]

## 2 Verbundfolien



a) Multimanifold, b) Feedblock und Singlemanifold, c) Feedblock und Multimanifold

**Abbildung 2.9:** Kombinationsmöglichkeiten bei der Multilayer Coextrusion [22]



**Abbildung 2.10:** Coextrusion: Castextrusion (links) und Blasextrusion (rechts) [20]



### 2.3.2 Laminierung

Eine weitere angewandte Herstellungsmethode ist die Laminierung. Diese eignet sich besonders für kurze Längen, Adhäsive oder andere spezielle Materialien, denn durch Laminierung wird es möglich Schichten aus Aluminium, Papier oder Karton einzubauen, was im Coextrusionsprozess nicht realisierbar ist.[20] In der Laminierung unterscheidet man zwischen zwei Prozessen: 1. Extrusionslaminierung und 2. Adhäsionslaminierung.[18]

#### Extrusionslaminierung und Extrusionsbeschichtung

Hier wird der geschmolzene Kunststoff aus dem Extruder auf einem Trägermaterial, welches in der Literatur auch oft als Substrat bezeichnet wird, aufgebracht. Das Substrat, beispielsweise Kunststoff, Papier, Aluminiumfolie oder Ähnliches, wird kontinuierlich von einer Rolle abgewickelt und mit dem Extrudat in Kontakt gebracht. Bei Bedarf wird das Trägermaterial noch vorbehandelt, um ausreichende Adhäsion der Materialien an den Grenzflächen zu gewährleisten.[23] Besonders wichtig in diesem Prozessschritt ist die Benetzungsfähigkeit des Extrudats, welche in einigen Millisekunden geschehen muss, bevor es sich verfestigt. Die Rheologie des Kunststoffes beeinflusst signifikant die Qualität der Adhäsion bzw. des Folienverbundes. Hier bieten sich einige Technologien für die Oberflächenbehandlung an wie beispielsweise das Coronaverfahren, die Flammbehandlung, Plasma- und Ozonbehandlungen, sowie chemisches Priming bzw. eine Kombination all jener. So kann die Benetzungsfähigkeit des Substrates verbessert, die Oberflächenspannung erhöht, Verschmutzungen beseitigt und somit Langzeitstabilität gewährleistet werden.[18] Ursprünglich wurden diese Methoden zur Adhäsionsverbesserung und Druckbarkeit der Folien verwendet, heutzutage werden jene zunehmend als nicht-thermische Oberflächenbehandlungen zur Dekontaminierung der Verpackung eingesetzt.[6]

Nach Verbindung der Schichten wird der Folienverbund an einer gekühlten Walze abgeschreckt, über Rollen umgelenkt und schlussendlich auf der letzten Rolle aufgewickelt.[18] Extrusionslaminierung und Extrusionsbeschichtung sind prinzipiell die gleichen Prozesse mit dem Unterschied, dass bei der Laminierung das Extrudat zwischen zwei Substrate gequetscht wird, bei der Beschichtung das Extrudat jedoch nur auf einem Trägermaterial aufgetragen und der Kontakt mit einer Anpresswalze fixiert wird. Die Coextrusion geschmolzener Kunststoffe wird hier in gleicher Weise mit Feedblock und Single- oder Multimanifold gehandhabt, wie dies in Kapitel 2.3.1 ausführlich erörtert wurde.[24] Eine schematische Darstellung der Extrusionsbeschichtung ist in Abbildung 2.11 gegeben.

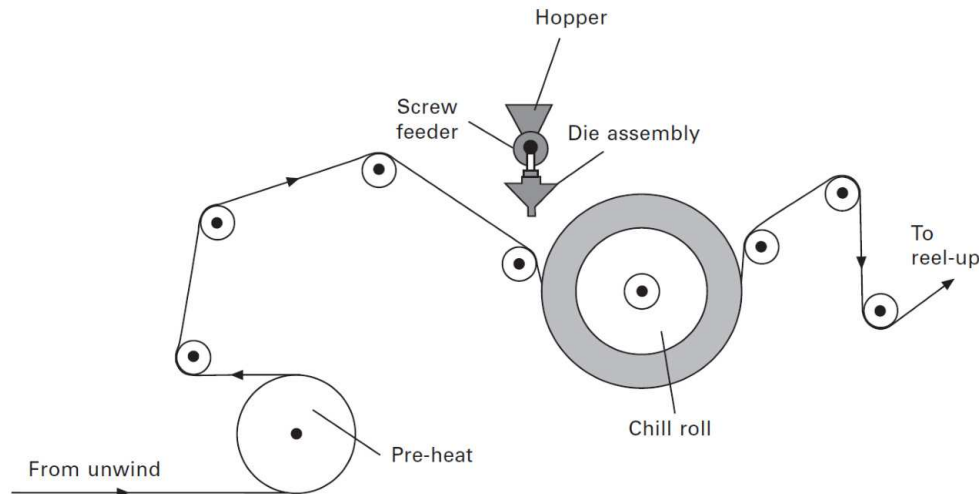


Abbildung 2.11: Laminierungsprozess Beschichtung [20]

### Adhäsionslaminierung

Hierbei handelt es sich um eine Methode zur Verbindung verschiedener Schichten zueinander in einem Roll-to-Roll Prozess. Die zu verbindenden Schichten sind bereits in einem vorlaufenden Schritt hergestellt und auf Rollen gewickelt worden. Bei der Adhäsionslaminierung werden diese Rollen abgewickelt, eine oder beide Layer an der Kontaktfläche mit einem Klebstoff beschichtet und verbunden. Im Anschluss werden die Klebstoffe meist mit Hitze, Feuchtigkeit, UV-Strahlung, oder mit Elektronenstrahlung ausgehärtet. Grundsätzlich wird die Adhäsionslaminierung in folgende Methoden unterteilt werden: Trockenlaminierung, Nasslaminierung und UV/EB Härtungsverfahren. Wie bereits im Kapitel 2.1.2 erörtert, können Adhäsive fest oder flüssig sein, wobei die Flüssigadhäsive wasserbasiert, lösemittelhaltig oder lösemittelfrei charakterisiert werden können.[18]

In der **Trockenlaminierung** wird der Klebstoff auf einem Layer aufgetragen und ausgehärtet – noch bevor jener mit dem zweiten Layer in Kontakt kommt. Das Trockenadhäsiv wird für den Zusammenschluss durch eine beheizte Anpresswalze, oder einen Ofen aktiviert.[18][20] Lösemittelfreie Klebstoffe, welche zu 100% fest sind, bestehen im Allgemeinen aus zwei Komponenten, die chemisch miteinander reagieren und deshalb keine Trocknung benötigen.[25] Bei lösungsmittelhaltigen Adhäsiven wird das Lösungsmittel durch die Hitze entfernt; dies ist insofern wichtig, um sämtliche Rückstände zu eliminieren die zwischen den Substraten verbleiben könnten und um folglich eine Kontamination des Produktes zu verhindern.[20]

## 2 Verbundfolien

Bei der **Nasslaminierung** wird das Adhäsiv mithilfe mehrerer Zylinder aufgetragen, welche ein Tauchbecken mit Klebemittel durchlaufen und so den Transfer des Klebers auf die Substrate bewerkstelligen. Dies geschieht mit einem sogenannten Gravurzyylinder bzw. Tiefdruckzylinder, dessen eingearbeiteten Vertiefungen beim Durchtauchen das Klebematerial auffangen. Ein Streichmesser streift überschüssiges Material ab, somit wird eine kontrollierte Menge Klebstoff auf die Folie aufgetragen. Die realisierbaren Adhäsionsschichten variieren je nach Substrat zwischen  $<1$  bis  $400 \mu\text{m}$ . [26] Anschließend durchläuft der Folienverbund einen Trockner. Mindestens eines der Substrate muss porös sein, damit Wasser bzw. Lösungsmittel verdampfen können. Die Trocknung erfolgt mithilfe Infrarotlampen oder Heißluft. Das Strahlenhärten wiederum ist abhängig vom Typ des Klebers und erfolgt innerhalb weniger Millisekunden entweder mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen. [18]

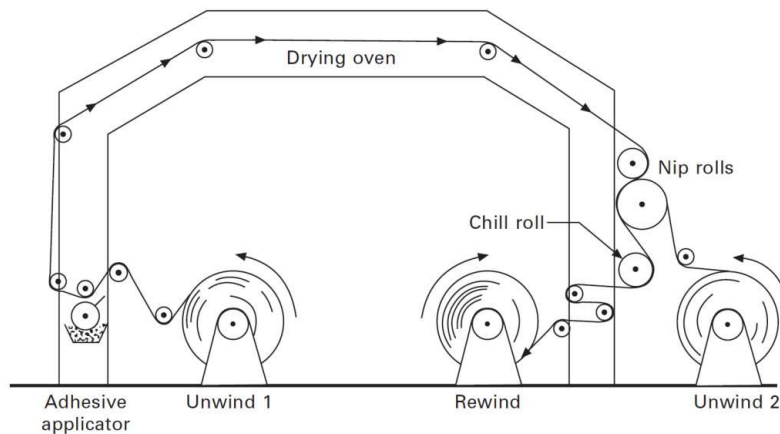


Abbildung 2.12: Trockenlaminierung [20]

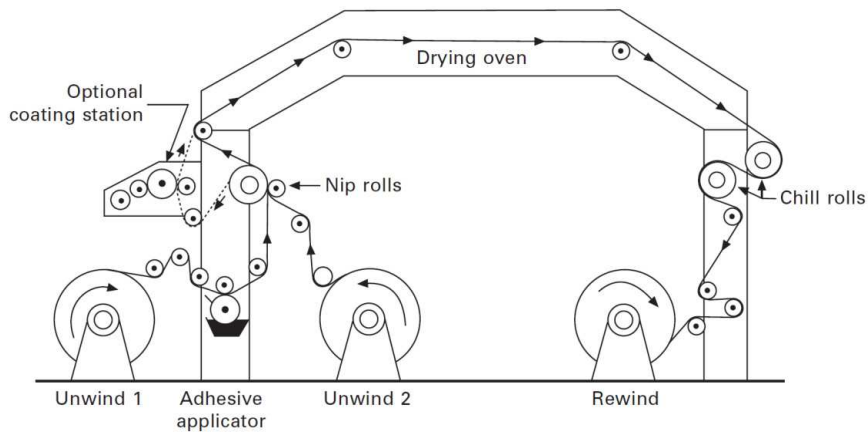


Abbildung 2.13: Nasslaminierung [20]

### 2.4 Folgen und Probleme für die Umwelt

Aufgrund der fehlenden Gesetzgebung sind Verbundfolien nicht genormt. Die Hersteller müssen zwar die rechtlichen Vorgaben und Hygienestandard der Verordnung über „Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen“ einhalten, allerdings ist die Materialwahl beliebig, sofern sie als zugelassene Stoffe von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit deklariert wurden. In dieser Verordnung werden die Verwendungsbedingungen für zugelassene Stoffe sowie die spezifischen und die totalen Migrationsgrenzwerte festgelegt, denen jede einzelne Kunststoffschicht entsprechen muss. Jedoch kann eine Schicht, die nicht direkt mit Lebensmitteln in Berührung kommt aus Stoffen sein, die nicht in der Liste zugelassener Stoffe aufgeführt sind. Allerdings dürfen diese Stoffe dann weder mutagen, karzinogen oder reproduktionstoxisch sein, noch eine Nanostruktur aufweisen.[27] Demzufolge können Hersteller Anzahl und Anordnung der Verbundschichten beliebig wählen, was zwar viele eingangs erwähnte Vorteile in sich birgt, in der End-of-life Phase des Produktlebenszyklus jedoch viele Probleme nach sich zieht.

Als besonders problematisch stellt sich das kombinierte Recycling dieser Folienverbunde heraus, denn sie bestehen aus einem Mix aus verschiedenen inkompatiblen Kunststoffen, welche ohne die Zugabe von kostspieligen Compatibilizern nicht recyclebar sind. Abgesehen davon weist das recompoundierte Produkt viel schlechtere mechanische Eigenschaften als die Reinmaterialien auf.[1]

Im gängigen Sprachgebrauch wird das Wort Inkompatibilität genutzt, jedoch ist es kein klar definierter Ausdruck und beschreibt lediglich den Grad der Interaktion von Polymeren. Unter maximaler Kompatibilität versteht man vollständige Mischbarkeit von Polymeren. Mischbarkeit ist der wahre Fachbegriff, wobei hier zwischen mischbaren Blends mit einer Singlephase und unmischbaren Blends mit mehreren Phasen unterschieden wird. Ein kompatibler Blend jedoch ist ein unmischbarer Blend, welcher makroskopisch einheitliche physikalische Eigenschaften aufweist, jedoch eine disperse Phase in der Hauptphase eines heterogenen Gemisches bildet.[9][28]

Kommerzielle Verpackungsfolien besitzen verschiedene Kunststoffarten in unterschiedlichen Güteklassen mit zugesetzten Additiven, was sich auf die Kompatibilität der Polymere im Blend sehr stark auswirkt. Auch Kunststoffe der gleichen Type sind nicht notwendigerweise über den ganzen Kompositionsbereich mischbar. Faktoren wie Viskositätsverhältnis, Dichte oder auch Molekulargewicht spielen hierbei eine Rolle.[9]

Internationale Forschungsgruppen untersuchen vielversprechende Technologien, um einheitliche Lösungen für diese Recyclingproblematik zu generieren. Bis zum jetzigen Zeitpunkt existiert jedoch kein angemessenes System für ein ökonomisches Recycling von Multilayer Verpackungen, was durch folgende Punkte erklärt werden kann [1]:

- Große Vielfalt an teils inkompatiblen Kunststoffen, welche in Verbundfolien verwendet werden
- Unterschiede in den Verarbeitungseigenschaften der eingesetzten Kunststoffe

## 2 Verbundfolien

- Fehlendes System zur Identifizierung der Verbundfolien im Abfallstrom
- Fehlende Systeme zur Identifizierung der Komponenten im Folienverbund
- Unzureichende Abfalltrennprozesse
- Kontamination der Verpackungen
- Separation der einzelnen Materialien ist wirtschaftlich nicht rentabel
- Mangel an Forschungserkenntnissen über Eigenschaften, Prozesse und Anwendungen von Verbundwerkstoffen, welche aus bereits recycelten Mehrschichtfolien bestehen
- Bereits recycelte Folien dürfen nicht als Lebensmittelkontaktmaterial eingesetzt werden.[29] Demzufolge sind mehrschichtige Verpackungen nicht vollständig kreislauffähig, was zu einer begrenzten Wiederverwertung durch Downcycling führt.

Die Schwierigkeit besteht weniger in der Recyclingtechnologie, sondern vielmehr im Trennprozess, denn jede einzelne Folienschicht muss analysiert, kategorisiert, getrennt und individuell recycelt werden, um bestmöglich zu einem qualitativen Rezyklat verarbeitet werden zu können. Weiters müssen Tinte, Adhäsive, Beschichtungen und Etikette entfernt werden. All diese erforderlichen Prozesse sind aufwändig, kompliziert, kostspielig und für Investitionen meist mit zu hohen Risiken verbunden.[1] Aufgrund dessen landen diese Plastikverpackungen dann hauptsächlich auf Mülldeponien, in Verbrennungsanlagen oder gar in der Natur durch achtloses Littering.[30]

**Mülldeponien** zur Endlagerung sind keine ausreichende Lösung, denn die Kunststoffdegradation verläuft sehr langsam und die großen Abfallmengen nehmen signifikante Volumina ein. Das Grundwasser und die Oberfläche müssen durch Abdichtungsschichten vor toxischen Stoffen des Sickerwassers und des Deponiegases geschützt werden.[1][19]

**Müllverbrennungsanlagen** sind nur bedingt eine Lösung. Jene dienen zwar zur Energiegewinnung, allerdings muss für die Entsorgung der anfallenden Restprodukte beim Verbrennungsprozess wie Schlacke, Asche und Filterkuchen in Deponien gesorgt werden. Die toxischen und schädlichen Emissionen werden nicht zur Gänze aus dem Rauchgas gefiltert, allerdings sind die negativen Auswirkungen hierzu noch nicht ausreichend erforscht.[1]

**Littering** stellt eine immense Umweltbelastung dar. Der Begriff bezeichnet achtloses Entsorgen von Abfällen an öffentlichen Plätzen, in der Landschaft oder in den Weltmeeren. Littering verunstaltet die Natur und hat schädliche Auswirkungen auf alle Lebewesen.[30]

## 3 Werkstoffe und Methoden

### 3.1 Werkstoffe

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit detektierten Kunststoffe vorgestellt und eine Zusammenfassung ihrer wichtigsten Charakteristiken in Bezug auf die Verwendung in der Verpackungsindustrie gegeben. Vorweg liefert Tabelle 3.1 einen Überblick über die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  und die Schmelztemperaturen  $T_m$  der detektierten Kunststoffe.

**Tabelle 3.1:** Glasübergangs- und Schmelztemperaturen der begutachteten Werkstoffe [31][32][33]

Polymer	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]
EVOH 32 mol%	69	ca. 183
LDPE	-20	105–113
LLDPE	-20	120
PA6	50	215
PET	67	256

#### 3.1.1 PET

Durch Polykondensationsreaktionen werden wichtige technische Polykondensate, wie z.B. Polyester und Polyamide hergestellt, wobei eines der bedeutendsten Vertreter der Klasse der Polyester das Polyethylenterephthalat (PET) ist. PET ist ein teilkristalliner Thermoplast, welcher ursprünglich als Faserrohstoff entwickelt wurde und heutzutage sowohl in der Textilindustrie als spinnbare Faser, als auch im Verpackungssektor als Folie und Flasche Anwendung findet.[34][35]

Bei teilkristallinen Thermoplasten werden die physikalischen Eigenschaften maßgebend durch den Kristallinitätsgrad bestimmt.[36] Präsenz und Morphologie der Kristalle beeinflussen folgende Eigenschaften[8]:

- **Steifigkeit:** die Beweglichkeit der Polymerketten wird durch Kristalle eingeschränkt, was zu einer Erhöhung der Steifigkeit führt
- **Schmelzpunkt:** Je höher die Kristallinität, desto höher der Schmelzpunkt und größer die Schmelzwärme
- **Barriere:** Kristalle können den Transport von Flüssigkeiten oder Gasen durch das Polymer einschränken, was zu einer reduzierten Permeabilität führt

### 3 Werkstoffe und Methoden

- Optik: Wenn die Kristalle kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind, so wird eine Lichtbrechung behindert und das Material bleibt transparent. Falls die Kristalle groß genug und in verschiedenen Größen vorhanden sind, so wird einfallendes Licht durch jene gebrochen bzw. reflektiert, wodurch das Material seine Transparenz verliert.[37]

Da PET sehr langsam kristallisiert, kann es je nach Verarbeitungsbedingungen teilkristallin (mit einem Kristallinitätsgrad von 30 bis 40 %) oder amorph vorliegen.[34] Man unterscheidet drei PET- Güteklassen: kristallines PET (PET-C), amorphes PET (PET-A) und PET Copolymere mit erhöhter Schlagzähigkeit (mit Glycol modifiziertes PET, PET-G).[35]

PET-A wird durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze erzeugt. Die produzierte Folie ist bei Wandstärken von bis zu 5 mm transparent, kristallisiert jedoch oberhalb von 90 °C und wird trüb. PET-A ist sehr biegsam, weist jedoch eine schlechte Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen auf, daher wird diese Art oft bei tiefgezogenen Verpackungen für gekühlte Lebensmittel eingesetzt.[8][34]

Die Eigenschaften von PET-A können durch weitere Bearbeitungsschritte verändert werden. Werden amorphe Folien zu biaxial orientierten Folien gedehnt, so können sich die Polymerketten während des Dehnungsvorganges neu orientieren und zu Kristallen anordnen, wodurch ein härteres, transparentes, teilkristallines Material entsteht, welches als BoPET bezeichnet wird.[8] Biaxial orientierte Polyesterfolien sind meist Lamine, welche in weiteren Prozessen beispielsweise mit PE Folien laminiert werden.[38]

Für PET-C Folien werden dem PET geeignete Keimbildner beigegeben, sodass es beim Abschrecken kristallisiert. Die Kristalle formen sich zu großen Strukturen, welche als Sphärolithe bezeichnet werden und Licht brechen. Aufgrund dessen ist das resultierende Material opak und weist zusätzlich gute Temperaturbeständigkeit und Wärmeresistenz auf. PET-C Folien werden daher häufig für Verpackungen von Lebensmitteln eingesetzt, welche in Mikrowelle oder Ofen erhitzt werden.[8] Weiters besitzt PET-C eine mittlere Festigkeit, hohe Steifigkeit und Härte, jedoch eine niedrige Schlagzähigkeit, wodurch es auch in weiteren Anwendungsgebieten wie in der Elektrotechnik und im Maschinenbau zum Einsatz kommt.[34]

Die Barrierewirkung von PET ist vom verwendeten Material, der Kristallinität, der Orientierung, Wanddicke und der Oberfläche abhängig. Bezüglich der Anwendung im Folienverbund lässt sich sagen, dass PET eine höhere Wasserdampfdurchlässigkeit als Polyolefine hat, zeitgleich jedoch in hohem Maße aromadicht ist. Daher sind aufgrund der gewünschten Kombination von Wasserdampfdurchlässigkeit und Aromadichtheit für Lebensmittelverpackungen oft coextrudierte PE/PET-Folien anzutreffen. Bei vielen mehrschichtigen Systemen werden zur Verbesserung der Barrierewirkung, speziell bei nicht verstreckten Folien, Barrierepolymere wie EVOH oder PA eingesetzt.[36]

#### 3.1.2 PA 6

Polyamide sind polare, teilkristalline Thermoplaste, welche durch Polykondensation bzw. im Falle von PA 6 durch ringöffnende Polymerisation hergestellt werden.[8] Es existieren unterschiedliche Polyamid Typen, sowie verschiedene Kategorisierungsmöglichkeiten jener. Um einen Überblick über die vielen PA- Typen zu ermöglichen soll hier eine kurze Beschreibung der Nomenklatur gegeben werden. Alle Polyamidsorten erhalten die vorangestellte Abkürzung PA, welche von einer Zahl oder einer Zahlen- Buchstabenkombination gefolgt wird [35][36]:

PA X: Ziffer X steht für die Anzahl der Kohlenstoffatome im Monomer

PA YZ: die erste Ziffer Y steht für die Anzahl der Kohlenstoffatome des Diamins und die zweite Ziffer Z für die Anzahl der Kohlenstoffatome der Dicarbonsäure Copolymere werden in ähnlicher Weise beschrieben, wobei Kombinationen durch einen Schrägstrich gekennzeichnet werden. Zur Kennzeichnung aromatischer Polyamide werden Buchstaben eingesetzt, welche jedoch an dieser Stelle nicht genauer erörtert werden.

Bei PA 6 ist die chemische Bezeichnung des Monomers  $\epsilon$ - Caprolactam, welches bereits eine Amid-Bindung und 6 C-Atome besitzt. Während der Polymerisation öffnet sich die ringförmige Struktur der Lactame und die Moleküle gliedern sich in einer kontinuierlichen Kette an.[19][35]

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen aliphatischen, teilaromatischen (Polyamide) und aromatischen Polyamiden, wobei in der Verpackungsindustrie zur Folienherstellung hauptsächlich die aliphatischen Polymere eingesetzt werden.[34] Die wichtigsten Typen hier sind PA 6 und PA 66, wobei PA 6 das dominierende Material bei mehrschichtigen Verpackungen von Fleisch- und Käseprodukten ist.[8]

Die Eigenschaften verschiedener Polyamidtypen werden ganz wesentlich durch die Wasserstoffbrücken zwischen den Amidbindungen benachbarter Makromoleküle bestimmt. Je mehr Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Ketten eingegangen werden, desto höher ist die Schmelztemperatur, wobei eine optimale Anordnung der Ketten auch durch Bearbeitungen der Folie wie z.B. Verstrecken zu biaxial orientiertem PA erzielt werden kann.[19] [34] Jene Amidgruppen verbinden sich in den amorphen Bereichen und ermöglichen in weiterer Folge die Bildung von Kristallstrukturen, welche wiederum die Zähigkeit des Materials und Hitzeresistenz kennzeichnen.[35]

Der Kristallinitätsgrad von PA kann durch die Verarbeitungsbedingungen beeinflusst werden, schnell abgekühltes PA 6 kann einen Kristallinitätsgrad von nur 10% aufweisen, langsam abgekühltes PA 6 erreicht Werte von 50 bis 60 %.[36]

Die hoch polaren Amide können mit kleineren hoch polaren Molekülen, wie z.B. Wasser wechselwirken, wodurch PA zu einer höheren Wasseraufnahme neigt. Diese Wasserabsorption findet nur in den amorphen Teilbereichen statt. Es führt zu einer gewissen Volumenzunahme, Reduktion der Glasübergangstemperatur und beeinflusst auch mechanische Eigenschaften.[35] Da dies Auswirkungen auf Geometrie bzw. Qualität des Produktes hat, ist eine sogenannte Konditionierung während der Verarbeitung notwendig, worunter man beschleunigtes und gezieltes Anreichern des Materials mit Wasser



versteht. Die Wasseraufnahme nimmt jedoch mit steigendem Kristallinitätsgrad ab.[36]

PA Folien überzeugen mit ihrer hohen Festigkeit, guten Thermoformbarkeit, Pasteurisierung und Sterilisierfähigkeit und guten Ölresistenz. Im trockenen Zustand weisen PA Folien eine sehr geringe Durchlässigkeit für Sauerstoff und Aromastoffe auf, wobei die Permeabilität bei erhöhter Feuchtigkeit ansteigt.[36] Aus diesem Grunde wird PA oft mit Materialien wie LDPE, Ionomere oder EVA kombiniert, um die Barriere gegen Feuchtigkeit und die Heißsiegelfähigkeit zu erhöhen. Verbundfolien mit PA Schichten werden meistens für Vakuumverpackungen von Fleisch oder Käse eingesetzt.[19]

#### 3.1.3 PE

Polyethylen ist ein teilkristalliner, gering polarer Thermoplast und ein wichtiger Vertreter der Kunststoffgruppe der Polyolefine. PE wird durch radikalische oder katalytische Kettenwachstumspolymerisation gebildet. Es existieren eine Vielzahl an PE-Typen, deren Struktur, Molekulargewicht, Dichte, Kristallinität und die daraus resultierenden Eigenschaften sehr stark von der Polymerisationsmethode, sowie Anzahl und Länge der Seitenverzweigungen abhängen.[35][36]

Einfachheitshalber werden die PE Arten nach der Dichte kategorisiert, welche von den lang- und kurzkettigen Verzweigungen der Seitenketten abhängt. Je höher der Verzweigungsgrad, desto schlechter können sich die Makromoleküle in geordnete Strukturen packen, was zu einer geringen Dichte wie bei LDPE führt.[39] Bei einem niedrigen Verzweigungsgrad bzw. bei linearen Makromolekülen wie HDPE erhöht sich dementsprechend die Packungsdichte. Diesen Umstand visualisiert Abbildung 3.1.

Hohe Dichte bedeutet hohe Kristallinität, welche bekannterweise folgende Eigenschaften erhöht: Steifigkeit, Zugfestigkeit, Glasübergangs- und Schmelzpunkte, Barriere gegen Feuchtigkeit, Gase sowie Öl- und Fettresistenz.[37]

Dies wird mit dem Zusatzkürzel LD (low density), LLD (linear low density) oder HD (high density) gekennzeichnet, welches PE vor oder nachgestellt wird (LDPE oder PE-LD).

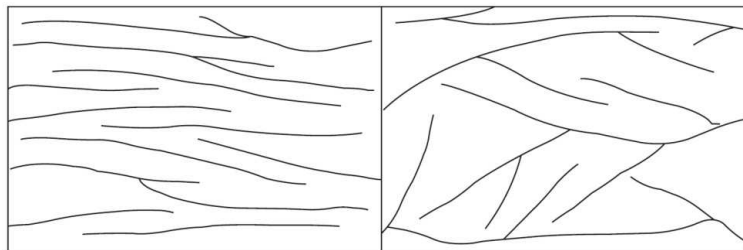


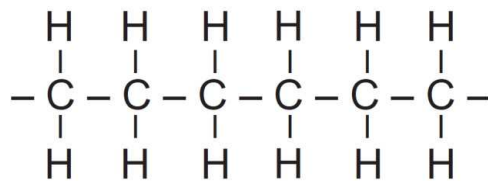
Abbildung 3.1: Vergleich Verzweigungsgrad HDPE (links) und LDPE (rechts) [37]

Neben der Dichte sind die Molmasse und die Molmassenverteilung ebenso wichtige Merkmale von Polymeren. Das molare Gewicht repräsentiert bei Kunststoffen die mittlere Polymerkettenlänge. Je höher das Molekulargewicht, desto länger sind die Polymerketten. Bei steigender molarer Masse verbessern sich mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Steifigkeit aufgrund der verstärkten intermolekularen Kräfte.

Wenn nun die Verschlaufungen der Ketten zunehmen, so wird deren Beweglichkeit zueinander eingeschränkt, was sich in der erhöhten Viskosität widerspiegelt. Je stärker die intra- und intermolekularen Kräfte in einem Kunststoff sind, desto mehr Energie ist nötig, um ihre Bindungen zu lösen bzw. den Kunststoff zu schmelzen. Aufgrund dessen ist eine Steigerung der Schmelztemperatur und der Viskosität der Schmelze zu verzeichnen, wodurch die Verarbeitbarkeit erschwert wird, allerdings verbessern sich im gleichen Zug die mechanischen Eigenschaften.[37]

Da die Polymerisation nicht gleichförmig abläuft, kommt es zu Variationen in der Kettenlänge innerhalb eines Polymers, was als Molmassenverteilung bezeichnet wird. Eine engere Verteilung steht für geringe Längenunterschiede. Je ähnlicher die Kettenlängen, desto höher sind die mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit. Eine enge Molmassenverteilung bewirkt auch einen engeren Temperaturbereich zum Schmelzen. Eine breite Molmassenverteilung bewirkt einen breiten Schmelzbereich und niedrigere mechanische Eigenschaften.[37]

Polyethylen Homopolymere besitzen von allen Kunststoffen eine der einfachsten chemischen Strukturen; sie bestehen lediglich aus den Atomen Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H), welche in Abbildung 3.2 ersichtlich ist.[8]



**Abbildung 3.2:** Chemische Struktur von PE [8]

Alle PE-Typen sind herausragende thermische und elektrische Isolatoren und chemisch äußerst beständig. Hauptanwendungsgebiete für LDPE und LLDPE sind Folien, während HDPE hauptsächlich für steife Verpackungen wie Behälter für den Transport von Flüssigkeiten, Flaschenkästen oder für schwere Anwendungen wie Paletten, Container, Rohre gefertigt werden.[34][39]

Für alle Polyolefine gilt aufgrund ihrer geringen Polarität, dass die Folien eine Oberflächenbehandlung bedürfen, um ein Bedrucken oder Laminieren zu ermöglichen.[39]

Im Folgenden werden die drei Polyethylen Grundklassen LDPE, LLDPE und HDPE vorgestellt. Es sei angemerkt, dass HDPE kein Bestandteil der untersuchten Folien in dieser Arbeit ist und hier nur aus Gründen der Vollständigkeit erörtert wird.

**HDPE** ist ein linearer Polyethylen (Abbildung 3.3A) mit keinem oder nur geringem Comonomer- Anteil und einer Dichte von  $0,95\text{--}0,96 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Die Herstellung erfolgt ähnlich wie LLDPE bei koordinativer Polymerisation unter Einsatz verschiedener Katalysatoren. HDPE hat die höchste Kristallinität, typischerweise zwischen 50–60 %, was seine hohe Steifigkeit, höhere Schmelztemperatur (135 °C), höhere Feuchtigkeitsbarriere, exzellente Fett- und Ölresistenz bewirkt, jedoch zu einem opaken Erscheinungsbild führt. Bei mehrschichtigen Folienverbunden wird HDPE als strukturgebende Schicht oder als Barriere-schicht gegen Feuchtigkeit eingesetzt.[8] Hauptsächlich kommt HDPE jedoch bei steifen Verpackungen wie beispielsweise opaken Flaschen für Chemikalien zur Anwendung.[39]

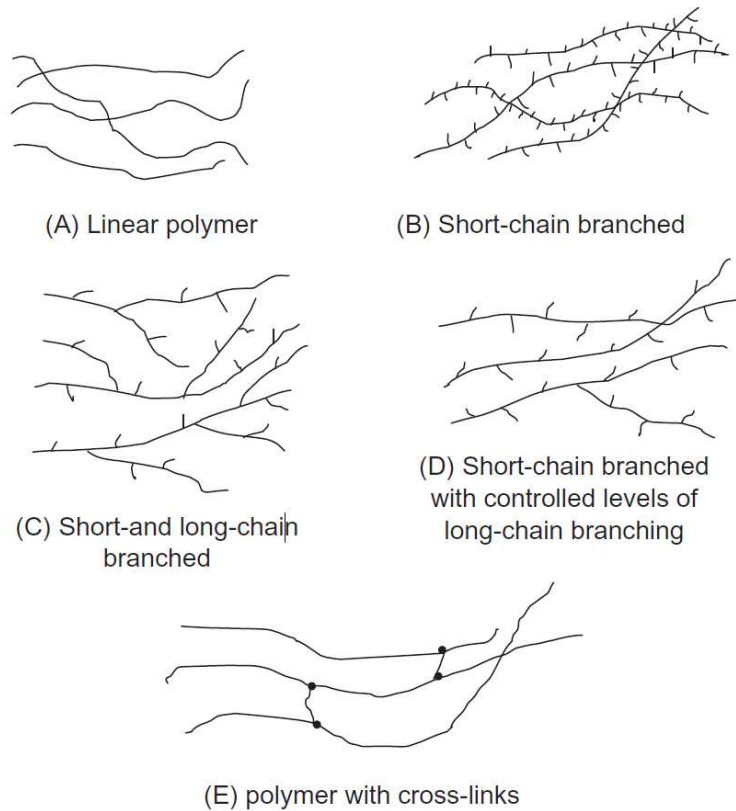
**LDPE** Die Herstellung erfolgt durch radikalische Polymerisation.[34] LDPE wird durch ein Hochdruckverfahren unter Drücken von 1000 bis 3000 bar und Temperaturen von 150 bis 275 °C hergestellt, wobei die Synthese entweder in Rührautoklaven oder Rohrreaktoren stattfindet.[35] Unter diesen Reaktionsbedingungen entstehen verzweigte Polyethylenmoleküle mit kurzen und langen Seitenketten, siehe Abbildung 3.3C. Daraus resultieren Kristallinitätsgrade von 40–50 % und Dichten von  $0,915\text{--}0,935 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . [36] Es weist eine höheres Dehnungsverhalten, eine geringere Festigkeit und eine transparente Optik auf. LDPE hat eine gute Feuchtigkeits-, jedoch schlechte Sauerstoffbarriere und erweicht bei ca. 100 °C, wodurch dieser Kunststoff wirtschaftlich verarbeitet werden kann.[39] Das wichtigste Anwendungsgebiet des LDPE sind Folien, wobei PE im Folienverbund als Siegelschicht oder Wasserdampfsperre eingesetzt wird.[36] Weiters wird LDPE mit LLDPE häufig zu einem sogenannten Blend verarbeitet, um die Verarbeitungseigenschaften bei Blasextrusion zu verbessern.[8]

**LLDPE** ist ein Copolymerisat aus Ethen und  $\alpha$ -Olefinen wie 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen. Durch den Einbau dieser Olefine entstehen Polymere mit ausschließlich kurzen Alkylseitenketten, also kurz-kettig verzweigte Polymere wie dies in Abbildung 3.3B verdeutlicht wird.[34] Hierbei formt das Comonomer (Buten, Hexen oder Octen) die kurzen, regelmäßig an der Kohlenstoff- Hauptkette angeordneten Seitenketten. Die Abwesenheit von Langkettenverzweigungen bei LLDPE wird auch mit dem Begriff linear gleichgesetzt. Die Linearität fördert die Festigkeit, während die Verzweigungen die Zähigkeit erhöhen.[19]

Die Herstellung erfolgt durch koordinative Polymerisation, wobei mithilfe bestimmter Katalysatoren Länge und Anzahl der Seitenketten variieren und somit Eigenschaften auf bestimmte Anforderungen zugeschnitten werden können (Abbildung 3.3D).[40]

Die Dichte von LLDPE beträgt üblicherweise zwischen  $0,9\text{--}0,94 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . [8] LLDPE hat ähnliche Eigenschaften wie LDPE, weist jedoch etwas bessere Barrierefähigkeiten und eine höhere Festigkeit im Vergleich zu LDPE auf. Des Weiteren erfordert LLDPE etwas mehr Energie für das Siegeln und ist transparenter als LDPE. Aufgrund der besonders hohen Dehnung wird unverblendetes LLDPE bevorzugt für Paletten- Dehnfolien verwendet.[39]

### 3 Werkstoffe und Methoden



**Abbildung 3.3:** Gängige Kettenstrukturen verschiedener PE-Typen [8]

Abbildung 3.3E stellt ein vernetztes Polyethylen dar. Diese vernetzten Segmente werden durch spezielle chemische Bindungen von zwei oder mehr Polymerketten erzielt.[40]

Weiter sei hier überleitend angemerkt, dass oft gering polare Polymere mit hoch polaren Polymeren gemischt werden, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern. Beispielsweise wird Polyethylen mit Ethylene Vinyl Acetat kombiniert, um eine bessere Haftung zu ermöglichen, wie es bei Frischhaltefolien gefordert wird.[37]

### 3.1.4 EVOH

Ethylen- Vinylalkohol (EVOH) ist ein statistisches, semikristallines Copolymer aus Ethylen und Vinylalkohol (VAL) mit amorphen und kristallinen Bereichen, die nebeneinander angeordnet sind. Dieses Copolymer weist starke polare und unpolare Segmente auf. Die Polarität der Monomere beeinflusst die Eigenschaften der Polymere, worauf etwas später näher eingegangen wird.[36] Die chemische Struktur ist in Abbildung 3.4 gegeben.

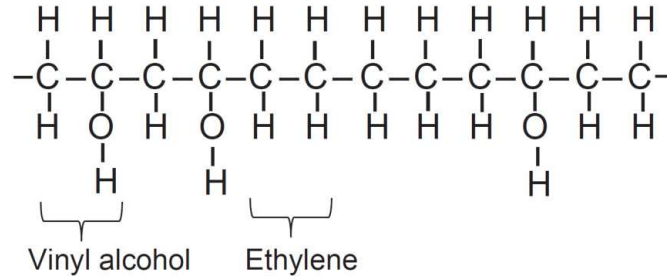


Abbildung 3.4: Chemische Struktur von EVOH [8]

EVOH wird durch Teilverseifen von VAL hergestellt, wobei der VAL Gehalt variieren kann.[36] EVOH mit 24–30 % VAL werden in Pulverform für schlagzähe elektrostatische Beschichtungen gegen Korrosion und zum Schutz von elektronischen Bausteinen eingesetzt. EVOH mit 53–68 % VAL weisen exzellente Barriereigenschaften gegen N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Aromastoffe auf.[35] Daher werden für mehrschichtige Folien hauptsächlich EVOH Grade mit einem Ethylene Anteil zwischen 27–48 mol% eingesetzt. Der Ethyleneanteil beeinflusst sowohl die Verarbeitungs-, als auch die Barriereigenschaften, wobei jene miteinander indirekt proportional in Zusammenhang stehen. Bei reduziertem mol% Ethylen verringert sich die Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR), allerdings wird die Verarbeitung des Materials zunehmend erschwert.[8] Die Barrierefähigkeit ist jedoch stark von Umgebungsbedingungen abhängig, denn die Sauerstoffbarriere des Polymers nimmt mit zunehmender relativen Feuchte stark ab und ist somit nur für den Einsatz in trockener Umgebung geeignet oder muss mit geeigneten Wasserdampfbarriereschichten geschützt werden. Um eine optimale Barriere Wirkung gegen Wasserdampf und Gase zu bewirken hat sich die meist coextrudierte Sandwichstruktur PE/EVOH/PE für flexible Verpackungen unterschiedlicher Lebensmittel etabliert.[36]

Ein Ausblick in die Polymerchemie soll ein besseres Verständnis für die Barriere Wirkung liefern. Die Polarität beeinflusst die Oberflächenenergie sowie die Barriere Wirkung. Gering polare Polymere wie PP oder PE weisen eine geringe Oberflächenenergie auf, daher sind sie schwierig zu verbinden und zu bedrucken. Wenn die Oberflächenenergie zu gering ist kann das Adhäsive oder der Farbdruk die Oberfläche nicht vollständig benetzen, es wird kugelförmig vorliegen und daher ein Verkleben verhindern. Zur Abhilfe werden oft spezielle Oberflächenbehandlungen wie Corona- oder Flammbehandlung eingesetzt, wodurch die Oberflächenenergie erhöht werden kann.[37]

### 3 Werkstoffe und Methoden

Barriere kann durch das Prinzip „Ähnliches löst Ähnliches“ gut erklärt werden. Wasser- und Wasserdampf wandern als hoch polare Medien beispielsweise leicht durch hoch polare Kunststoffe wie EVOH oder PA. Im Gegensatz dazu sind gering polare Polymere wie PE und PP nur wenig durchlässig für hoch polares Wasser, allerdings durchlässig für gering polare Gase, wie z.B. Sauerstoff.[36]

EVOH Folien sind aufgrund der Hydroxylgruppe (-OH Gruppen) hydrophil, was den Molekülen eine polare Eigenschaft verleiht. Das bedeutet sie ziehen Wasser an, wodurch wiederum die Sauerstoffbarriere reduziert wird. Die Durchlässigkeit hängt somit von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt ab.[36]

Polymere ohne Hydroxylgruppen, wie z.B. die Polyolefine (PE, PP etc.) sind hydrophob, d.h. sie sind wasserresistent. Polymere mit Hydroxylgruppen, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVOH) sind hydrophil, d.h. sie sind wasserlöslich. Polymere mit einem Prozentanteil der Hydroxylgruppen wie das EVOH oder PET sind zwar nicht wasserlöslich, allerdings absorbieren sie Wasser.[37]

In folgender Tabelle 3.2 sind die Schmelztemperaturen einiger EVOH Typen ersichtlich. Die Ergebnisse der DSC Analyse von Probe Nr. 1D, 8D, 10T, 12T, 14D, 15D, 19D, 19T, 22D und 26D lassen aufgrund des einheitlichen Schmelzpeaks bei ca. 180 °C direkt auf den Einsatz von EVOH mit 32 mol% schließen.

