

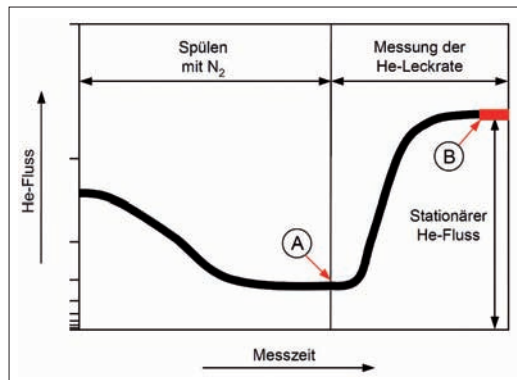
Schnelle Permeationsmessung

Ein Verfahren zur Qualitätsüberwachung und Materialentwicklung von Folien

Die Entwicklung neuer Rezepturen für Folienanwendungen, die Verfahrensoptimierung und die Ermittlung von Barriereeigenschaften in der Qualitätsüberwachung war bislang ein zeit- und kostenintensiver Prozess. Die erforderlichen Permeationsmessungen können Tage bis Wochen in Anspruch nehmen. In einem Forschungsprojekt am Fraunhofer IVV in Freising wurde eine Schnelltestmethode untersucht, die diesen Prozess entscheidend verkürzen kann und die Messwerte zeitnah zur Verfügung stellt.

Ein Ansatzpunkt zur Beschleunigung der Permeationsmessung besteht in der Verwendung von Gasen mit kleinen Molekülen bzw. Atomen, wie etwa Helium. Zudem lassen sich Permeationsprozesse mit zunehmender Temperatur beschleunigen. Gegenüber Standardmessungen mit Sauerstoff oder Kohlendioxid können die Messzeiten auf diese Weise um mehrere Größenordnungen gesenkt werden. Bei Kunststofffolien werden am häufigsten die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeiten über spezifische Trägergasverfahren gemessen. Die Messverfahren sind genormt, beispielsweise in der DIN 53380-3 für die Sauerstoffdurchlässigkeit. Die Nachteile dieser Messmethoden liegen in den Kosten und der Messdauer. Die Ermittlung z.B. der Sauerstoffdurchlässigkeit einer 100 µm dicken PET-Folie nimmt bedingt durch den relativ kleinen Diffusionskoeffizienten etwa zwei Tage in Anspruch. Die Messdauer kann mit dem hier vorgestellten Schnelltest deutlich reduziert werden.

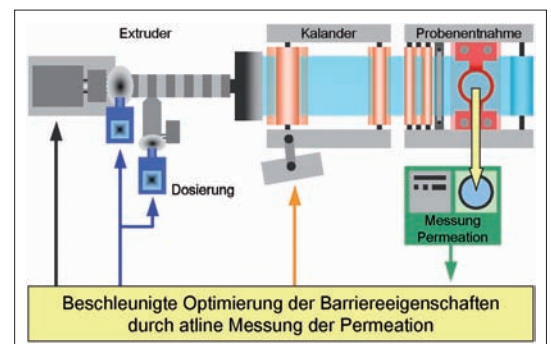
Am Süddeutschen Kunststoffzentrum (SKZ) in Würzburg wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IVV ein Permeationsschnelltest aufgebaut und in Betrieb genommen. Ein manometrisches Messsystem für Prüfungen nach DIN 53380-2 ist dabei mit einem Helium-Lecksuchgerät gekoppelt. Mit dem dort integrierten Massenspektrometer können kleinste



Schematische Darstellung des Verlaufs einer Permeationsmessung im Schnelltestverfahren (A: Umstellen von Stickstoff auf Helium, B: Helium-Leckrate)

Helium-Leckraten bis unter $5 \cdot 10^{-12}$ mbar·l·s⁻¹ nachgewiesen werden. Der Vorteil des direkten Helium-Nachweises ist die Erhöhung der Messgenauigkeit um den Faktor 10^4 gegenüber den manometrischen Helium-Permeationsmessverfahren. Bei einer Messung wird zuerst die obere Messzelle mit Stickstoff gespült. Falls sich noch gelöste Gasmoleküle des Heliums im Polymer befinden, werden diese durch das Spülen desorbieren. In der Regel dauerte dieser Vorgang bei den untersuchten Folienproben ein bis zwei Minuten. Die erforderliche Spülzeit ist jedoch vom Material, der Probendicke und der Beschaffenheit des Probekörpers abhängig. Sobald durch das Spülen mit Stickstoff ein konstanter Wert erreicht wird (Nullwertmessung), kann auf Helium umgestellt werden. Die Helium-Gasmoleküle brauchen nun eine bestimmte Zeit, um

durch das Polymer auf die untere Probenseite zu diffundieren. Die Messzeit bis zu einem stationären Zustand, d. h. bis sich ein konstanter Volumenstrom eingestellt hat, lag bei den betrachteten Monofolien zwischen drei und fünf Minuten. In der unteren Messzelle desorbieren nun diese Gasmoleküle. Die resultierende Helium-Leckrate kann aufgrund der Mengen- bzw. Konzentrationsänderung mit dem gekoppeltem Massenspektrometer bestimmt werden. Die Helium-Leckrate des stationären Endzustands wird als Referenzwert für die Bestimmung des Permeationswerts für den Schnelltest verwendet. Somit setzt sich die gesamte Messdauer einer Gasdurchlässigkeitsprüfung aus der notwendigen



