

Bericht

an die

Max-Buchner-Forschungstiftung

für den gesamten Förderzeitraum 2006–2008

zum Thema

Untersuchung des Deformationsverhaltens von Peelfolien aus thermoplastischen Werkstoffsystemen für Anwendungen in der Lebensmittelindustrie und Medizintechnik

Projektleiter: Prof. Dr. rer.nat.habil. Wolfgang Grellmann

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. Michael Nase

Projektbetreuer: Dr.-Ing. Beate Langer

Beginn der Förderung: Juli 2006

Stand der Arbeiten: Juli 2008

1 Einleitung und Grundlagen

Peelfolien zählen aufgrund ihrer Funktionalität zu den technischen Folien, und verdrängen zunehmend herkömmliche, nichtfunktionale Folien im Verpackungssektor. Peelfolien werden als Verpackungsfolien in der Lebensmittelindustrie und im medizinischen Bereich verwendet [1,2]. Charakteristisch für diese Folien ist, dass sie nach erfolgter Verschweißung mit definiert geringen Kräften „von Hand“ geöffnet werden können. Dieses „easy-opening“ wird durch Zumischen einer zur Matrix unverträglichen Peelkomponente realisiert [3].

Im vorliegenden Bericht wird als Modell-System ein Blend aus Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) als Matrix und isotaktischem Polybuten-1 (iPB-1) als Peelkomponente verwendet (Bild 1). Die Peeleigenschaften werden maßgeblich durch die Rezeptur, das heißt durch das Zusammenspiel von Matrix und Peelkomponente bestimmt.

Üblicherweise wird das PE-LD/iPB-1-Blend im Blasfolienverfahren [4] zu einer Peelfolie verarbeitet. Diese kann dann sowohl als Einschichtfolie als auch als Mehrschichtfolie, in Kombination mit weiteren funktionalen Schichten, vorliegen. Der Herstellungsprozess im Blasfolienverfahren hat einen großen Einfluss auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Peelfolie, wie z.B. die Peelkraft und die Siegelfähigkeit. Die Peelkraft ist die Kraft, die benötigt wird um die verschweißte oder versiegelte Folie wieder zu öffnen. Neben der Rezeptur und den Herstellungsbedingungen haben die Siegelparameter einen erheblichen Einfluss auf die Peeleigenschaften. Hwo [3] stellte die Siegeltemperatur und die Siegelzeit als eigenschaftsbestimmende Parameter heraus, während der Siegeldruck hierbei von untergeordneter Bedeutung ist. Mit zunehmender Siegeltemperatur und/oder -zeit wird die Peelkraft erhöht. Aus der Praxis ist bekannt, dass versuchstechnische Aspekte wie die Variation des Peelwinkels ebenfalls Einfluss auf die Peeleigenschaften haben.

Die experimentelle Basis zur Charakterisierung des Peelverhaltens der PE-LD/iPB-1 Peelfolien stellen der T-Peeltest [5] und der Fixed-Arm Peeltest [6] dar. Die beiden Versuche ermöglichen sowohl eine mechanische als auch bruchmechanische Bewertung des Peelvorgangs unter quasistatischer Beanspruchung und haben hinsichtlich der mechanischen Bewertung bereits Eingang in die betriebliche Prüfpraxis gefunden [1,3,7]. Eine bruchmechanische Bewertung des speziellen Peelfoliensystems PE-LD/iPB-1 ist bisher nicht Gegenstand der Literatur. Daher wurde neben der mechanischen eine bruchmechanische Bewertung des Peelsystems, welche sowohl die Peelkraft als auch auftretende Deformationen während des Peelvorgangs berücksichtigt, vorgenommen.