**Tabelle 3.2:** Schmelztemperaturen ausgewählter EVOH Typen [32]

Polymer	$T_m$ [°C]
EVOH 32 mol%	ca. 183
EVOH 38 mol%	ca. 172
EVOH 44 mol%	ca. 165

## 3.2 Methoden

Die Analyse von 31 Käseverpackungen zur Detektion der verarbeiteten Kunststoffe im Folienverbund wurde mithilfe von folgenden Messinstrumenten realisiert:

- Fourier-Transformations-Infrarot Spektroskopie (FTIR)
- Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)
- Mikroskopie

Die FTIR lieferte Erkenntnisse über das Material der Ober- und Unterschicht des Folienverbundes. Die DSC wurde zur Detektion der eingesetzten Materialien im Folienverbund verwendet. Der strukturelle Aufbau und die Schichtdicken der einzelnen Folien, sowie die darauffolgende Berechnung der prozentualen Anteile konnten mithilfe der Mikroskopie ermittelt werden.

Im Zuge der Untersuchungen der Verpackungsfolien haben sich aufgrund der DSC Ergebnisse einige interessante Aspekte bezüglich des Materials PE eröffnet. Unter der Erkenntnis, dass es sich bei den verarbeiteten PE Schichten um Blends aus LDPE und LLDPE handelt, wurden vergleichbare PE-Blends mit variablen Mischungsverhältnissen erstellt, um die Ergebnisse der DSC Messungen besser interpretieren zu können. Jene Blends wurden dann folgenden Prüfverfahren unterzogen:

- DSC
- Schmelzflussindex Messung (MFI)
- Zugversuch
- Kerbzugversuch

### 3.2.1 FTIR

Die IR- Spektroskopie ist ein absorptionspektroskopisches Verfahren und wird meist zur Identifizierung von Kunststoffen eingesetzt.[41] Die Spektroskopie basiert auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Eine Strahlung wird dabei von Materie absorbiert oder emittiert.[42] Das mittlere Infrarot hat Wellenlängen im Bereich von 2,5 bis 25  $\mu\text{m}$  und ist der wichtigste Spektralbereich für die Analyse von Polymeren. Speziell in der IR- Spektroskopie wird der Spektralbereich häufig durch die reziproke Wellenlänge  $\tilde{\nu}$  mit der Einheit  $[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}$  angegeben, welche als Wellenzahl bezeichnet wird.[41] Die Wellenzahl ist definiert als der Kehrwert der Wellenlänge und entspricht der Anzahl der Wellen pro Strecke (meist pro Zentimeter)[42], siehe dazu Formel 3.1. Die Wellenzahlen des mittleren IR liegen somit zwischen ca. 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$ . [41]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.1)$$

Das FTIR Verfahren basiert auf dem Funktionsprinzip eines Interferometers. Hierbei wird Strahlung von einer IR-Quelle emittiert, welche durch einen Strahlenteiler in zwei Strahlen geteilt wird. Ein Strahl wird von einem beweglichen Spiegel, der andere Strahl von einem unbeweglichen Spiegel reflektiert.[43] Durch die lineare Verschiebung des bewegten Spiegels erfolgt die Variation des Gangunterschiedes  $\gamma$ . [44] Beide Strahlen werden rekombiniert und durch eine Kunststoffprobe geführt, wobei die Materie, aufgrund der angeregten Molekülschwingungen einen Teil der Strahlung absorbiert. Die durch die Probe gelenkte und abgeschwächte Strahlung erzeugt ein Interferogramm, welches beim Auftreffen auf einem Detektor registriert wird.[45]

Die beiden auf einem Detektor zusammenfallenden Lichtwellen weisen, infolge des künstlich erzeugten Gangunterschiedes, einen Phasenunterschied  $\varphi$  auf.[46] Je nachdem wie die Phasen der Wellen zueinander verschoben sind kann es zu einer konstruktiven Interferenz, d.h. zu einer Verstärken oder Auslöschung der Amplituden kommen.[45] Die optischen Signale werden in elektrische Signale umgewandelt und einem Datenspeicher übermittelt. Jene in dem Interferogramm aufsummierten Frequenzinformationen werden durch einen Rechner mittels Fourier-Transformation wieder in Einzelfrequenzen zerlegt, wodurch ein interpretierbares Bandenspektrum erzeugt wird.[45]

Kurzgefasst misst das FTIR Gerät die Molekülschwingungen der Kunststoffprobe als Absorption der IR-Strahlung, da der Detektor ja einen abgeschwächten Strahl wahrnimmt. Weil die Schwingungen charakteristisch für Molekülbindungen sind, kann durch die spezifische Frequenz der Schwingung so die Bindung und in weiterer Folge das Material bestimmt werden.[45] Die analysierten Spektren des Messgerätes wurden im Anschluss mithilfe der Tabelle 3.3 ausgewertet, welche eine Auswahl an charakteristischen Banden der detektierten Materialien aufzeigt.

#### Bedingungen

- insgesamt 8 Messungen pro Verpackung mit Zusatzmessungen bei Unstimmigkeit
- mindestens 4 Messungen jeweils für Deckel und Untertasse
- mindestens 2 Messungen jeweils für Außen- und Innenseite
- Referenzmedium: Luft

#### Geräte

- FTIR Messgerät: Bruker Tensor 27
- FTIR Messeinheit: DuraSamplIR II
- Software: OPUS Viewer Version 6.5
- Auswertung: OriginPro 2016 SR0 (9.3)



**Tabelle 3.3:** Charakteristische Banden im FTIR Spektrum [31]

Polymer	Vibration*	Wellenzahl** [ $\text{cm}^{-1}$ ]
EVA	$v_a\text{CH}_2$ und $v_s\text{CH}_2$	3000–2840
	$v_a\text{CH}_3$ und $v_s\text{CH}_3$	3000–2840
	$\nu\text{C}=\text{O}$	1740
	$\delta\text{CH}_2$ und $\delta_a\text{CH}_3$	1469
	$\delta_s\text{CH}_3$	1371
	$\nu\text{C}(=\text{O})\text{O}$	1241
	$\nu\text{O}-\text{C}$ und $\rho\text{CH}_3$	1020
	$\delta\text{CH}_2$	720
PA6	$\nu\text{NH}$	3303
	$v_a\text{CH}_2$	2935
	$v_s\text{CH}_2$	2860
	$\nu\text{C}=\text{O}$	1635
	$\delta\text{NH}$ and $\nu\text{CN}$	1539, 1276
	$\delta\text{CH}_2$	1465
	$\omega\text{CH}_2$ and $\tau\text{CH}_2$	1200
	$\gamma\text{NH}$ und $\gamma\text{C}=\text{O}$	690
PE	$v_a\text{CH}_2$ und $v_s\text{CH}_2$	3000–2840
	$\delta\text{CH}_2$	1463
	$\rho\text{CH}_2$	725
PET	$\nu=\text{CH}$	3150–3000
	$v_a\text{CH}_2$ und $v_s\text{CH}_2$	3000–2840
	$\nu\text{C}=\text{O}$	1718
	$\nu\text{Ph}$	1600–1325
	$\nu\text{C}(=\text{O})\text{O}$ und $\delta=\text{CH}$	1260
	$\nu\text{O}-\text{C}$ und $\delta=\text{CH}$	1100
	$\delta=\text{CH}$	1018
	$\gamma=\text{CH}$	971, 872
	$\gamma\text{Ph}$	726

\*  $v_a$ : antisymmetrische Streckschwingung,  $v_s$ : symmetrische Streckschwingung,  $\delta$ : Deformationsschwingung in der Ebene,  $\gamma$ : Deformationsschwingung außerhalb der Ebene,  $\rho$ : Schaukelschwingung,  $\omega$ : Wippschwingung,  $\tau$ : Drehschwingung

\*\* die angegebenen Wellenzahlen entsprechen dem Transmissionsspektrum

#### 3.2.2 DSC

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist ein häufig eingesetztes thermisches Verfahren in industrieller und akademischer Praxis.[34] Es werden Enthalpieänderungen ermittelt, welche aufgrund von zeit- oder temperaturabhängigen Veränderungen der physikalischen und chemischen Materialeigenschaften entstehen.[47]

Eine Probe wird mit konstanter Heizgeschwindigkeit aufgewärmt und es wird der nötige Wärmefluss gemessen, um diese Heizgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten[34], d.h. die in die Probe hinein- bzw. hinausfließende Energie als Funktion von Temperatur oder Zeit in der Einheit  $mW$  ( $= mJ/s$ ). Der Betrag des Wärmeflusses ist nicht absolut, sondern wird zu einem inerten Vergleichsstandard referenziert.[48]

Die Wärmekapazität  $c_p$  gibt die für eine bestimmte Temperaturänderung erforderliche Wärmemenge an und diese korreliert mit dem Wärmefluss. Bei teilkristallinen Kunststoffen ist aufgrund der amorphen Bereiche eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  und aufgrund der kristallinen Bereiche eine Schmelztemperatur  $T_m$  beim Erwärmen zu beobachten, wobei  $T_g$  immer kleiner als  $T_m$  ist.[34] Bei der Glasübergangstemperatur ist eine sprunghafte Vergrößerung der Wärmekapazität zu erwarten. Bei der Schmelztemperatur ist erkennbar, dass sich trotz Wärmezufuhr die Temperatur des Materials beim Schmelzprozess nicht ändert, denn die Wärme wird für das Auflösen des Kristallgitters verwendet. Diese Wärme wird auch als latente Schmelzwärme bezeichnet, welche in der DSC Kurve durch eine Spitze erkennbar ist. Die Fläche unter dieser Kurve entspricht dann der Schmelzwärme und liefert somit Rückschlüsse auf den Kunststoff.[34] Durch diese Messmethode ist es möglich die einzelnen Materialien zu identifizieren und charakterisieren.[47] Die DSC Diagrammen liefern folgende Informationen:

- Glasübergangstemperatur, sofern ersichtlich
- Schmelztemperatur
- Kristallisationstemperatur
- Enthalpieänderung  $\Delta H$  je Aufheizvorgang, welche der Energie entspricht, die notwendig ist, um das Kristallgitter aufzulösen
- Kristallisationsgrad

Die Messung des differentiellen Wärmeflusses zwischen einer Probe und einem inerten Vergleichsstandard kann in zwei Varianten ausgeführt werden: 1. Wärmestromprinzip und 2. Leistungskompensationsprinzip.[41]

Beim **Wärmestromprinzip** werden Probe und Referenzprobe simultan im gleichen Ofen unter einem definierten linearen Temperaturprogramm aufgeheizt bzw. abgekühlt, siehe Abbildung 3.5. Jede Probe besitzt ihren eigenen Temperatursensor. Aus einer gemessenen Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsstandard wird dann der differentielle Wärmefluss berechnet. Die DSC Kurve stellt die Isothermen nach unten zeigend dar.[48]

Beim **Leistungskompensationsprinzip** werden Probe und Referenzprobe simultan in separaten, jedoch identen Öfen unter vorprogrammierter Heiz- bzw. Kühlrate aufgeheizt bzw. abgekühlt. Proben- und Referenztiegel haben jeweils ein eigenes Heizelement und einen eigenen Temperaturfühler[41], siehe Abbildung 3.6. Stellt sich eine Temperaturdifferenz ein, so wird jene durch zugeführte oder abgeführte Heizleistung in der Probe ausgeglichen, um die vorgegebene Heizrate aufrecht zu erhalten- spricht die Heizleistung wird kompensiert. Die dazu erforderliche Energie wird ermittelt, womit dann der differentielle Wärmefluss berechnet wird. In dieser DSC Kurve werden die Isothermen nach oben zeigend dargestellt.[48]

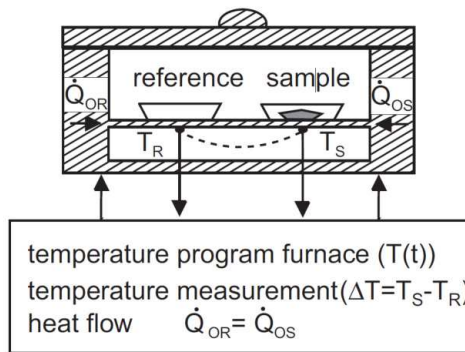


Abbildung 3.5: Wärmestromprinzip [49]

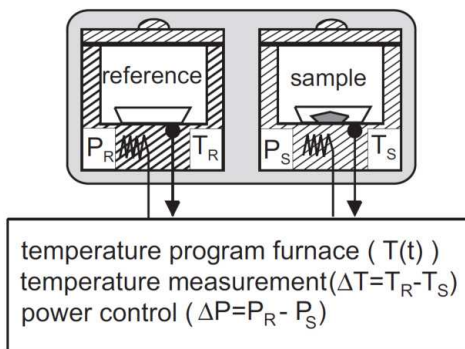


Abbildung 3.6: Leistungskompensationsprinzip [49]

### 3 Werkstoffe und Methoden

Die DSC Messung in dieser Arbeit erfolgte nach dem Wärmestromprinzip. Eine ausführliche Beschreibung der DSC Messung der Käseverpackungen ist folgendem Abschnitt zu entnehmen:

#### Bedingungen

- 2 Messungen je Deckelfolie und Untertasse (d.h. 4 Messungen pro Verpackung)
- Probeneinwaage:  $5 \text{ mg} \pm 10 \%$
- Temperaturprofil Heizen:  $0\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$
- Heizrate:  $10 \text{ K/min}$
- Temperaturprofil Kühlen:  $300\text{--}0 \text{ }^\circ\text{C}$
- Kühlrate:  $10 \text{ K/min}$

#### Ablauf der DSC Messung

1. Kühlen auf Temperatur  $0 \text{ }^\circ\text{C}$
2. Heizen auf Temperatur  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (keine Haltezeit)
3. Kühlen auf Temperatur  $0 \text{ }^\circ\text{C}$
4. Heizen auf Temperatur  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (keine Haltezeit)
5. Abkühlen auf Raumtemperatur

#### Geräte

- Waage: Sartorius LE 225 D (Genauigkeit:  $0,01 \text{ mg}$ )
- Wiegepresse: Tzero Press
- DSC Messgerät: TA Instruments DSC Q2000
- Kühlsystem: TA Instruments Liquid Nitrogen Cooling Accessory (LNCS)
- Tiegel: Standard Pan bzw. Standard Lid (Material: Aluminium)
- Referenzmaterial: Luft
- Spülgas: Stickstoff  $50 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$
- Software: TA Instruments Explorer Advantage v5.4.0
- Auswertung: Universal Analysis

#### 3.2.3 Mikroskopie

Ziel dieser Messmethode ist das Ermitteln des strukturellen Aufbaus, sowie der zugehörigen Schichtdicken einzelner Layer im Folienverbund. Um diese Informationen im Lichtmikroskop (LIMI) zu erhalten, muss das zu untersuchende Material (in diesem Fall die Verpackungsfolie) in geeigneter Form als Probenmaterial in mehreren Schritten vorbereitet werden. Die Qualität der Ergebnisse ist stets vom untersuchten Material, der Probeneinbettung und der Probenpräparation abhängig, deren optimalen Prozessparameter und Abfolge der Bearbeitungsschritte experimentell ermittelt wurden. Hierbei war eine besonders sorgfältige und gründliche Arbeitsweise gefordert, um unerwünschte Faktoren wie ein Aufschwimmen der Folienschnitte, Luftblaseneinschlüsse, mangelhafte Haftung der Einbettmasse aufgrund von Verschmutzungen oder ungenügende Oberflächenbearbeitung zu vermeiden und die Qualität der mikroskopischen Untersuchung zu gewährleisten. Folgende Schritte wurden für Deckel und Tasse der 31 Verpackungen durchlaufen:

1. Zuschneiden des zu untersuchenden Materials und Wahl des Probenhalters

Die Folien werden mit Skalpell zugeschnitten, wobei die Maße vom jeweiligen Probenhalter abhängig sind. Eine sorgfältige Reinigung der Folien mit einer Pril-Wassermischung und Ethanol zur Befreiung des Materials von Fettrückständen und Verschmutzungen ist unerlässlich, um eine gute Haftung der Einbettmasse zu gewährleisten. Um Verwechslungsgefahr zu vermeiden wird die Anordnung der Proben sorgfältig dokumentiert, sowie Außen- und Innenseiten kenntlich gemacht.

Gewählte Probenhalterung: SampFix blau, 5 Stege, 1mm Abstand, Maße Zuschnitt 2x 1,2 cm



Abbildung 3.7: Aufbau Materialprobe in der Probenhalterung

### 3 Werkstoffe und Methoden

#### 2. Einbettung

Als Einbettmasse wurde eine Harz- Härtermischung gewählt, welche sich besonders für Kunststoff eignet. Das Mischverhältnis ist vorgegeben und muss exakt abgewogen werden. Um ein Aufschwimmen der Kunststofffolien zu vermeiden, wird zunächst nur eine kleine Menge Einbettmasse in die Gussformen gefüllt (Füllhöhe 3 mm bis max. 5 mm). Zur Reduktion der Luftblasen werden jene ca. 15 min in einer Vakuumkammer gehalten und anschließend 1–2 Stunden auf ebener Unterlage aufbewahrt, bis sich die Masse etwas verfestigt. Im Anschluss wird das freie Volumen mit weiterer Einbettmasse aufgeossen und mindestens 12 Stunden vor einer Einzelprobenpräparation bzw. 24 Stunden vor einer Präparation mit Probenhalter auf ebener Unterlage ausgehärtet. Ein Reinigen und Bestreichen der Gussformen mit Vaseline vor dem Einbettvorgang sorgt nach Aushärtung für eine vereinfachte Probenentnahme.

Material: Harz: Araldite®AY103, Härter: Ren™HY956



**Abbildung 3.8:** Fotografie zweier eingebetteter Proben

#### 3. Präparation

Die ausgehärteten Proben werden gründlich gereinigt, manuell entgratet und im Anschluss mehreren maschinellen Schleif- und Polierprozessen unterzogen, welche Tabelle 3.4 entnommen werden können. Bei den Stufen 1–5 handelt es sich um Schleifverfahren, die Stufen 6 und 7 sind Polierschritte. Nach jeder einzelnen Prozessstufe werden die präparierten Proben zunächst unter fließendem Wasser von groben Verschmutzungen befreit und danach einer Ultraschallreinigung unterzogen. Beim letzten Polierschritt werden die Proben zusätzlich mit Ethanol gereinigt

### 3 Werkstoffe und Methoden

und getrocknet. Bei den beschriebenen Programmschritten werden die Prozesszeiten je nach Bedarf variiert, hierfür wird die Oberfläche der Proben regelmäßig im Mikroskop kontrolliert.

Maschine: Struers TegraForce-31

**Tabelle 3.4:** Schleif- und Polierprogramm für die Probenpräparation

Stufe	Körnung	Kraft (EP) [N]	Prozesszeit [min]	Scheibengeschw. [U/min]	Lubrikant	Suspension
1	SiC- Papier #320	15	1	300	Wasser	-
2	SiC- Papier #500	10	1	300	Wasser	-
3	SiC- Papier #1000	10	2	150	Wasser	-
4	SiC- Papier #2000	10	2	150	Wasser	-
5	SiC- Papier #4000	10	2	300	Wasser	-
6	MD- Dur 3 $\mu\text{m}$	10	5	150	Schmiermittel Rot	DP- Susp. 3 $\mu\text{m}$
7	MD- Chem	10	3	150	Schmiermittel Blau	OP-U

EP= Einzelproben

#### 4. Mikroskopische Untersuchung

Nach Abschluss der oben erwähnten Schritte werden alle Proben im Lichtmikroskop untersucht und die nun ersichtliche Struktur des Folienverbundes durch ein Foto bei 20- oder gar 50-facher Vergrößerung dokumentiert.

Lichtmikroskop: Zeiss Axio Imager M2m

Software: AxioVision

### 3.2.4 Herstellung Blends

Der Begriff Blend beschreibt eine homogene Mischung von zwei (oder mehr) Thermoplasten. Jene werden kombiniert, um vorteilhafte Materialeigenschaften hervorzu- bringen bzw. Verarbeitungseigenschaften für verschiedene Anwendungen zu verbessern. LLDPE/LDPE-Blends sind die kommerziell wichtigsten Blends in der Verpackungs- industrie. Speziell für die Folienproduktion werden dem Basismaterial LLDPE, welches aufgrund seiner kurzkettigen Verzweigungen schwer zu verarbeiten ist, ca. 10–30 % LD- PE beigemischt, da LDPE mit den langkettigen Verzweigungen für eine bessere Fließ- und Blasenstabilität sorgt.[28]

Für die Blends wurden folgende Polymere eingesetzt:

**Tabelle 3.5:** Eingesetzte Polymere für die Blends

<b>Material</b>	<b>LLDPE LL6608AF</b>
Hersteller	INEOS
Dichte (ISO 1183)	0,928 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzflussindex (ISO 1133; 190°C/2,16 kg)	0,9 g/10 min
<b>Material</b>	<b>LDPE 310E</b>
Hersteller	DOW
Dichte (ASTM D792)	0,923 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzflussindex (ASTM D1238; 190°C/2,16 kg)	0,75 g/10 min
<b>Material</b>	<b>LDPE Agility EC 7000 Performance</b>
Hersteller	DOW
Dichte (ASTM D1505)	0,919 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzflussindex (ASTM D1238; 190°C/2,16 kg)	3,9 g/10 min

Die Reinmaterialien wurden der gleichen Prozedur wie die Materialmischungen unter- zogen, um Referenzwerte zur Bewertung der Blends zu bieten. Die Mischungsverhältnisse wurden auf Basis der Literaturangaben gewählt und sind Tabelle 3.6 zu entnehmen. Bei den zwei Blendreihen wurden bewusst unterschiedliche LDPE Materialien mit stark va- riiierenden Schmelzflussindizes compoundingiert, um deren Einfluss auf mechanische bzw. rheologische Eigenschaften besser bewerten zu können.



**Tabelle 3.6:** Reinmaterialien und Mischungsverhältnisse der Blends

	Blend	Mischungsverhältnis
Mono	Reinmaterial LLDPE LL6608AF	100
	Reinmaterial LDPE 310E	100
	Reinmaterial LDPE Agility EC 7000	100
Reihe 1	LLDPE LL6608AF + LDPE 310E	90/10
	LLDPE LL6608AF + LDPE 310E	80/20
	LLDPE LL6608AF + LDPE 310E	70/30
Reihe 2	LLDPE LL6608AF + LDPE Agility EC 7000	90/10
	LLDPE LL6608AF + LDPE Agility EC 7000	80/20
	LLDPE LL6608AF + LDPE Agility EC 7000	70/30

Die Ausgangsmaterialien lagen in Granulatform vor. Die einzelnen Komponenten wurden in definierten Verhältnissen und in Summe zu jeweils 100 g abgewogen und durch händisches Schütteln vermischt. Anschließend wurden die Mischungen in separaten Durchgängen dem aufgeheizten Extruder zugeführt. Hierbei war eine saubere und ruhige Arbeitsweise ein Muss, um Verunreinigungen und ein Überschreiten der maximalen Steuerspannung zu vermeiden.

Nach der Extrusion wurden die Kunststoffstränge auf eine Länge von ca. 5–10 cm zugeschnitten, um so eine optimale Zerkleinerung in der nachfolgenden Schneidmühle zu gewährleisten. Die Blends lagen nach dem Vermahlen in Flockenform vor und waren somit einsatzbereit für weiterführende Untersuchungen.

### Geräte

- Waage: Kern PCB 3500-2 (Genauigkeit: 0,01g)
- Extruder: 3- Zonen Einschneckenextruder Extron EX 18-26
- Schneidmühle: FRITSCH Pulverisette 19; Reibeinsatz 4mm

### Extrusionsbedingungen

- Temperaturprofil

Zone 1 (Granulatzufuhr)	Zone 2 (Schnecke)	Zone 3 (Austrittsdüse)
130 °C	220 °C	220 °C

- Drehzahl: 70 rpm

#### 3.2.5 DSC (Blends)

Die Polymerblends wurden einer DSC Messung unterzogen, um die DSC Ergebnisse der Folien besser bewerten zu können. Das flockenförmige Material wurde zu je 5 mg ( $\pm 10\%$ ) in Aluminiumtiegel gefüllt und zur Vergleichbarkeit mit demselben DSC Messgerät untersucht. Alle Geräteangaben stimmen mit den protokollierten Daten für die Folienmessungen überein und sind daher dem Abschnitt 3.2.2 DSC zu entnehmen. Folgende Parameter wurde für die aktuelle Verfahrensweise herangezogen:

##### Bedingungen

- 2 Messungen je Blend
- Probeneinwaage: 5 mg  $\pm$  10 %
- Temperaturprofil Heizen: 0–160 °C
- Heizrate: 10 K/min
- Temperaturprofil Kühlen: 160–0 °C
- Kühlrate: 10 K/min

##### Ablauf der DSC Messung

1. Kühlen auf Temperatur 0 °C
2. Heizen auf Temperatur 160 °C (keine Haltezeit)
3. Kühlen auf Temperatur 0 °C
4. Heizen auf Temperatur 160 °C (keine Haltezeit)
5. Abkühlen auf Raumtemperatur

#### 3.2.6 MFI

Der Schmelzflussindex (engl. Melt Flow Index (MFI)) ist ein wichtiger rheologischer Kennwert zur Charakterisierung von Thermoplasten.[41] Der MFI ist ein Maß für die Viskosität einer Kunststoffschmelze; jene Größen stehen in indirekter Proportionalität in Zusammenhang. Die Bestimmung des Schmelzflussindex ist in DIN EN ISO 1133 standardisiert und kann entweder als Masse- oder Volumenfließrate ermittelt werden.[50]

Der MFI als Massefließrate wird aus der Masse des in einer bestimmten Zeit aus einer Düse gedrückten Massestranges ermittelt und in g/10 min angegeben.[50]

Bei dem Prüfgerät handelt es sich um einen Extrusionsplastometer, bestehend aus einem beheizten Zylinder, in dessen Bohrung 3–8 g Kunststoff in Pulver-, Flocken-, oder Granulatform eingefüllt und gestopft werden. Die schematische Darstellung eines typischen Prüfgerätes ist Abbildung 3.9 zu entnehmen. Durch die zugeführte Wärme wird der Kunststoff eingeschmolzen und mithilfe eines Kolbens mit einem vorgeschriebenen

### 3 Werkstoffe und Methoden

Gewicht belastet. Die Schmelze wird durch die Düse gedrückt, welche als sehr enge Kapillare ausgeführt ist.[50] Austrittsseitig werden in bestimmten Zeitintervallen die Massestücke manuell abgeschlagen, eingewogen und entsprechend umgerechnet.

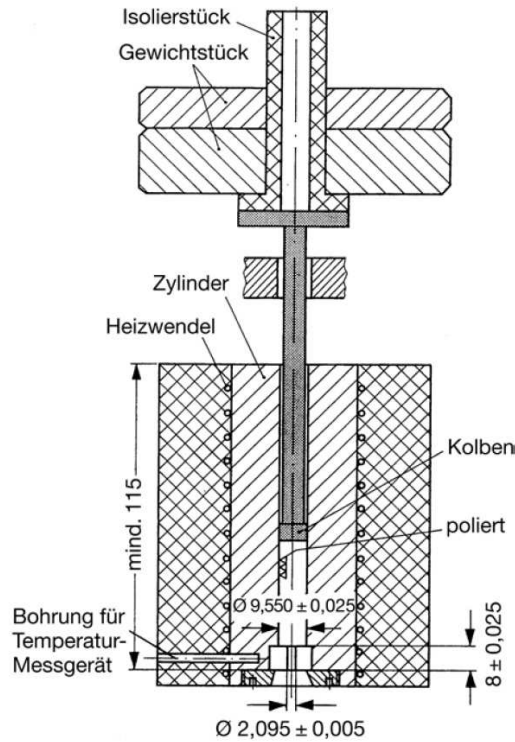


Abbildung 3.9: Typischer Aufbau eines MFI Messgerätes [50]

#### Geräte

- MFI Messgerät: KARG MeltFloW basic Code 3100.000
- Waage: Sartorius LE 225 D (Genauigkeit: 0,01 mg)

#### Bedingungen

- 3 – 4 g Blendflocken
- Temperatur: 190 °C
- Gewicht: 2,16 kg
- 1 Massestück / 10 sek
- 10 Massestücke zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung

### 3.2.7 Herstellung Prüfkörper

Die Probekörper können sowohl durch Pressen als auch durch Spritzgießen hergestellt werden, jedoch müssen alle Probekörper der Messreihe einer einheitlichen Herstellungsmethode entstammen und infolgedessen den gleichen Zustand aufweisen. Spritzgegossene bzw. extrudierte Platten zeigen in einem bestimmten Umfang Anisotropie als Folge der beim Fließen auftretenden Orientierung.[51]

Unter Anisotropie versteht man die Richtungsabhängigkeit einer Eigenschaft, welche sich längs und quer zur Orientierung unterscheidet. Beim Verarbeiten von Thermoplasten kann eine Ausrichtung der Makromoleküle erfolgen, wenn die Schmelze einer hohen Scherbeanspruchung unterworfen wird. Beim Spritzgießen sind diese Orientierungen abhängig von Massetemperatur, Einspritzgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur und sie treten oft am Anguss und in der Außenschicht von Formteilen auf, da die Schmelze an der kälteren Werkzeugwand einer höheren Scherbeanspruchung ausgesetzt ist. Durch diese ungleiche Abkühlung entstehen in diesen Bereichen stärkere Orientierungen, die dort auch schneller einfrieren. Das Gefüge zeigt am Rand keine bis sehr kleine Sphärolithe, welche zum Kern hin immer größer werden und somit die Sprödigkeit erhöhen. Diese Erscheinungen wiederum steigern Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit in Orientierungsrichtung.[50]

Um diese eben beschriebene Anisotropie zu vermeiden wurden die Prüfkörper für Zugversuch und Kerbzugversuch mittels einer Plattenpresse unter festgelegten Bedingungen gepresst:

#### Bedingungen

- Zugversuch Pressform: 14 cm x 8 cm
- Schlagzugversuch Pressform: 15 cm x 15 cm

#### Geräte

- Presse: Plattenpresse Collin P200P
- Presskraft: max. 125 kN
- Anzahl der Phasen: 5

#### Ablauf der Pressung

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Druck [bar]	Rate [K/min]
Phase 1	180	8	1	0
Phase 2	220	2	35	0
Phase 3	220	5	50	0
Phase 4	180	1	50	0
Phase 5	30	15	60	5

### 3.2.7.1 Probekörper Zugversuch

Die Geometrie des Prüfkörpers wird durch die Norm DIN EN ISO 527-2 vorgegeben. Hier wurde die Form aus Abbildung 3.10 maschinell ausgestanzt.

#### Gerät

- Stanzmaschine: Zwick/Roell Z250
- Verfahrensgeschwindigkeit: 1 mm/min
- Kerbgeschwindigkeit: ca. 20 m/min

Probekörper Zugversuch		Maß [mm]
$l_3$	Gesamtlänge	75
$l_1$	Länge des Steges	25
L	Einspannlänge	50
$b_2$	Gesamtbreite	12,5
$b_1$	Breite des Steges	4
h	Dicke	2
$r_1$	kleiner Radius	8
$r_2$	großer Radius	12,5

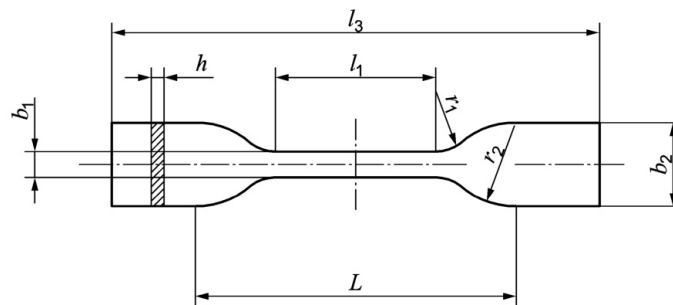


Abbildung 3.10: Probekörpertyp Zugversuch [51]

### 3.2.7.2 Probekörper Schlagzugversuch

Vorgaben für die Form der Probekörper für den Schlagzugversuch sind in der Norm DIN EN ISO 8256 festgehalten. Die gepressten Platten wurden händisch nach der Geometrie aus Abbildung 3.11 ausgeschnitten. Die Kerben müssen maschinell eingearbeitet werden, wofür folgende Maschine eingesetzt wurde:

#### Gerät

- Kerbmaschine: INSTRON CEAST Notch-Vis
- Anzeige: Digital
- Kerbgeschwindigkeit: ca. 20 m/min

#### Bedingungen

- Kerben beidseitig, mittig
- Kerbtiefe: 2 mm
- Stegbreite: ca. 6 mm
- Querschnitt der verbleibenden Steggeometrie wurde vor Kalkulation der Kerbschlagzähigkeit mit einem digitalen Messschieber vermessen

Probekörper Schlagzugversuch		Maß [mm]
l	Gesamtlänge	60
$l_e$	Einspannlänge	30
b	Gesamtbreite	10
x	Breite des Steges	6
h	Dicke	1

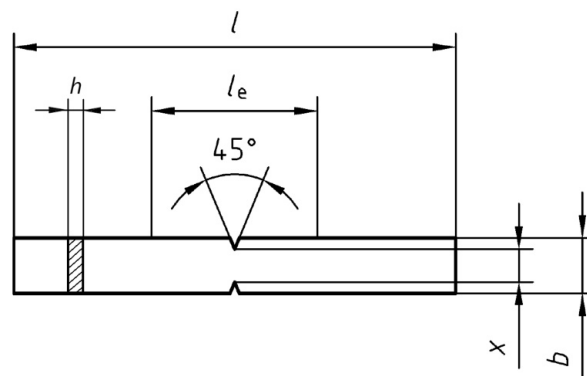


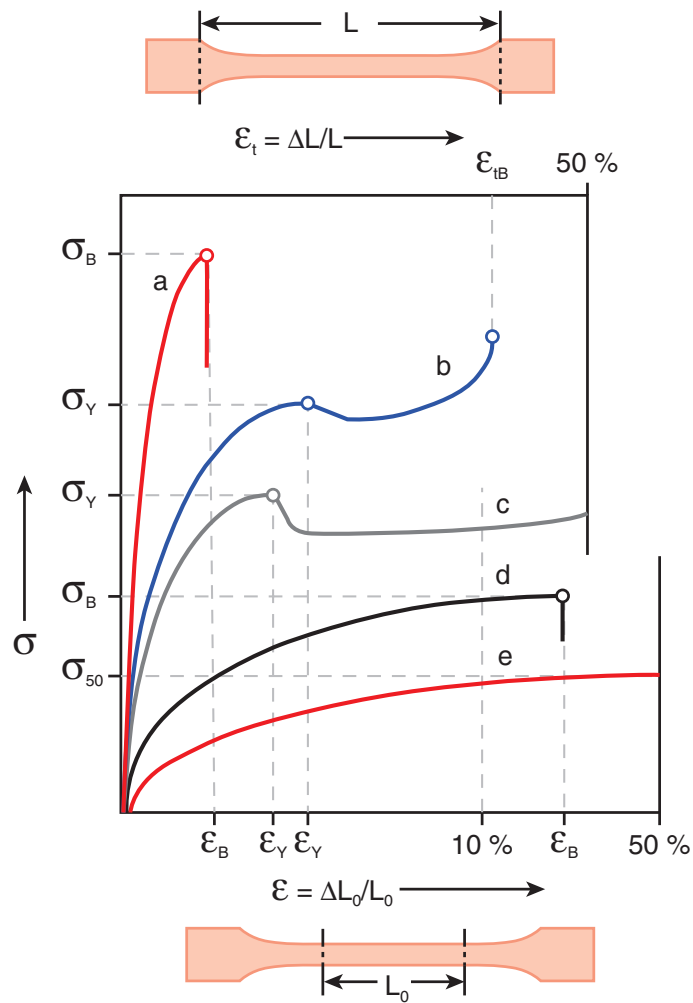
Abbildung 3.11: Probekörpertyp Schlagzugversuch [52]

### 3.2.8 Zugversuch

Dieses Verfahren wird benutzt, um Festigkeit- und Dehnungsverhalten von Kunststoffen zu erheben. Das im Zugversuch ermittelte Spannungs-Dehnungs-Diagramm liefert wichtige Kennwerte bzw. Zugeigenschaften, deren Bestimmung in DIN EN ISO 527-1 genormt ist. Der Zugversuch mit konstanter Traversengeschwindigkeit stellt als quasi-statischer Versuch einen der wichtigsten mechanischen Prüfverfahren dar.[41]

Die Prüfung erfolgt auf Zugprüfmaschinen mit einstellbaren Prüfgeschwindigkeiten und integrierten Kraft- und Dehnungsmesseinrichtungen. Der Prüfkörper wird mit vertikaler Längsachse in die Klemmen des Probenhalters eingespannt. Hierbei können negative Vorspannungen durch den Klemmdruck entstehen, welche vor der Prüfung abgebaut werden, um zu Beginn des Zugversuches eine positive Vorspannung im zulässigen Bereich zu gewährleisten.[53] Der Prüfkörper wird entlang seiner größten Hauptachse bei konstanter Prüfgeschwindigkeit gedehnt, wobei die Lastaufbringung bis zum Bruch der Probe stoßfrei erfolgt. Es wird ein einachsiger Last- und Spannungszustand erzeugt, wodurch eine homogene, gleichmäßig über den Querschnitt verteilte Normalspannung entsteht.[41] Diese Prüfung wird unter konstanten klimatischen Bedingungen durchgeführt, um die Ergebnisse aufgrund von Temperaturschwankungen nicht zu verfälschen. Während dieses Vorganges werden die von dem Prüfkörper ertragene Belastung und Längenänderung aufgezeichnet.[53] Abbildung 3.12 stellt variierendes Werkstoffverhalten in einem typischen Spannungs-Dehnungs-Diagramm dar. Folgende Kennwerte können direkt entnommen werden [53]:

$E_t$ = Elastizitätsmodul in MPa	Steigung der $\sigma/\varepsilon$ -Kurve im Dehnungsintervall $\varepsilon_1 = 0,05\%$ und $\varepsilon_1 = 0,25\%$
$\sigma_y$ = Streckspannung in MPa	Spannung bei Streckdehnung
$\varepsilon_y$ = Streckdehnung in %	erste Dehnungswert mit Zuwachs der Dehnung ohne Steigung der Spannung
$\sigma_m$ = Zugfestigkeit in MPa	Spannung beim ersten Spannungsmaximum
$\varepsilon_m$ = Dehnung bei Zugfestigkeit in %	Dehnung beim ersten Spannungsmaximum
$\sigma_b$ = Bruchspannung in MPa	Spannung, bei der die Probe bricht
$\varepsilon_b$ = Bruchdehnung in %	Dehnung, bei der die Probe bricht



a: spröde Werkstoffe, b und c: zähe Werkstoffe mit Steckpunkt, d: weichgemachter Kunststoff mit  $\epsilon_B < 50\%$  und e: gummiähnlicher Kunststoff mit  $\epsilon_B > 50\%$

Abbildung 3.12: Schematisches  $\sigma/\epsilon$ - Diagramm [54]

### Geräte

- Zugprüfmaschine: Zwick Z050
- Traversengeschwindigkeit:  $50 \frac{mm}{min}$
- maximale Prüfkraft: 1 kN
- Normklima: Raumtemperatur ca.  $25^\circ C$
- Software: testXpert II



### 3.2.9 Schlagzugversuch

Dieses Verfahren wird benutzt, um die Sprödigkeit oder Zähigkeit eines Materials zu ermitteln. Diese mechanische Prüfung kann als Zugversuch mit hoher Verformungsgeschwindigkeit bezeichnet werden.[52]

Die Schlagzugzähigkeit  $a_{tN}$  ist jene Arbeit, die beim Bruch eines gekerbten Probekörpers unter festgelegten Bedingungen verbraucht wird – bezogen auf den Querschnitt der Sollbruchstelle[50][52]:

$$a_{tN} = \frac{E}{x * h} * 10^3 \quad (3.2)$$

$a_{tN}$  = Schlagzugzähigkeit (gekerbte Probe) in  $\frac{kJ}{m^2}$   
 E = Schlagarbeit in J  
 h = Dicke in mm  
 x = Breites des Steges in mm

Die Prüfung erfolgt auf einem Pendelschlagwerk, siehe Abbildung 3.13. Der Prüfkörper wird in horizontaler Lage eingelegt, wobei ein Ende des Probekörpers fest eingespannt wird, während das andere Ende vom Querjoch verschiebbar gelagert wird. Das Pendel wird aus horizontaler Lage gelöst, woraufhin der Hammerkopf den Probekörper im Tiefpunkt der Bewegung des Pendels trifft. Dieser einmalige Schlag verursacht einen Bruch, bei dem die kinetische Energie des Pendels in einem nahezu unelastischen Stoß für das Brechen auf den Probekörper übertragen wird. Die erforderliche Schlagarbeit wird aufgezeichnet und mit zuvor vermessenem Querschnitt in Formel 4.4 eingesetzt. Aus den ermittelten Werten der Messreihen werden Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Die Präsentation dieser Ergebnisse ist Abschnitt 4.8 *Ergebnisse Schlagzugversuch* zu entnehmen.

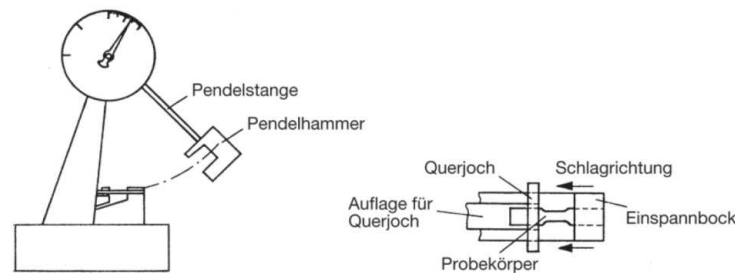


Abbildung 3.13: Prüfanordnung Schlagzugversuch [50]

#### Geräte

- Pendelschlagwerk: INSTRON CEAST 9050
- Hammer: 2 J; Querjoch: 15 g

## 4 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden alle Ergebnisse der durchgeführten Messungen dargelegt. Die Proben wurden zur eindeutigen Identifikation mit einer fortlaufenden Nummer und dem vorangestellten Buchstaben K (K = Käse) gekennzeichnet. Eine Auflistung des gesamten Probenumfangs mit Produktnamen und Hersteller kann Tabelle A1 im Anhang entnommen werden. Vorweg wird auch auf eine tabellarische Aufstellung der Untersuchungsergebnisse an den Blends im Anhang in Tabelle A2 und Tabelle A3 verwiesen.

### 4.1 Ergebnisse FTIR

Wie bereits ausführlich in Kapitel 3.1.1 *FTIR* erläutert wurde, können Kunststoffe aufgrund ihres spezifischen chemischen Aufbaus bestimmt werden. Die Molekülbindungen werden durch absorbierte IR- Strahlung in Schwingung versetzt und können somit durch Wellenzahlen beschrieben werden. Die Daten der FTIR Messungen zeigen diverse Verläufe mit ausgeprägten Spitzen. Diese Spitzen werden als Absorptionspeaks bezeichnet und zeigen die detektierten Wellenzahlen an, welche mit den Wellenzahlen der Vibrationen aus Tabelle 3.3 verglichen wurden.

Die Ergebnisse der detektierten Kunststoffe von Deckel und Tasse für Außen- und Innenseite sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bis auf wenige Ausnahmen, welche mit dem Symbol ? markiert sind, zeigen die Messungen eindeutige Ergebnisse.