Schematischer Aufbau der Foliendirektextrusionsanlage mit Atline-Permeationsmesssystem zur beschleunigten Material- und Verfahrensentwicklung

Spüldauer mit Stickstoff und der anschließenden Messung der Helium-Durchlässigkeit zusammen (ca. vier bis sieben Minuten).

Im Verarbeitungstechnikum des SKZ wurde außerdem eine Direktextrusionsanlage realisiert und aufgebaut. Diese Versuchsanlage besteht aus einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder (Leistritz ZSE 27Maxx), einer Breitschlitzdüse (Breite ca. 350 mm) und einem Walzwerk. Zur Pro-

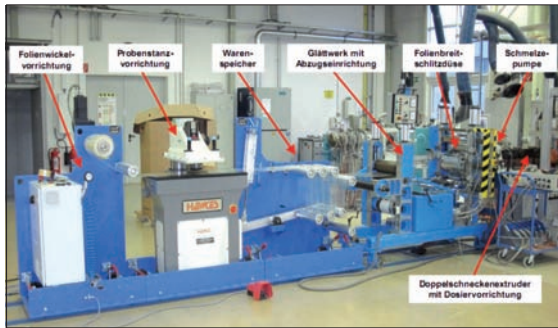
IVLV
Wissen vernetzen!

IVLV e.V.

Schragenhofstraße 35
80992 München
Tel.: 089/14 90 09 0
Fax: 089/14 90 09 80
Internet: www.ivlv.de
E-Mail: office@ivlv.de

benentnahme aus der laufenden Produktionslinie und für die anschließende atline-Permeationsmessung wurde eine spezielle Probenentnahmevorrichtung entwickelt und in die Extrusionsanlage integriert. Durch die Kombination eines Warenspeichers mit einer nachfolgenden Probenstanze ist es möglich, Folienscheiben aus der laufenden Folienbahn während der Produktion auszustanzen.

Die vorherigen Abschätzungen der Messdauer konnten durch die Messungen bestätigt werden. Der Zeitgewinn soll beispielhaft anhand der Messzeiten für eine 100 µm dicke PET-Folie verdeutlicht werden. Die reine Messzeit der Helium-Permeationsmessung ohne Probenvorbereitung nimmt insgesamt etwa sieben Minuten in Anspruch, davon etwa drei Minuten für die Nullwertmessung



Aufbau der Direktextrusionsanlage

und nochmals vier Minuten für die Bestimmung des eigentlichen Messwertes. Die Messdauer einer gleichen, 100 µm dicken PET-Folie für die Sauerstoffdurchlässigkeitsbestimmung gemäß Norm beträgt insgesamt 48 Stunden (= 2.880 Minuten). Für die reine Messzeit benötigt damit das Helium-Schnelltestverfahren nur den 360-sten Teil der herkömmlichen Messdauer.

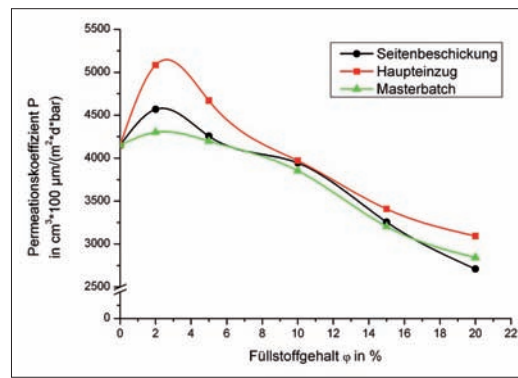
In den Extrusionsversuchen wurde neben dem Füllstoffgehalt auch die Zugabesituation der Füllstoffe variiert. Das Polymer wurde über den Haupteinzug und das Talkum wahlweise über eine Seitenbeschickung, den Haupteinzug oder als 50-prozentiges Masterbatch zudosiert. Durch Wieder-

holungsmessungen konnte eine sehr hohe Reproduzierbarkeit des Messverfahrens mit einer Abweichung von etwa ±1 Prozent ermittelt werden. Damit haben die Probenvorbereitung und das Handling der Messapparatur nur einen sehr geringen Einfluss auf die Messwerte.