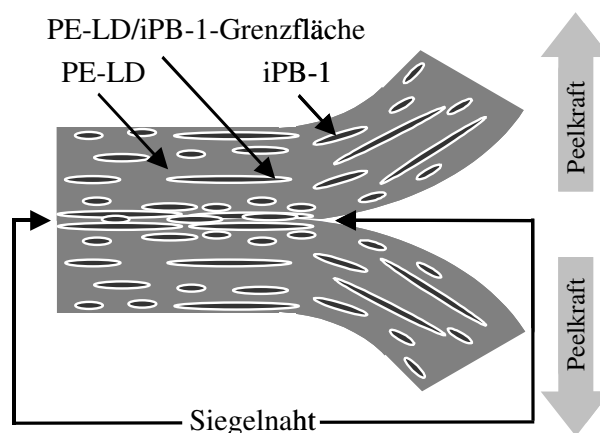


Bild 1: Schematische Darstellung des Peelvorgangs am Modellsystem PE-LD/iPB-1

Der vorliegende Bericht beinhaltet Ergebnisse der Optimierung eines Mono-Peelfoliensystems hinsichtlich des Einflusses der Peelkomponente iPB-1. Weiterhin wurde die Polymorphie von iPB-1 [8,9,10] untersucht. Nach erfolgter Kristallisation aus der Schmelze liegt im iPB-1 üblicherweise die Kristallmodifikation II (hexagonale Elementarzelle) vor, die sich in einem Zeitraum von bis zu 12 Tagen [8] in die Kristallmodifikation I (tetragonale Elementarzelle) umwandelt. Beim vorliegenden Peelfoliensystem erfolgt diese spezielle Umwandlung der Kristallmodifikation nach bzw. während des Verarbeitungsprozesses und insbesondere nach der Versiegelung der Peelfolien. Somit wurde die II→I-Umwandlung der Kristallmodifikation aus dem Schmelzzustand heraus hinsichtlich ihres Einflusses auf das Peelverhalten analysiert. Einen weiteren Schwerpunkt stellen die Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter auf das Peelverhalten dar. Hierbei wurden die Prozessparameter entlang der Prozesslinie (Extruder, Blaskopf, Schlauchbildungszone) variiert. Neuartige werkstoffanalytische Methoden wie beispielsweise der in-situ-Peeltest mit Umgebungs-Rasterelektronenmikroskopie trugen maßgeblich zur Aufklärung auftretender Strukturphänomene bei. Darüber hinaus wurde das Peelverhalten unter Verwendung bruchmechanischer Konzepte [11,12,13] mit Hilfe des Fixed-Arm Peeltests charakterisiert. Den Abschluss der Untersuchungen des Mono-Peelfoliensystems bildet eine Zusammenstellung und Wichtung aller Einflussfaktoren auf das Peelverhalten unter Zugrundelegung der aufgestellten Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen.

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand war die Bewertung des Delaminationsverhaltens (Schichtenablösen) von Mehrschichtfolien. Hierbei wurden Erkenntnisse aus den Untersuchungen des Peelverhaltens mit Hilfe des Fixed-Arm Peeltests zugrunde gelegt und eine Möglichkeit zur Charakterisierung der Delaminationskraft erarbeitet.

2 Experimentelles

Werkstoffe

Einschicht-Peelfoliensystem

Es wurden Blasfolien aus PE-LD/iPB-1-Blends mit einem Gehalt von 3, 6, 10, 15 und 20 M.-% iPB-1 untersucht, wobei die Zumischung von 20 M.-% die wirtschaftliche Obergrenze darstellt, da die Kosten für iPB-1 größer als für PE-LD sind. Die Dichte von PE-LD ist $0,923 \text{ g cm}^{-3}$ und die Schmelzmasseflussrate (MFR) beträgt $0,73 \text{ g (10 min)}^{-1}$. Die MFR von iPB-1 ist $1 \text{ g (10 min)}^{-1}$. Die PE-LD/iPB-1 Peelfolien wurden bisher mit den in Tabelle 1 aufgeführten Standardprozessparametern im Blasfolienverfahren hergestellt. Zur Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter auf das Peelverhalten wurden die Prozessparameter innerhalb der in Tabelle 1 angegebenen Grenzen variiert. Die Prozessparameter wurden in die Bereiche „Extruder“, „Blaskopf“ und „Schlauchbildungszone“ unterteilt. Dabei wurde im Wesentlichen jeweils ein Prozessparameter variiert und die übrigen konstant gehalten. Die Folien haben standardmäßig eine Dicke $d_F = 0,05 \text{ mm}$.