Die ungewöhnlichen Spektren mit den Nummern K6, K7, K19 und K23 werden in Abbildung 4.1 und 4.2 gesondert betrachtet. Hierbei ist auffallend, dass es sich bei allen Proben um farblich bedruckte Deckelfolien mit matter Oberfläche handelt. K6, K7 und K23 entstammen der gleichen Firma *Ja! Natürlich* und haben, abgesehen vom Farbton, eine idente Verpackung. Bei genauer Betrachtung der Kurvenverläufe kann anhand der charakteristischen Peaks das Material PET vermutet werden. Diese Annahme wird auch durch die DSC Daten bestätigt. Die etwas verzerrte Grafik kann auf den speziellen Farbdruk zurückgeführt werden, was mit zwei Vergleichsmessungen an einer transparenten und an einer matten Stelle der Deckelfolie an Probe Nummer 24 gezeigt werden konnte.

Alle den Ergebnissen zugehörigen Messkurven sind im Anhang zu finden.

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse FTIR

Nr.	Außen	Innen	Nr.	Außen	Innen
K1_Deckel	PET	PE	K1_Tasse	PET	PE
K2_Deckel	PET	PE	K2_Tasse	PET	PE
K3_Deckel	PET	PE	K3_Tasse	PET	PE
K4_Deckel	PET	PE	K4_Tasse	PET	PE
K5_Deckel	PET	PE	K5_Tasse	PET	PE
K6_Deckel	? (PET)	PE	K6_Tasse	PET	PE
K7_Deckel	? (PET)	PE	K7_Tasse	PET	PE
K8_Deckel	PET	PE	K8_Tasse	PET	PE
K9_Deckel	PET	PE	K9_Tasse	PET	PE
K10_Deckel	PET	PE	K10_Tasse	Cellulose	PE
K11_Deckel	PET	PE	K11_Tasse	PET	PE
K12_Deckel	PET	PE	K12_Tasse	Cellulose	PE
K13_Deckel	PET	PET	K13_Tasse	PET	PET
K14_Deckel	PET	PET	K14_Tasse	PET	PET
K15_Deckel	PET	PET	K15_Tasse	PET	PET
K16_Deckel	PET	PE	K16_Tasse	PET	PE
K17_Deckel	PET	PE	K17_Tasse	PET	PE
K18_Deckel	PET	PE	K18_Tasse	PET	PE
K19_Deckel	? (PET)	PE	K19_Tasse	PET	PE
K20_Deckel	PET	PE	K20_Tasse	PET	PE
K21_Deckel	PET	PE	K21_Tasse	PET	PE
K22_Deckel	PET	PE	K22_Tasse	PET	PE
K23_Deckel	? (PET)	PE	K23_Tasse	PET	PE
K24_Deckel	PET	PE	K24_Tasse	PET	PE
K25_Deckel	PET	PE	K25_Tasse	PET	PE
K26_Deckel	PET	PET	K26_Tasse	PET	PET
K27_Deckel	PA6	PE	K27_Tasse	PET	PE
K28_Deckel	PET	PE	K28_Tasse	PET	PE
K29_Deckel	PA6	PE	K29_Tasse	PET	PE
K30_Deckel	PET	PE	K30_Tasse	PET	PE
K31_Deckel	PET	PE	K31_Tasse	PET	PE

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

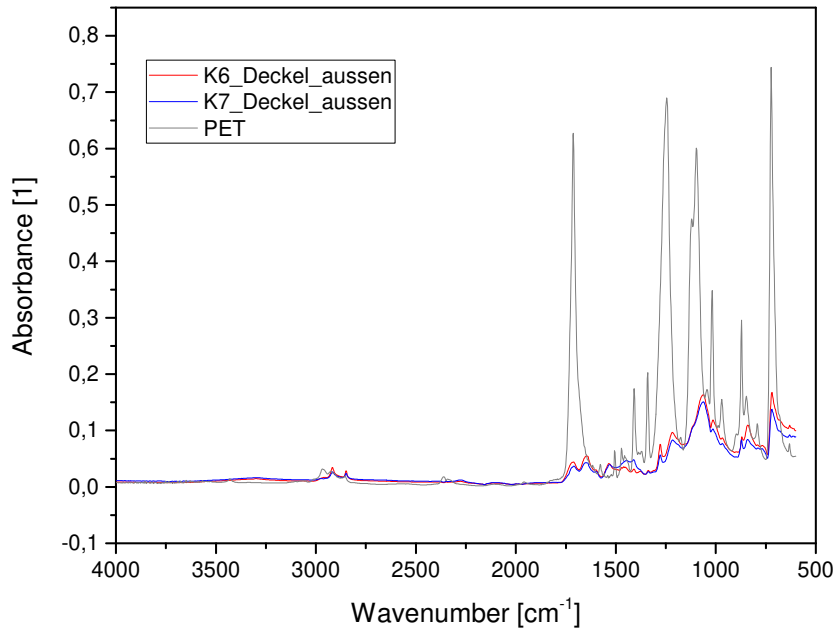


Abbildung 4.1: FTIR Daten K6 und K7

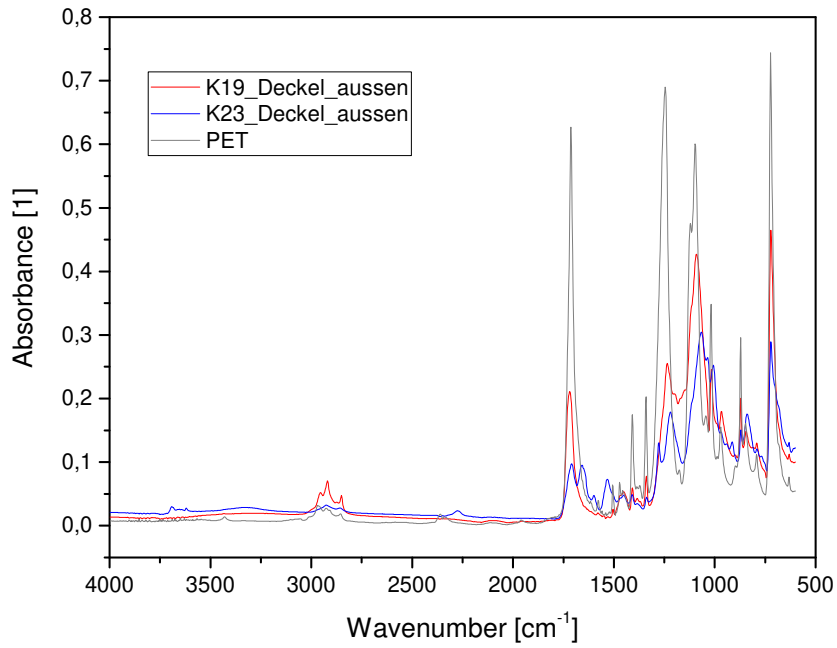


Abbildung 4.2: FTIR Daten K19 und K23

### 4.2 Ergebnisse DSC

Die Darstellung des Verlaufes des Wärmestromes in den Diagrammen erfolgt endotherm up bzw. exotherm down. Die endothermen Reaktionen wie das Schmelzen der Kristalle bzw. der Glasübergang können durch einen Peak nach oben bzw. eine Stufe erkannt werden. Eine exotherme Reaktion wie das Kristallisieren zeigt sich als ein Peak nach unten. Die zugehörigen Temperaturen der Peaks geben Aufschluss über jeweilige  $T_g$ ,  $T_m$  bzw.  $T_k$ , womit die verarbeiteten Kunststoffe durch Vergleich der Peakwerte mit Tabelle 3.1 erkannt werden können.

In den DSC Messungen sind 2 Heizdurchläufe erkennbar.

Der 1. Heizdurchlauf zeigt den aktuellen Zustand der Materialien. Die Schmelztemperatur ist stark von der verarbeitungsbedingten Morphologie durch Orientierung, Kristallisation und von den Prüfkonditionen wie der gewählten Heizrate (hier 10 K/min) abhängig. Die Glasübergangstemperatur ist ebenfalls abhängig von Morphologie, es können sich auch Vernetzung oder Eigenspannungen darauf auswirken. Daher lässt der 1. Heizdurchgang Rückschlüsse auf thermische und mechanische Verarbeitungen in Vergangenheit zu. Wenn nun die Schmelze einer kontrollierten Abkühlung unterzogen wird, so entsteht eine neue, bekannte und vor allem für alle Schichten einheitliche Probenhistorie. Zur eindeutigen Unterscheidung wurden die Peakwerte des 1. Heizdurchlaufes in blauer Farbe hinterlegt.[49]

Der 2. Heizdurchlauf liefert dann die endgültigen Eigenschaften der Kunststoffe.

Alle den Ergebnissen zugehörigen Messkurven sind im Anhang zu finden.

#### 4.2.1 DSC Deckel

Äquivalent zu den FTIR Ergebnissen konnten auch mit DSC die dominanten Materialien PE und PET in jeder Verpackung nachgewiesen werden. Auffallend ist bei Betrachtung der Proben mit PE, dass größtenteils ein LDPE/LLDPE-Blend verarbeitet wurde; beide Komponenten sind nämlich aufgrund ihrer unterschiedlichen Schmelzpunkte als differenzierte Peaks erkennbar. In welchem Mischverhältnis jene eingesetzt wurden ist nicht eindeutig ersichtlich, jedoch kann aufgrund der sehr kleinen Peakhöhe in den Packungen K4, K15, K19 und K29 von einem geringen Anteil LLDPE ausgegangen werden. Eine genaue Interpretation der Mischungen wird durch die eigens compoundingierten Blends ermöglicht. Reines LDPE wurde in 26 % der Fälle eingesetzt.

Das Material EVOH konnte mithilfe der DSC nur in Verpackung K1, K8, K14, K15, K19, K22 und K26 detektiert werden. Bei der beispielhaften Betrachtung von Probe K1, bei welcher EVOH in der DSC gerade noch ersichtlich ist, beträgt der Anteil von EVOH in der Probenmasse 5 %. In den zugehörigen mikroskopischen Aufnahmen sind die EVOH Schichten im Folienverbund auch deutlich erkennbar.

Bei allen anderen Proben wird davon ausgegangen, dass EVOH verarbeitet wurde, zumal eine Sauerstoffbarriere zur Gewährleistung der Haltbarkeit vorhanden sein muss und auch die Mikroskopieaufnahmen auf die Existenz von einer weiteren Schicht neben den Lagen von PE und PET hindeuten. Es besteht in diesen Fällen die Annahme, dass

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

die verarbeitete EVOH Schichtdicke so gering ist, dass es unter etwa 4 % Masseanteil zu Problemen beim Nachweis in der DSC kommt.

PA6 konnte nur in den Deckelfolien von K27 und K29 nachgewiesen werden.

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse DSC Deckel

Nr.	LDPE	LLDPE	EVOH	PET	PA6
K1_Deckel	×	×	×	×	
K2_Deckel	×	×		×	
K3_Deckel	×			×	
K4_Deckel	×	× (wenig)		×	
K5_Deckel	×	×		×	
K6_Deckel	×	×		×	
K7_Deckel	×	×		×	
K8_Deckel	×		×	×	
K9_Deckel	×			×	
K10_Deckel	×	×		×	
K11_Deckel	×	×		×	
K12_Deckel	×			×	
K13_Deckel	×			×	
K14_Deckel	×	×	×	×	
K15_Deckel	×	× (wenig)	×	×	
K16_Deckel	×	×		×	
K17_Deckel	×	×		×	
K18_Deckel	×	×		×	
K19_Deckel	×	× (wenig)	×	×	
K20_Deckel	×	×		×	
K21_Deckel	×	×		×	
K22_Deckel	×		×	×	
K23_Deckel	×	×		×	
K24_Deckel	×	×		×	
K25_Deckel	×	×		×	
K26_Deckel	×		×	×	
K27_Deckel	×			×	×
K28_Deckel	×	×		×	
K29_Deckel	×	× (wenig)		×	×
K30_Deckel	×	×		×	
K31_Deckel	×	×		×	

### 4.2.2 DSC Tassen

Auch hier konnte die Existenz, der im FTIR gemessenen Materialien nachgewiesen werden. PE und PET zeigen sich auch hier als dominante Materialkombination.

Betrachtet man die Folien mit PE, so ist zum größten Teil reines LDPE (67 %) detektiert worden, in wenigen Fällen ist ein LDPE/LLDPE-Blend (30 %) erkennbar und genau eine Probe zeigt die Existenz von reinem LLDPE auf (3 %). Dies ist insofern kontrovers, da als Basismaterial LLDPE vermutet wurde und aus Literatur bekannt ist, dass diesem kurzkettig verzweigten Polymer zur besseren Verarbeitung verhältnismäßig geringe Mengen an LDPE beigemischt werden.

Das Material EVOH wurde nur bei drei Tassenfolien detektiert: K10, K12 und K19. Besonders interessant sind hier die Packungen K10 und K12, denn jene wurden mit Karton in der Außenschicht ausgestattet. Sie sind auch die einzigen Proben, bei denen kein PET verarbeitet wurde.

Abgesehen von diesen zwei Kartonpackungen konnte PET in allen anderen Proben detektiert werden. Bei vier Proben K13, K14, K15 und K26 handelt es sich sogar um eine Monofolie aus PET.

Eine weitere Besonderheit der Tassen ist der Rekristallisationspeak von PET bei ca. 130°C. Dieser exotherme Peak ist im 1. Heizdurchlauf erkennbar und ist ein Indikator für die Verarbeitung von amorphem PET. Bei den Deckelfolien konnte keine Rekristallisation erkannt werden, was sich durch die tendenziell geringe Schichtdicke von PET im Deckel erklären lässt. Die Schichtdicken bzw. Volumenanteile werden im Abschnitt Ergebnisse Mikroskopie näher erörtert.

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

**Tabelle 4.3:** Ergebnisse DSC Tassen

Nr.	LDPE	LLDPE	EVOH	PET
K1_Tasse	×			×
K2_Tasse	×			×
K3_Tasse	×			×
K4_Tasse	×			×
K5_Tasse	×	×		×
K6_Tasse	×	×		×
K7_Tasse	×	×		×
K8_Tasse	×			×
K9_Tasse	×	×		×
K10_Tasse	×	×	×	
K11_Tasse	×			×
K12_Tasse	×		×	
K13_Tasse				×
K14_Tasse				×
K15_Tasse				×
K16_Tasse	×			×
K17_Tasse	×	×		×
K18_Tasse	×			×
K19_Tasse		×	×	×
K20_Tasse	×	×		×
K21_Tasse	×			×
K22_Tasse	×			×
K23_Tasse	×			×
K24_Tasse	×			×
K25_Tasse	×			×
K26_Tasse				×
K27_Tasse	×			×
K28_Tasse	×	×		×
K29_Tasse	×			×
K30_Tasse	×			×
K31_Tasse	×			×



### 4.3 Ergebnisse Mikroskopie

Die Ergebnisse waren sehr stark von der Qualität des Einbettens und der Präparation abhängig. Nach mehrmaligen Testläufen und etwas Übung konnten die Proben optimal präpariert werden. Die Historie des Lernprozesses spiegelt sich dementsprechend auch in den unterschiedlichen Mikroskopieaufnahmen wider.

Zum Großteil lieferte dieses Verfahren sehr gute Ergebnisse. Die einzelnen Schichten konnten gut vermessen werden; besonders die Tassen lieferten aufgrund der größeren Schichtstärke ausgezeichnete Aufnahmen.

Etwas problematisch in der Handhabung waren die teils sehr dünnen und gebogenen Deckelfolien. Trotz gründlicher Reinigung vor Einbettung kam es stellenweise öfters zum Ablösen der Einbettmasse von der Folienfläche. Dieser Luftspalt zwischen Folie und Einbettmasse ist in den mikroskopischen Aufnahmen als schwarzer Streifen erkennbar, wobei dies jedoch keinen Einfluss auf die Vermessungsgenauigkeit hatte.

Eine weitere unangenehme Erscheinung war das Aufreißen von Zwischenschichten im Folienverbund. Die Deckelfolien sind hauptsächlich bei den haftvermittelnden Schichten zwischen PE/EVOH/PE nah an der Innenseite aufgerissen. Mit verstärkter Vergrößerung können entlang der Rissfaser die gelösten Strukturen erkannt werden, was wiederum die Gewissheit liefert, dass es sich hier um aufgerissenen Kunststoff und keinen Luftspalt handelt. Teilweise war an diesen Stellen kein eindeutiger Layer erkennbar, jedoch ist wie bereits in Kapitel 4.2.1 *DSC Deckel* erörtert- davon auszugehen, dass es sich hierbei um EVOH handelt. Die einzelnen Kunststofftypen zeigen im Lichtmikroskop charakteristische Färbungen und EVOH ist durch seinen speziellen gelb-grünlich leuchtenden Farbton in den Aufnahmen eindeutig identifizierbar.

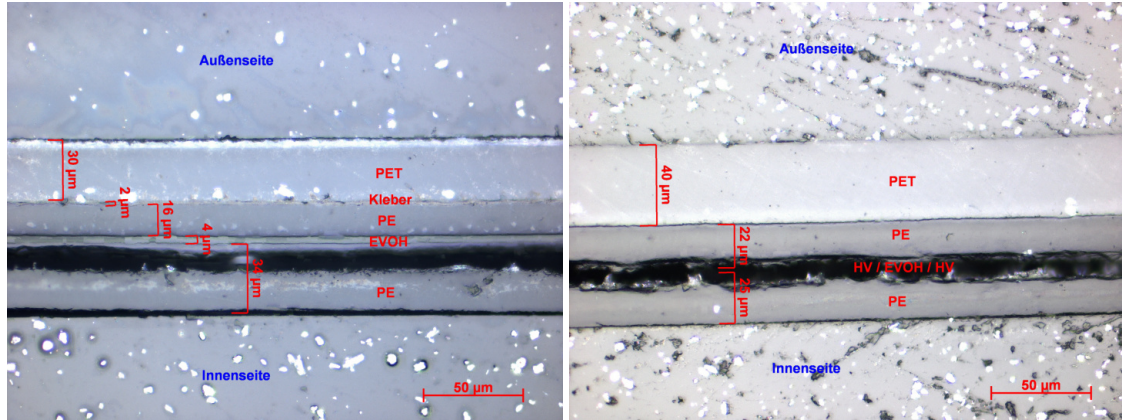
Trotz sorgfältiger Probenpräparation mit mehreren Schleif- und Polierstufen war aufgrund der aufgerissenen Strukturen und dem materialabhängigen Wellen- bzw. Rauigkeitsprofils das Fokussieren mit der Linse bei einer 50-fachen Vergrößerung sehr schwierig. Daher wurde bei 50-facher Vergrößerung ein Großteil der Bilder mithilfe der Funktion „erweiterte Tiefenschärfe“ erreicht, wodurch mehrere Aufnahmen überlagert werden und somit stufenweise ein scharf gestochenes Bild erzeugt wird.

Weitere spezifische Auffälligkeiten der Deckel bzw. Tassen werden separat in nachfolgenden Abschnitten betrachtet.

Eine detaillierte tabellarische Auflistung einzelner Schichtstärken ist dem Anhang aus Abbildungen A25 und A26 zu entnehmen.

### 4.3.1 LIMI Deckel

Zu 68 % weisen die Deckelfolien eine Struktur aus PET/Kleber/PE/HV/EVOH/HV/PE (Aufzählung Außenseite nach Innenseite) auf, siehe Abbildung 4.3.



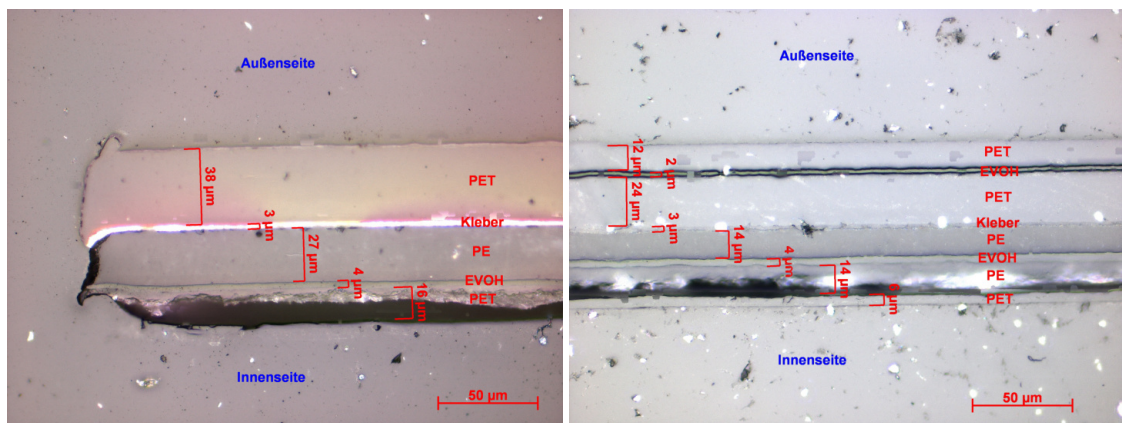
(a) Probe K22- Deckel

(b) Probe K30- Deckel

**Abbildung 4.3:** Häufigste Struktur der Deckelfolien

Weitere 13 % stechen durch eine Siegelschicht an der Produktinnenseite aus PET hervor, siehe Abbildungen 4.4. Die zugehörigen Tassen bestehen aus reinem PET, daher kann die Wahl dieser Schichtfolge vermutlich dadurch begründet werden, dass PET besser mit PET gesiegelt werden kann als mit PE.

Einen besonderen Aufbau weist Probe K26 auf, welche sich durch eine rekordverdächtige Schichtanzahl auszeichnet. Besonders interessant ist hier der zweifache Einsatz von EVOH, wobei eine Lage die konventionelle Sandwichstruktur mit PE bildet und die andere EVOH Schicht ungewöhnlicherweise von PET umschlossen wird.



(a) Probe K14- Deckel

(b) Probe K26- Deckel

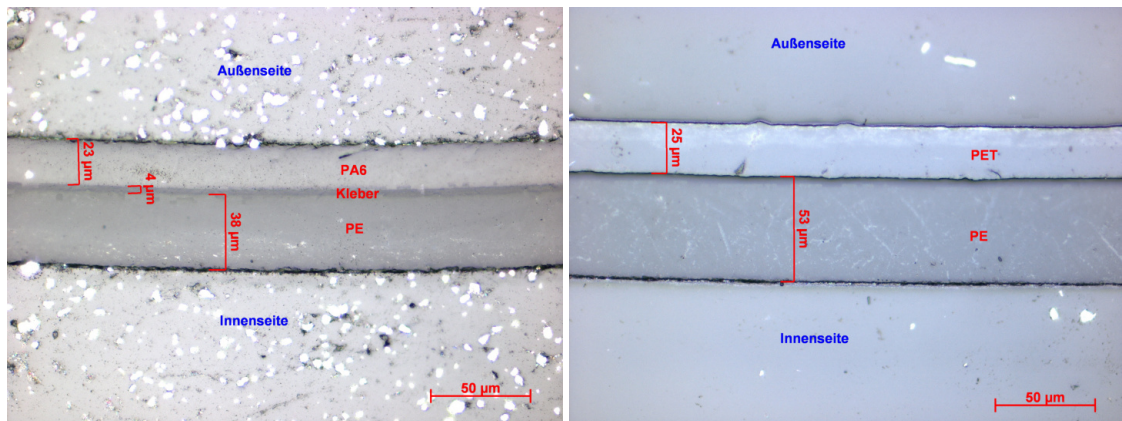
**Abbildung 4.4:** Strukturvariationen der Deckelfolien

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

6,5 % der Deckelfolien zeichnen sich durch einen zweischichtigen Aufbau aus PA6 und PE mit einer verbindenden Klebeschicht aus. Beispielhaft ist K29 der Abbildung 4.5a zu entnehmen.

Weitere 6,5 % bestehen aus einer zweischichtigen Struktur aus PET und PE, mit verbindender Klebeschicht, siehe Abbildung 4.5b. Hier ist die Barrierschicht (EVOH) in der Tasse verarbeitet. Diese Proben entstammen dem gleichen Hersteller *Ja! Natürlich*. Hierbei handelt es sich um jene Verpackungen mit fester papierhaltiger Tasse und besonders dünner Deckelfolie.

Die restlichen 6 % entfallen auf eine mehrlagige Struktur aus PET und PE, jedoch ohne die Existenz von EVOH in den zugehörigen Tassen.



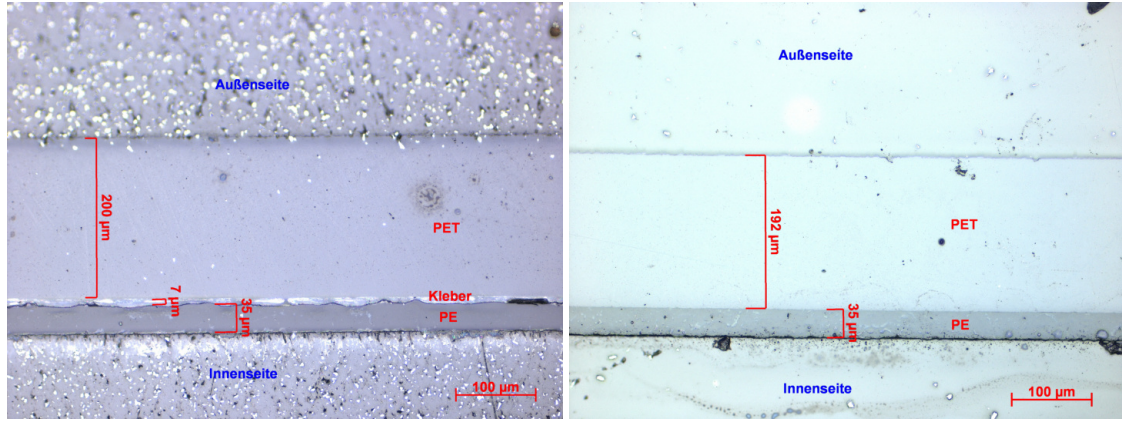
(a) Probe K29- Deckel

(b) Probe K10- Deckel

**Abbildung 4.5:** Seltene Strukturvariationen der Deckelfolien

### 4.3.2 LIMI Tassen

Die gängigste Struktur der Tassenfolien ist PET/Kleber/PE, jener Aufbau dominiert zu 75 %. Beispiele hierzu sind der Abbildung 4.6 zu entnehmen. Die Stärke der Klebeschicht variiert und konnte bei einigen Aufnahmen nicht eindeutig gemessen werden.

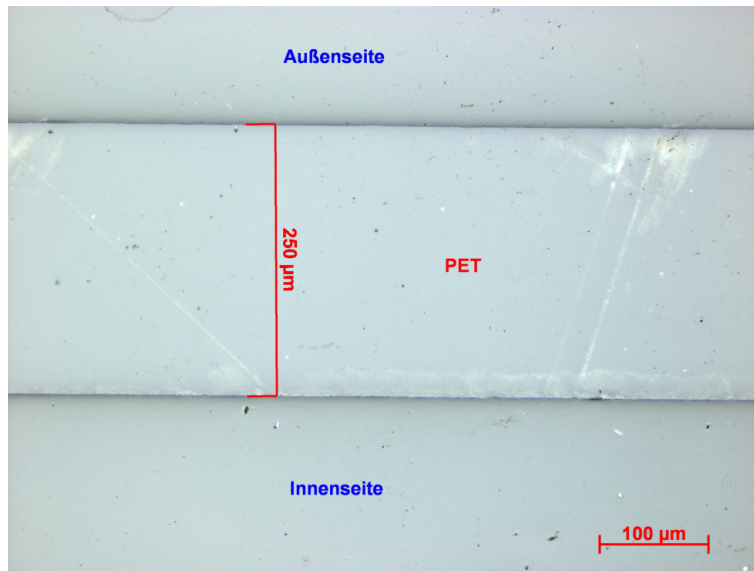


(a) Probe K6- Tasse

(b) Probe K21- Tasse

**Abbildung 4.6:** Häufigste Struktur der Tassenfolien

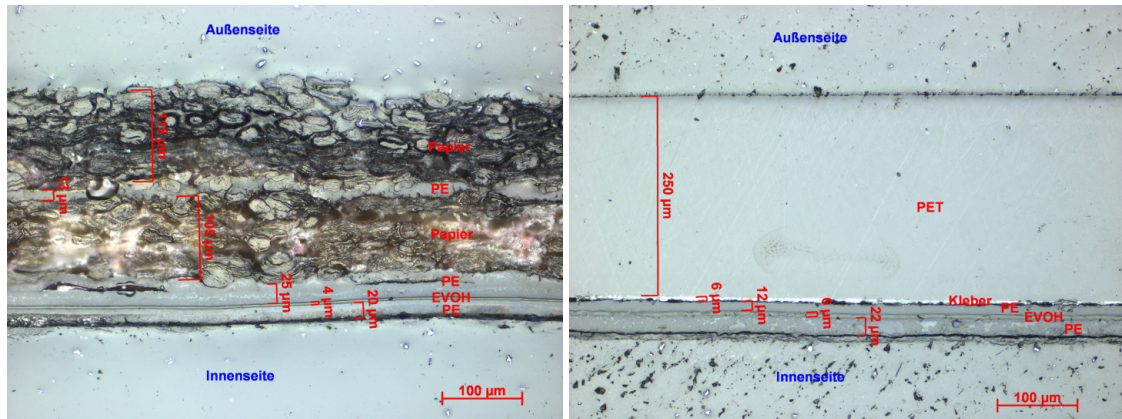
Zu 13 % wurde eine dickwandige Monofolie aus PET als Tasse eingesetzt, siehe nachfolgende Abbildung 4.7.



**Abbildung 4.7:** Strukturvariation, Probe K13- Tasse

## 4 Experimentelle Ergebnisse

Die restlichen 10 % der Tassen weisen einen komplexeren mehrschichtigen Aufbau mit einer EVOH Barrierschicht auf. Abbildung 4.8a zeigt eine besonders interessante Struktur mit Papier. Bei Probe K19 besitzen sowohl Deckel als auch Tasse die gleiche Folienkomposition, siehe Abbildung 4.8b.



(a) Probe K10- Tasse

(b) Probe K19- Tasse

**Abbildung 4.8:** Seltene Strukturvariationen der Tassenfolien

#### 4.4 Prozentuale Anteile

Anhand der mittels FTIR, DSC und LIM1 ermittelten Daten können nun ganzheitliche Aussagen über die Verpackungsfolien getroffen werden. Die Schichtdicken einzelner Kunststoffe werden zusammengefasst und als Volumenanteile berechnet.

Formel 4.1 wird zur Berechnung herangezogen, wobei eine Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  gewählt wird. Mithilfe bekannter Dichte der einzelnen Kunststoffe sowie Dichte bzw. Masse der Gesamtfolie können mithilfe des Zusammenhanges in Formel 4.3 auch die Massenanteile berechnet werden.

$$\text{Volumenanteil}(z.B.PET)\% = v_{PET} = \frac{V_{PET}}{V_{GES}} * 100 = \frac{h * b * d_{PET}}{h * b * d_{GES}} * 100 \quad (4.1)$$

$$v_{PET} = \frac{d_{PET}}{d_{GES}} * 100 \quad (4.2)$$

$$m = V * \rho = h * b * d * \rho \quad (4.3)$$

Abbildung 4.9 liefert eine Übersicht der prozentualen Volumenanteile der Komponenten. Jene werden in die drei Gruppen Tassen (blau), Deckel (grün) und Gesamtfolie (grau) kategorisiert, um die Unterschiede in Zusammensetzung der Deckel- bzw. Tassen visuell hervorzuheben.

Die Tassen bestehen zu 81 % aus PET und lediglich zu 14 % aus PE. Aufgrund der zwei Proben K10 und K12 in unserem repräsentativen Stichprobenumfang, welche mit recht dickwandigem Papier ausgestattet waren, bestehen 4 % des Volumenanteils aus Cellulose. Lediglich 1 % entfällt auf die restlichen Inhaltsstoffe wie Klebeschichten und Haftvermittler.

Bei den Deckeln ist eine verstärkte Verwendung von PE erkennbar, welche den größten Anteil zu 51% ausmacht. Jene Folien bestehen nur mehr zu 39 % aus PET. Weitere 4 % entfallen auf die Sauerstoffbarriere durch EVOH. PA6 ist zu einem Anteil von lediglich 2 % aufzufinden und die verbleibenden 4 % sind wieder auf Kleber und Haftvermittler zurückzuführen.

Wird nun die gesamte Verpackung betrachtet so dominiert PET zu 71 % und PE weicht auf zweiten Platz mit 24 % Volumenanteil. Weitere 3 % entfallen auf Papier und 1 % auf EVOH. Die verunreinigenden Komponenten des Klebers bzw. Haftvermittlers betragen anteilig 1 %. PA6 ist nur mehr marginal vorhanden, dessen Anteil ist  $< 0,5 \%$  und aus diesem Grund nicht mehr in der Grafik ersichtlich.

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

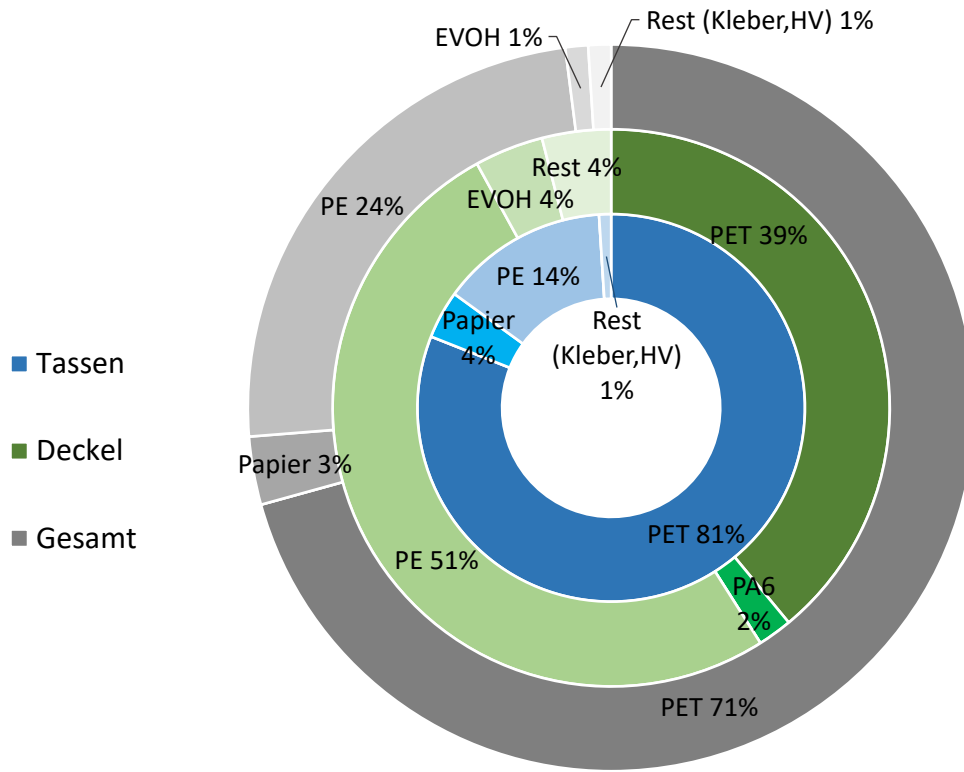


Abbildung 4.9: Prozentuale Anteile der Kunststoffe

#### 4.5 Ergebnisse DSC Blends

Im Folgenden werden die DSC Ergebnisse der Blends dargelegt und in Abbildung 4.10 präsentiert. Eine Analyse der Reinmaterialien liefert eindeutige Schmelz-, und Kristallisationstemperaturen, sowie Kenntnis über die Kristallinität der Materialien. Die Fläche unter dem Schmelzpeak entspricht der Schmelzenthalpie  $\Delta H_{mess}$ , welche wiederum mit dem Literaturwert für vollständig kristallines Material  $\Delta H_{lit}$  ins Verhältnis gesetzt wird.[55]

$$K = \frac{\Delta H_{mess}}{\Delta H_{lit}} * 100 \quad (4.4)$$

K = Kristallisationsgrad in %

$\Delta H_{mess}$  = gemessene Schmelzenthalpie in  $\frac{J}{g}$

$\Delta H_{lit} = 293 \frac{J}{g}$ ; Schmelzenthalpie für 100 % kristallines PE

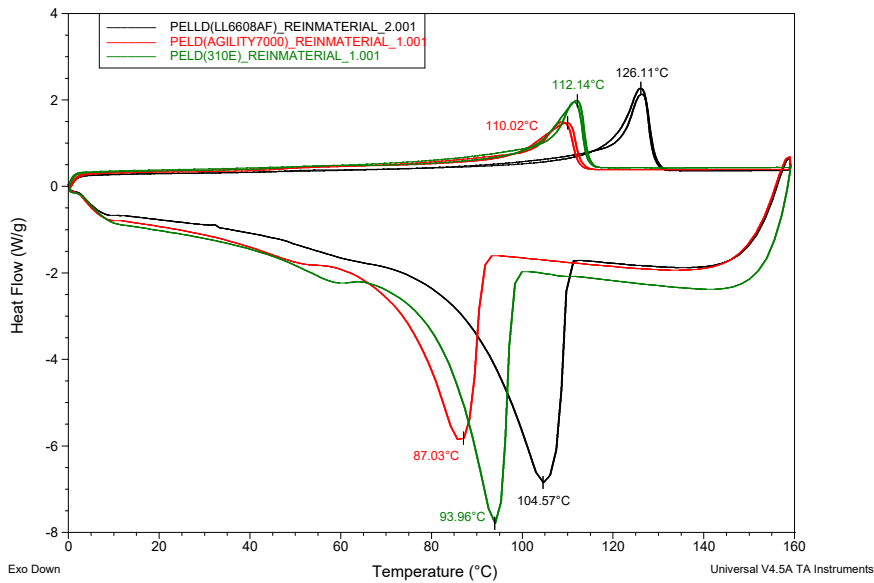
**Tabelle 4.4:** Schmelz-, Kristallisationstemperatur und Kristallisationsgrade der Blends

	$T_m$ [°C]	$T_k$ [°C]	K [%]
LLDPE LL6608AF Reinmaterial	126	105	40
LDPE 310E Reinmaterial	112	94	40
LDPE Agility EC 7000 Reinmaterial	110	87	34
LLDPE + LDPE 310E 90/10	125	109	44
LLDPE + LDPE 310E 80/20	125	109	40
LLDPE + LDPE 310E 70/30	125	109	38
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 90/10	126	109	44
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 80/20	125	109	42
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 70/30	125	108	39

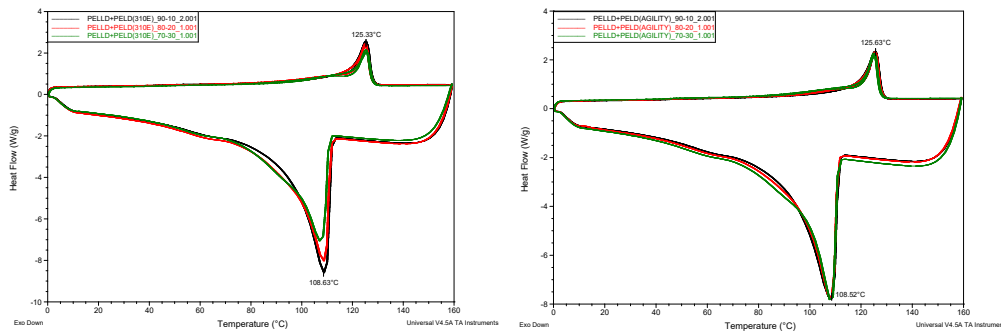
Bei Betrachtung der Blendreihen zeigen sich geringfügige Veränderungen der Kristallinität, welche sich mit zunehmendem Zusatz an LDPE um wenige Grade reduziert. Dies steht im Einklang mit der Theorie, dass die zugesetzten Langkettenverzweigungen von LDPE die Dichte und in weiterer Folge die Kristallinität reduzieren. Dass ein starker Effekt ausbleibt und es nur zu geringfügigen Erhöhungen um wenige Prozent kommt ist nicht unerwartet, da die Dichten aller drei Materialien sehr ähnlich sind und die Kristallstrukturen von LLDPE dominieren. Daher bleiben die Temperaturen konstant im Bereich von LLDPE, was auf dessen große Einsatzmenge zurückzuführen ist.



## 4 Experimentelle Ergebnisse



(a) Reinmaterial



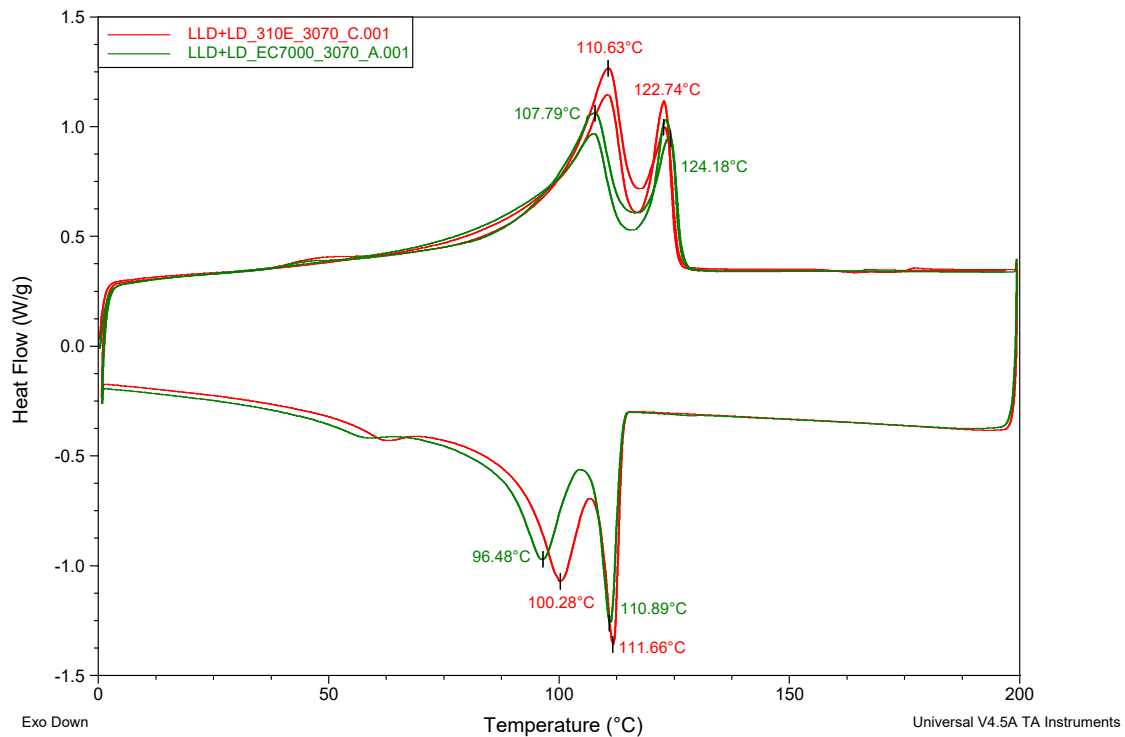
(b) Blendreihe 1

(c) Blendreihe 2

**Abbildung 4.10:** DSC Daten der Blends

Besonders auffällig ist die Tatsache, dass es hier, im Gegensatz zu den Folien, zu keiner Ausbildung von zwei endothermen Peaks kommt. Dieser singuläre Schmelzbereich lässt auf eine ausgezeichnete Vermischung der Komponenten schließen. Um die Zusammensetzung der Folien bzgl. Polyethylen besser zu verstehen, wurden im Zuge dieser Diplomarbeit zwei weitere Blends hergestellt. Die Mischungsverhältnisse jener wurden diesmal nicht anlehnend an die Literatur, sondern auf Basis der DSC Ergebnisse der Folien gewählt, welche LDPE als dominante Komponente deklarierten. Zur Repräsentation wurden umgekehrte Mischungsverhältnisse von 30 % LLDPE und 70 % LDPE gewählt, zugehörige DSC Kurven können nachfolgender Abbildung 4.11 entnommen werden.