Bis zu einem Füllstoffgehalt von ca. fünf Prozent ist davon auszugehen, dass die morphologischen Eigenschaften des Polymers überwiegen, da es bei allen drei Zugabesituationen zu einer deutlichen Erhöhung des Permeationskoeffizienten kommt. Daraus lässt sich schließen, dass die Folien in diesen Fällen mehr amorphe Anteile bzw. kleinere Sphärolithe aufweisen. Dieses Phänomen konnte auch schon bei

Polypropylen-Talkum-Compounds beobachtet werden. Es wird deutlich, dass ab einem Füllstoffgehalt von fünf Prozent

die Eigenschaften der Füllstoffe für einen erkennbar geringeren Permeationskoeffizienten sorgen. D.h., erst ab einem Talkumgehalt von fünf Prozent überwiegen die Eigenschaften des Füllstoffs. Neben den Vorteilen der Helium-Schnelltestmethode müssen auch die Grenzen und Besonderheiten betrachtet werden. An Mono- und Verbundfolien wurde jeweils die Korrelation der Durchlässigkeit für verschiedene Gase untersucht. Entscheidend für die Eignung der Helium-Permeationsmessung als Schnelltestmethode zur Vorhersage, z. B. der Sauerstoffdurchlässigkeit an Monofolien, ist die Permeabilität $P(\text{He})/P(\text{O}_2)$, also die Frage, ob sich ein festes Verhältnis von



Helium-Permeationskoeffizient von HDPE-Talkum-Compounds in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts für unterschiedliche Zugabesituationen (gemessen bei 40 °C)

Helium- zu Sauerstoffdurchlässigkeit definieren lässt. Die Permeabilität unterscheidet sich deutlich zwischen unterschiedlichen Kunststoffen. Während die Permeabilität der unpolaren Polyolefine bei 2 bis 3 liegt, ist die Permeabilität bei den eher polaren Kunststoffen wie PET mit 40 bis 50 deutlich höher. Folglich kann die Helium-Permeationsmessung nicht als Vorhersagemethode für die Sauerstoffdurchlässigkeit über die ganze Bandbreite an Kunststoffen eingesetzt werden, sondern immer nur innerhalb einer Kunststoffgruppe. Das Gleiche gilt auch für Verbundfolien. Die Permeabilitäten von Verbundfolien mit EVOH-Barriere liegen typischerweise im Bereich von 400 bis 500. Dagegen liegt die Permeabilität von anderen Barrierefolien wie z. B. metallisierten PET-Folien bei 40 bis 50, also im gleichen Bereich wie die Permeabilität von PET ohne Metallisierung.

Zusammenfassung

Der Vorteil des Helium-Schnelltests gegenüber der Permeationsmessung mit anderen Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid liegt in der deutlich kürzeren Messdauer. Je nach Materialkombination liegt die Messzeit bei Monofolien bei einigen Minuten und ist damit um rund zwei Größenordnungen kleiner als beispielsweise bei Sauerstoffdurchlässigkeitsmessungen mit Standardverfahren. Es ist daher naheliegend, die Helium-Permeationsmessung von Mono- oder Verbundfolien als Schnelltestmethode zur Vorhersage für die Durch-

lässigkeit von anderen Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid heranzuziehen. Dies ist gut möglich, sofern einige Randbedingungen berücksichtigt werden. Es können immer nur Materialkombinationen mit annähernd gleicher Permeabilität verglichen werden. Ein

typisches Anwendungsfeld wären Weiterentwicklungen eines Barriersystems, wenn keine grundlegenden Änderungen an der Folienzusammensetzung erfolgen, wie z. B. bei der Weiterentwicklung von Verbundfolien mit EVOH-Barriere oder mit metallisierter Aluminiumbarriere. Innerhalb dieser Gruppen ist eine vergleichbare Permeabilität gegeben. Dagegen ist z. B. ein direkter Vergleich von Verbundfolien mit EVOH-Barriere mit metallisierten Verbundfolien nicht möglich. Die Helium-Schnelltestmethode eignet sich außerdem sehr gut, um nach Festlegung definierter Qualitätsbegrenzen eine produktbegleitende Überwachung der Folienqualität einer Produktreihe zu installieren. Durch den Schnelltest können mögliche Defizite in der Gasdurchlässigkeit frühzeitig erkannt und damit Ausschussmengen im Vergleich zu den üblichen und sehr lang andauernden Messmethoden signifikant reduziert werden. KM/ct

Das IGF-Vorhaben 15555 N der Forschungsvereinigung Industrievereinigung für Lebensmitteltechnologie und Verpackung e. V., Schragenhofstr. 35, 80992 München, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Bundestagsbeschlusses gefördert. Der ausführliche Projektabschlussbericht kann bei der IVLV-Geschäftsstelle angefordert werden.