Zur Quantifizierung des Abkühlverhaltens wurde bisher die Frostlinienhöhe (FLH) verwendet. Allerdings berücksichtigt die FLH nicht die Silhouette der Folienblase, so dass für unterschiedliche Aufblasverhältnisse (ABV) bei gleicher Frostlinienhöhe das Abkühlverhalten stark unterschiedlich ist. Deshalb wird im vorliegenden Bericht das Abkühlverhalten der PE-LD/iPB-1-Blasfolien mit Hilfe der neu entwickelten Messgröße *Einfrierzeit* charakterisiert. Die Einfrierzeit ist die Zeit, die von der schmelzeflüssigen Folie für den Weg vom Blaskopf bis zum Erstarren an der Frostlinie benötigt wird. Die Einfrierzeit t_E wird nach Gleichung 1 berechnet, wobei s_S die Länge der Folien-Silhouette vom Blaskopf bis zur Frostlinie, und v_B die mittlere Geschwindigkeit der Folienblase in diesem Bereich ist.

$$t_S = \frac{s_S}{v_B} \quad (1)$$

Tabelle 1: Standardprozessparameter der Mono-Peelfolienherstellung und ihre Variationsgrenzen.

	Prozessparameter	Standardwert	Variationsgrenzen
Extruder	Misch- und Scherelemente	Maddock-Misch- und Scherelemente	mit und ohne
	Schneckendrehzahl	100 min ⁻¹	60 ... 120 min ⁻¹
	Extruderzonentemperaturen	140-160-180-180-180 °C	130-150-170-170-170 °C ... 180-200-220-220-220 °C
Blaskopf	Blaskopfzonentemperaturen	180-180-180-180 °C	160-160-160-160 °C ... 220-220-220-220 °C
	Spaltweite	0,8 mm	0,8 ... 1,8 mm
Schlauchbildungszone	Einfrierzeit	1,8 s	1,2 ... 7,1 s
	Aufblasverhältnis	1:2	1:1,5 ... 1:3
	Abzugsverhältnis	1:7,85	1:1,9 ... 1:19,6

Die Morphologie der PE-LD/iPB-1-Peelfolien ist anhand der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schnittebene Maschinenrichtung-Normalenrichtung (MR-NR) vom Zentrum und vom Rand der Siegelnaht in Bild 2 dargestellt. Die Aufnahmen bestätigen die thermodynamische Unverträglichkeit von PE-LD und iPB-1, da eine Matrix-Teilchen-Struktur zu erkennen ist. Der Vergleich der Morphologie der Siegelnaht vom Zentrum und vom Rand macht deutlich, dass im Zentrum eine durchgehende oder kontinuierliche Anordnung der iPB-1 Teilchen vorliegt, während in Randnähe eher separierte iPB-1-Teilchen dominieren. Morphologische Untersuchungen der Siegelnaht in Abhängigkeit des iPB-1-Gehaltes ergaben ausschließlich für Gehalte ≥ 6 M.-% eine kontinuierliche Anordnung der iPB-1-Teilchen [14]. Für geringere iPB-1-Gehalte wurde eine diskontinuierliche Anordnung der iPB-1-Teilchen beobachtet, einhergehend mit einem inhomogenen Aussehen der gepeelten Naht und sogenannter „Fransenbildung“.