## 4 Experimentelle Ergebnisse



**Abbildung 4.11:** Blends mit umgekehrtem Mischungsverhältnis

Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass es sich bei den Verpackungsfolien um ein Blend mit erhöhtem Anteil LDPE und geringfügig beigemengtem LLDPE handelt. Die zwei endothermen Peaks sprechen für eine schlechte Mischbarkeit der Blendkomponenten. Polymere sind mischbar, wenn sich ein einphasiger thermodynamischer Zustand einstellt und unmischbar, wenn sich mehrere Phasen bilden, bei welchen die geringfügig ausgebildete Phase Bereiche in der kontinuierlichen Matrix der dominanten Komponente bildet. Die Mischbarkeit verändert Morphologie und ist unter anderem von Konzentration, Thermodynamik und Rheologie der Komponenten abhängig.[28]

Aus diesem Vergleich der DSC Kurven resultiert die Schlussfolgerung: je höher der LLDPE Anteil, desto bessere Mischbarkeit des LLDPE/LDPE-Blends. Viele Studien bestätigen auch die Aussage, dass die Mischbarkeit von LLDPE/LDPE-Blends bei geringen Mengen LDPE gegeben ist bzw. sich mit zunehmendem LDPE Anteil verringert.[56]

4.6 Ergebnisse MFI Blends

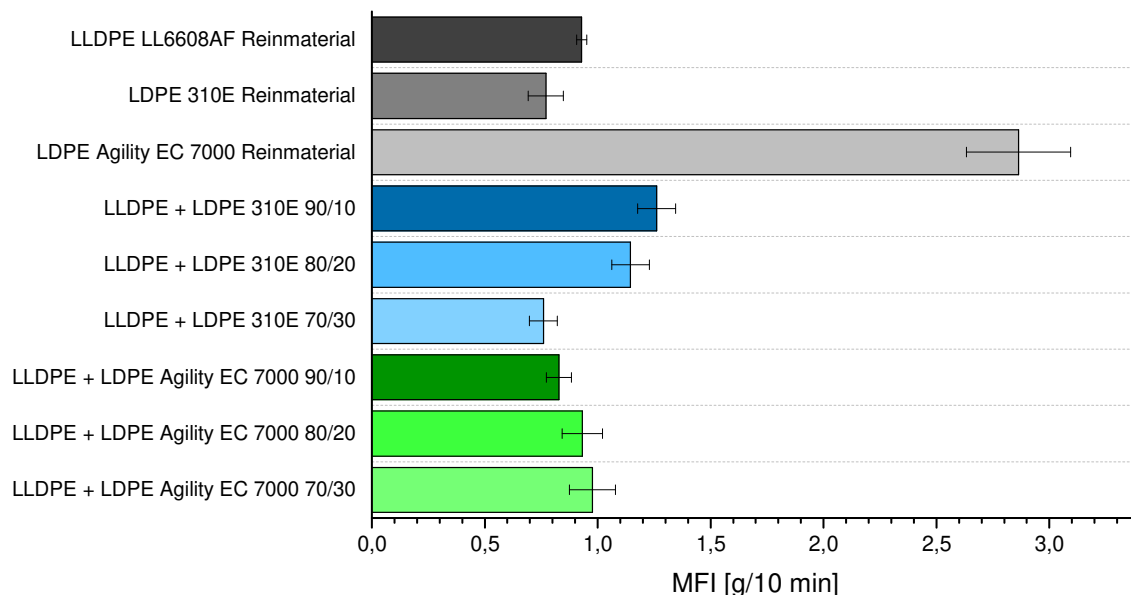


Abbildung 4.12: Schmelzflussindizes der Blends

<b>LLDPE LL6608AF</b>	0,93	}	<b>90/10</b>	<b>80/20</b>	<b>70/30</b>	<b>LLD + LD</b> MFI [g /10 min]
<b>LDPE 310E</b>	0,77		1,26	1,14	0,75	
<b>LLDPE LL6608AF</b>	0,93	}	<b>90/10</b>	<b>80/20</b>	<b>70/30</b>	<b>LLD + LD</b> MFI [g /10 min]
<b>LDPE Agility EC 7000</b>	2,86		0,83	0,93	0,98	

Die gemessenen MFI Werte der Reinmaterialien LLDPE LL6608AF und LDPE 310E entsprechen in etwa den Herstellerdaten. Eine stärkere Abweichung von ca. 1 g/10min ist bei LDPE Agility EC 7000 zu erkennen. Trotz standardisiertem Bestimmungsverfahren kann es aufgrund unterschiedlicher Testmethoden der Hersteller durchaus zu abweichenden Ergebnissen kommen. Folglich ist das Ermitteln relevanter Materialwerte mit den hausinternen Methoden wichtig, um eine sinnvolle Referenz zu bieten und in weiterer Folge die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen.

Die Standardabweichungen aller MFI Werte liegen zwischen 2 % und maximal 10 %, was auf eine sorgfältige Arbeitsweise im Testablauf schließen lässt und die Zuverlässigkeit der Ergebnisse widerspiegelt.

## 4 Experimentelle Ergebnisse

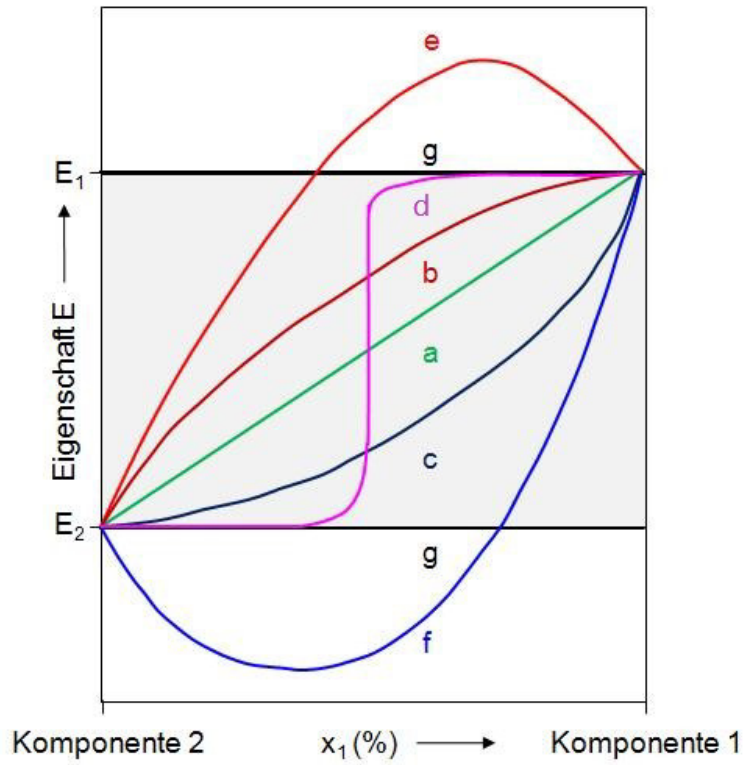
Bereits auf den ersten Blick kann aus den Messergebnissen geschlossen werden, dass ein LDPE Zusatz zwar die rheologischen Eigenschaften beeinflusst, dieser Einfluss bei geringen Konzentrationen jedoch zu keinen signifikanten Veränderungen des rheologischen Verhaltens des Matrixmaterials führt.

Bei genauerer Betrachtung der Auflistung lässt sich erkennen, dass es bei der Blendreihe 1 mit zunehmendem LDPE Anteil zu einer Verringerung vom Schmelzflussindex hin zum MFI der LDPE Komponente kommt. Auch bei Blendreihe 2 lässt sich mit LDPE Zunahme eine leichte Tendenz zum MFI Wert der LDPE Komponente erkennen.

Jedoch liegen die MFI Werte der Blendreihen nicht ausschließlich zwischen jenen der einzelnen Komponenten, wie dies intuitiv angenommen wurde. Stattdessen zeigen die Kompositionen teils erhöhte oder verringerte MFI Beträge, wie in vorhergehender Auflistung ersichtlich ist. Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, ist die Mischbarkeit der Komponenten ausschlaggebend für die Morphologie des Blends. Die Morphologie übt einen signifikanten Einfluss auf die endgültigen Eigenschaften des Blends aus, jedoch befolgen sie meist nicht die lineare Mischungsregel. Typische mischbare Blends zeigen eine lineare Zunahme von Eigenschaften bei entsprechender Variation der Komponentenkonzentration, während unmischbare Blends positive oder negative Abweichungen aufweisen können.[28]

Abbildung 4.13 liefert einen Überblick über die Abhängigkeiten der Eigenschaften von der Komponentenkonzentration. Dieses Thema ist Gegenstand intensiver Forschung und wird in dieser Diplomarbeit aus Kapazitätsgründen nur in knapper Form behandelt. Für weiterführende Informationen sei hier auf die einschlägige Literatur verwiesen.

#### 4 Experimentelle Ergebnisse



- a: konzentrationsabhängige Überlagerung (lineare Mischungsregel) mit  

$$E(x_1) = x_1 E(1) + (1 - x_1) E$$
- b: positive Abweichung von der Mischungsregel  
c: negative Abweichung von der Mischungsregel  
d: Eigenschaftsdominanz des Matrixmaterials  
e: Synergie  
f: Antisynergie  
g: simultanes Auftreten der Beiträge beider Mischungspartner

**Abbildung 4.13:** Konzentrationsabhängige Eigenschaften von Blends [57]

## 4.7 Ergebnisse Zugversuch

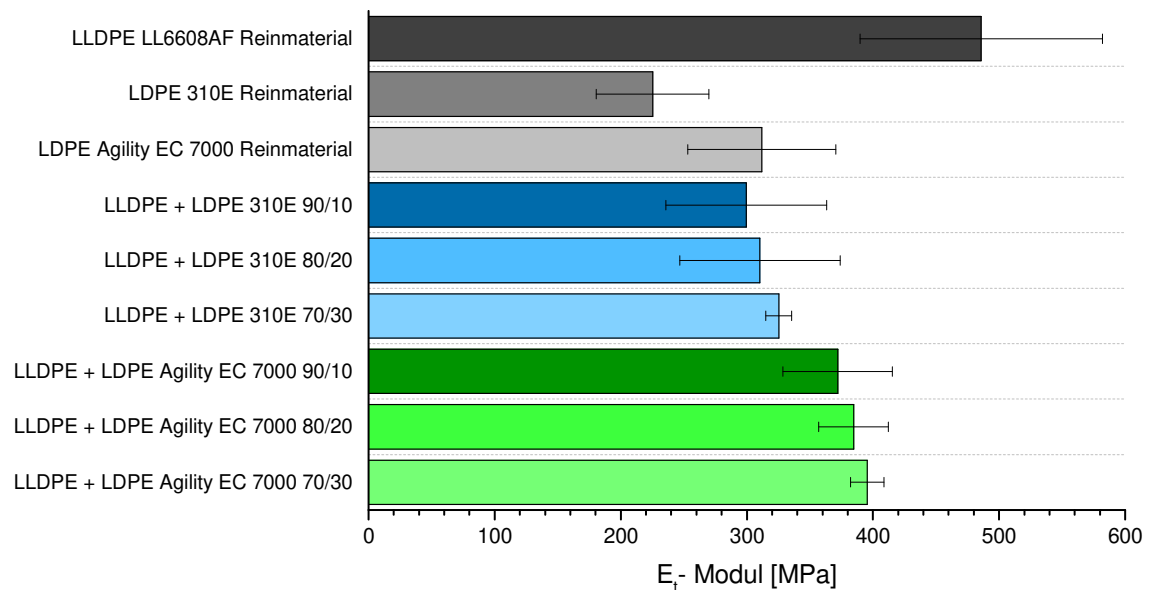


Abbildung 4.14: Zugversuch Blends: E-Modul

Die im Zugversuch ermittelten E-Moduli der Reinmaterialien liegen im Bereich der Literaturwerte (LLDPE: 300–700 MPa; LDPE: 200–400 MPa) [35]. Wie erwartet zeigt LLDPE den größten Widerstand bei linear-elastischer Verformung, mit Abstand gefolgt von LDPE Agility EC 7000 und mit LDPE 310 E als Schlusslicht, welches bei Krafteinwirkung am stärksten nachgibt.

Bei Betrachtung der Blends ist eine deutliche Verschlechterung des Elastizitätsmoduls durch den Zusatz von LDPE zu erkennen. Bereits bei sehr geringen Mengen (10 %) LDPE 310 E verringert sich der E-Modul um 40 % im Vergleich zum Wert der dominanten Komponente LLDPE. Ein 10 %iger Zusatz von LDPE Agility EC 7000 reduziert den E-Modul um 23 %, verglichen zum Matrixmaterial LLDPE. Daraus kann abgeleitet werden, dass LDPE einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat, was dem hohen Verzweigungsgrad und den langen Seitenketten geschuldet sein dürfte.

Weiters lässt sich eine Tendenz innerhalb beider Blendreihen erahnen: bei gesteigertem Anteil von LDPE erhöht sich der Elastizitätsmodul, wenn auch nur geringfügig. Aufgrund der teils erhöhten Standardabweichungen von 20 % liefern diese Ergebnisse jedoch keine eindeutige Interpretationsbasis. Für die Manifestierung allgemeingültiger Aussagen bedarf es weiterer experimenteller Daten.

#### 4 Experimentelle Ergebnisse

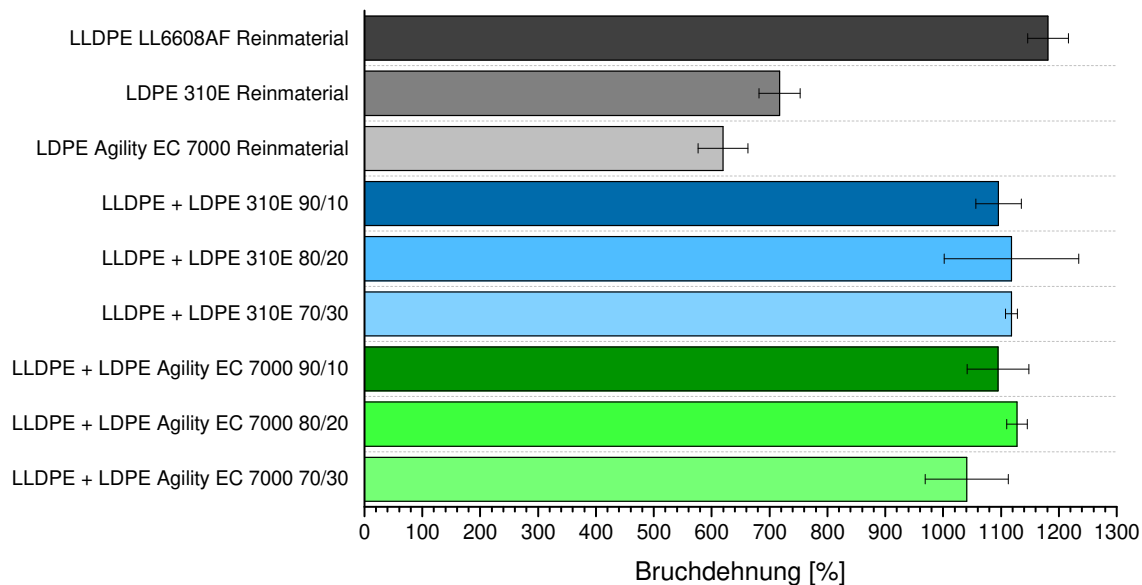


Abbildung 4.15: Zugversuch Blends: Bruchdehnung

Bei Betrachtung der drei Reinmaterialien fällt auf, dass LLDPE eine sehr hohe Bruchdehnung mit 1181 % aufweist. Beide LDPE Materialien liegen bedeutend niedriger, LDPE 310 E liegt mit 717 % bei ca. 2/3 und LDPE Agility EC 7000 misst mit 620 % nur mehr eine halb so große Bruchdehnung wie LLDPE.

Bei den Blendreihen ist durch Zusatz von LDPE lediglich eine sehr kleine Verringerung der Dehnung bis Bruch erkenntlich. Bei einer 30 %igen Beimengung von LDPE Typ 1 bewirkt es lediglich eine Reduktion der Bruchdehnung um 5 % und von LDPE Typ 2 um 12 % – verglichen mit reinem LLDPE.

Innerhalb der Blendreihen ist zwar keine konzentrationsabhängige Tendenz der Eigenschaft erkennbar, jedoch ist auf einen sehr starken Effekt von LLDPE und einen geringen Einfluss von LDPE auf das Dehnungsverhalten zu schließen. Dieser Effekt könnte auf einem höheren Molekulargewicht beruhen, denn hohe Bruchdehnungen und hohe Zähigkeiten sind charakteristisch für alle Polyolefine mit hohen Molmassen [35].

## 4.8 Ergebnisse Schlagzugversuch

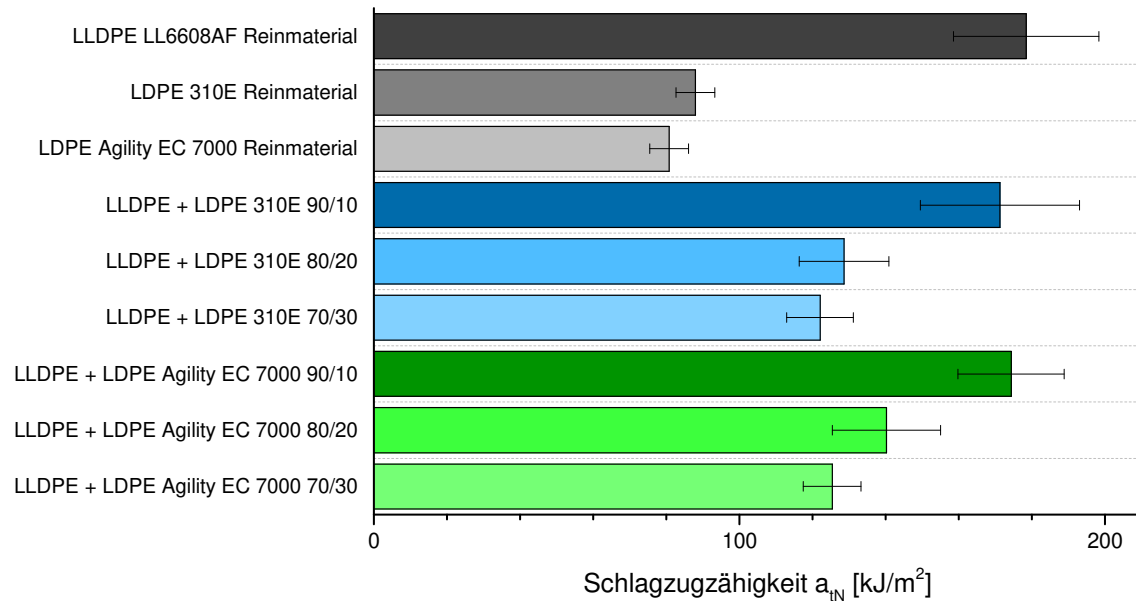


Abbildung 4.16: Schlagzugversuch Blends

Im Vergleich der Reinmaterialien zueinander, weist LLDPE mit Vorsprung die höchste Schlagzugzähigkeit auf, sie beträgt  $178 \text{ kJ/m}^2$ . Beide LDPE Typen befinden sich in etwa bei einem ähnlichen Wert, welcher nur mehr knapp die Hälfte der Schlagzugzähigkeit von LLDPE aufweist. Anders formuliert nimmt LLDPE sehr viel Energie pro Fläche auf, während LDPE schon bei geringerer Krafteinwirkung zu Bruch geht.

Bei Betrachtung der Blendreihen ist sofort erkennbar, dass ein geringer Zusatz von LDPE fast keine Auswirkung auf die Schlagzugzähigkeit hat. Der Einfluss von LDPE auf diese mechanische Eigenschaft wird bei 20 % und 30 % ersichtlich, denn hier ist bei beiden LDPE Typen eine deutliche Reduktion der Schlagzugzähigkeit zu vernehmen.

Durch Zahlenwerte untermauert kommt es bei Blendreihe 1 im Verhältnis 80/20 und 70/30 zu einer Reduktion um ein Drittel verglichen mit unvermischem LLDPE. Blendreihe 2 zeigt ähnliches Verhalten; Mischung 80/20 führt zu einer Reduktion von 20 % und Mischung 70/30 reduziert die Schlagzugzähigkeit um 30 % im Vergleich mit reinem LLDPE.

Aus diesen Daten kann geschlossen werden, dass LDPE einen starken Einfluss auf die Schlagzähigkeit ausübt. Es besteht die Annahme, dass diese Effekte auf variierende Molmasse bzw. zunehmenden Polymerisationsgrad [50] zurückzuführen sind.



## 5 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Diplomarbeit war die Problematik rund um die Lebensmittelverpackungen. Die Aufgabenstellung beinhaltete eine quantitative und qualitative Analyse von 31 handelsüblichen Käseverpackungen. Ziel war die Charakterisierung von Deckel und Tasse, genauer gesagt Kenntnis über Zusammensetzung und Aufbau dieser mehrschichtigen Verbundfolien zu erlangen. Die Analyse der Folien wurde mithilfe von folgenden angewandten Messmethoden vollzogen: FTIR, DSC und LIM1.

Um weitere vertiefende Klarheit über die Polymertypen und ihre Wechselwirkung zueinander, sowie die Auswirkungen auf Verarbeitungseigenschaften zu erlangen wurden zusätzlich PE-Blends erstellt und rheologische, sowie mechanische Eigenschaften untersucht. Die Analyse der Blends wurde mithilfe von folgenden angewandten Messmethoden vollzogen: DSC, MFI-Messung, Zugversuch und Schlagzugversuch.

Im ersten Schritt wurde die FTIR Methode herangezogen, um jeweils die innere und äußere Schicht von Deckel und Tasse zu charakterisieren. Dies lieferte Kenntnis über den verarbeiteten Kunststoff an der Produktinnenseite und an der Verpackungaußenseite. Im zweiten Schritt kam die DSC Analyse zum Einsatz, wodurch die Detektion von den verarbeiteten Kunststoffen innerhalb der gesamten Folie möglich war. Trotz der Zuverlässigkeit des Kalorimeters, konnten nicht alle Polymere einwandfrei detektiert werden, was durch den teils sehr geringen Massengehalt einzelner Kunststoffe erklärbar ist. Ebenso war kein Aufschluss über eingesetzte Kleber oder Haftvermittler zu bekommen. Im letzten Schritt wurden die Folien mikroskopisch untersucht, wodurch die einzelnen Schichten im Verbund visualisiert werden konnten. Das Mikroskop lieferte hochauflösende Aufnahmen mit 20- und teils 50-facher Vergrößerung, wodurch Anzahl und Dicke der einzelnen Schichten in der Folie identifiziert werden konnten. Nach dieser zeitintensiven Laborarbeit wurden die digitalen Messdaten zusammengetragen und mithilfe einiger Anhaltspunkte aus der Literatur konnten Aufbau und Inhalt der Verpackungen aufgedeckt werden. Abschließend wurden die prozentualen Anteile der verarbeiteten Kunststoffe berechnet und in einer Visualisierung dargelegt, um der Leserschaft eine gesamtheitliche Zusammenfassung der Bestandteile in ansprechender Form zu bieten.

Die Ergebnisse lieferten, dass es sich bei den dominantesten Materialien um PE und PET handelte, welche in variierenden Verhältnissen sowohl in den Tassen als auch in den Deckeln verarbeitet wurden. Beim Polyethylen handelte es sich entweder um reines LDPE, meistens jedoch um ein Blend aus LDPE und LLDPE, wobei sich das Mischungsverhältnis aus hohen Mengen LDPE und geringen Mengen LLDPE zusammensetzte. Zur Sauerstoffbarriere wurde EVOH in sehr dünnen Schichten eingesetzt, jedoch war der Anteil von diesem Copolymer marginal zu jenen von PE und PET. Weitere Bestandteile waren PA6, Papier, Kleber und Haftvermittler, auf welche jedoch nur wenige Prozent in

der Gesamtpackung entfielen.

Zusammenfassend kann aus der Analyse der Folien geschlossen werden, dass es sich hier um eine Vielzahl an inkompatiblen Materialien handelt, wodurch die Recyclingfähigkeit erschwert wird. Besonders PE als Polyolefin und PET als Polyester sind miteinander unmischbar. Mithilfe diverser Verträglichkeitsvermittler können in der Theorie zwar Blends mit akzeptablen mechanischen Eigenschaften hergestellt werden, jedoch ist ein Recycling von Verpackungen in der Praxis mit mehreren Komplikationen verbunden. In der Realität hinzukommende Lebensmittelrückstände, Klebeetiketten und Farbtinten kontaminieren den Abfallstrom und machen ein Recycling von den Verpackungen nahezu unmöglich, da die Rezyklate durch diese Verschmutzungen schlechte mechanische und optische Eigenschaften aufweisen.

Im Zuge der Auswertungen der DSC Diagramme der Folien haben sich einige offene Fragen ergeben, welche zu weiteren Nachforschungen führten. In den Kurven konnten im Schmelzbereich von Polyethylen zwei Phasen detektiert werden, welche auf den Einsatz von LDPE und LLDPE verwiesen, jedoch war unklar, in welchen Verhältnissen und aus welchen Gründen jene Polymere verblendet wurden. Um hier Klarheit zu erlangen wurden in Anlehnung an die Literatur Blends aus LLDPE und LDPE in den Mischungsverhältnissen 90/10, 80/20 und 70/30 hergestellt und im Anschluss mechanischen, sowie rheologischen Prüfverfahren unterzogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden nachfolgend zusammengefasst:

- LLDPE und LDPE sind einwandfrei vermischbar, wenn LLDPE das dominante Material ist und LDPE zu 10–30 % beigemischt wird (1 Peak).
- Zusatz von LDPE bewirkt Reduktion der Kristallinität des Blends
- Zusatz von LDPE bewirkt keine signifikante Reduktion der Schmelz- bzw. Kristallisationstemperatur.
- Wenn LLDPE ein LDPE mit geringerem MFI beigemischt wird, so ist mit zunehmendem LDPE Anteil eine Verringerung des MFI erkennbar. Wenn LLDPE ein LDPE mit höherem MFI beigemischt wird, so ist mit zunehmendem LDPE Anteil eine Erhöhung des MFI erkennbar.
- Schon sehr geringe Mengen von LDPE führen zu einer äußerst starken Reduktion des E-Moduls. Eine Erhöhung der Menge von 10 % auf 30 % LDPE zeigt jedoch keine signifikante Veränderung.
- Zusatz von LDPE bewirkt keine signifikante Reduktion der Bruchdehnung, auch nicht bei einer Erhöhung der Menge.
- Zusatz von LDPE bewirkt eine signifikante Reduktion der Schlagzugzähigkeit, allerdings erst bei einem Anteil von 20 % oder höher. Je höher der LDPE Anteil im Blend, desto niedriger die Schlagzugzähigkeit.

## 5 Zusammenfassung

Die Blends wiesen nur eine Phase auf, welche als singulärer Peak im Schmelz- und Kristallisationsbereich erkennbar ist. Dies stand nicht im Einklang mit den Ergebnissen der Folien, schließlich waren fast durchgängig zwei Peaks bzw. zwei Phasen erkennbar. Aus diesem Grund wurde noch ein weiterer Blend aus LLDPE und LDPE erstellt, allerdings in umgekehrtem Mischungsverhältnis 30/70. Die zugehörigen Ergebnisse zeigten hier eindeutig zwei Phasen.

Zusammenfassend kann aus den Daten der Blends geschlossen werden, dass LLDPE und LDPE mischbare Blends ergeben, allerdings nur, wenn der LLDPE Gehalt deutlich überwiegt. Trotz der gängigen Annahme, dass dem Grundmaterial LLDPE geringe Mengen an LDPE beigemischt werden, zeigen sich hier andere Ergebnisse. Tatsächlich sind in den Folien hauptsächlich LDPE mit zugesetztem LLDPE verarbeitet.

## 6 Ausblick

Mithilfe der verwendeten Messmethoden ist es möglich Aufbau und Zusammensetzung von Verpackungsmaterial aus mehrschichtigen Folien festzustellen. Die eingesetzten Polymere können problemlos identifiziert werden, sofern sie eine Mindestgrenze an Massegehalt überschreiten, allerdings liefern diese Methoden keine Erkenntnisse über die verarbeiteten Kleber und Haftvermittler. Die Kenntnis jener ist jedoch insofern wichtig, da sie nicht nur eine Adhäsion inkompatibler Kunststoffe ermöglichen, sondern auch Auswirkungen auf die Qualität der recycelten Blends haben. Dies ist ein wichtiger Aspekt, welcher in weiteren Forschungsarbeiten genauer analysiert werden sollte. Es ist essenziell zu verstehen, welche Adhäsive in welchen Mengen eingesetzt werden, um die Entwicklung von optimierten Produkten zu fördern. Beispielsweise können dann ausgewählte Adhäsive eingesetzt werden, welche mit speziellen Lösungsmitteln zersetzt werden und somit den Grad der Verunreinigung des Rezyklates reduzieren. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit bei bestimmten Materialkombinationen Kleber und Haftvermittler so zu wählen, dass sie in der End-of-Life-Phase als Verträglichkeitsvermittler wirken und somit die Recyclingfähigkeit erhöhen.

Bei genauerer Betrachtung der Schichten aus PE ist aufgefallen, dass es sich in den meisten Fällen um ein Blend aus LDPE und LLDPE handelt, wobei der Anteil von LDPE deutlich überwiegt. Hierzu müssen noch weitere Forschungen angestellt werden, um vollständiges Wissen über die Zusammensetzung von PE Schichten zu erlangen. Eine Herstellung von Blends mit 70–90 %igem Anteil LDPE und anschließende Analyse der rheologischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften wird empfohlen. Sofern die gleichen Parameter, Materialien und Geräte zur Versuchsdurchführung verwendet werden, können die Ergebnisse dann mit jenen aus dieser Arbeit direkt verglichen werden. Dies wird Aufschluss darüber geben wie sich das Mischungsverhältnis von LDPE und LLDPE auf die Eigenschaften auswirkt.

Da es sich bei den verarbeiteten Kunststoffen größtenteils um PE und PET handelt und bekannterweise beide Polymere unmisierbar sind, bedarf es auch hier der Entwicklung von annehmbaren Lösungen. Eine Änderung des Verpackungsdesigns wäre dahingehend sinnvoll, wenn die Anzahl der inkompatiblen Polymere im Verbund reduziert wird. Idealerweise wäre das Festlegen auf ein Material zielführend, d.h. entweder PE oder PET statt einem Mix beider Sorten. Die Produzenten würden zwar mit neuen Herausforderungen konfrontiert werden, da dies Auswirkungen auf Design, Gewicht und Preis der Verpackungen hätte, jedoch können hier durch gezielte Maßnahmen wie steuerliche Begünstigungen, Fördermittel oder Unterstützung von Investitionen Anreize für Ökodesign geschaffen werden.[30]

## 6 Ausblick

Ein weiteres Problem ist die Vielfältigkeit der Produkte. Schichtanzahl, Schichtdicke und Material variieren von Hersteller zu Hersteller und dies führt zu einem inhomogenen Abfallstrom. Folglich bedarf es einer einheitlichen Standardisierung des Verpackungsdesigns seitens des Gesetzgebers.

Abgesehen vom Verpackungsdesign muss auch eine sortenreine Selektion des Abfallstromes ohne Kontamination durch Lebensmittelrückstände etabliert werden, ähnlich wie beim Bottle-to-Bottle- Kreislauf von PET. Auch hier bedarf es der Konstituierung konkreter Rechtsvorschriften für die Entsorgung von Verpackungsabfällen.

Nach aktuellem Stand der Dinge ist derzeit eine nachhaltige Wiederverwertung noch nicht möglich, aber durch gezielte Kombination der oben genannten Aspekte kann eine einheitliche Lösung generiert und somit das Recycling von flexiblen Verpackungen in absehbarer Zukunft realisiert werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Niaounakis, “1 - flexible plastic packaging and recycling,” in *Recycling of Flexible Plastic Packaging* (M. Niaounakis, ed.), Plastics Design Library, pp. 1 – 20, William Andrew Publishing, 2020.
- [2] W. Verpackungen, “Verbundfolien.” <http://wankmiller-verpackungen.de/static/index.php?page=verbundfolien>, (accessed 22.04.2020).
- [3] T. I. Butler and B. A. Morris, “17 - pe-based multilayer film structures,” in *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)* (J. R. Wagner, ed.), Plastics Design Library, pp. 281 – 310, William Andrew Publishing, second edition ed., 2016.
- [4] C. A. Bishop and E. M. Mount, “15 - vacuum metallizing for flexible packaging,” in *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)* (J. R. Wagner, ed.), Plastics Design Library, pp. 235 – 255, William Andrew Publishing, second edition ed., 2016.
- [5] B. A. Morris, “8 - barrier,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging* (B. A. Morris, ed.), Plastics Design Library, pp. 259 – 308, Oxford: William Andrew Publishing, 2017.
- [6] P. Fellows, “24 - packaging,” in *Food Processing Technology (Fourth Edition)* (P. Fellows, ed.), Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, pp. 949 – 1044, Woodhead Publishing, fourth edition ed., 2017.
- [7] B. A. Morris, “1 - introduction,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging* (B. A. Morris, ed.), Plastics Design Library, pp. 3 – 21, Oxford: William Andrew Publishing, 2017.
- [8] B. A. Morris, “4 - commonly used resins and substrates in flexible packaging,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging* (B. A. Morris, ed.), Plastics Design Library, pp. 69 – 119, Oxford: William Andrew Publishing, 2017.
- [9] M. Niaounakis, “3 - polymers used in flexible packaging,” in *Recycling of Flexible Plastic Packaging* (M. Niaounakis, ed.), Plastics Design Library, pp. 57 – 96, William Andrew Publishing, 2020.
- [10] A. Emblem and M. Hardwidge, “16 - adhesives for packaging,” in *Packaging Technology* (A. Emblem and H. Emblem, eds.), pp. 381 – 394, Woodhead Publishing, 2012.
- [11] B. A. Morris, “10 - adhesion,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging* (B. A. Morris, ed.), Plastics Design Library, pp. 351 – 400, Oxford: William Andrew Publishing, 2017.

- [12] A. Sekulic, “Experimental identification of adhesive properties between epoxy and glass,” 01 2008.
- [13] S. Kunststoffverpackungen, “Flexodruck.” <https://www.strubl.de/flexodruck.html>, (accessed 24.04.2020).
- [14] Air Liquide, “Aligal Schutzgase: Für eine längere Haltbarkeit von Lebensmitteln.” [https://industrie.airliquide.de/sites/industry\\_de/files/2016/07/15/aligal\\_schutzgase.pdf](https://industrie.airliquide.de/sites/industry_de/files/2016/07/15/aligal_schutzgase.pdf), (accessed 24.04.2020).
- [15] Wittgas, “Modified Atmosphere Packaging – Wie Verpacken unter Schutzatmosphäre die Haltbarkeit von Lebensmitteln verlängert.” <https://www.wittgas.com/de/beratung-service/whitepapers/verpacken-unter-schutzatmosphaere.html>, (accessed 29.04.2020).
- [16] Schutzgasverpacken, “MAP-Anwendungen Käse.” <https://www.schutzgasverpacken.de/applications/modified-atmosphere-packaging-cheesel>, (accessed 24.04.2020).
- [17] B. A. Morris, “3 - packaging equipment,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging* (B. A. Morris, ed.), Plastics Design Library, pp. 51 – 66, Oxford: William Andrew Publishing, 2017.
- [18] B. A. Morris, “2 - converting processes,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging* (B. A. Morris, ed.), Plastics Design Library, pp. 25 – 49, Oxford: William Andrew Publishing, 2017.
- [19] G. L. Robertson, *Food packaging: principles and practice*. CRC press, 2013.
- [20] A. Riley, “14 - plastics manufacturing processes for packaging materials,” in *Packaging Technology* (A. Emblem and H. Emblem, eds.), pp. 310 – 360, Woodhead Publishing, 2012.
- [21] E. M. Mount, “7 - coextrusion equipment for multilayer flat films and sheets,” in *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)* (J. R. Wagner, ed.), Plastics Design Library, pp. 99 – 122, William Andrew Publishing, second edition ed., 2016.
- [22] J. Vlachopoulos, J. Müller, N. Polychronopoulos, and S.-I. Tanifuji, *Flat Film and Sheet Dies*, pp. 113–140. 12 2012.
- [23] E. B. Guttoff and E. D. Cohen, “14 - water- and solvent-based coating technology,” in *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)* (J. R. Wagner, ed.), Plastics Design Library, pp. 205 – 234, William Andrew Publishing, second edition ed., 2016.
- [24] J. R. Wagner, “10 - blown film, cast film, and lamination processes,” in *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)* (J. R. Wagner, ed.), Plastics Design Library, pp. 137 – 145, William Andrew Publishing, second edition ed., 2016.

- [25] G. Habenicht, *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, ch. Klebstoffarten, pp. 169–261. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [26] E. J. Lightfoot and E. D. Cohen, *Roll-to-Roll Manufacturing*, ch. Coating and Solidification (2), pp. 19–63. John Wiley & Sons, Ltd, 2018.
- [27] E. Kommission, “VERORDNUNG (EU) Nr. 10/2011 DER KOMMISSION über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen (2011).” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=celex:32011R0010>, (accessed 22.04.2020).
- [28] B. A. Morris, “6 - polymer blending for packaging applications,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging* (B. A. Morris, ed.), Plastics Design Library, pp. 149 – 177, Oxford: William Andrew Publishing, 2017.
- [29] K. Kaiser, M. Schmid, and M. Schlummer, “Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review,” *Recycling*, vol. 3, p. 1, 12 2017.
- [30] J.-P. Schweitzer, S. Gionfra, M. Pantzar, D. Mottershead, E. Watkins, F. Petsinaris, P. ten Brink, E. Ptak, C. Lacey und C. Janssens (2018), “Ausgepackt: Über den Zusammenhang von Plastikverpackungen mit Lebensmittelabfällen, Institute for European Environmental Policy.” [http://www.planet-wissen.de/laender\\_leute/aegypten/kairo/video\\_kairo.jsp](http://www.planet-wissen.de/laender_leute/aegypten/kairo/video_kairo.jsp), (accessed 22.04.2020).
- [31] A. Mieth, E. Hoekstra, and C. Simoneau, “Guidance for the identification of polymers in multilayer films used in food contact materials: User guide of selected practices to determine the nature of layers,” *Publications Office of the European Union*, 2016.
- [32] arm analysis, “Schmelzpunkt EVOH Barrierschicht mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmen.” <https://www.arm-alysis.de/tag/evoh-schmelzpunkt/>, (accessed 08.10.2020).
- [33] M. L. Maspoch, E. Franco-Urquiza, O. O. Santana, J. Gamez-Perez, and A. B. Martinez, “Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique,” *Express polymer letters*, vol. 4, no. 3, pp. 153–160, 2010.
- [34] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014 ed., 2014.
- [35] E. Baur, T. A. Osswald, and N. Rudolph, “5 - plastic materials,” in *Plastics Handbook* (E. Baur, T. A. Osswald, and N. Rudolph, eds.), pp. 337 – 578, Hanser, 2019.
- [36] S. Geier, H. Schmitz, U. Göschel, P. Eyerer et al., *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, ch. Synthetische Kunststoffe, pp. 115–1201. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.



- [37] A. Riley, “12 - basics of polymer chemistry for packaging materials,” in *Packaging Technology* (A. Emblem and H. Emblem, eds.), pp. 262 – 286, Woodhead Publishing, 2012.
- [38] J. Breil, “12 - oriented film technology,” in *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)* (J. R. Wagner, ed.), *Plastics Design Library*, pp. 153 – 172, William Andrew Publishing, second edition ed., 2016.
- [39] A. Emblem, “13 - plastics properties for packaging materials,” in *Packaging Technology* (A. Emblem and H. Emblem, eds.), pp. 287 – 309, Woodhead Publishing, 2012.
- [40] R. M. Patel, “2 - polyethylene,” in *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)* (J. R. Wagner, ed.), *Plastics Design Library*, pp. 17 – 34, William Andrew Publishing, second edition ed., 2016.
- [41] W. Grellmann and S. Seidler, *Kunststoffprüfung*, ch. Prüfung physikalischer Eigenschaften (6), pp. 299–404. München: Carl Hanser Verlag, 2011.
- [42] T. Hecht, *Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie: Von mechanischen Schwingungen zur Vorhersage und Interpretation von IR-Spektren*, ch. Molekülspektroskopie, pp. 1–5. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019.
- [43] R. Bottom, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, ch. Thermogravimetric Analysis (3), pp. 87–118. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [44] G. Fenske and M. E. Kraenz, “Einfluß von Spiegelverkipnungen des Michelson-Interferometers in der Fourier-Spektroskopie und Nachträgliche Numerische Korrektur der Spektren,” *Optica Acta: International Journal of Optics*, vol. 23, no. 4, pp. 265–277, 1976.
- [45] Technische Universität München, “Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und Externer Reflexion (ER) an Kunststoffen.” [https://www.ar.tum.de/fileadmin/w00bfl/rkk/media\\_rkk/downloads/Seminararbeiten/Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie\\_\\_FTIR\\_\\_in\\_\\_Abgeschwaechter\\_Totalreflexion\\_\\_ATR\\_\\_und\\_Externer\\_Reflexion\\_\\_ER\\_\\_an\\_Kunststoffen.pdf](https://www.ar.tum.de/fileadmin/w00bfl/rkk/media_rkk/downloads/Seminararbeiten/Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie__FTIR__in__Abgeschwaechter_Totalreflexion__ATR__und_Externer_Reflexion__ER__an_Kunststoffen.pdf), (accessed 19.05.2020).
- [46] L. Genzel, “Fourier-Transform-Spektroskopie im Infraroten,” *Z. Anal. Chem.*, vol. 273, no. 5, pp. 391–400, 1975.
- [47] Mettler Toledo, “Webinar zur dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC).” [https://www.mt.com/at/de/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/DSC\\_TA.html](https://www.mt.com/at/de/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/DSC_TA.html), (accessed 14.05.2020).
- [48] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, ch. A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry (1), pp. 1–50. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

## Literaturverzeichnis

- [49] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics, Theory and Practice*, ch. Differential Scanning Calorimetry (DSC), pp. 1–110. München: Carl Hanser Verlag, 2004.
- [50] E. Baur, G. Harsch, and M. Moneke, *Werkstoff-Führer Kunststoffe : Eigenschaften - Prüfungen - Kennwerte*. München: Hanser, 11., aktualisierte Auflage. ed., 2019.
- [51] DIN EN ISO 527-2, *Kunststoffe- Bestimmung der Zugeigenschaften- Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*. Beuth Verlag, Berlin, 2012.
- [52] DIN EN ISO 8256, *Kunststoffe- Bestimmung der Schlagzugfähigkeit*. Beuth Verlag, Berlin, 2004.
- [53] DIN EN ISO 527-1, *Kunststoffe- Bestimmung der Zugeigenschaften- Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Beuth Verlag, Berlin, 2019.
- [54] E. Baur, T. A. Osswald, and N. Rudolph, “3 - material properties and testing methods,” in *Plastics Handbook* (E. Baur, T. A. Osswald, and N. Rudolph, eds.), pp. 45 – 175, Hanser, 2019.
- [55] NETSCH, “Kristallinität/ Kristallinitätsgrad.” <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/contract-testing/glossar/kristallinitaet/>, (accessed 21.09.2020).
- [56] O. Delgadillo-Velázquez, S. Hatzikiriakos, and M. Sentmanat, “Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends,” *Rheol. Acta*, vol. 47, pp. 19–31, 05 2008.
- [57] Polymer Service Merseburg, “Polymerblends oder auch Polymermischungen: Das Eigenschaftsbild mehrphasiger Polymermischungen.” <https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Polymerblends>, (accessed 22.09.2020).

## Anhang

### Abkürzungsverzeichnis

BoPET	Biaxial orientiertes Polyethylenterephthalat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EAA	ethylene acrylic acid
ECO	ethylen carbon monoxide
EMA	ethylene methyl acrylate
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
FTIR	Fourier- Transformations- Infrarot Spektroskopie
HDPE	High-density polyethylene
HV	Haftvermittler
ION (Na)/(Zn)	Ionomer mit Natriumionen oder Zinkionen
LDPE	Low-density polyethylene
LIMI	Lichtmikroskopie
LLDPE	Linear low-density polyethylene
MAP	Modified atmosphere packaging
MWTR	Moisture Vapor Transmission Rate
OPV	Oxygen Permeation Value
OTR	Oxygen Transmission Rate
PA6	Polyamid 6
PC	Polycarbonat
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PET-A	amorphes PET
PET-C	kristallines PET
PE-g-MAH	polyethylene- grafted maleic anhydride
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
PVOH	Polyvinylalkohol
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
VAL	Vinylalkohol
WVTR	Water Vapor Transmission Rate

## Nomenklatur

$a_{tN}$	Schlagzugzähigkeit
$\Delta p$	Druckdifferenz
$t$	Zeit
$x$	Schichtdicke
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_B$	Bruchdehnung
$\lambda$	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\sigma$	Spannung
$A$	Fläche
$D$	Diffusionsvermögen
$E_t$	Elastizitätsmodul
$H$	Enthalpie
$\Delta H$	Enthalpieänderung
$K$	Kristallisationsgrad
$MFI$	Melt Flow Index
$P$	Permeationsrate
$Q$	Permeatmenge
$S$	Löslichkeit
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_k$	Kristallisationstemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$TR$	Transmissionsrate

Datenübersicht Folien

Tabelle A1: Auffistung Proben

Nr.	Probe
K1	Billa mild feiner Gouda
K2	Natur pur Bio Emmentaler rot
K3	Natur pur Bio Emmentaler grün
K4	Natur Pur Bio Butterkäse
K5	Billa Heumilch Gouda
K6	Ja Natürlich Salzburger Bio Emmentaler
K7	Ja Natürlich Salzburger Bio Gouda
K8	Schärdinger mild feiner Butterkäse
K9	Ja Natürlich Bio Emmentaler
K10	Ja Natürlich Bio Butterkäse mit Papier
K11	Schärdinger mild feiner Bergbaron
K12	Schärdinger Butterkäse mit Papier
K13	S Budget Käseaufschnitt 3 Sorten leicht
K14	Bonbel cremiger Butterkäse
K15	Fol Epi Extra fines Classic mit recycling Material
K16	Merkur Immer Gut Emmentaler aus Bergbauern Heumilch
K17	Natur Pur Bio Gouda aus Bio Heumilch
K18	Clever Käseaufschnitt
K19	Grana Padano 20 Monate
K20	Almsenner Almfeuer
K21	Tirol Milch Premium Bergkäse Aufschnitt
K22	Spar Cheddar
K23	Ja Natürlich Bio Baron
K24	Schärdinger Der würzig-kraftige Jerome
K25	Schärdinger Der mild-feine Toastkäse
K26	Milbona Gouda jung cremig-mild
K27	Bergader Basils Rauchkäse Chili-Paprika
K28	Alpengut Almkräuterkäse
K29	Veganz Vegane Genießerscheiben mild
K30	Echt Bio Butterkäse mild fein
K31	Schärdinger der mild feine Gouda schwarze Tasse