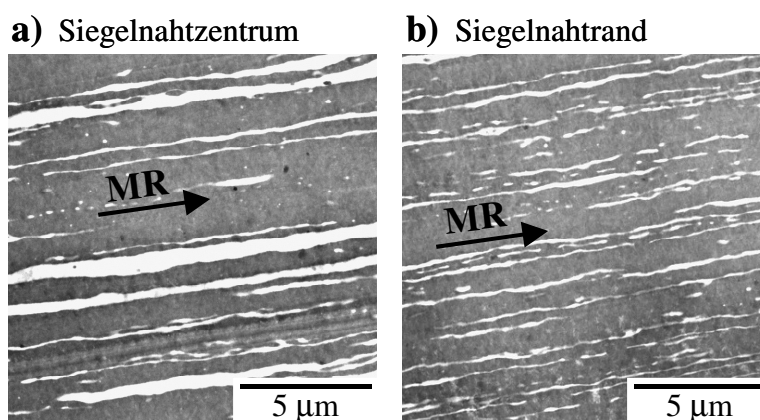


Bild 2: Morphologie der Siegelnaht, Siegelnahtzentrum (a), Siegelnahttrand (b)

Im Anschluss an die Verarbeitung im Blasfolienprozess wurden Folienstreifen definierter Geometrie (Länge = 80 mm, Breite 15 mm) bei einer Temperatur von 140 °C für 2 s versiegelt (lokal aufgeschmolzen) und abgekühlt, so dass eine Siegelnaht mit definierten Abmaßen (Länge = 15 mm, Breite = 5,5 mm) entstand. Im Anschluss an das Siegeln wurden die Folien für mindestens 5 Tage bei Normklima konditioniert um sicherzustellen, dass die II→I-Umwandlung der Kristallmodifikation des iPB-1 größtenteils abgeschlossen ist.

Mehrschicht-Peelfoliensystem

Es wurden 3-Schicht-Blasfolien folgender Zusammensetzung untersucht: 1. Schicht (PE-LD/iPB-1 mit 15 M.-% iPB-1), 2. Schicht (PE-LD), 3. Schicht (PE-LD). Die Mehrschicht-Peelfolien wurden mit Hilfe der Standardprozessparameter (vgl. Tabelle 1) hergestellt. Nach erfolgter Verarbeitung wurden ebenfalls gesiegelte Prüfkörper mit den bereits erwähnten Dimensionen angefertigt.

Methoden zur Charakterisierung des Einschicht-Peelfoliensystems

T-Peeltest

Zur Untersuchung des Peelverhaltens der PE-LD/iPB-1-Peelfolien wurde der in Bild 3 dargestellte T-Peeltest in Anlehnung an ASTM D 1876 „Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives“ [15] und DIN 55529 [16] durchgeführt. Dabei betrug die Einspannlänge $l_0 = 50$ mm und die Abzugsgeschwindigkeit $v_T = 100$ mm/min. Ein mit Hilfe des T-Peeltests aufgezeichnetes Kraft-Weg-Diagramm (Peelkurve) ist in Bild 4 dargestellt. Das sich ausbildende charakteristische Plateau der Peelkurve zwischen 20 % und 80 % des Bruchweges wird zur Bestimmung der Peelkraft F_{peel} herangezogen.