Daten FTIR

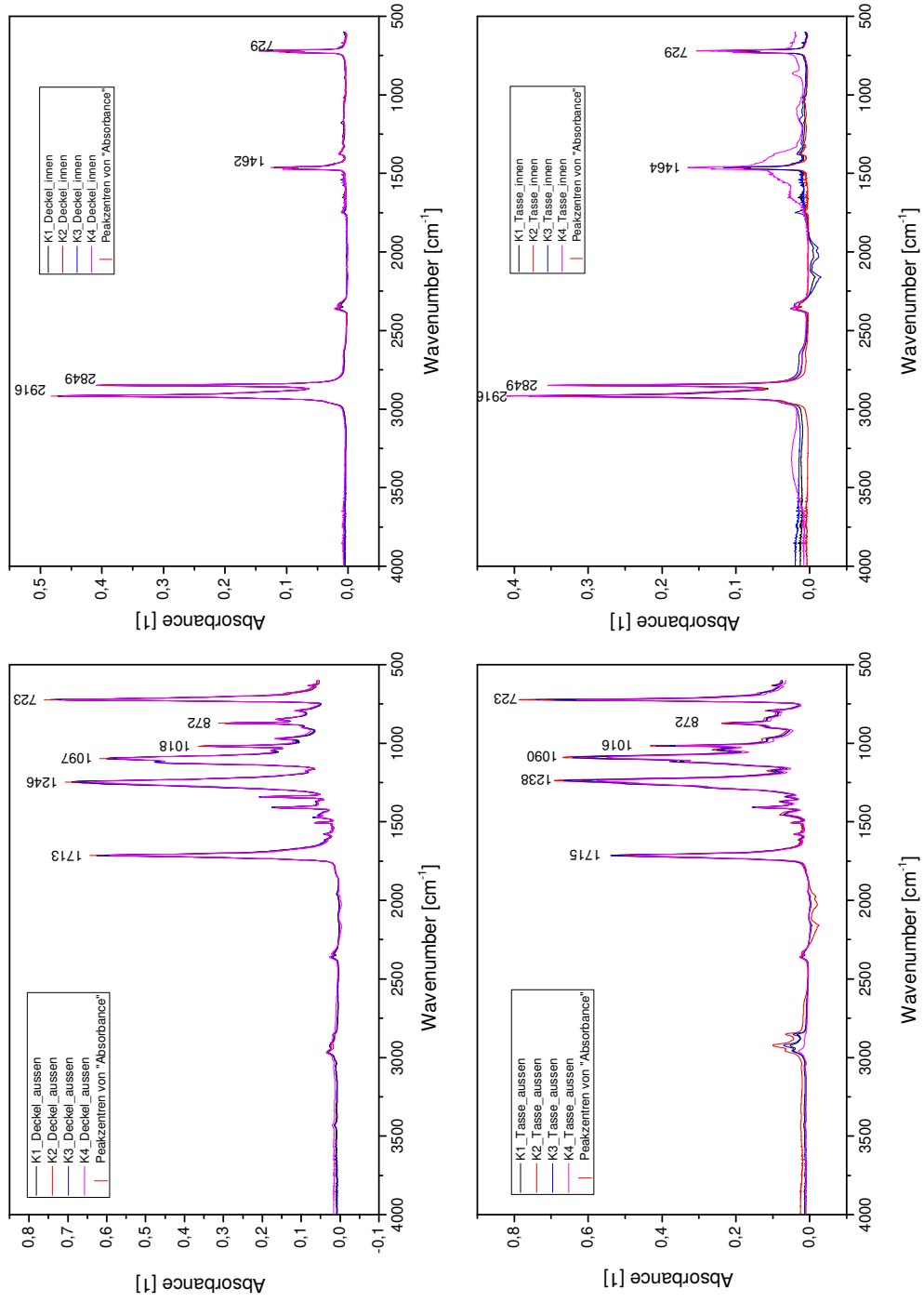


Abbildung A1: FTIR Daten K1, K2, K3, K4

Anhang

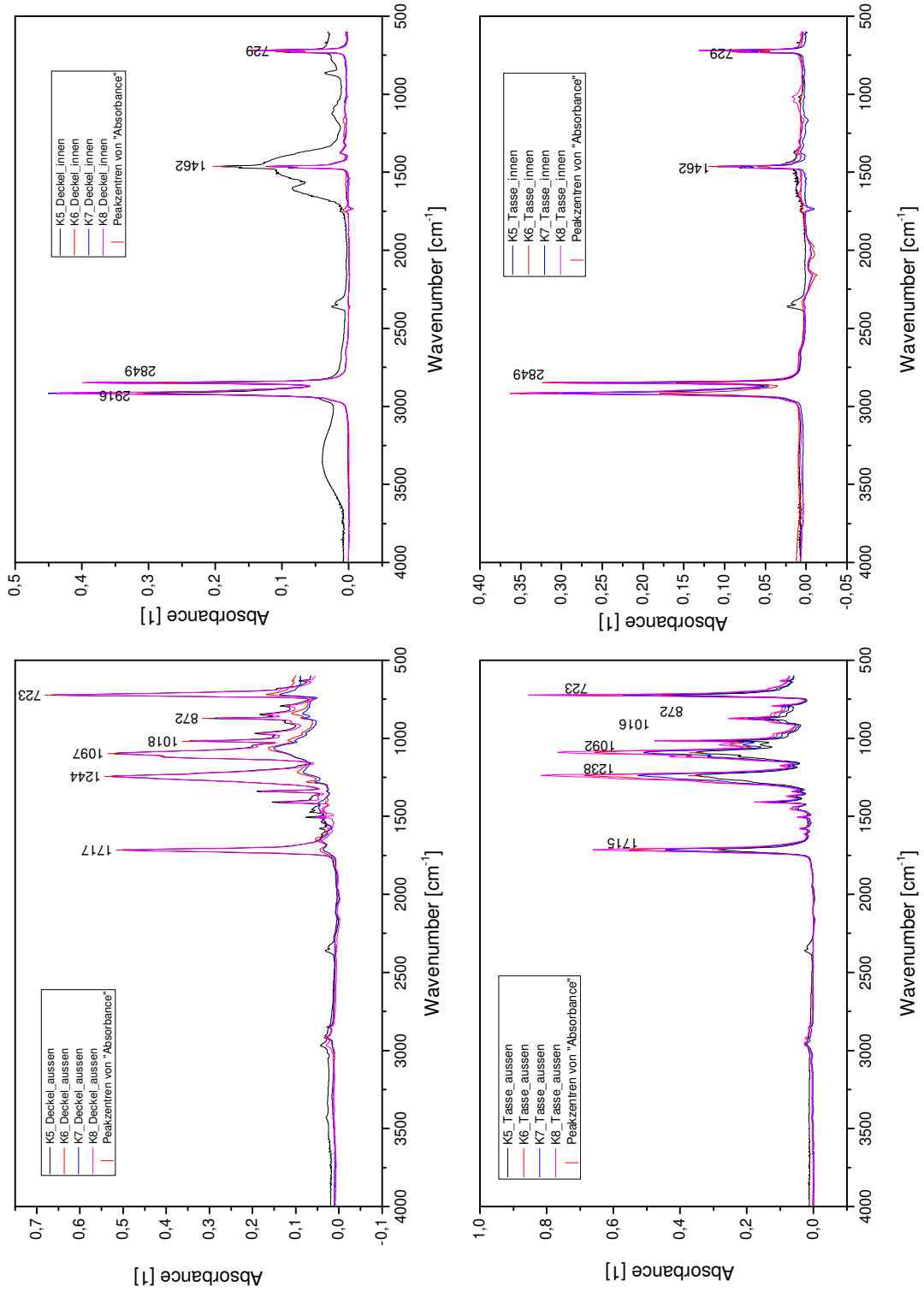


Abbildung A2: FTIR Daten K5, K6, K7, K8

Anhang

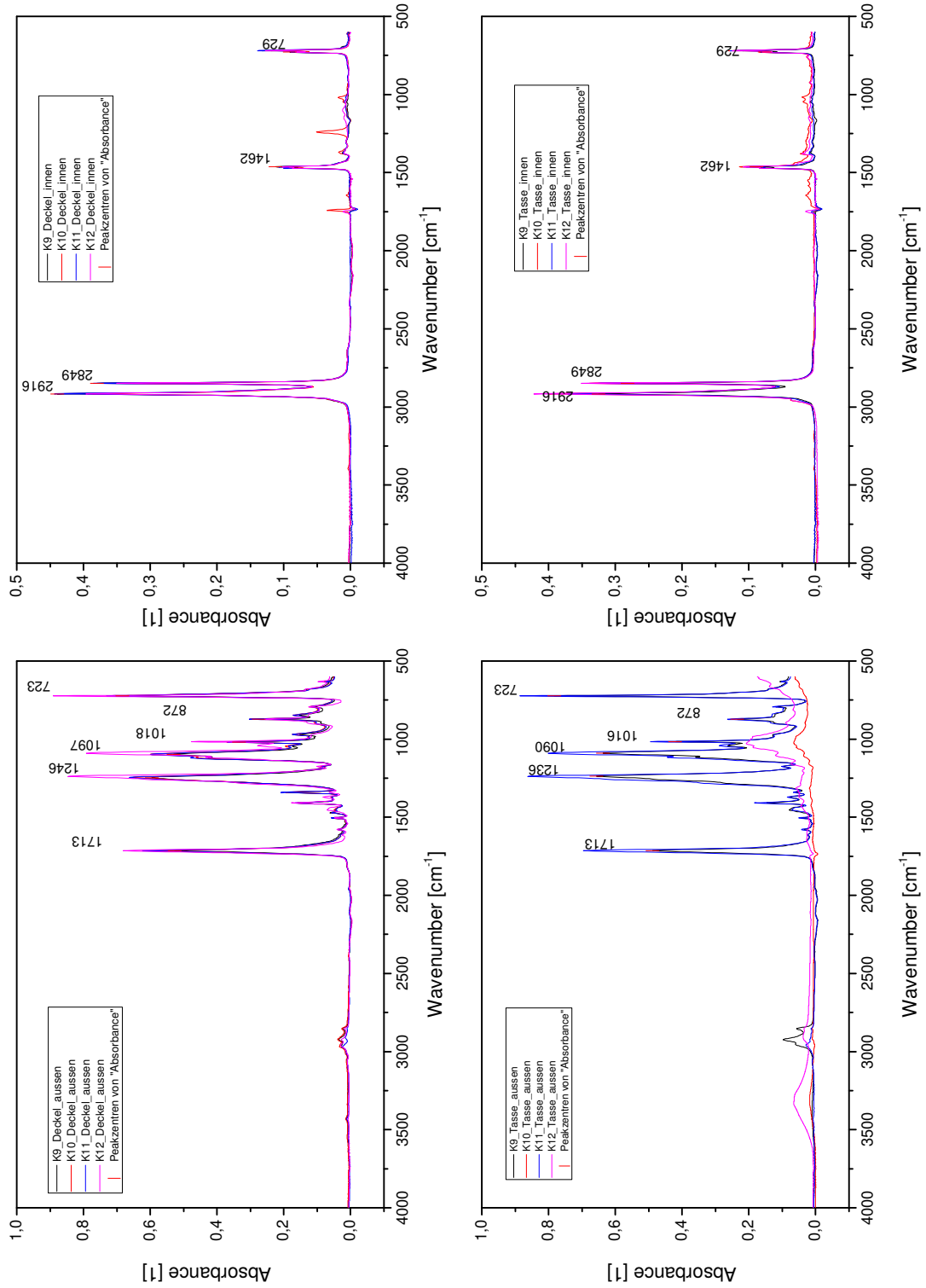


Abbildung A3: FTIR Daten K9, K10, K11, K12



Anhang

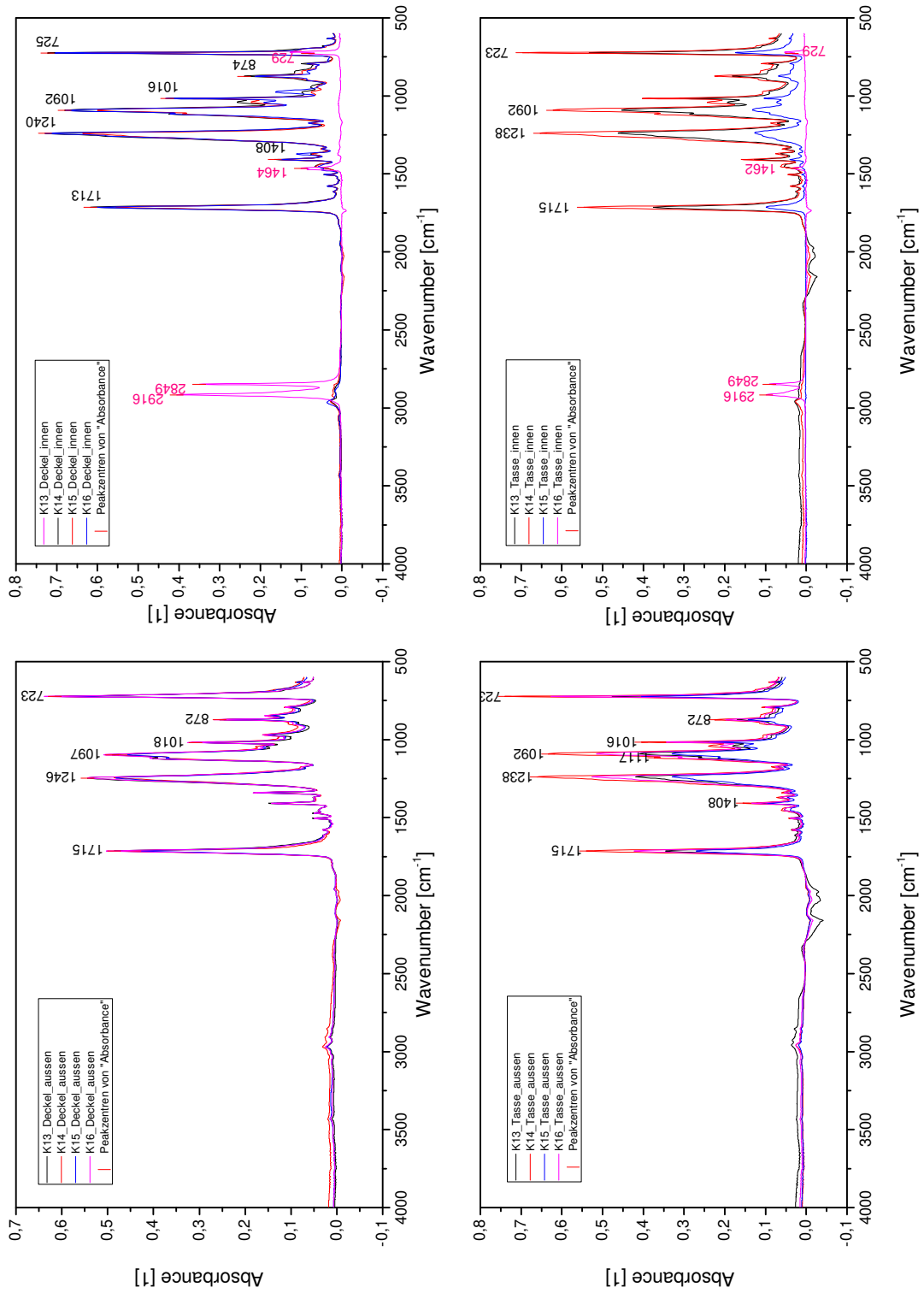


Abbildung A4: FTIR Daten K13, K14, K15, K16

Anhang

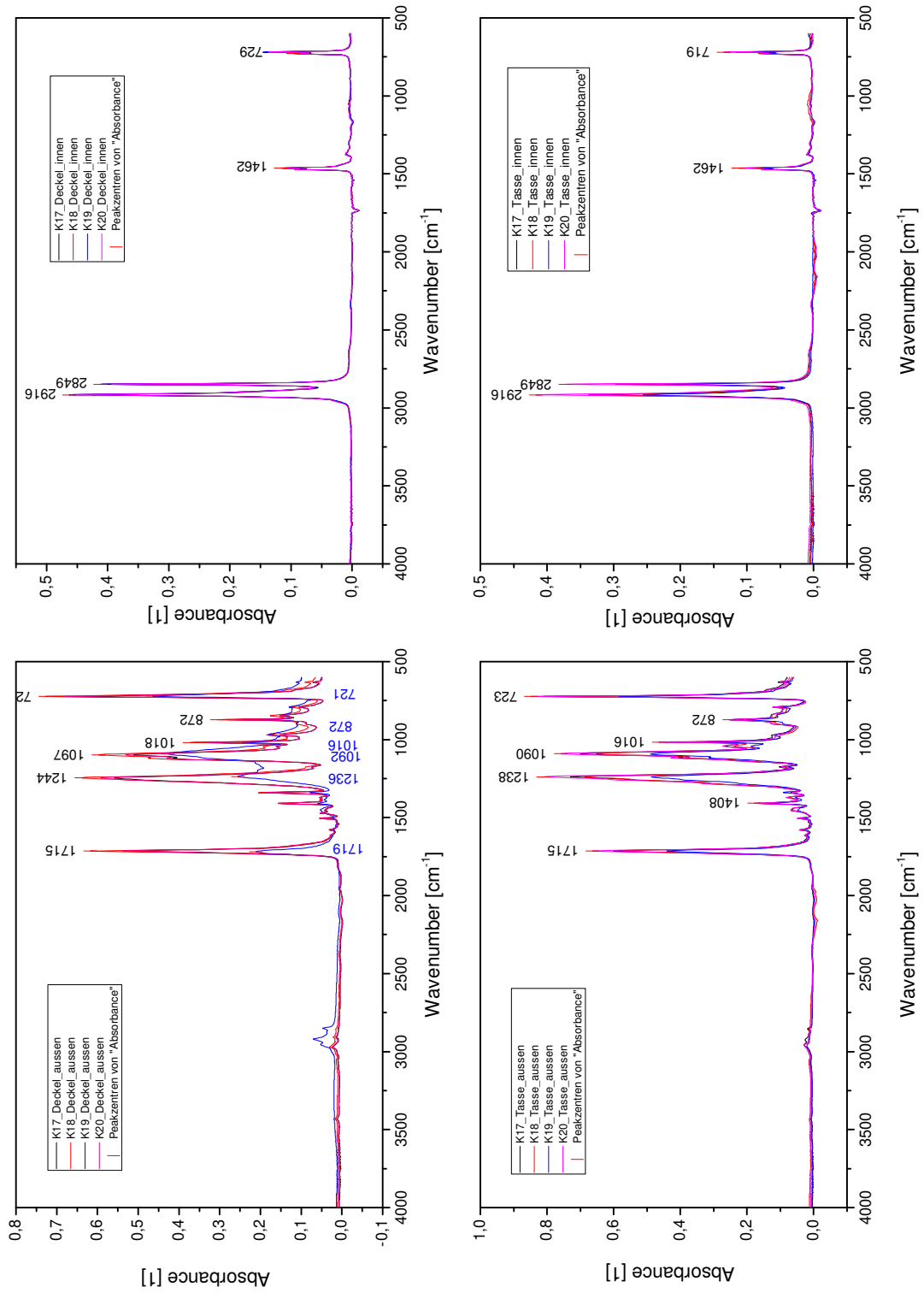


Abbildung A5: FTIR Daten K17, K18, K19, K20

Anhang

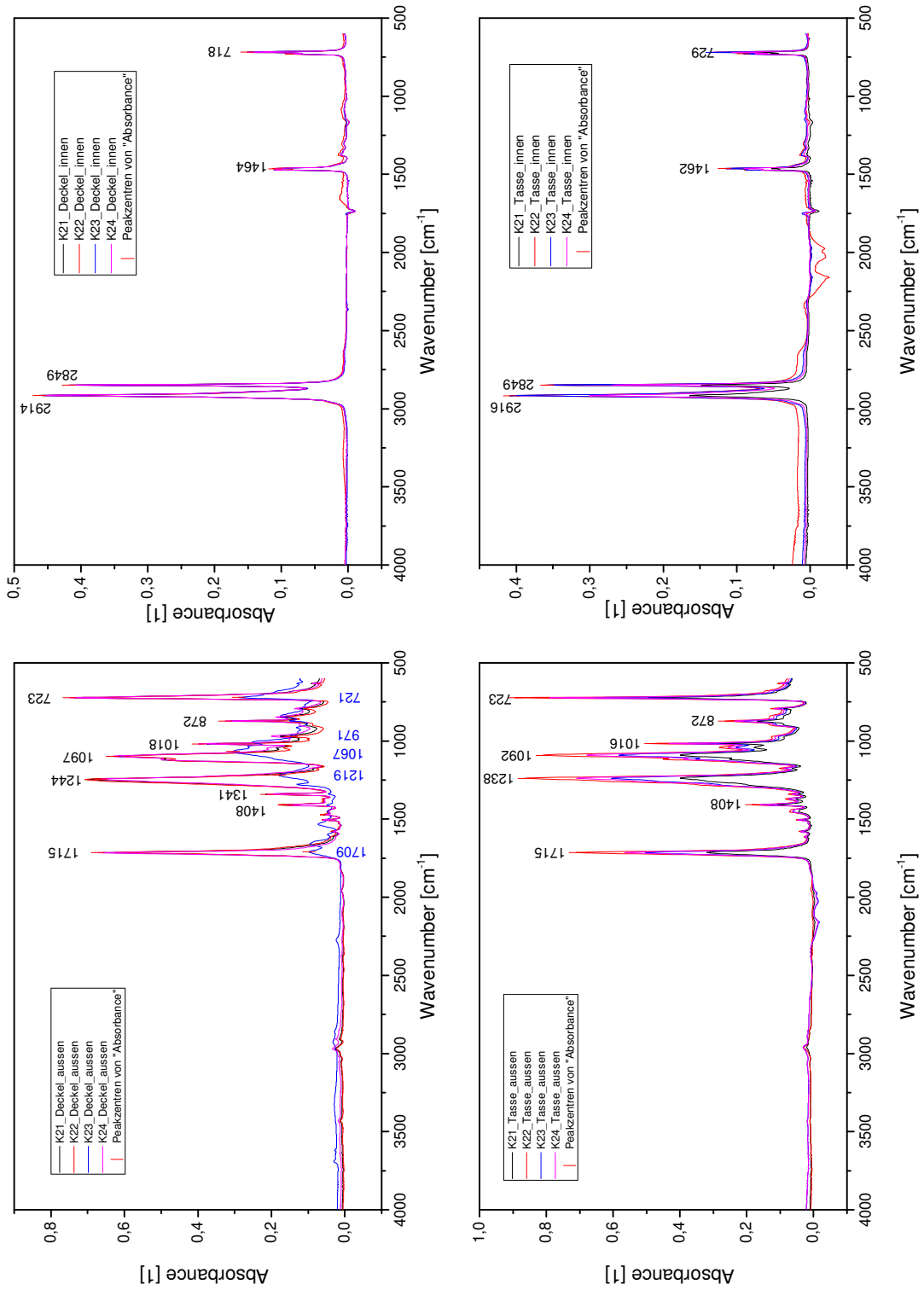


Abbildung A6: FTIR Daten K21, K22, K23, K24

Anhang

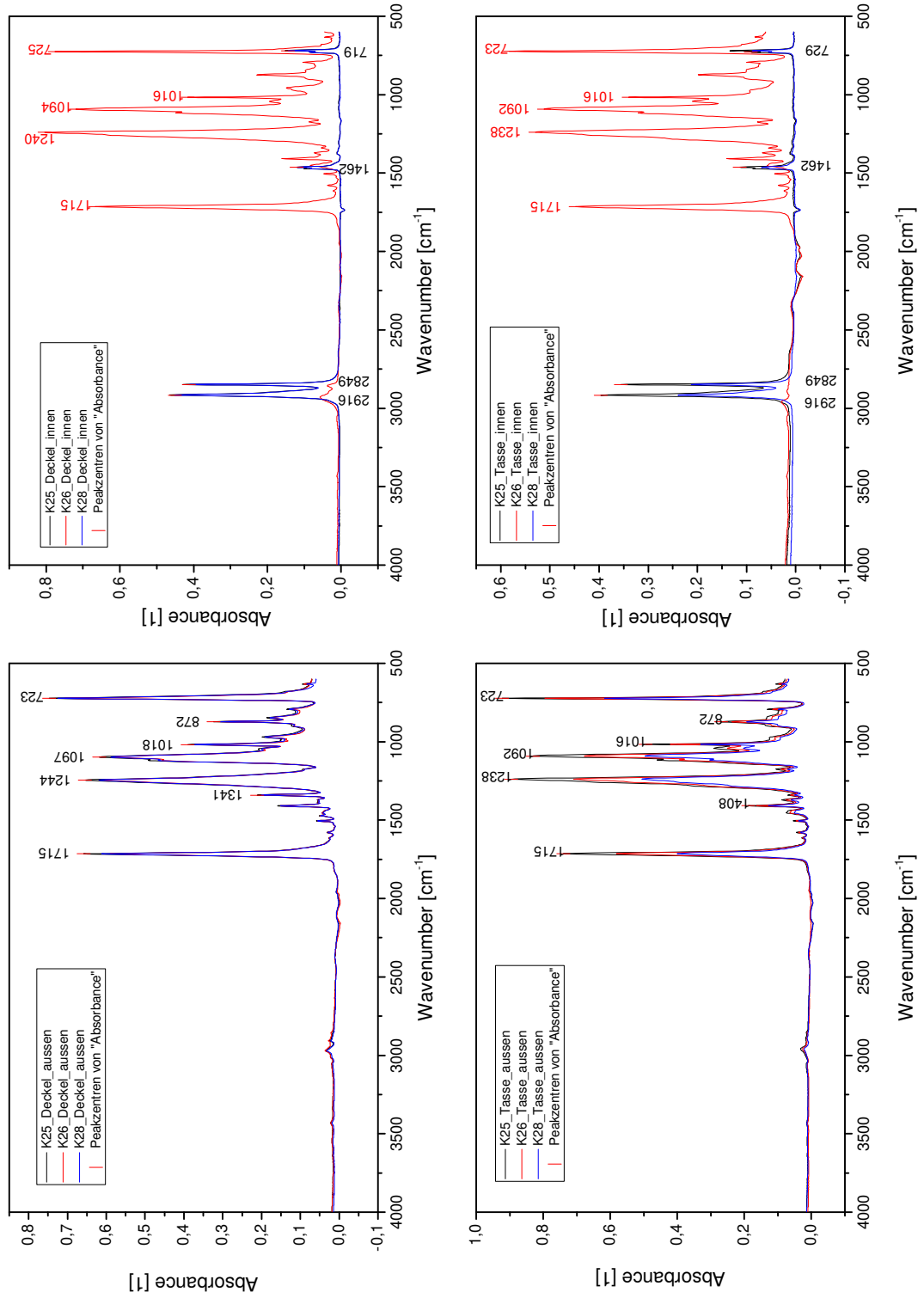


Abbildung A7: FTIR Daten K25, K26, K28

Anhang

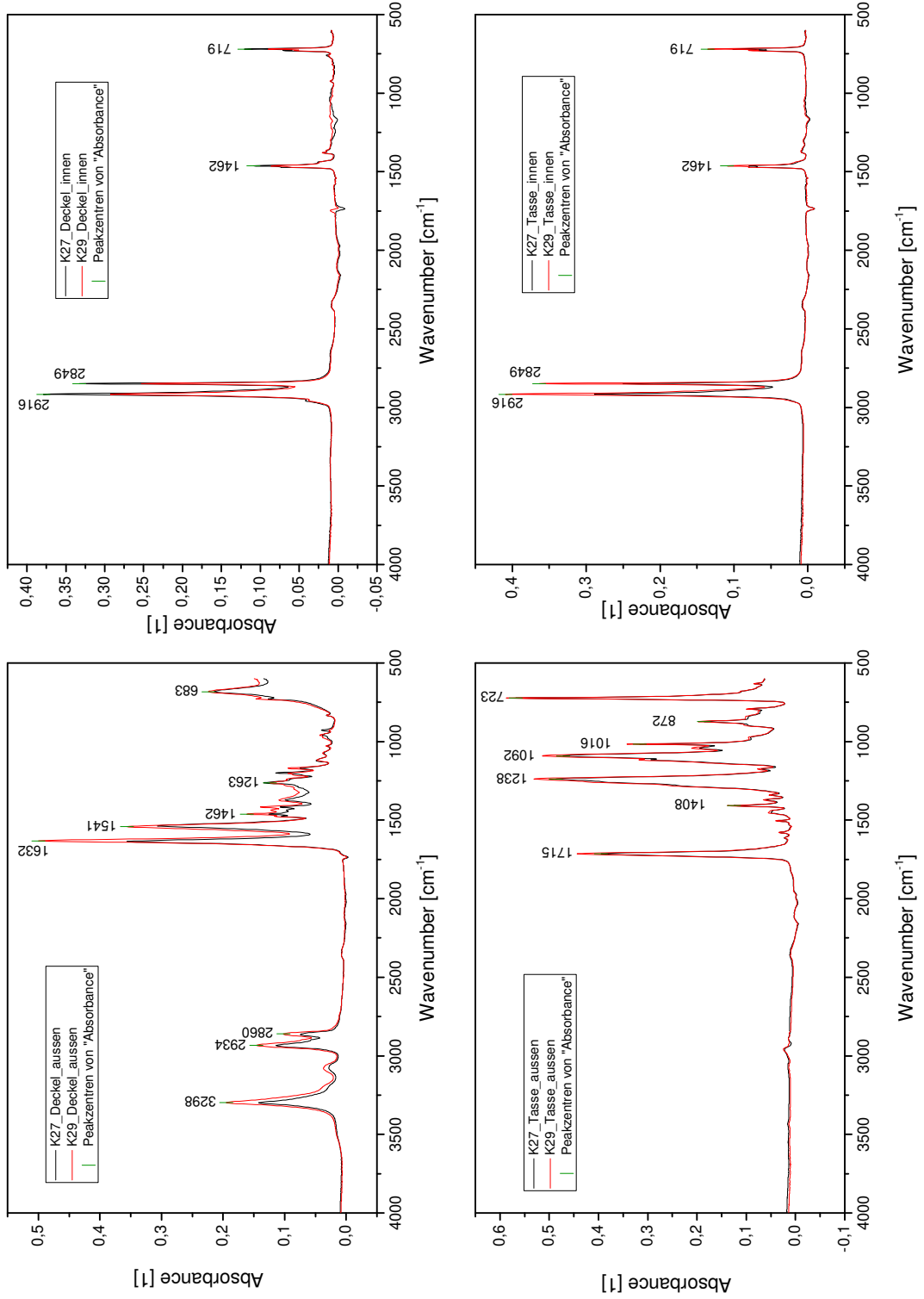


Abbildung A8: FTIR Daten K27, K29

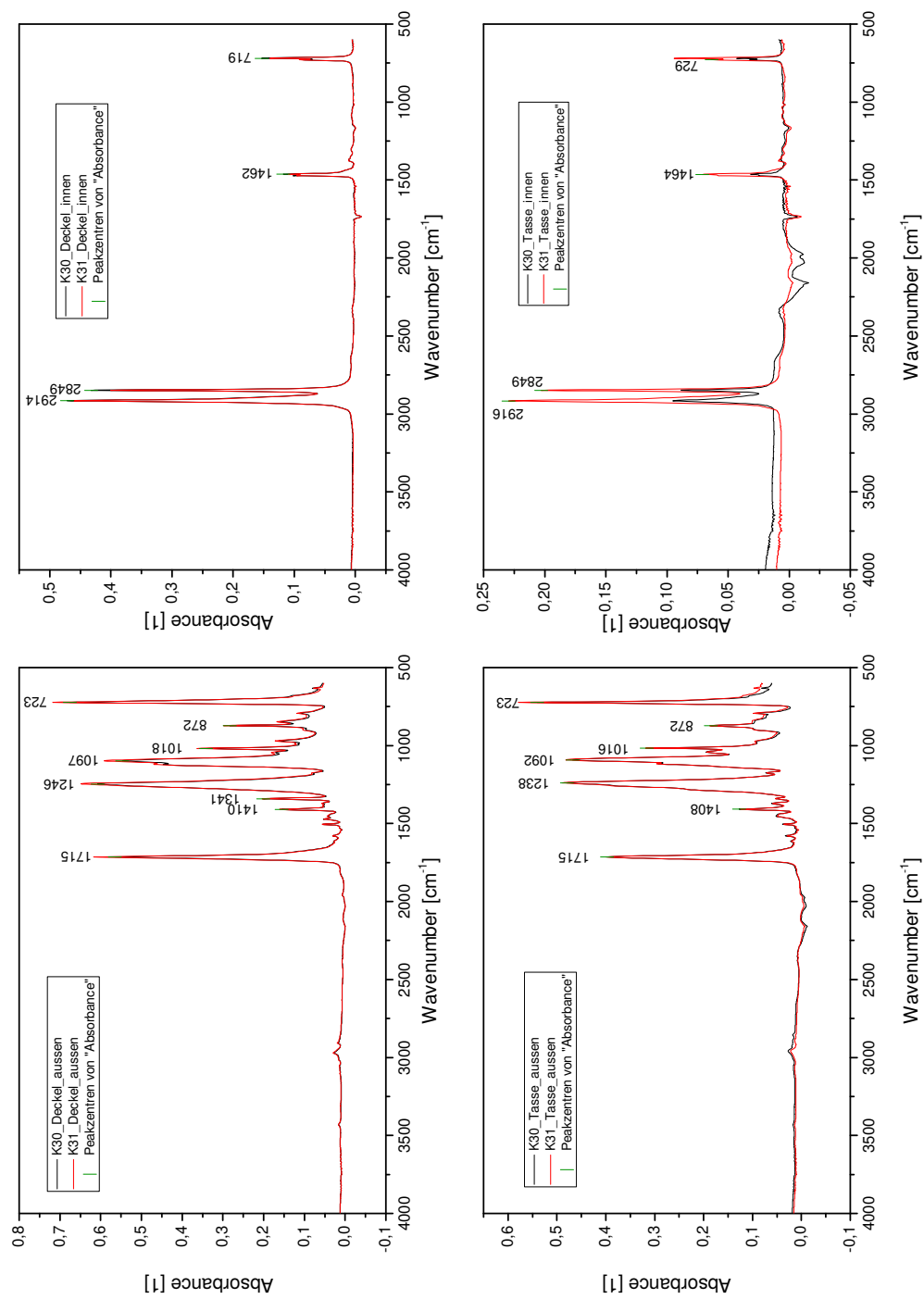


Abbildung A9: FTIR Daten K30, K31

Daten DSC

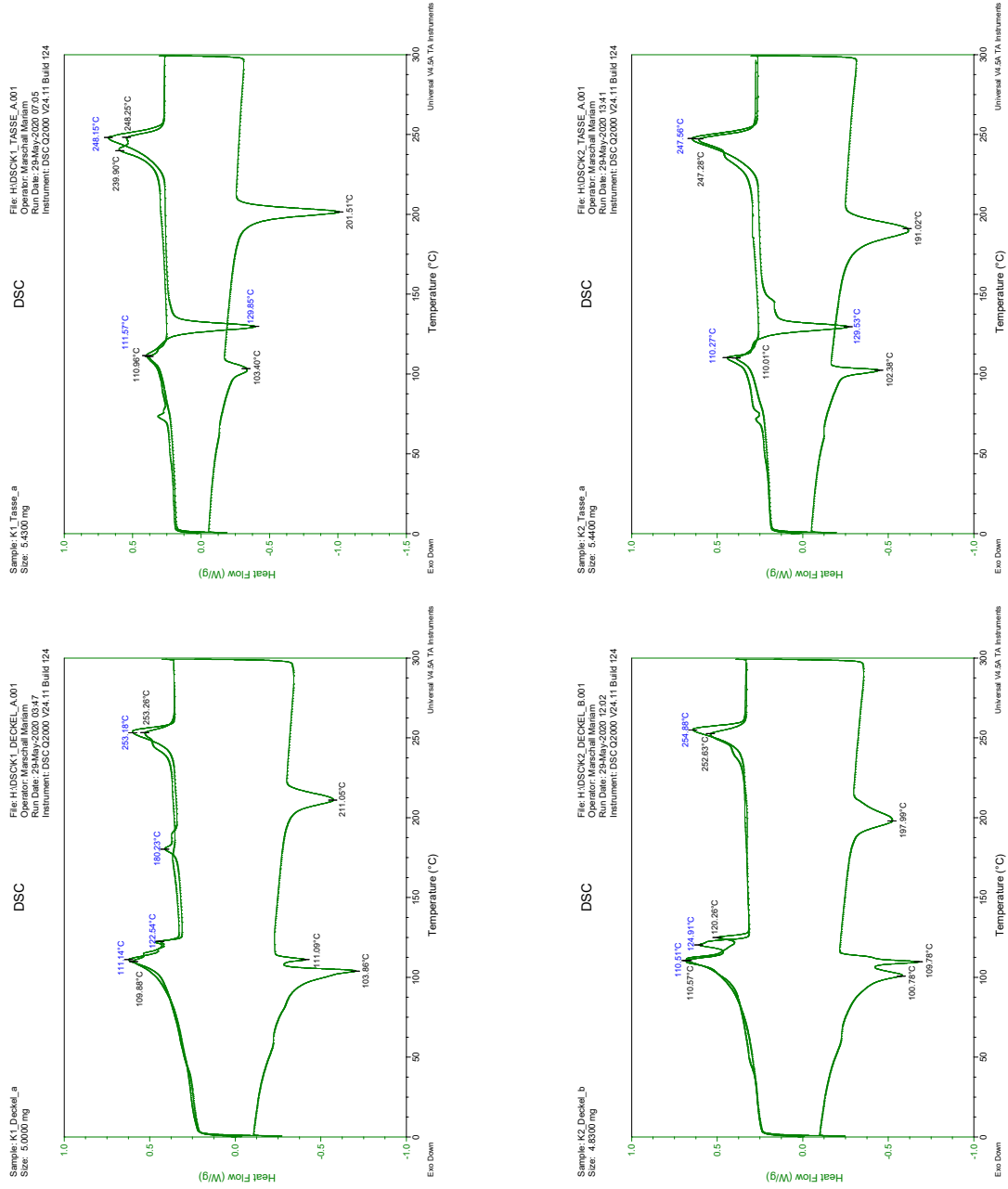


Abbildung A10: DSC Daten K1 und K2

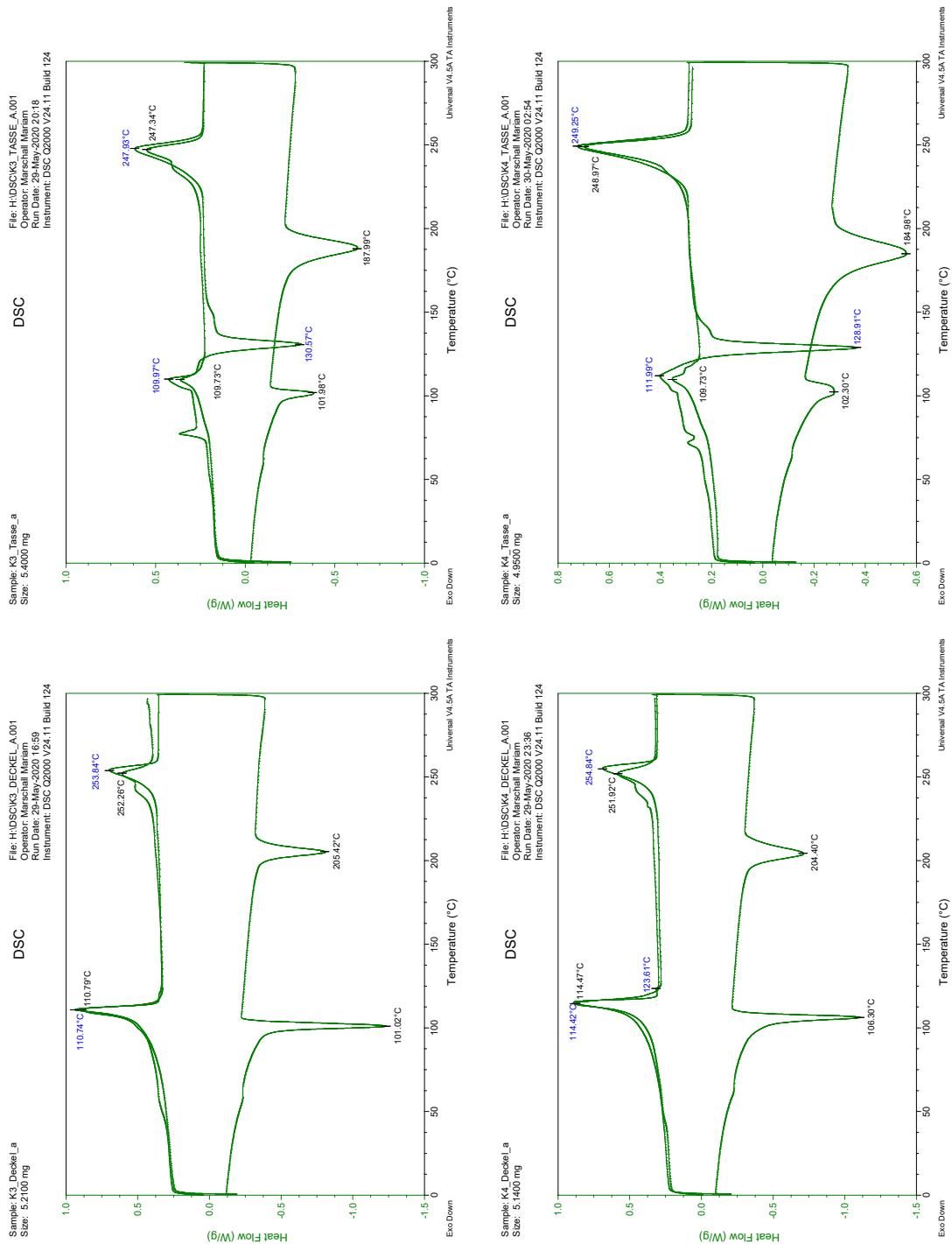


Abbildung A11: DSC Daten K3 und K4



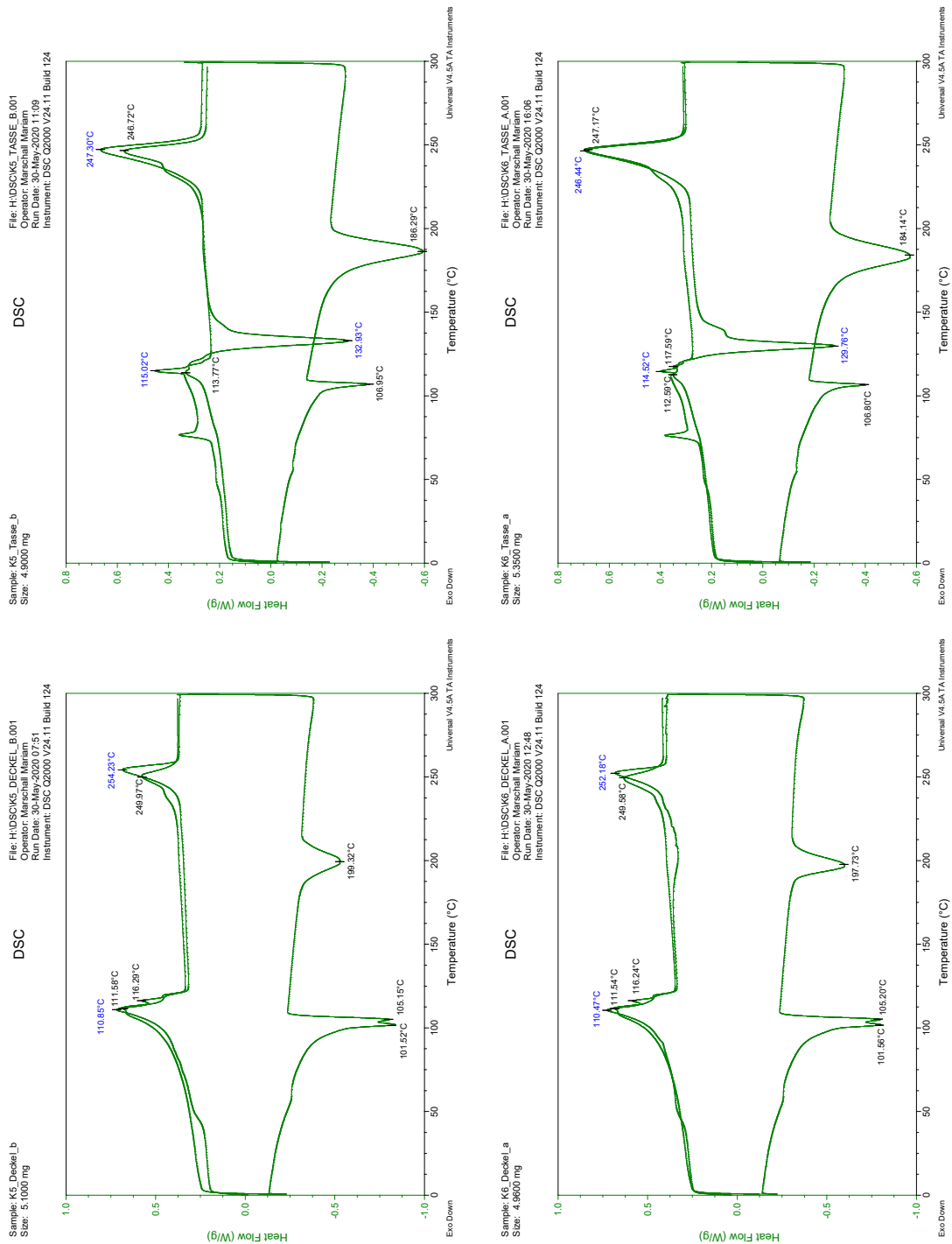


Abbildung A12: DSC Daten K5 und K6

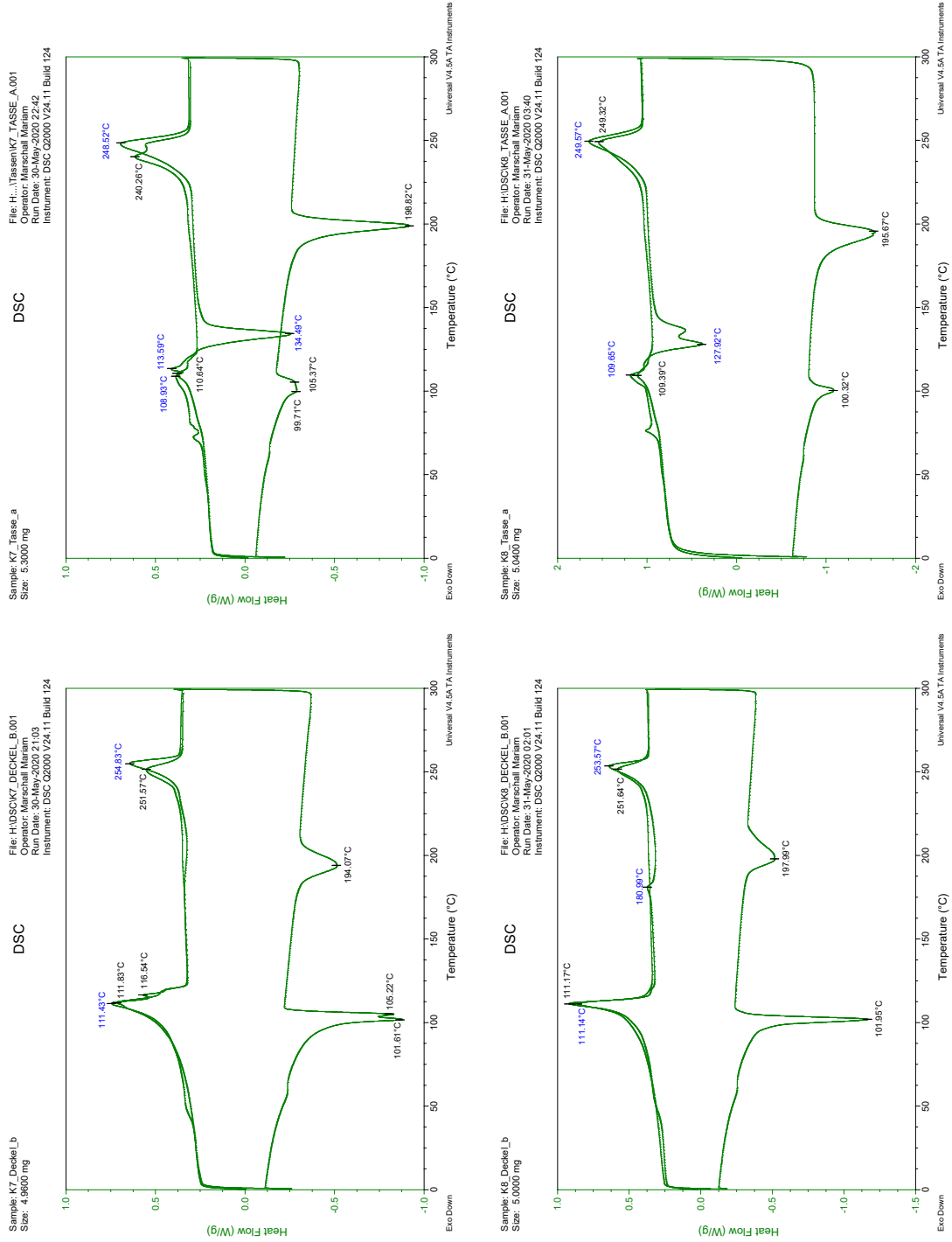


Abbildung A13: DSC Daten K7 und K8

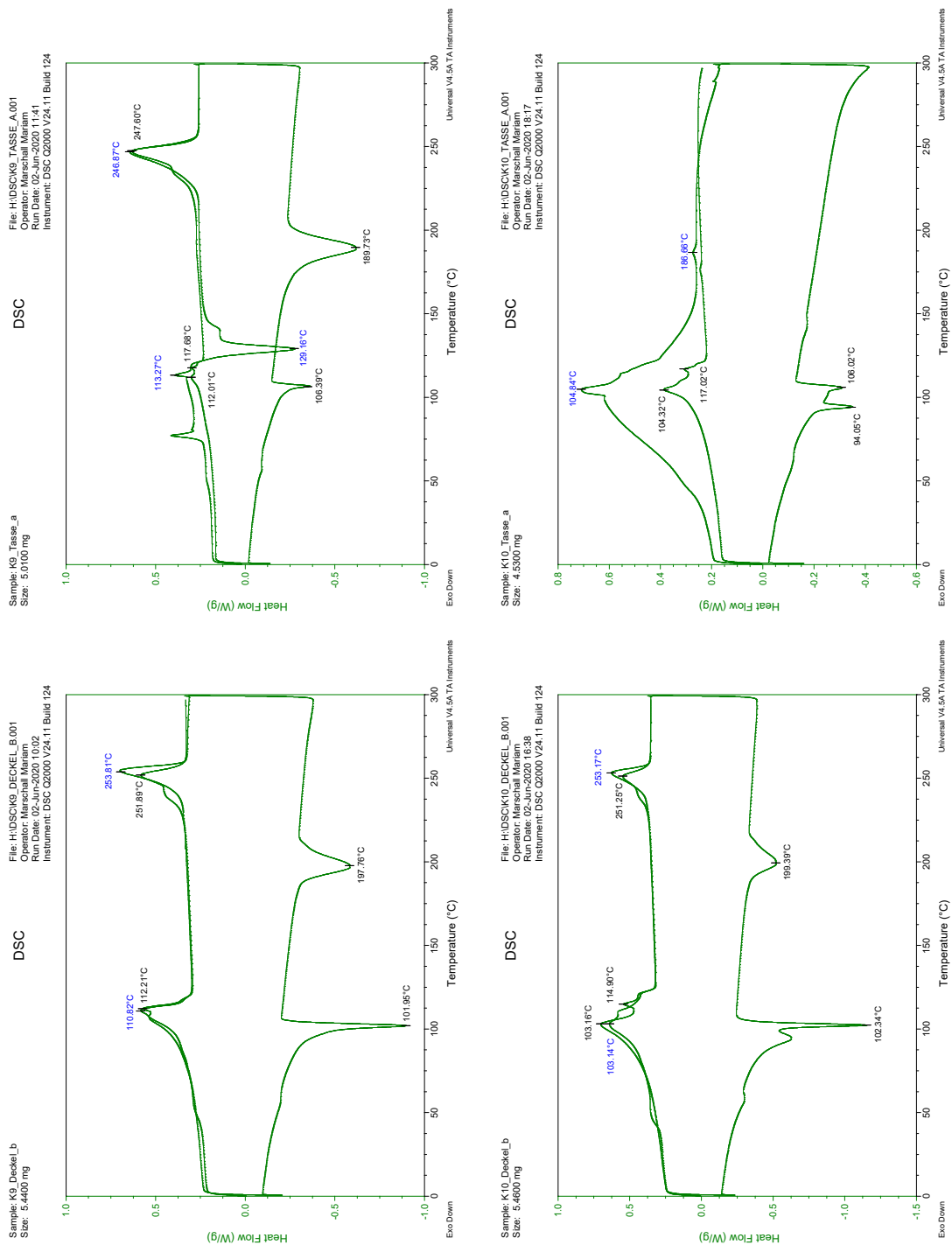


Abbildung A14: DSC Daten K9 und K10

# Anhang

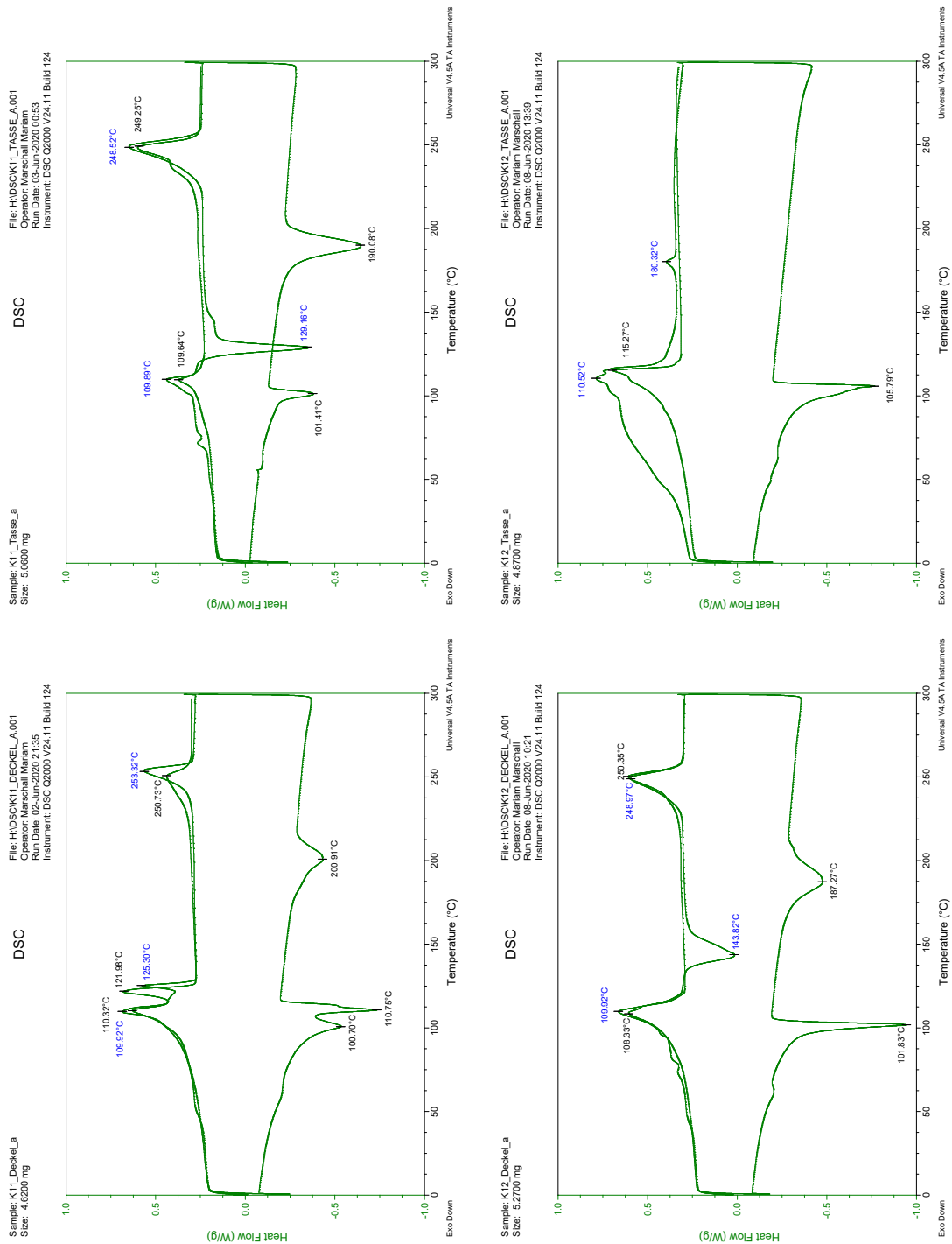


Abbildung A15: DSC Daten K11 und K12

# Anhang

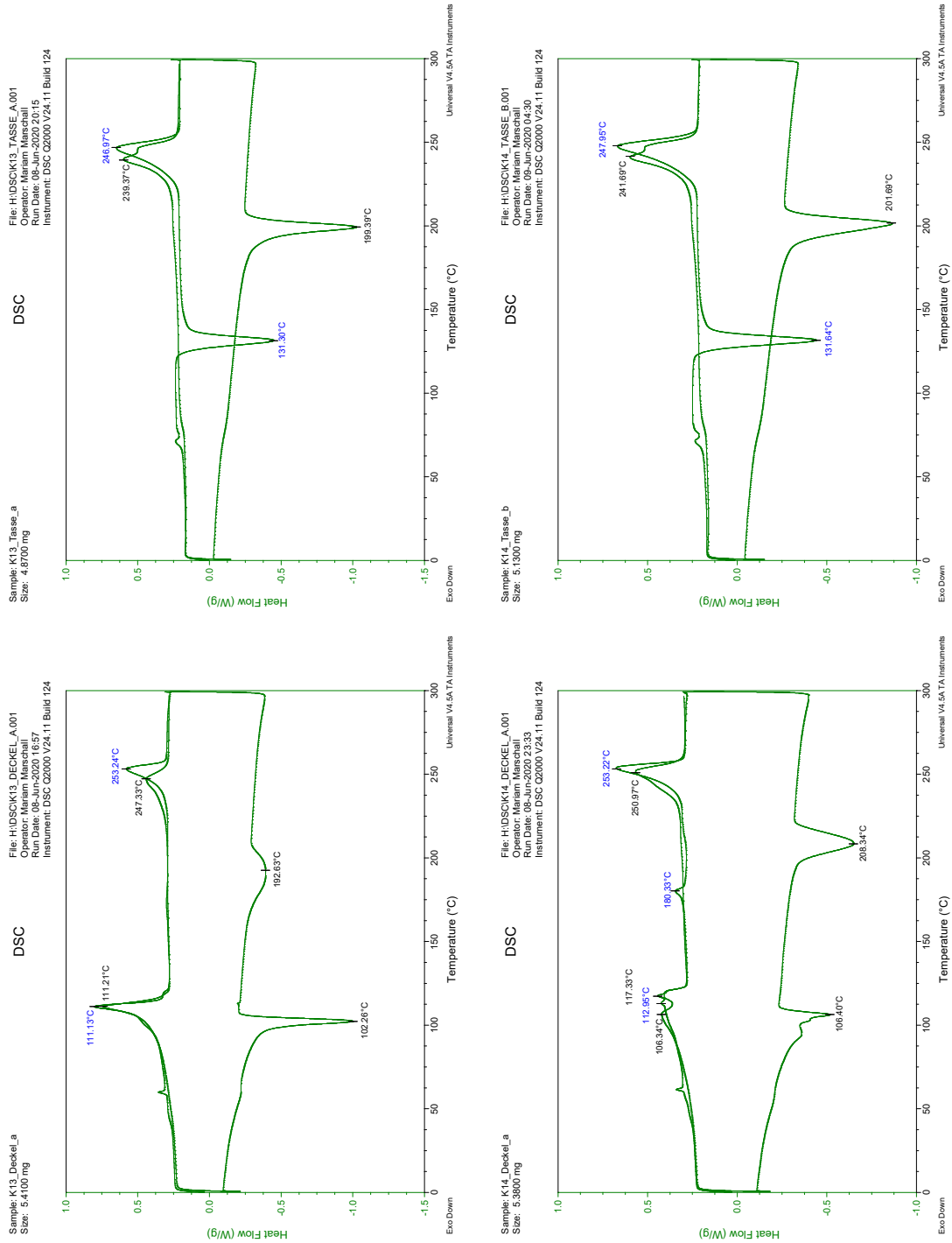


Abbildung A16: DSC Daten K13 und K14

# Anhang

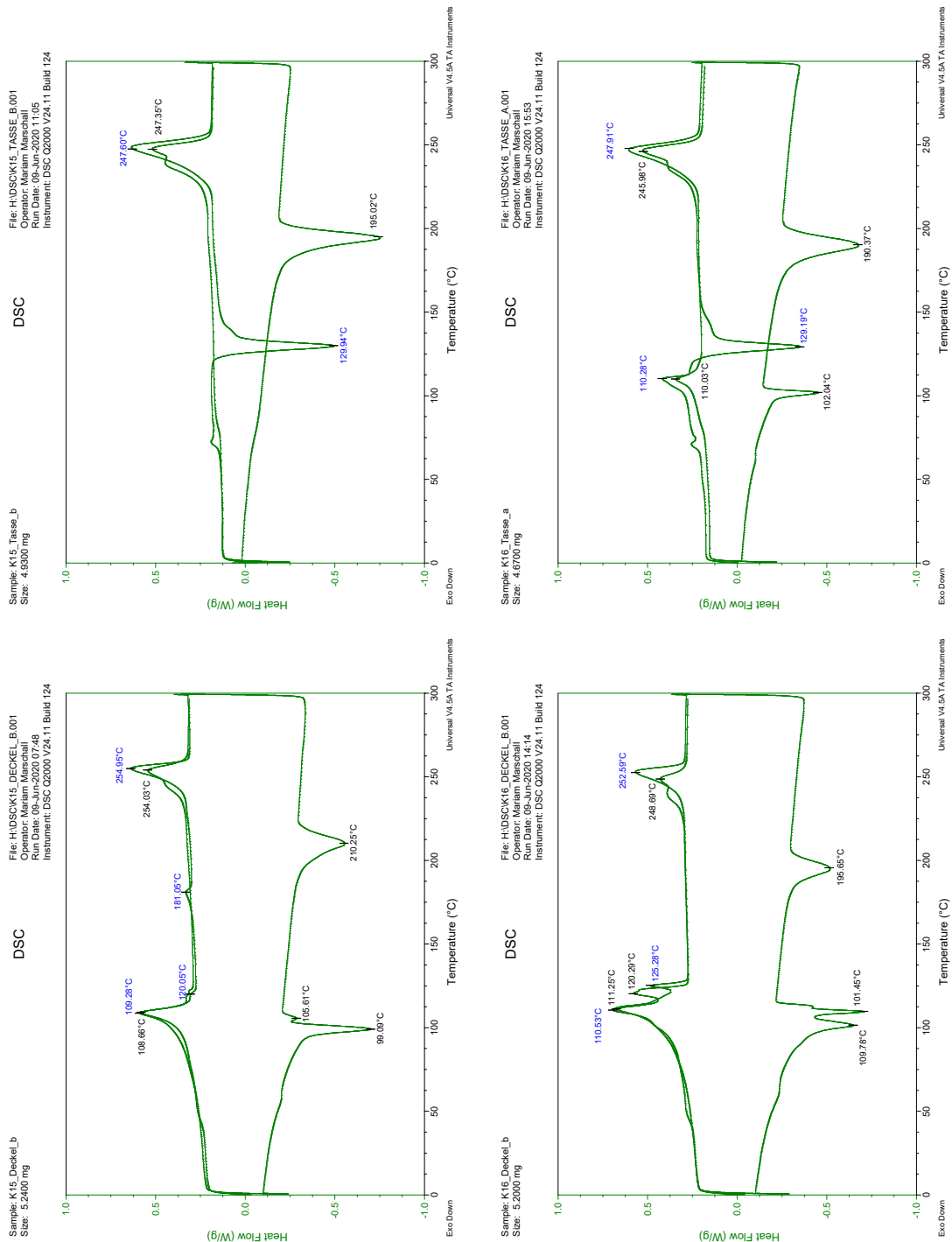


Abbildung A17: DSC Daten K15 und K16

# Anhang

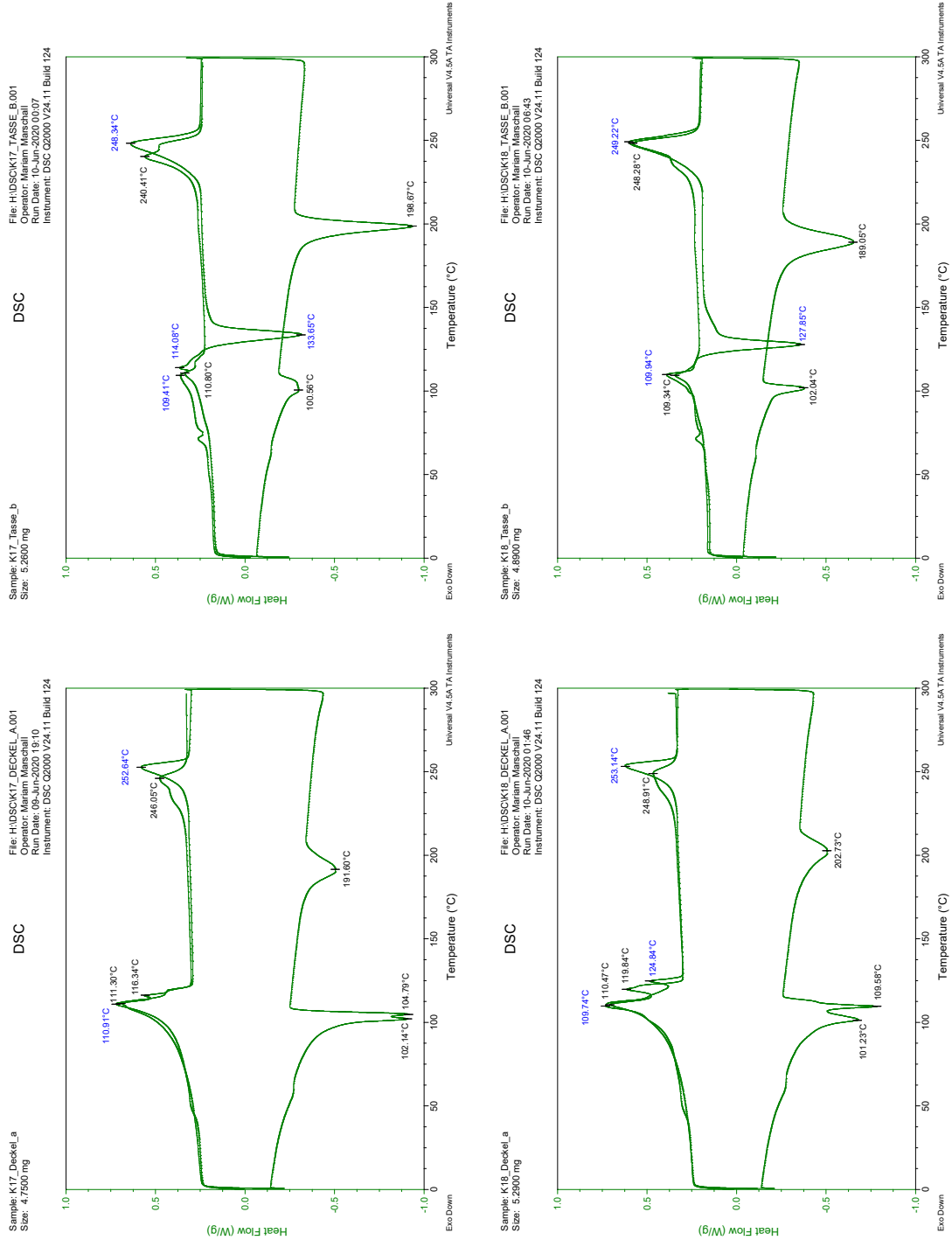


Abbildung A18: DSC Daten K17 und K18

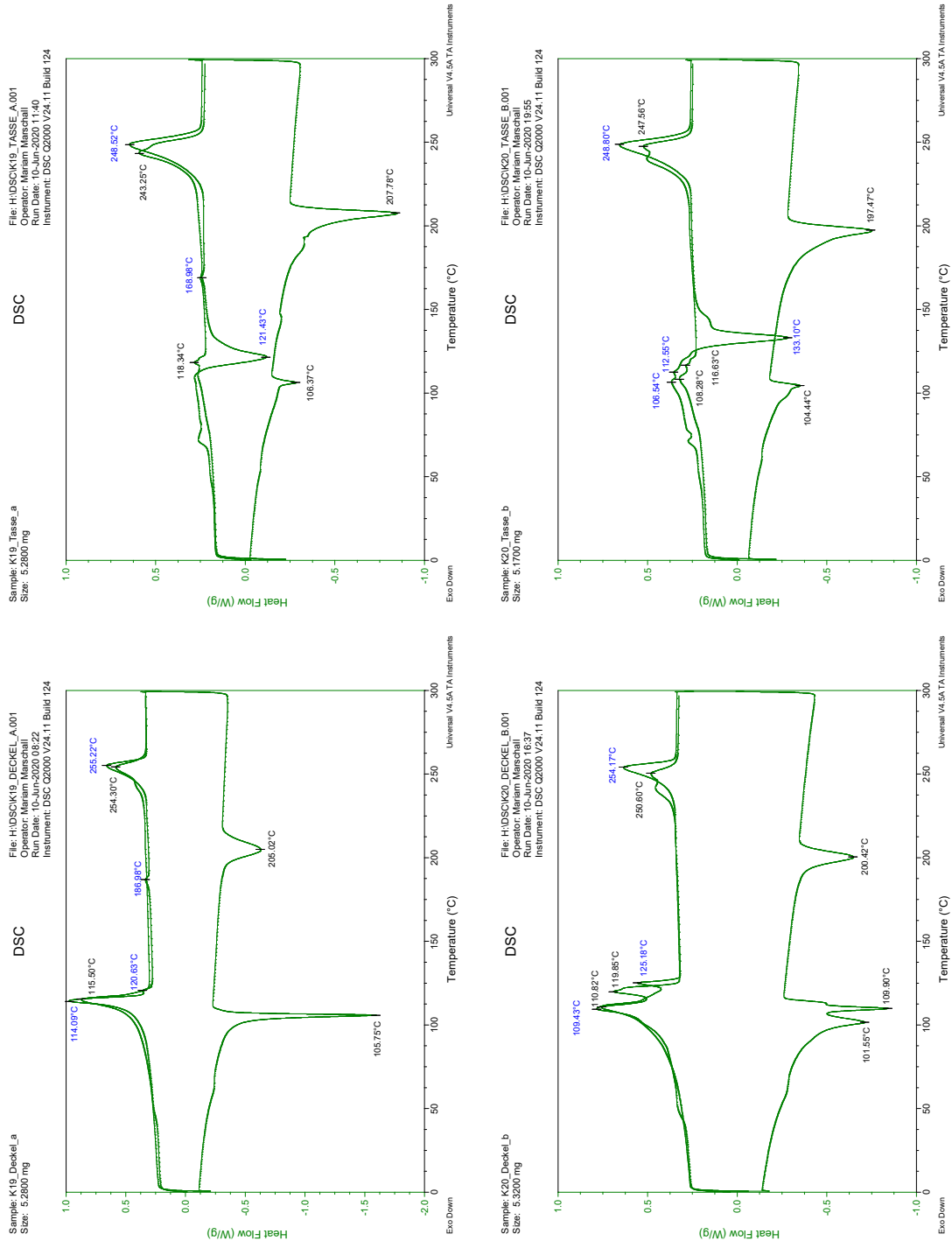


Abbildung A19: DSC Daten K19 und K20



# Anhang

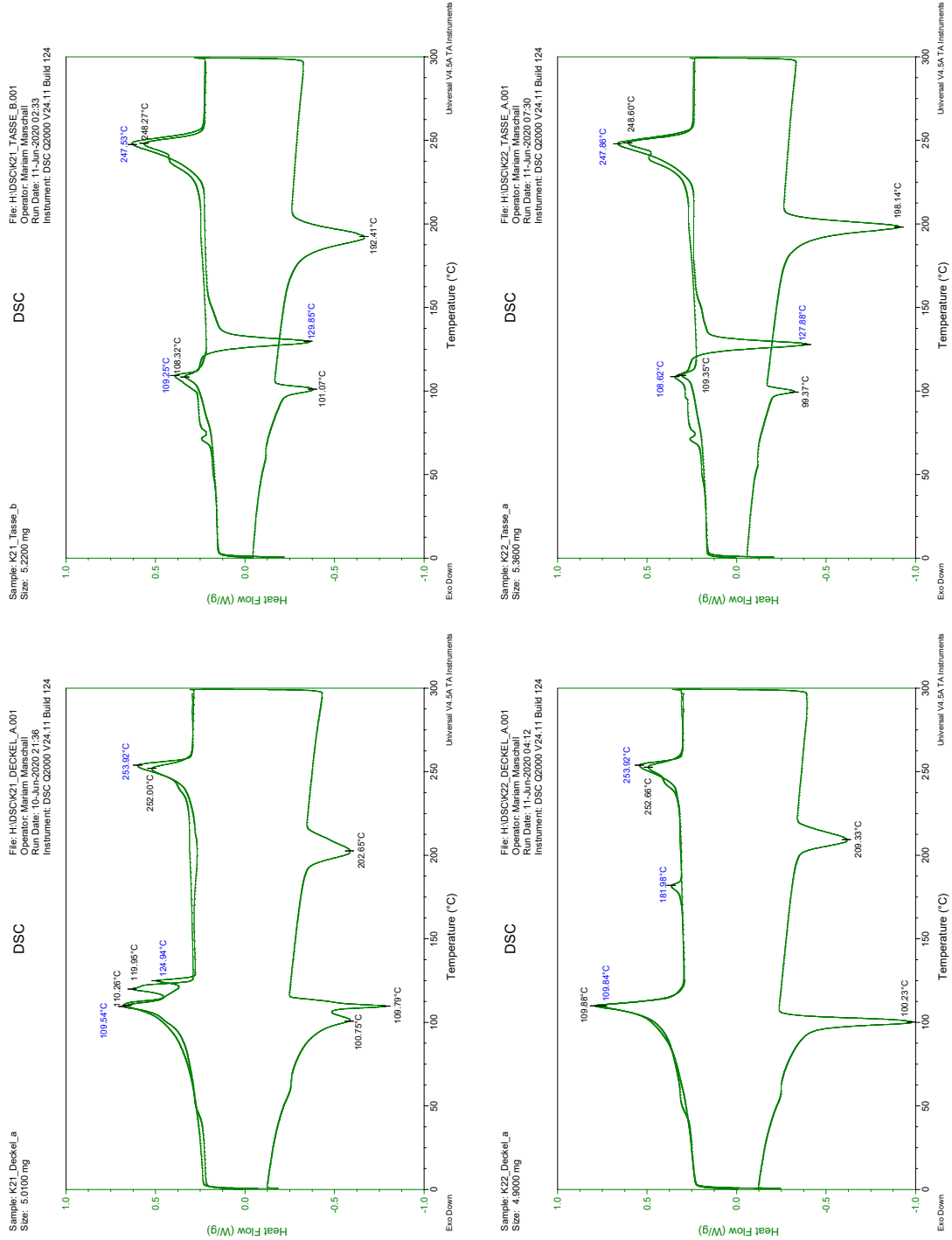


Abbildung A20: DSC Daten K21 und K22

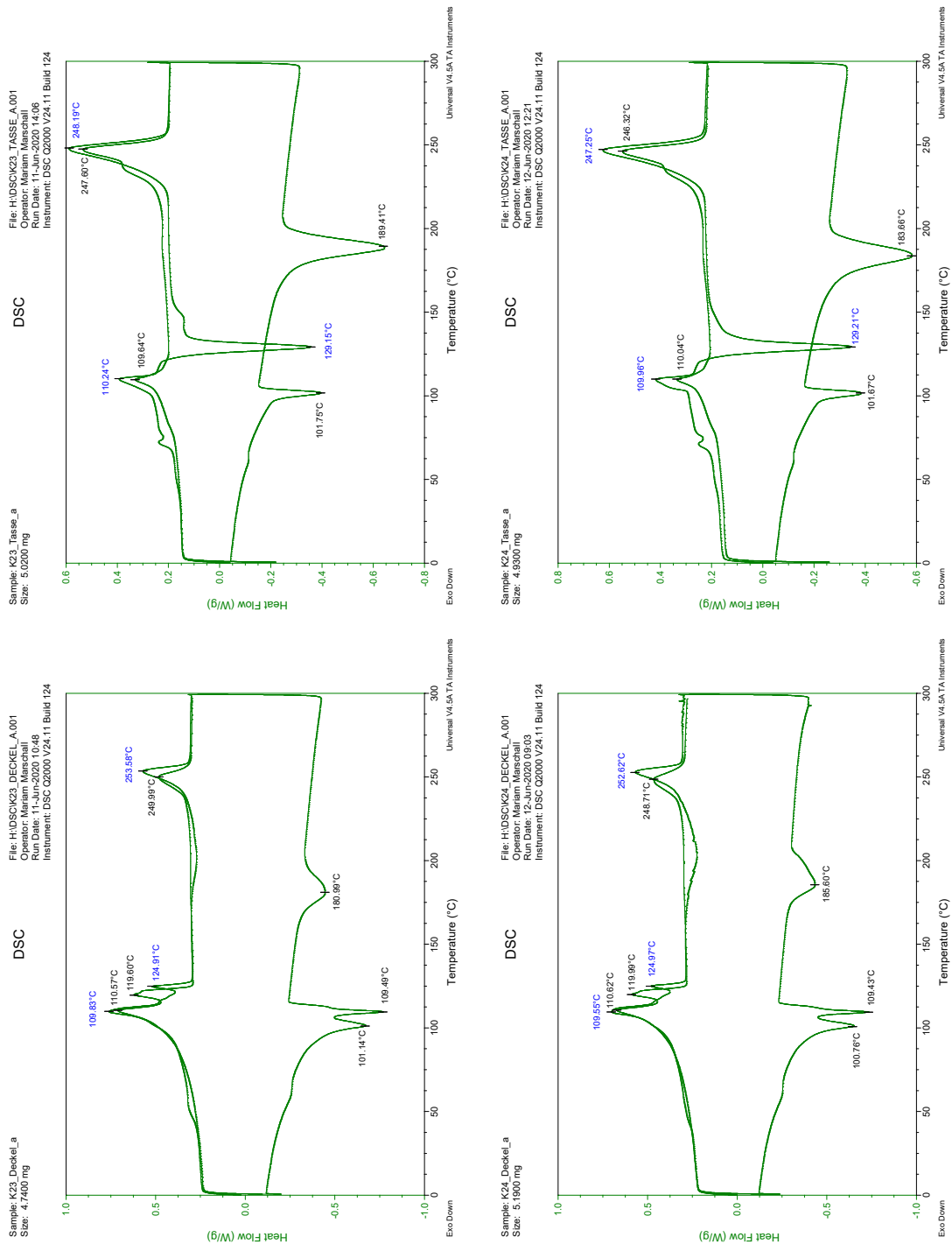
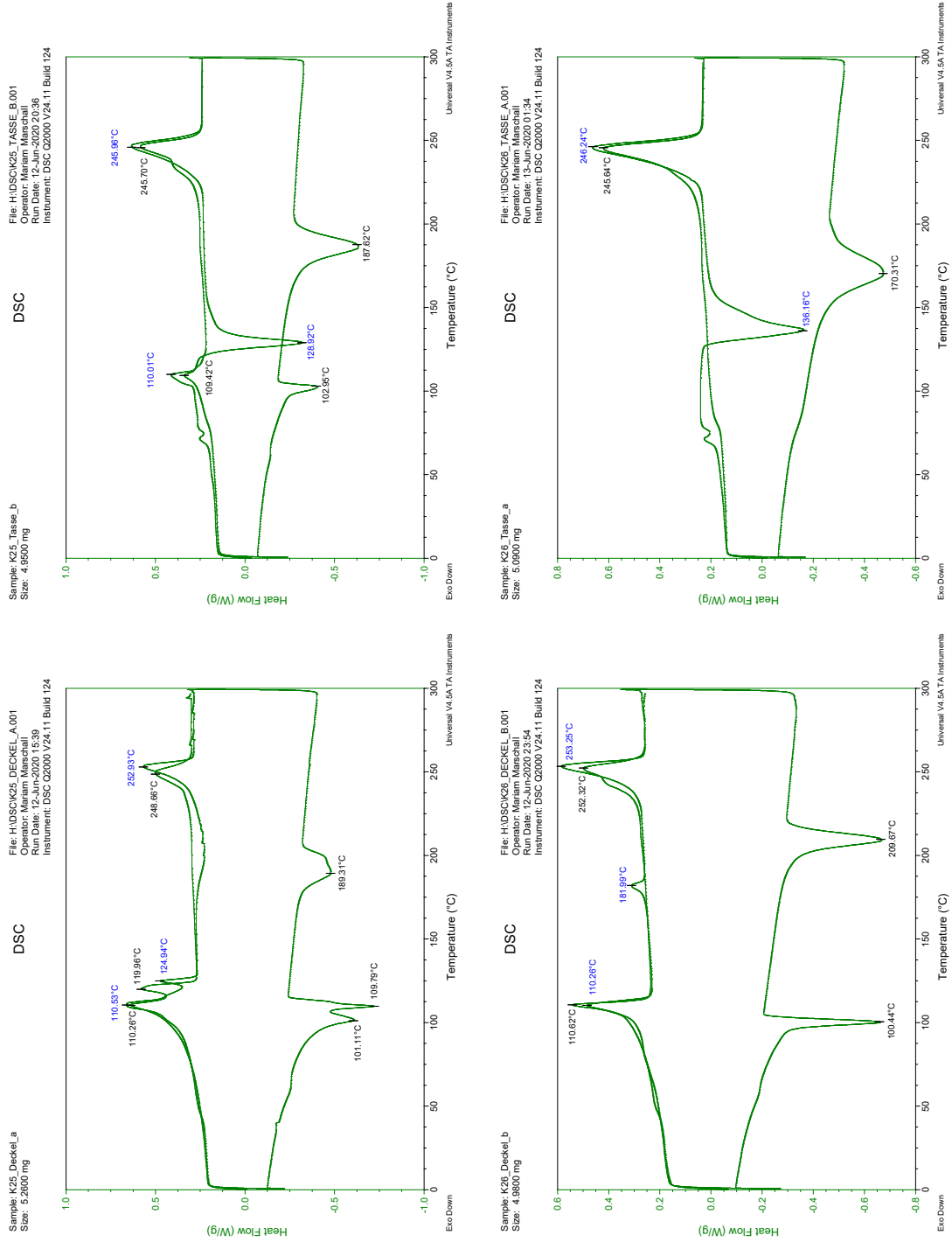


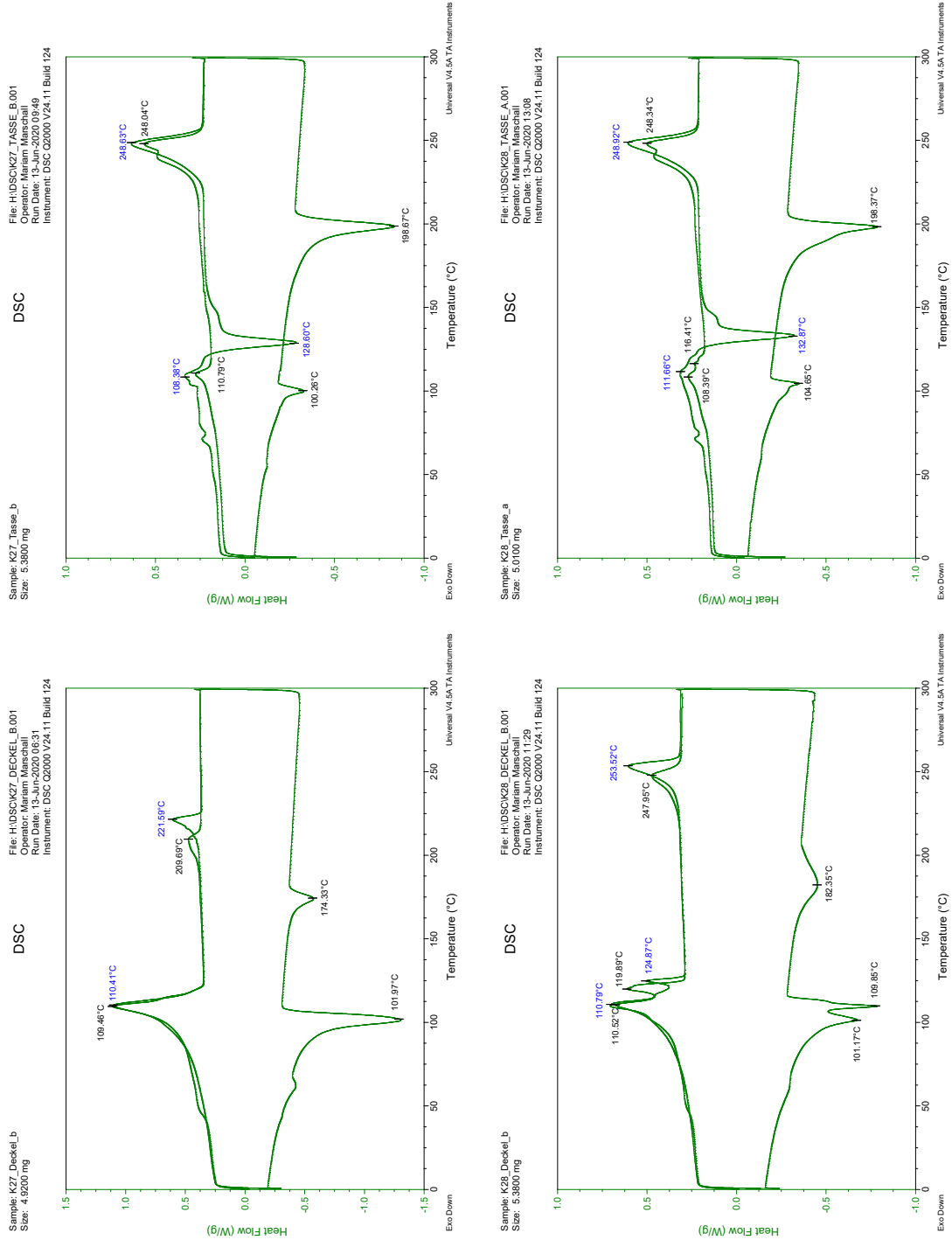
Abbildung A21: DSC Daten K23 und K24

# Anhang



**Abbildung A22: DSC Daten K25 und K26**

# Anhang



**Abbildung A23: DSC Daten K27 und K28**

# Anhang

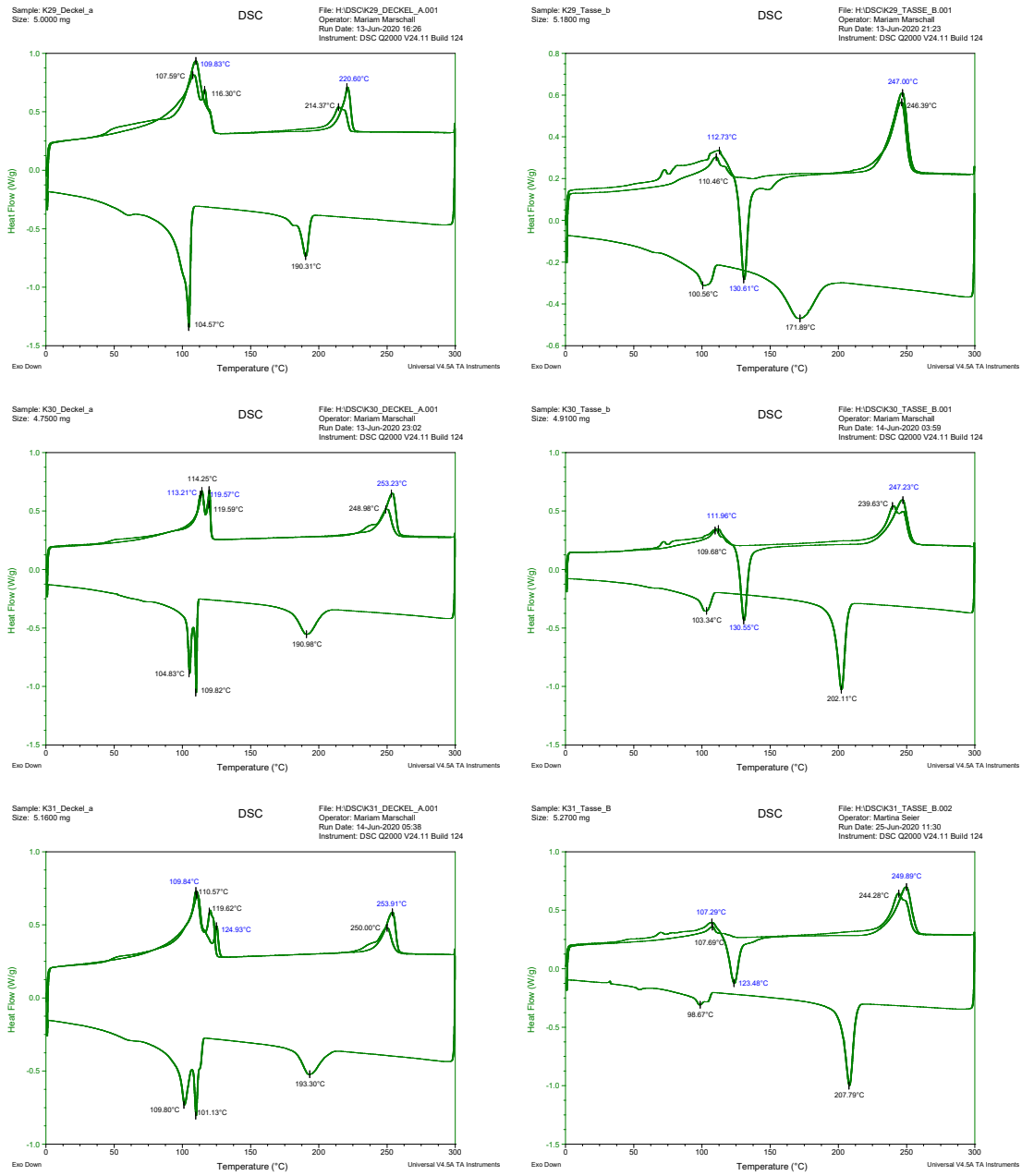


Abbildung A24: DSC Daten K29, K30 und K31

## Daten Mikroskopie

Nr.	1.	d [µm]	2.	d [µm]	3.	d [µm]	4.	d [µm]	5.	d [µm]	6.	d [µm]	7.	d [µm]	8.	d [µm]	Gesamt [µm]
K1_D	PET	30	Kleber	3	PE	25	HV	-	EVOH	4	HV	4	PE	25			87
K2_D	PET	27	Kleber	-	PE	23	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	15			71
K3_D	PET	39	Kleber	4	PE	27	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	22			98
K4_D	PET	37	Kleber	3	PE	28	HV	-	EVOH	3	HV	3	PE	10			81
K5_D	PET	29	Kleber	1	PE	27	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	12			75
K6_D	PET	34	Kleber	2	PE	23	HV	2	EVOH	6	HV	6	PE	16			87
K7_D	PET	25	PET	29	Kleber	3	PE	12									69
K8_D	PET	27	Kleber	-	PE	21	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	21			75
K9_D	PET	40	Kleber	-	PE	26	PE	6									72
K10_D	PET	25	Kleber	-	PE	53											78
K11_D	PET	25	Kleber	-	PE	27	HV	2	EVOH	5	HV	5	PE	15			76
K12_D	PET	50	Kleber	-	PE	40											90
K13_D	PET	26	EVOH	2	PE	36	PET	2									66
K14_D	PET	38	Kleber	3	PE	27	EVOH	4	PET	16							88
K15_D	PET	40	Kleber	-	PE	29	EVOH	6	PE	19	PET	7					101
K16_D	PET	28	Kleber	-	PE	25	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	15			74
K17_D	PET	29	Kleber	-	PE	25	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	15			75
K18_D	PET	26	Kleber	-	PE	15	HV	1	EVOH	5	HV	5	PE	15			65
K19_D	PET	37	Kleber	5	PE	25	HV	1	EVOH	6	HV	6	PE	20			95
K20_D	PET	22	Kleber	3	PE	27	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	27			85
K21_D	PET	24	Kleber	4	PE	18	HV	1	EVOH	2	HV	2	PE	18			68
K22_D	PET	30	Kleber	2	PE	16	HV	-	EVOH	4	HV	4	PE	34			86
K23_D	PET	27	Kleber	3	PE	24	HV	1	EVOH	2	HV	2	PE	24			82
K24_D	PET	28	Kleber	-	PE	19	HV	1	EVOH	3	HV	3	PE	24			76
K25_D	PET	25	Kleber	4	PE	18	HV	1	EVOH	3	HV	3	PE	18			70
K26_D	PET	12	EVOH	2	PET	24	Kleber	3	PE	14	EVOH	4	PE	14	PET	16	89
K27_D	PAG	19	PE	63													82
K28_D	PET	27	Kleber	-	PE	25	HV	1	EVOH	2	HV	2	PE	15			71
K29_D	PAG	23	Kleber	4	PE	38											65
K30_D	PET	40	Kleber	-	PE	22	HV	-	EVOH	-	HV	-	PE	25			87
K31_D	PET	27	Kleber	-	PE	20	HV	1	EVOH	4	HV	4	PE	20			73

Abbildung A25: Schichten der Deckel

## Anhang

Nr.	1.	d [µm]	2.	d [µm]	3.	d [µm]	4.	d [µm]	5.	d [µm]	6.	d [µm]	Gesamt [µm]
K1_T	PET	172	Kleber	-	PE	38							210
K2_T	PET	172	Kleber	-	PE	39							211
K3_T	PET	160	Kleber	-	PE	28							188
K4_T	PET	200	Kleber	-	PE	38							238
K5_T	PET	243	Kleber	10	PE	35							288
K6_T	PET	200	Kleber	7	PE	35							242
K7_T	PET	119	Kleber	-	PE	27							146
K8_T	PET	192	Kleber	-	PE	37							229
K9_T	PET	234	Kleber	5	PE	40							279
K10_T	Papier	115	PE	13	Papier	105	PE	25	EVOH	4	PE	20	282
K11_T	PET	180	Kleber	-	PE	38							218
K12_T	Papier	80	PE	20	EVOH	4	PE	20					124
K13_T	PET	250											250
K14_T	PET	220											220
K15_T	PET	196											196
K16_T	PET	191	Kleber	-	PE	33							224
K17_T	PET	186	Kleber	-	PE	36							222
K18_T	PET	183	Kleber	-	PE	35							218
K19_T	PET	250	Kleber	6	PE	12	EVOH	6	PE	22			296
K20_T	PET	180	Kleber	-	PE	36							216
K21_T	PET	192	Kleber	-	PE	35							227
K22_T	PET	275	Kleber	11	PE	30							316
K23_T	PET	195	Kleber	-	PE	36							231
K24_T	PET	200	Kleber	-	PE	38							238
K25_T	PET	200	Kleber	-	PE	38							238
K26_T	PET	180											180
K27_T	PET	208	Kleber	-	PE	30							238
K28_T	PET	180	Kleber	-	PE	38							218
K29_T	PET	210	Kleber	-	PE	38							248
K30_T	PET	210	Kleber	-	PE	45							255
K31_T	PET	160	Kleber	7	PE	34							201

Abbildung A26: Schichten der Tassen

Anhang

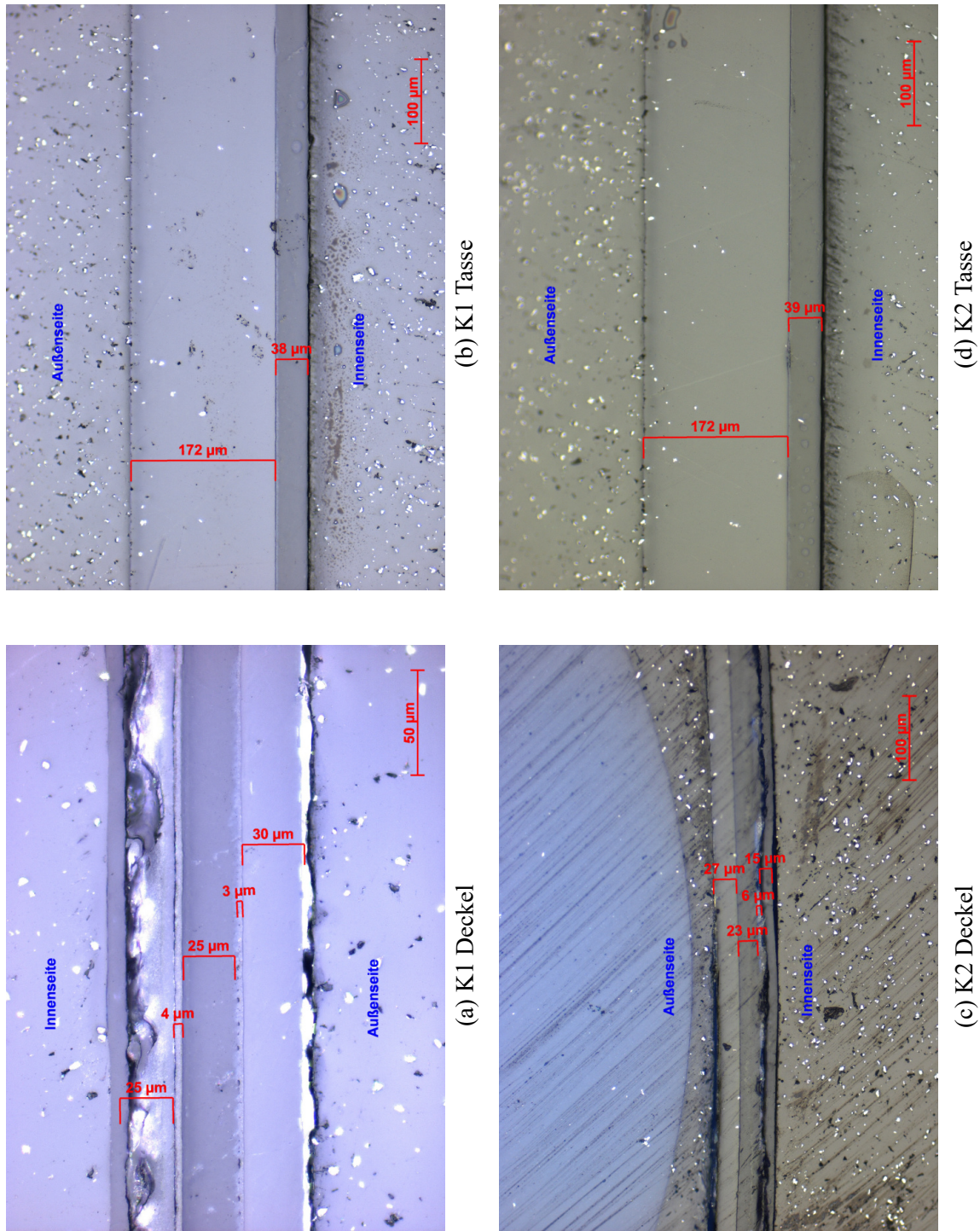


Abbildung A27: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K1 und K2



Anhang

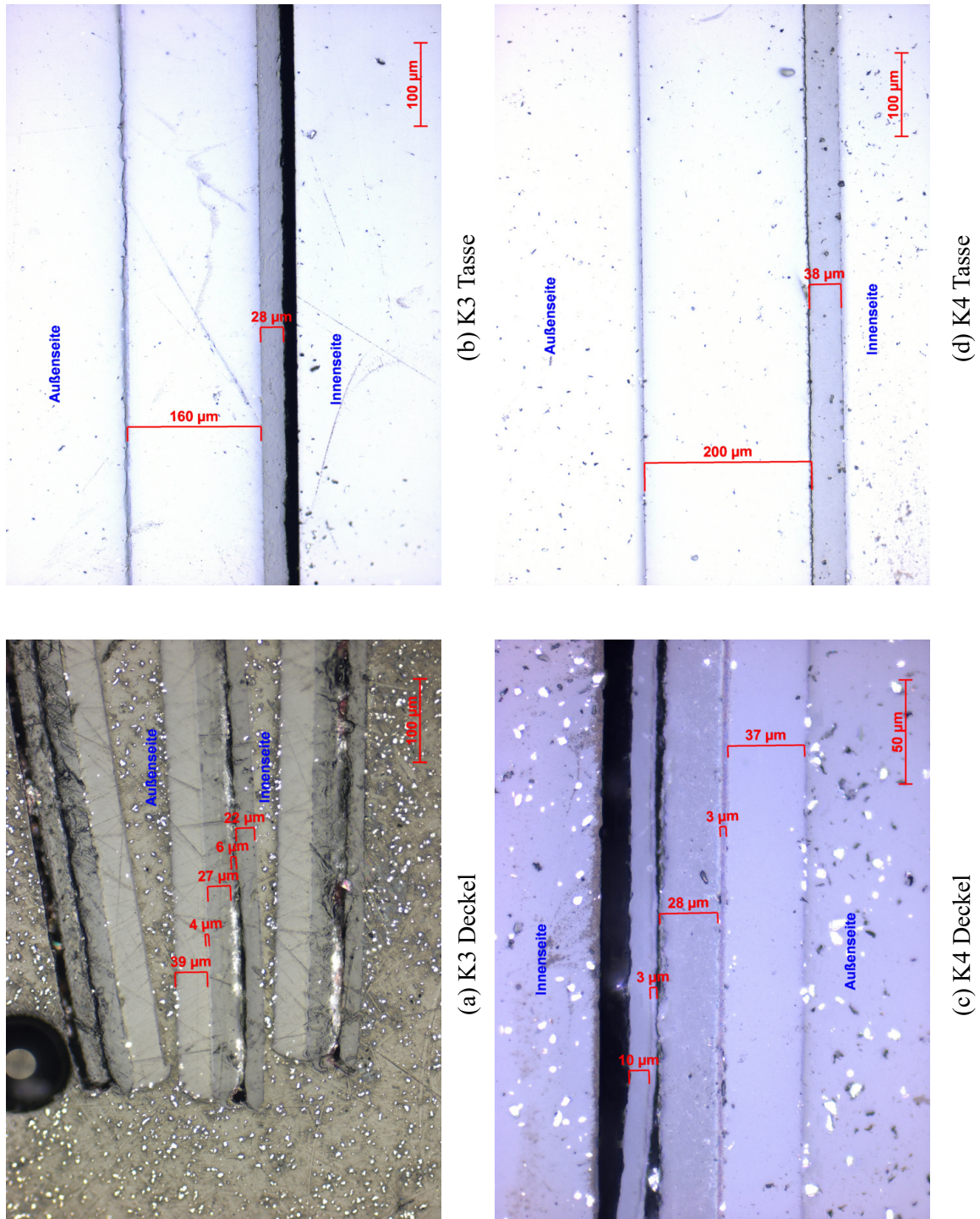


Abbildung A28: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K3 und K4

Anhang

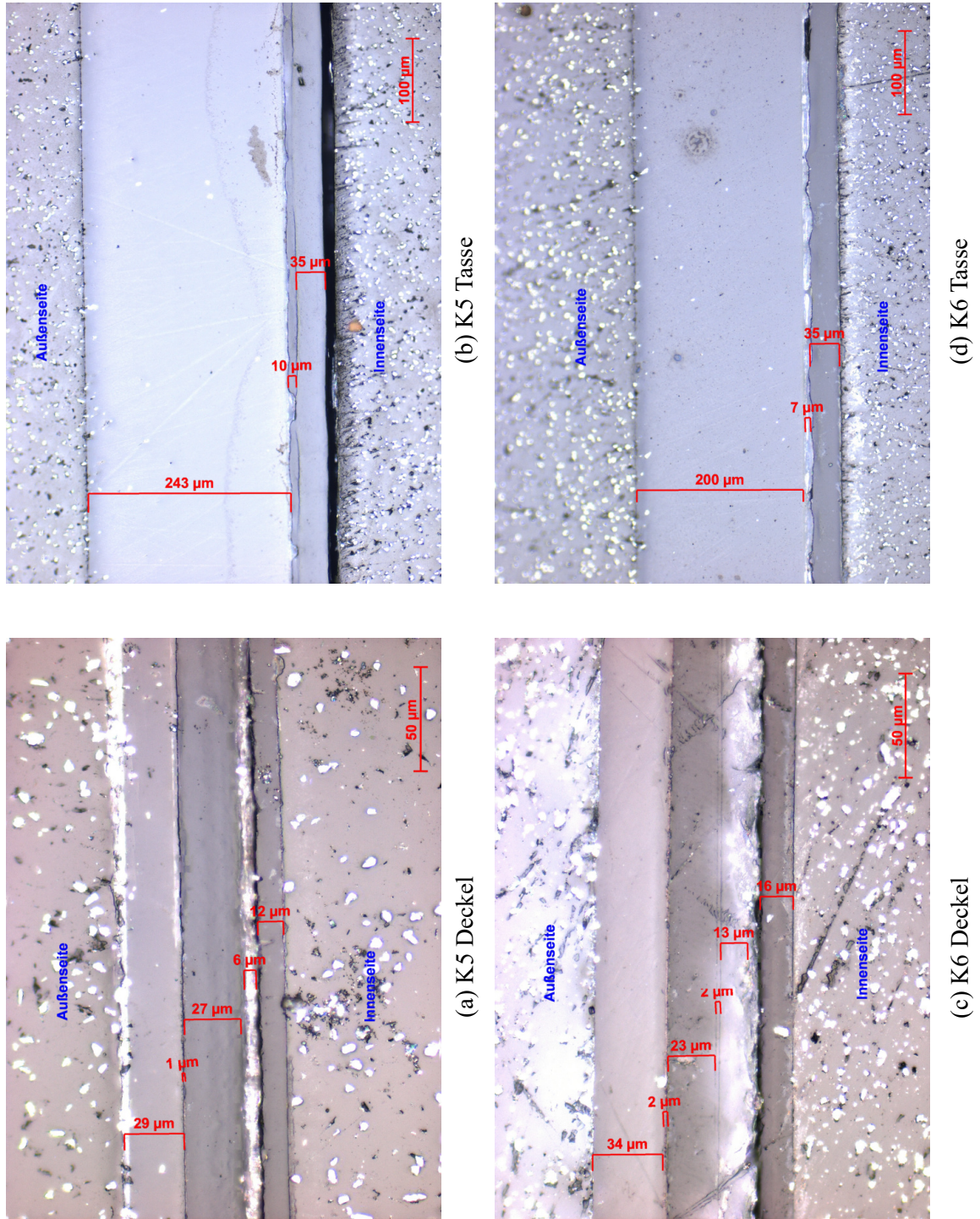


Abbildung A29: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K5 und K6

Anhang

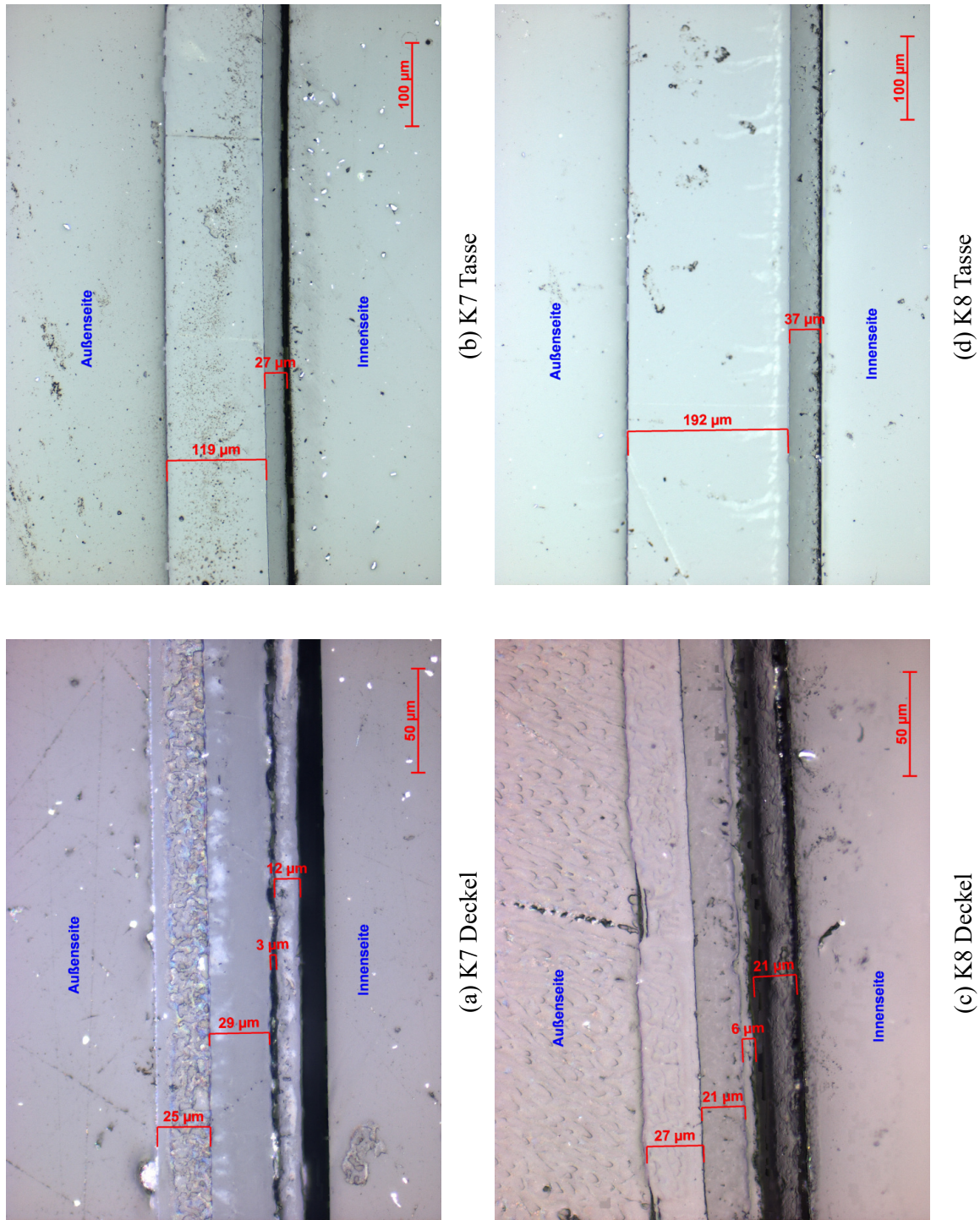


Abbildung A30: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K7 und K8

Anhang

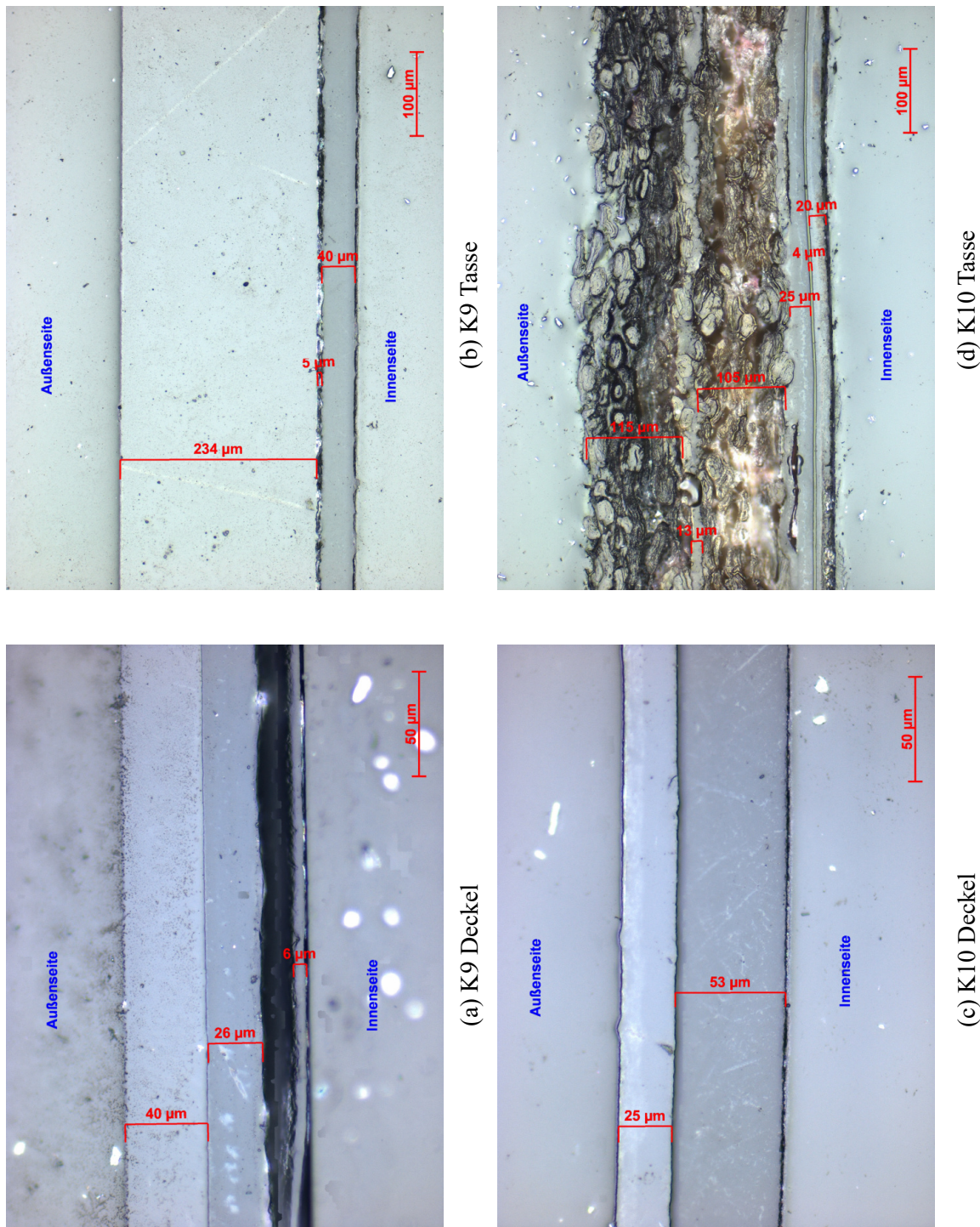
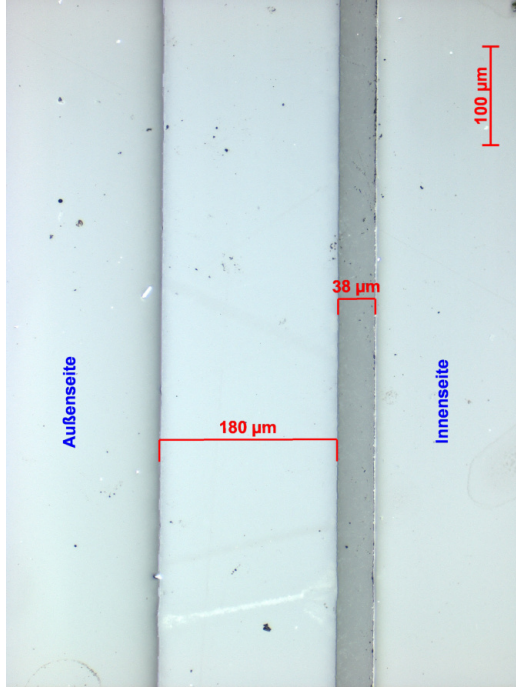
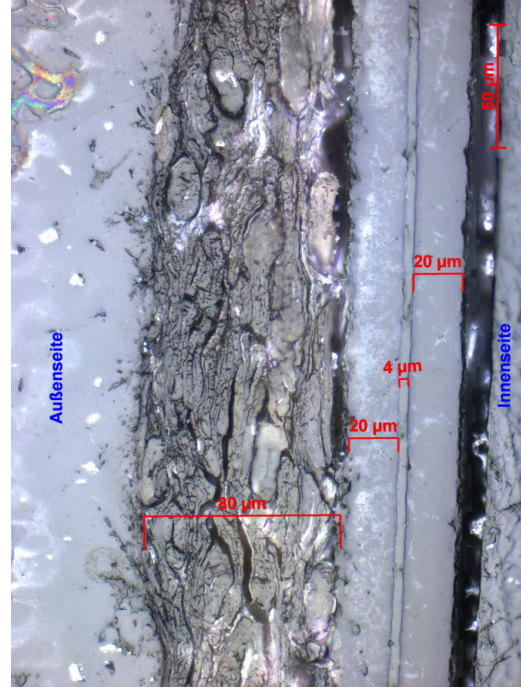


Abbildung A31: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K9 und K10

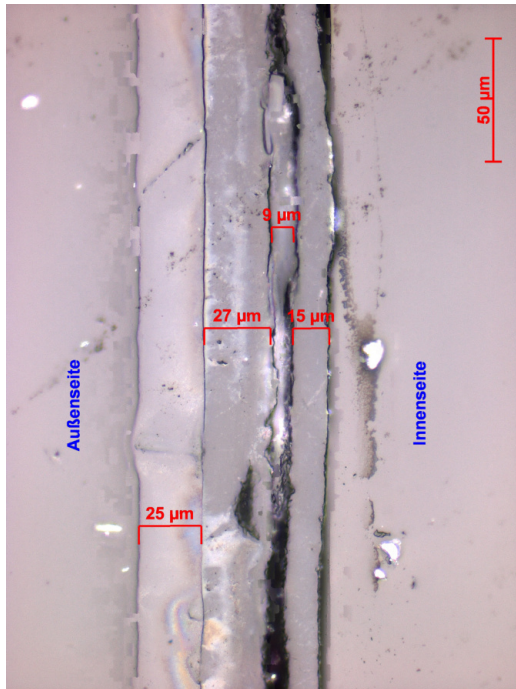
Anhang



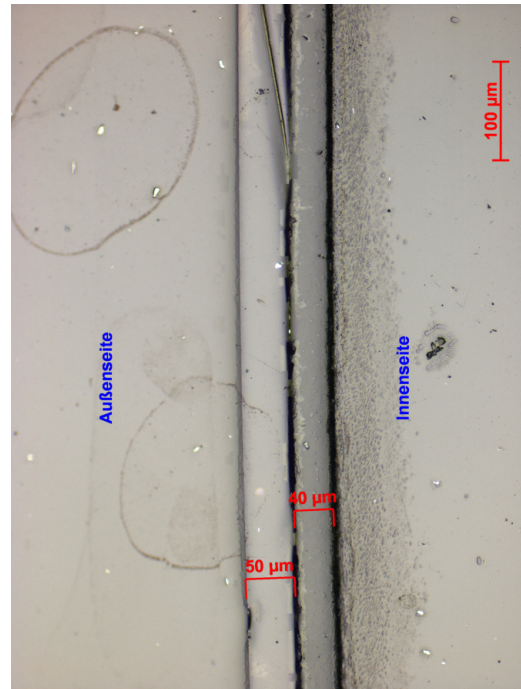
(b) K11 Tasse



(d) K12 Tasse



(a) K11 Deckel



(c) K12 Deckel

Abbildung A32: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K11 und K12

Anhang

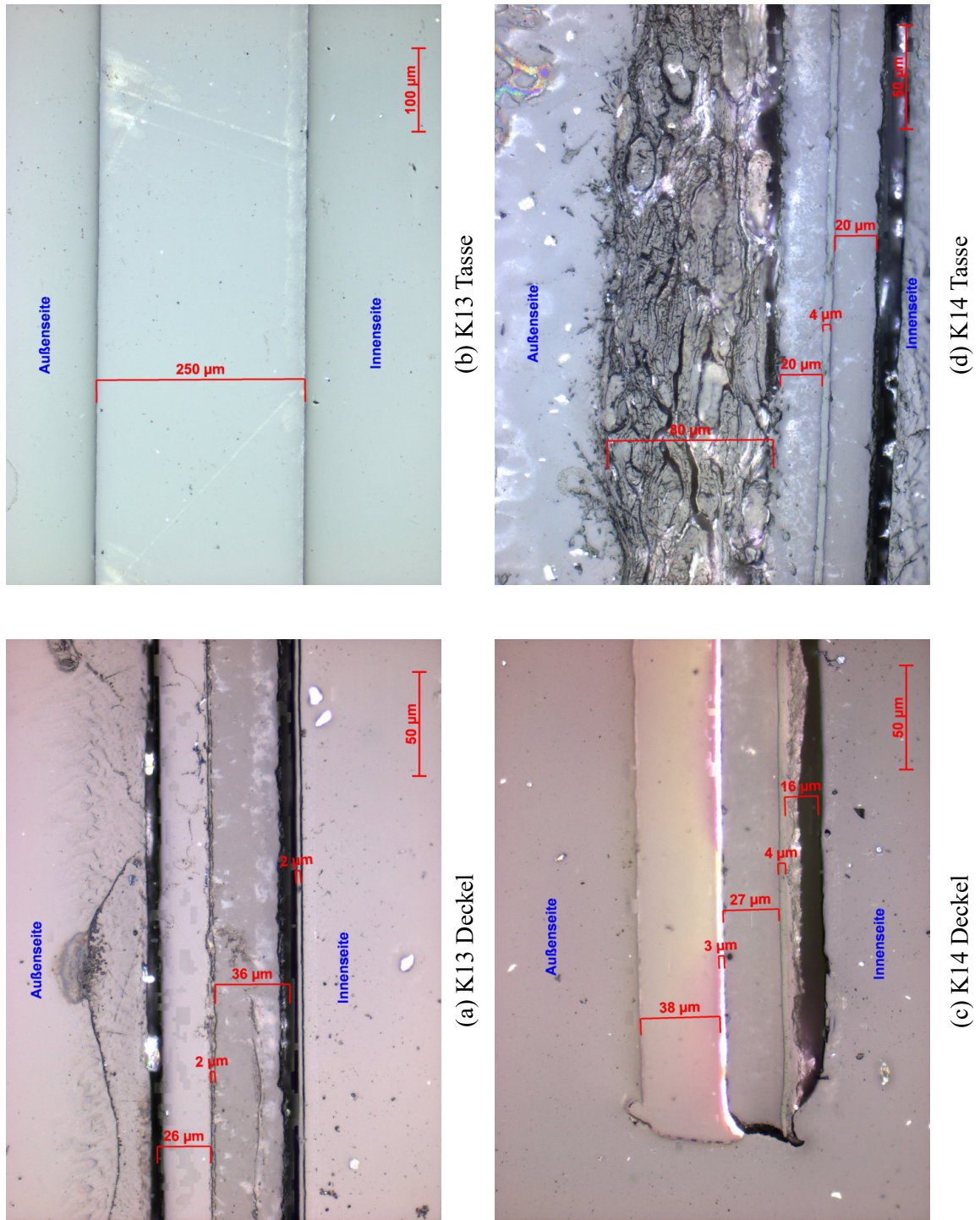
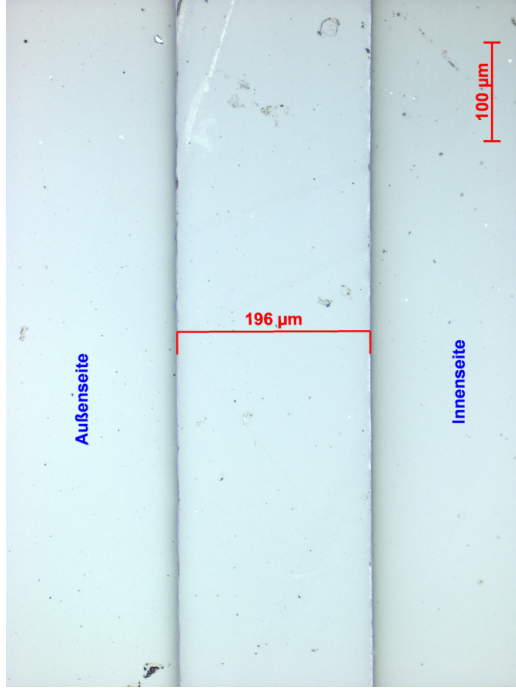
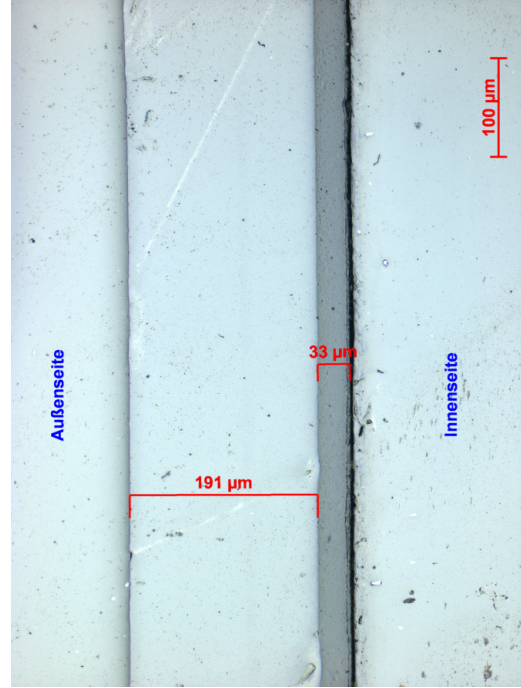


Abbildung A33: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K13 und K14

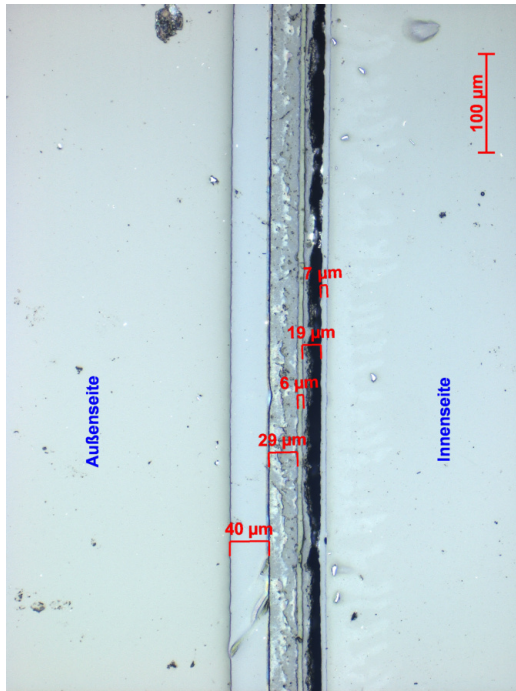
Anhang



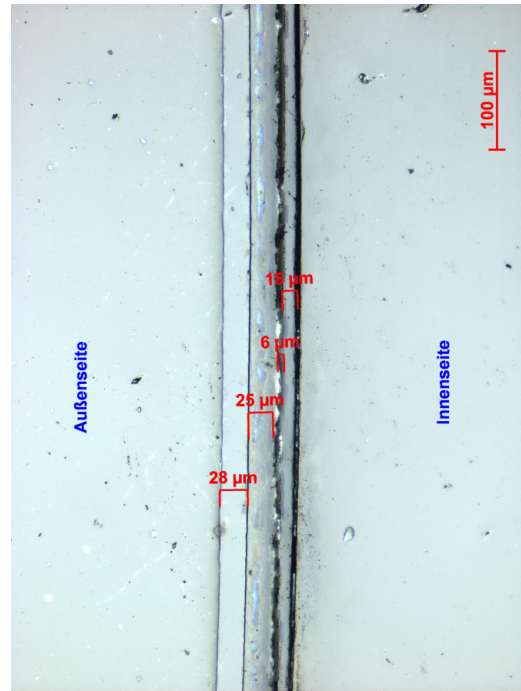
(b) K15 Tasse



(d) K16 Tasse



(a) K15 Deckel



(c) K16 Deckel

Abbildung A34: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K15 und K16

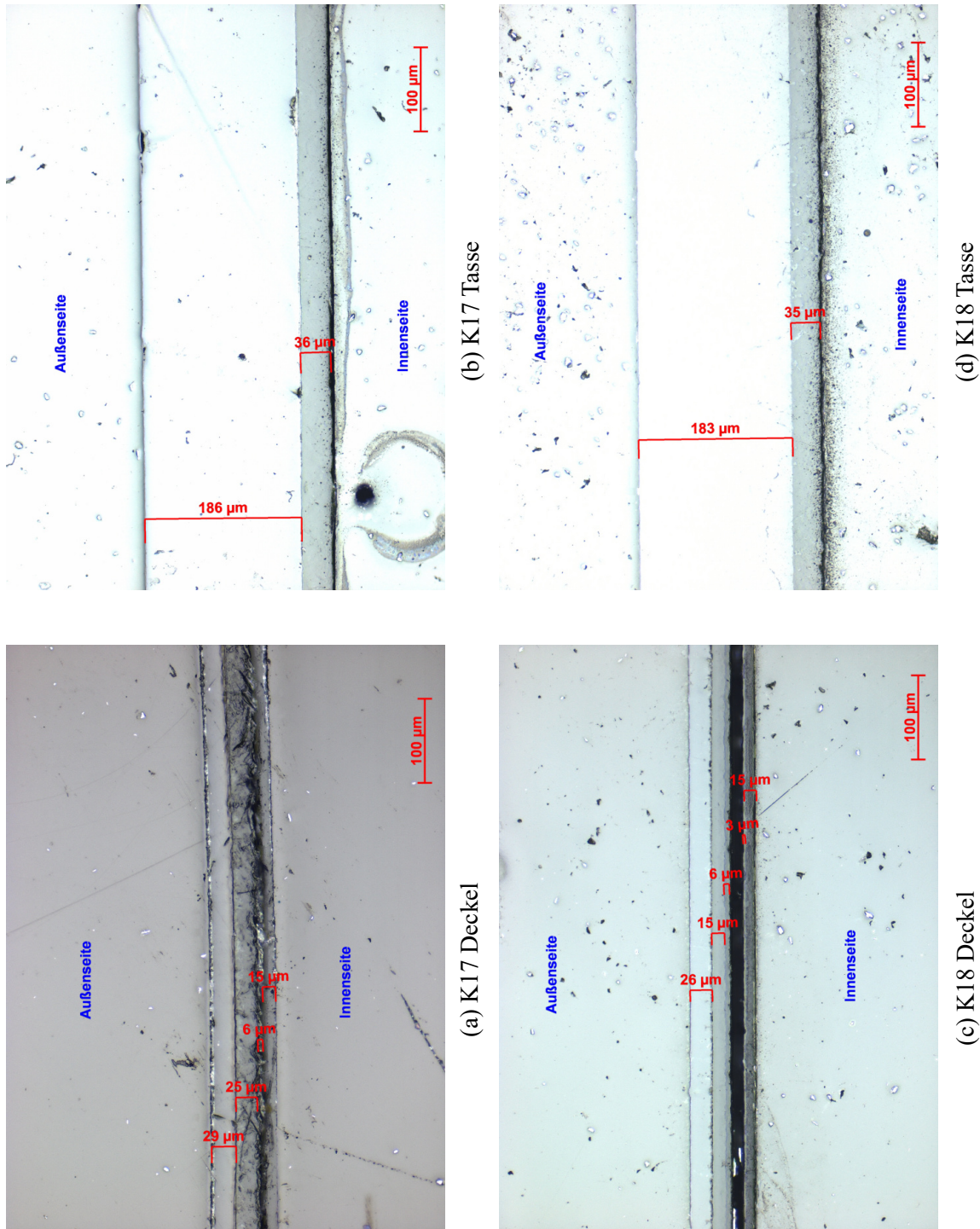


Abbildung A35: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K17 und K18



Anhang

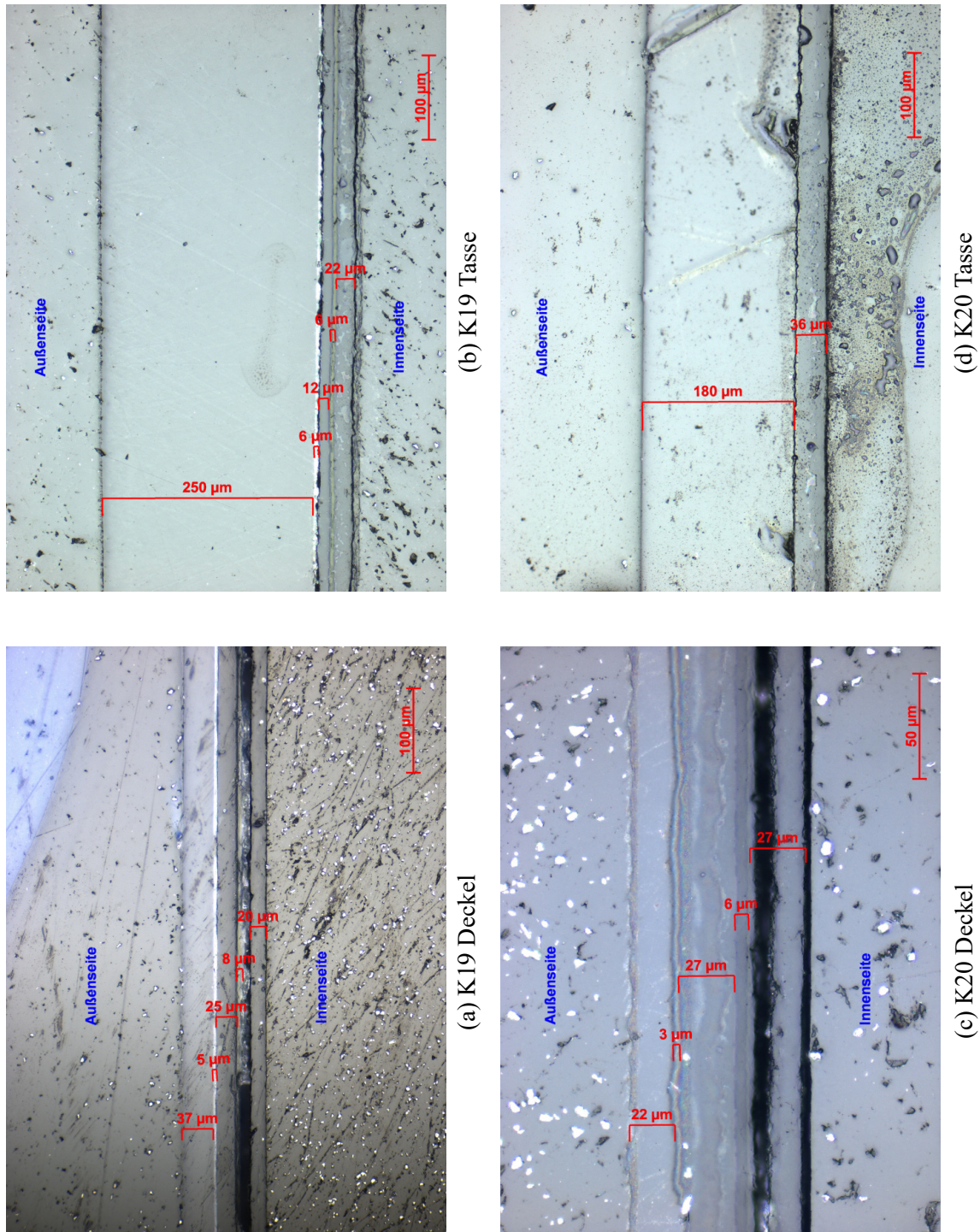


Abbildung A36: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K19 und K20

Anhang

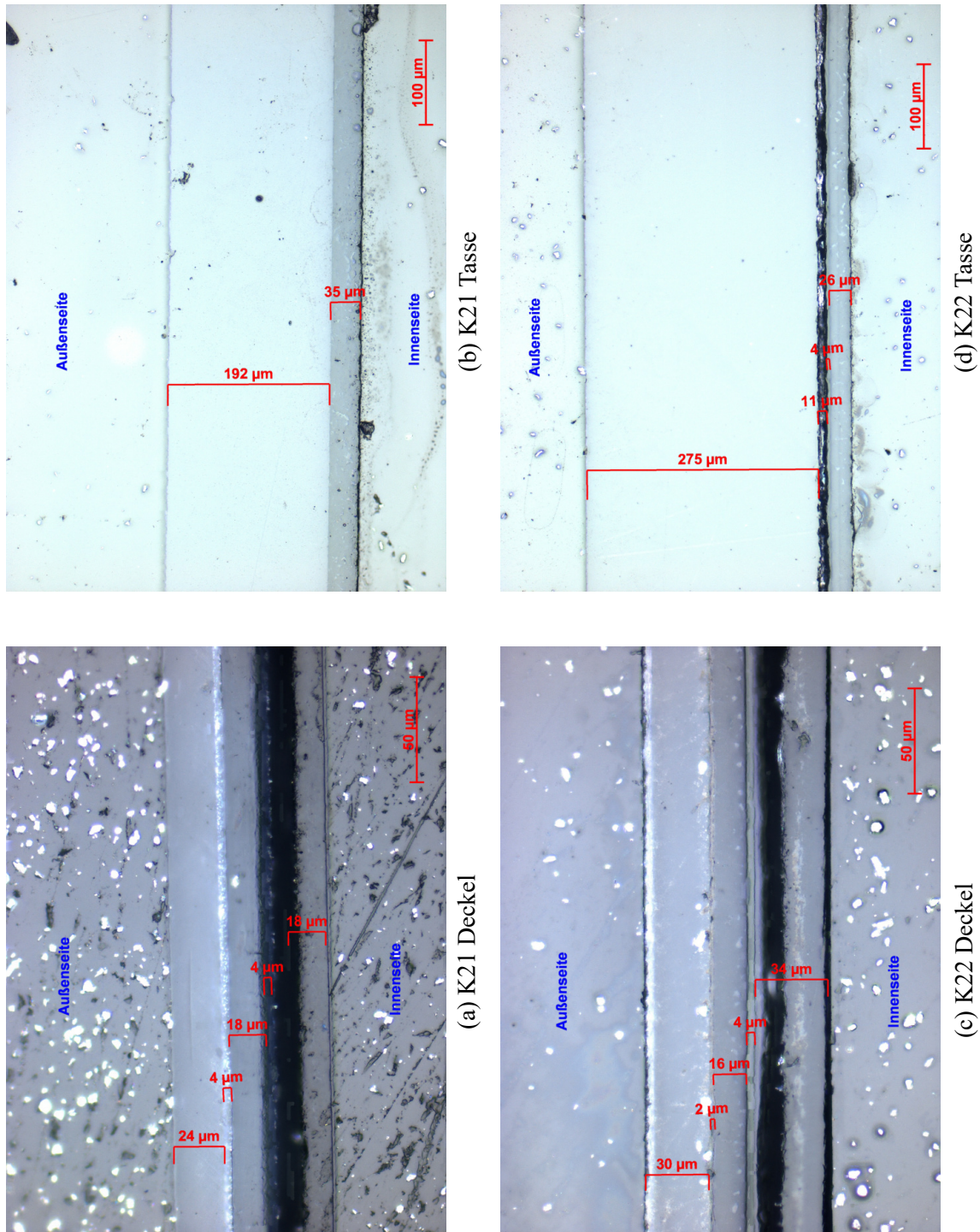


Abbildung A37: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K21 und K22

Anhang

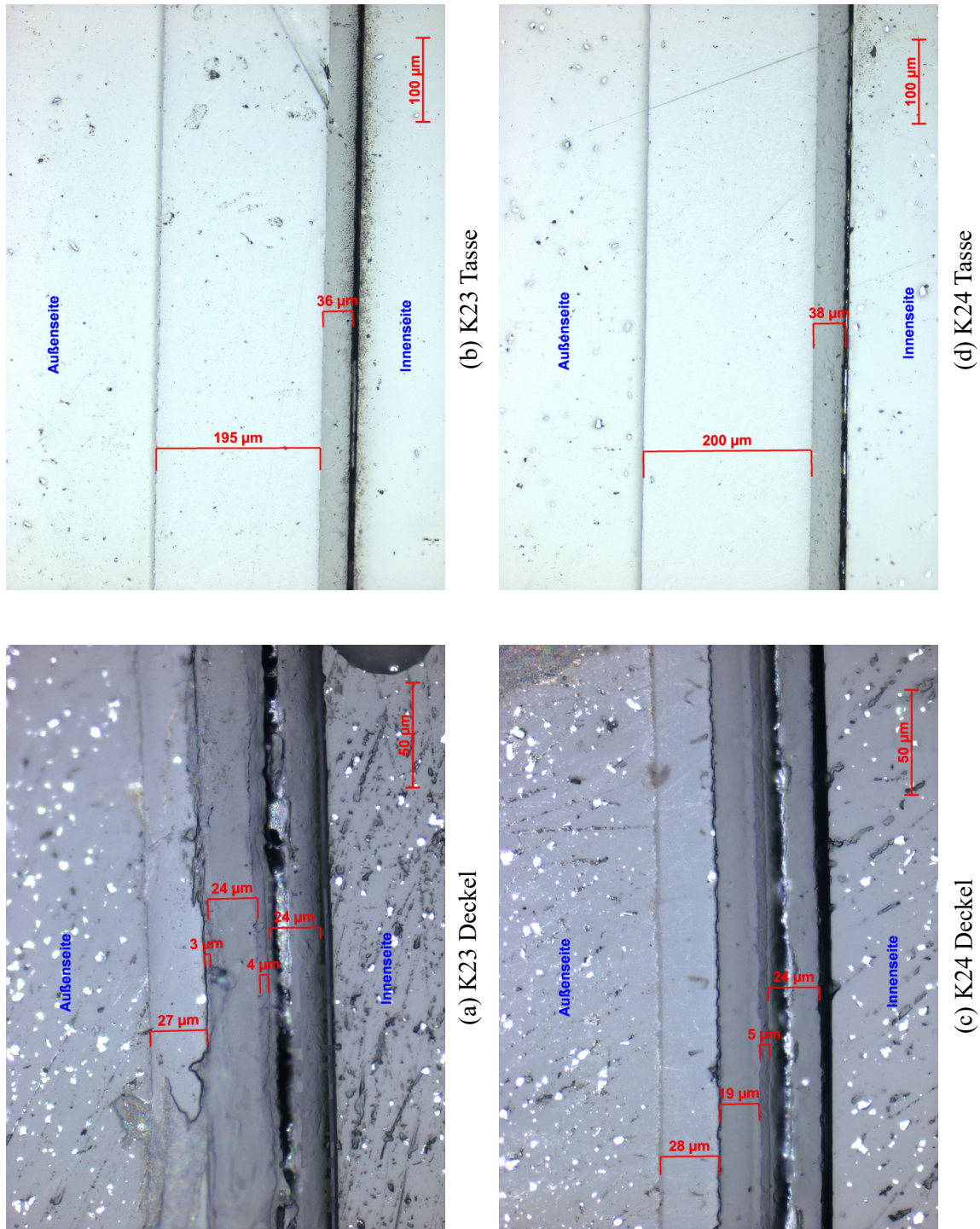


Abbildung A38: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K23 und K24

Anhang

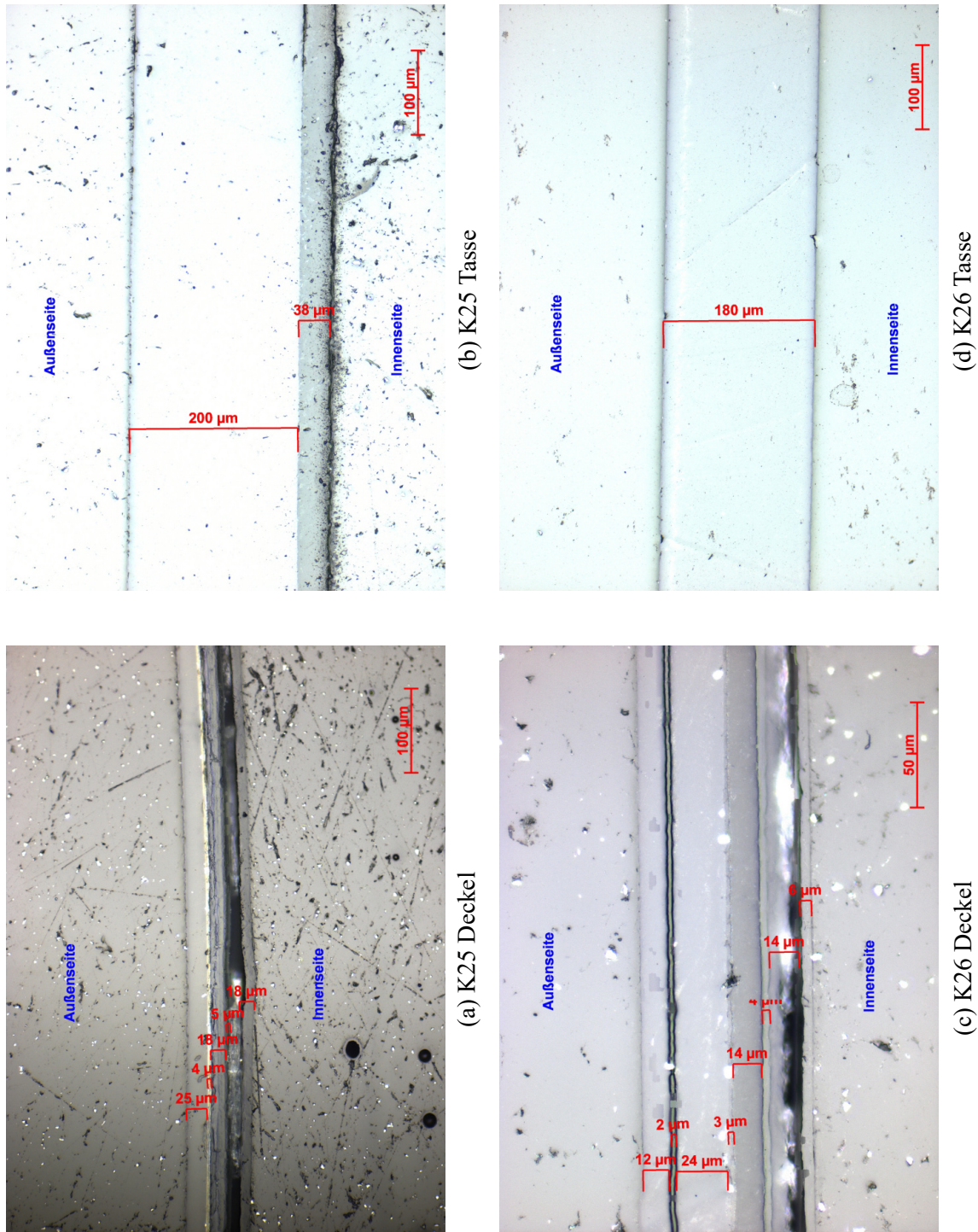


Abbildung A39: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K25 und K26

Anhang

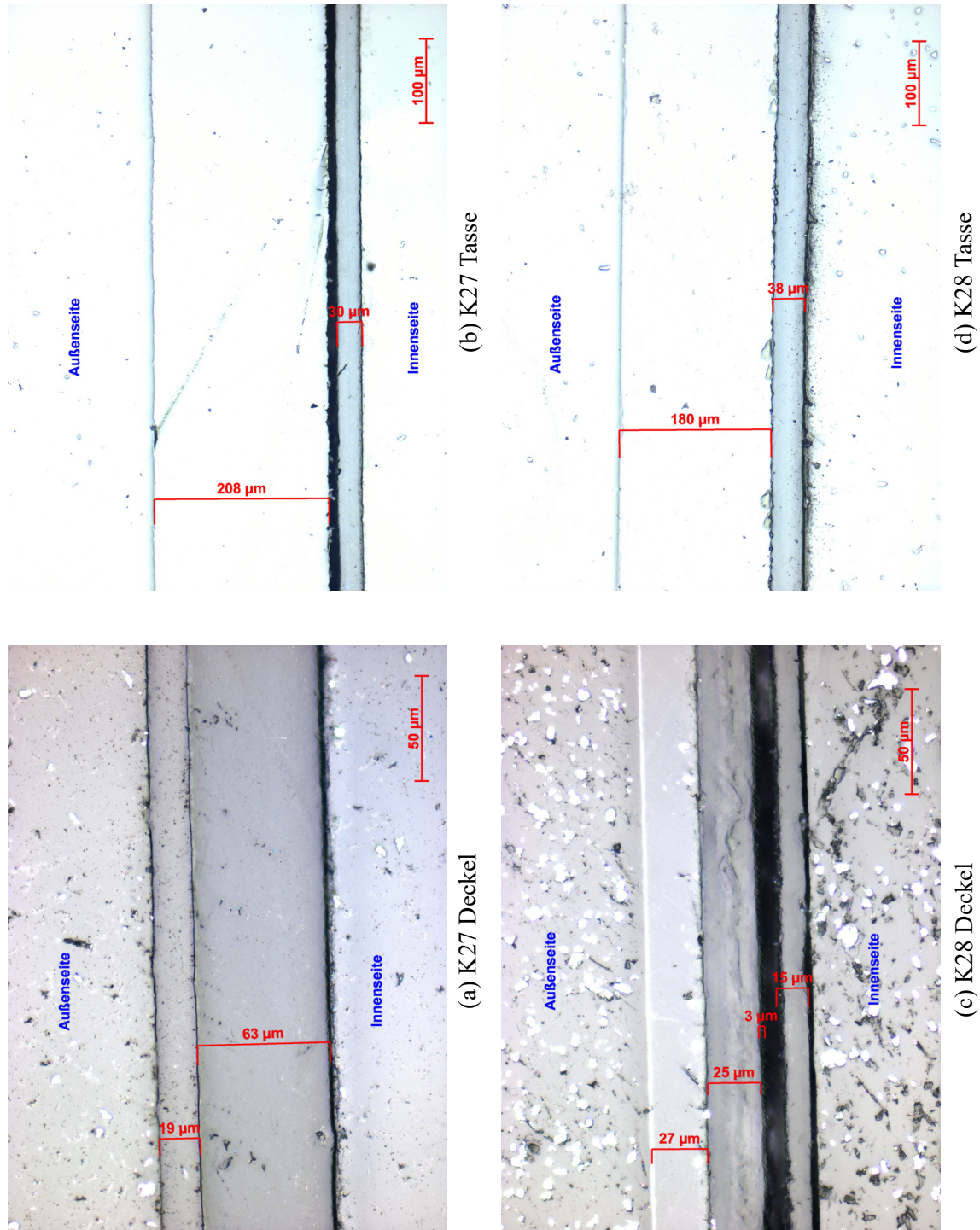


Abbildung A40: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K27 und K28

Anhang

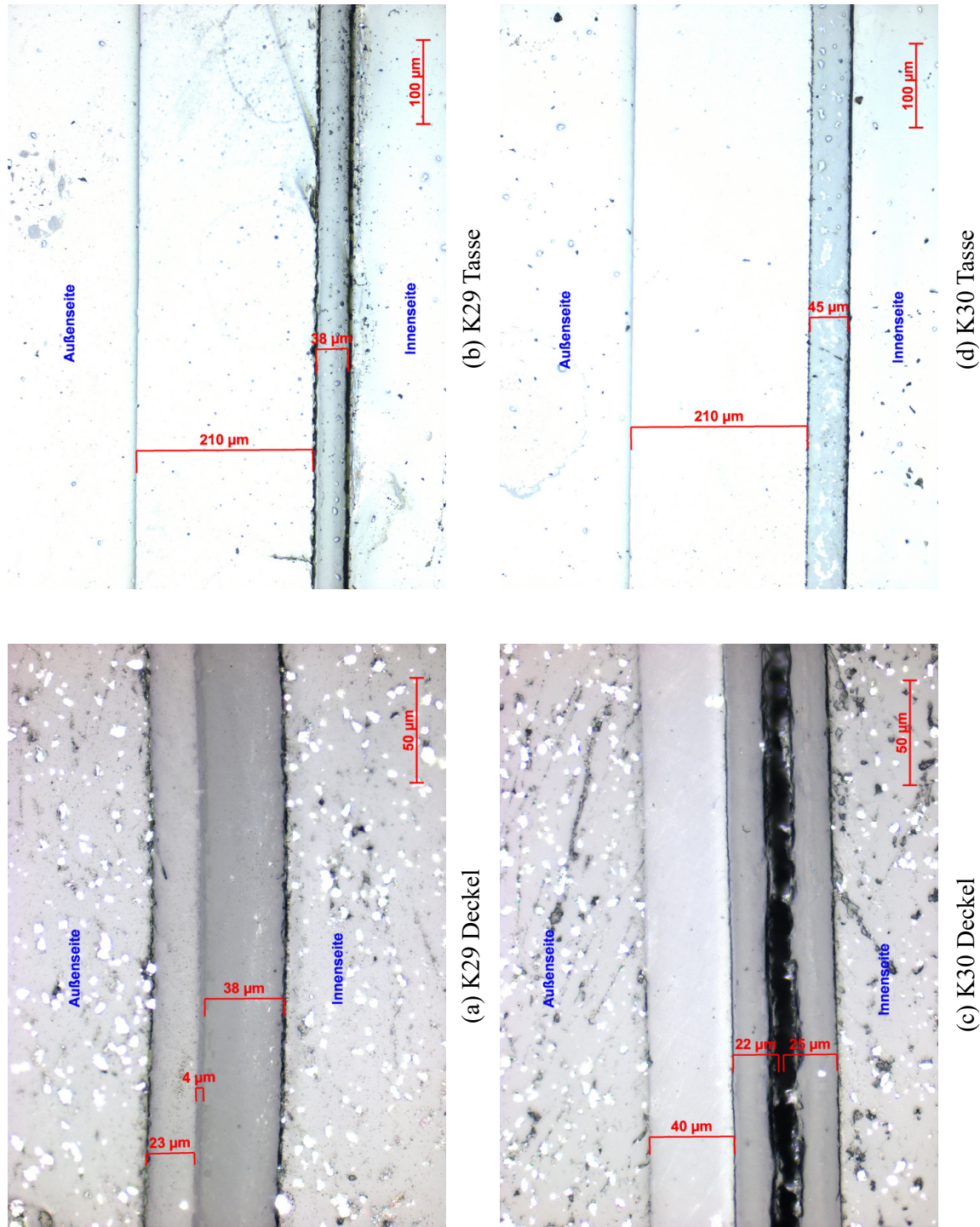
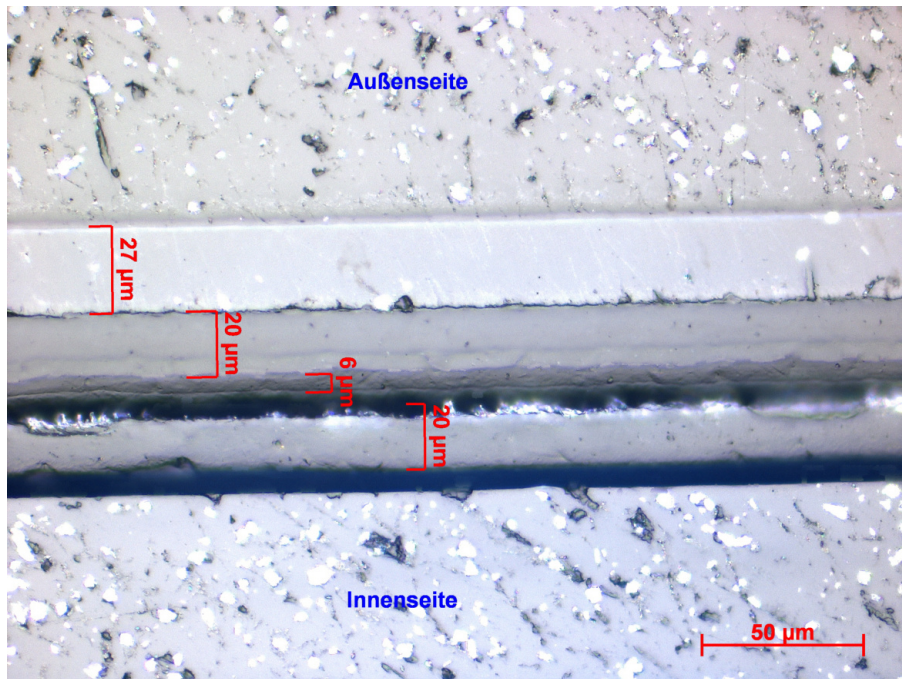
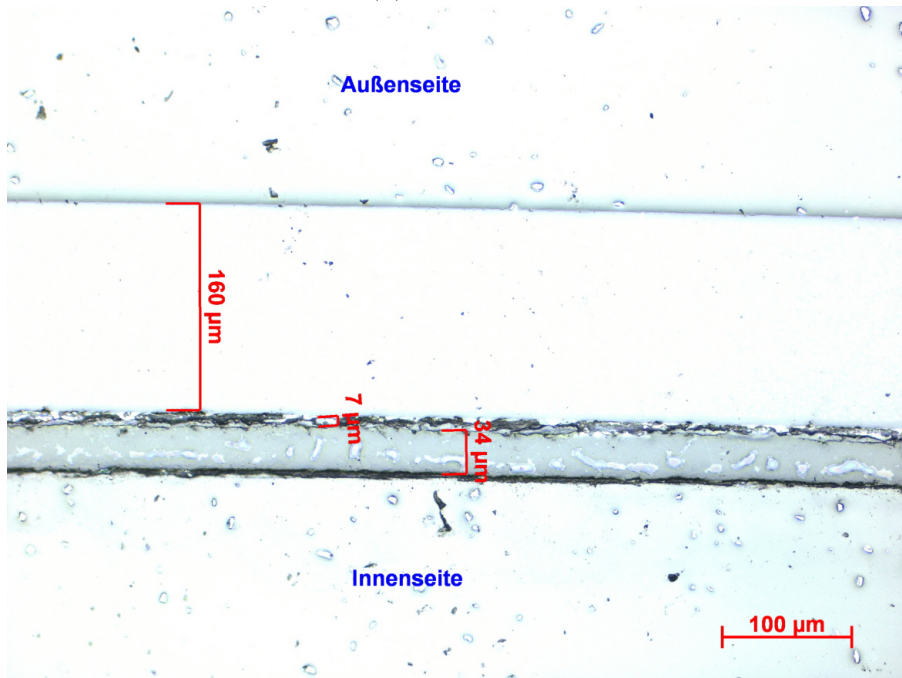


Abbildung A41: Mikroskopie Aufnahmen: Proben K29 und K30



(a) K31 Deckel



(b) K31 Tasse

Abbildung A42: Mikroskopie Aufnahme: Probe K31

## Datenübersicht Blends

Tabelle A2: Ergebnisse der Blends aus DSC und MFI Messungen

Bezeichnung	$T_m$ [°C]	$T_k$ [°C]	K [%]	MFI [g/10 min]
LLDPE LL6608AF Reinmaterial	126	105	40,03	0,93 ± 0,02
LDPE 310E Reinmaterial	112	94	39,9	0,77 ± 0,08
LDPE Agility EC 7000 Reinmaterial	110	87	33,75	2,86 ± 0,23
LLDPE + LDPE 310E 90/10	125	109	44,06	1,26 ± 0,08
LLDPE + LDPE 310E 80/20	125	109	39,69	1,15 ± 0,08
LLDPE + LDPE 310E 70/30	125	109	37,88	0,76 ± 0,06
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 90/10	126	109	43,65	0,83 ± 0,06
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 80/20	125	109	42,01	0,93 ± 0,09
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 70/30	125	108	39,08	0,98 ± 0,10

Tabelle A3: Ergebnisse der Blends aus Zugversuch und Schlagzugversuch

Bezeichnung	E- Modul [MPa]	$\varepsilon_B$ [%]	$a_{tN}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
LLDPE LL6608AF Reinmaterial	486 ± 96	1181 ± 35	178,4 ± 19,8
LDPE 310E Reinmaterial	225 ± 45	717 ± 36	87,9 ± 5,3
LDPE Agility EC 7000 Reinmaterial	312 ± 59	620 ± 43	80,7 ± 5,3
LLDPE + LDPE 310E 90/10	300 ± 64	1096 ± 39	171,2 ± 21,7
LLDPE + LDPE 310E 80/20	310 ± 64	1118 ± 116	128,6 ± 12,3
LLDPE + LDPE 310E 70/30	325 ± 10	1118 ± 10	122,0 ± 9,1
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 90/10	372 ± 43	1095 ± 53	174,3 ± 14,5
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 80/20	385 ± 28	1128 ± 18	140,2 ± 14,8
LLDPE + LDPE Agility EC 7000 70/30	396 ± 13	1041 ± 72	125,3 ± 7,9



## Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer Verbundfolie . . . . .	4
2.2	Permeation durch eine dreischichtige Folie . . . . .	7
2.3	Adhäsionsmechanismen in Coextrusion . . . . .	10
2.4	Konfigurationen der Schältests . . . . .	11
2.5	Schema Castextrusion . . . . .	13
2.6	Schema Blasextrusion . . . . .	14
2.7	Extruder fördern Polymerströme in einen Feedblock . . . . .	16
2.8	Komponenten 5-Layer Feedblock mit Einkanaldüse . . . . .	16
2.9	Kombinationsmöglichkeiten bei der Multilayer Coextrusion . . . . .	17
2.10	Coextrusion: Castextrusion und Blasextrusion . . . . .	17
2.11	Laminierungsprozess Beschichtung . . . . .	19
2.12	Trockenlaminierung . . . . .	20
2.13	Nasslaminierung . . . . .	20
3.1	Vergleich Verzweigungsgrad HDPE und LDPE . . . . .	26
3.2	Chemische Struktur von PE . . . . .	27
3.3	Gängige Kettenstrukturen verschiedener PE-Typen . . . . .	29
3.4	Chemische Struktur von EVOH . . . . .	30
3.5	Wärmestromprinzip . . . . .	36
3.6	Leistungskompensationsprinzip . . . . .	36
3.7	Aufbau Materialprobe in der Probenhalterung . . . . .	38
3.8	Fotografie zweier eingebetteter Proben . . . . .	39
3.9	Typischer Aufbau eines MFI Messgerätes . . . . .	44
3.10	Probekörpertyp Zugversuch . . . . .	46
3.11	Probekörpertyp Schlagzugversuch . . . . .	47
3.12	Schematisches $\sigma/\varepsilon$ - Diagramm . . . . .	49
3.13	Prüfanordnung Schlagzugversuch . . . . .	50
4.1	FTIR Daten K6 und K7 . . . . .	53
4.2	FTIR Daten K19 und K23 . . . . .	53
4.3	Häufigste Struktur der Deckelfolien . . . . .	59
4.4	Strukturvariationen der Deckelfolien . . . . .	59
4.5	Seltene Strukturvariationen der Deckelfolien . . . . .	60
4.6	Häufigste Struktur der Tassenfolien . . . . .	61
4.7	Strukturvariation, Probe K13- Tasse . . . . .	61
4.8	Seltene Strukturvariationen der Tassenfolien . . . . .	62
4.9	Prozentuale Anteile der Kunststoffe . . . . .	64
4.10	DSC Daten der Blends . . . . .	66
4.11	Blends mit umgekehrtem Mischungsverhältnis . . . . .	67

## Abbildungsverzeichnis

4.12	Schmelzflussindizes der Blends	68
4.13	Konzentrationsabhängige Eigenschaften von Blends	70
4.14	Zugversuch Blends: E-Modul	71
4.15	Zugversuch Blends: Bruchdehnung	72
4.16	Schlagzugversuch Blends	73
A1	FTIR Daten K1, K2, K3, K4	87
A2	FTIR Daten K5, K6, K7, K8	88
A3	FTIR Daten K9, K10, K11, K12	89
A4	FTIR Daten K13, K14, K15, K16	90
A5	FTIR Daten K17, K18, K19, K20	91
A6	FTIR Daten K21, K22, K23, K24	92
A7	FTIR Daten K25, K26, K28	93
A8	FTIR Daten K27, K29	94
A9	FTIR Daten K30, K31	95
A10	DSC Daten K1 und K2	96
A11	DSC Daten K3 und K4	97
A12	DSC Daten K5 und K6	98
A13	DSC Daten K7 und K8	99
A14	DSC Daten K9 und K10	100
A15	DSC Daten K11 und K12	101
A16	DSC Daten K13 und K14	102
A17	DSC Daten K15 und K16	103
A18	DSC Daten K17 und K18	104
A19	DSC Daten K19 und K20	105
A20	DSC Daten K21 und K22	106
A21	DSC Daten K23 und K24	107
A22	DSC Daten K25 und K26	108
A23	DSC Daten K27 und K28	109
A24	DSC Daten K29, K30 und K31	110
A25	Schichten der Deckel	111
A26	Schichten der Tassen	112
A27	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K1 und K2	113
A28	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K3 und K4	114
A29	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K5 und K6	115
A30	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K7 und K8	116
A31	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K9 und K10	117
A32	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K11 und K12	118
A33	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K13 und K14	119
A34	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K15 und K16	120
A35	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K17 und K18	121
A36	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K19 und K20	122
A37	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K21 und K22	123
A38	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K23 und K24	124

## Abbildungsverzeichnis

A39	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K25 und K26 . . . . .	125
A40	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K27 und K28 . . . . .	126
A41	Mikroskopie Aufnahmen: Proben K29 und K30 . . . . .	127
A42	Mikroskopie Aufnahme: Probe K31 . . . . .	128

## Tabellenverzeichnis

2.1	Beispiele für fünfschichtige Verbundfolien . . . . .	5
2.2	Adhäsion zwischen Polymeren . . . . .	8
2.3	Gängige funktionelle Gruppen in Haftvermittlern . . . . .	10
2.4	Haltbarkeit von Milchprodukten durch Schutzatmosphäre . . . . .	12
3.1	Glasübergangs- und Schmelztemperaturen der begutachteten Werkstoffe .	23
3.2	Schmelztemperaturen ausgewählter EVOH Typen . . . . .	31
3.3	Charakteristische Banden im FTIR Spektrum . . . . .	34
3.4	Schleif- und Polierprogramm für die Probenpräparation . . . . .	40
3.5	Eingesetzte Polymere für die Blends . . . . .	41
3.6	Reinmaterialien und Mischungsverhältnisse der Blends . . . . .	42
4.1	Ergebnisse FTIR . . . . .	52
4.2	Ergebnisse DSC Deckel . . . . .	55
4.3	Ergebnisse DSC Tassen . . . . .	57
4.4	Schmelz-, Kristallisationstemperatur und Kristallisationsgrade der Blends	65
A1	Auflistung Proben . . . . .	86
A2	Ergebnisse der Blends aus DSC und MFI Messungen . . . . .	129
A3	Ergebnisse der Blends aus Zugversuch und Schlagzugversuch . . . . .	129