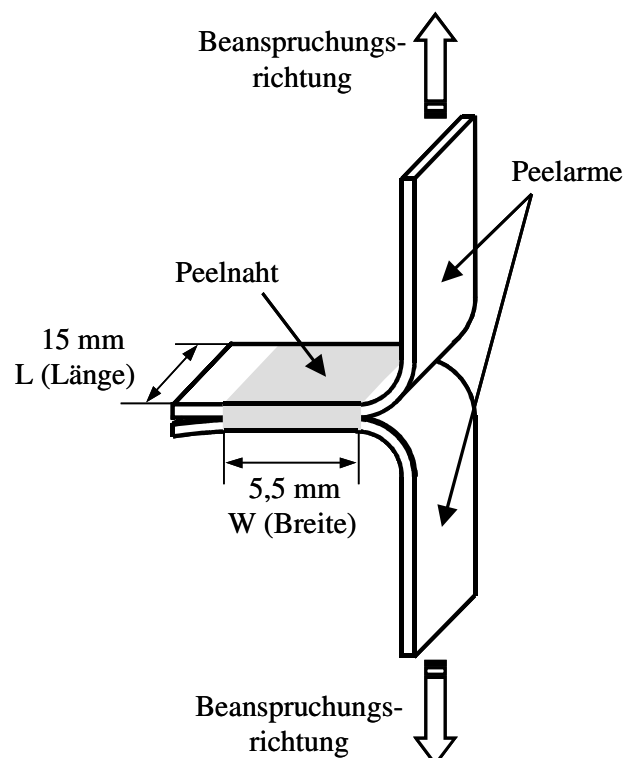


Bild 3: Schematische Darstellung des T-Peeltests

Zur bruchmechanischen Charakterisierung des Peelvorgangs wurde in Anlehnung an [5] die adhäsive Energiefreisetzungsrate G_{alc} unter Einbeziehung der Gesamtpeelenergie E_G (vgl. Bild 4) sowie der Deformationsenergie der Peelarme $E_{d,P}$ (vgl. Bild 4) und der Deformationsenergie der Peelnah $E_{d,S}$ (Gl. 1) gemäß Gl. 2 berechnet.

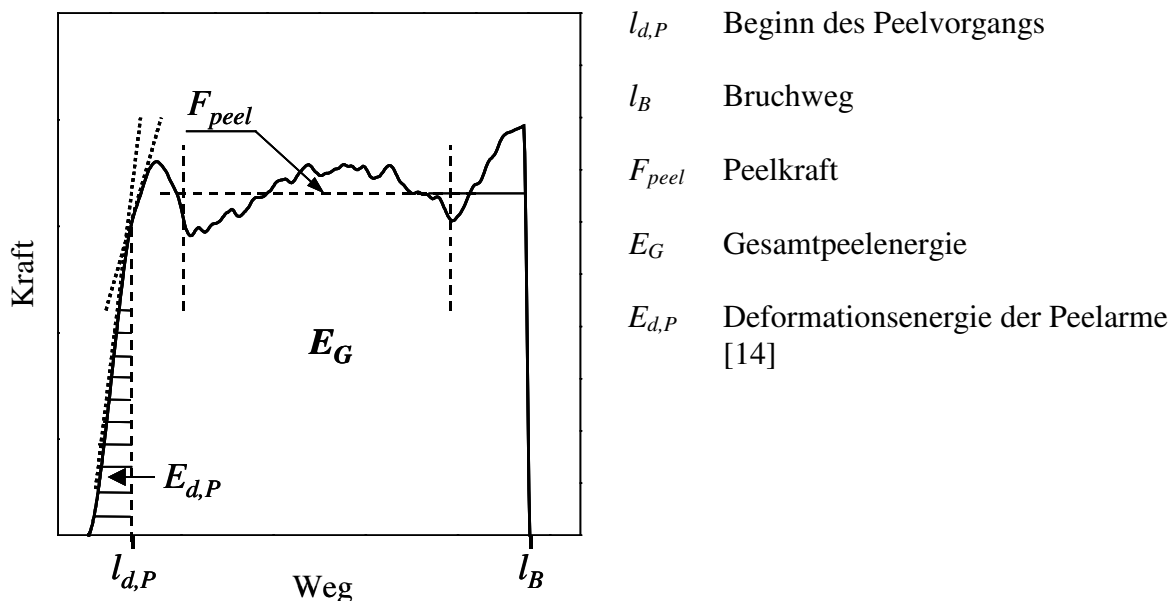


Bild 4: Kraft-Weg-Diagramm (Peelkurve) aus dem T-Peeltest

$$E_{d,S} \approx (l_B - l_{d,P} - 2W)F_{peel} \quad (1)$$

$$G_{alc} = \frac{E_G - E_{d,P} - E_{d,S}}{WL} \quad (2)$$

Fixed-Arm Peeltest

Zur Untersuchung des Peelverhaltens der PE-LD/iPB-1-Peelfolien unter definierten Peelwinkeln zwischen 70° und 180° wurde der in Bild 5 dargestellte Fixed-Arm Peeltest in Anlehnung an den ESIS TC4 Normvorschlag „Peel Testing of Flexible Laminates“ [17] durchgeführt. Hierbei wurde ein Peelarm des Prüfkörpers auf eine schmale Messingplatte aufgeklebt, wobei die Klebkraft um ein Vielfaches größer sein musste als die zu erwartende Peelkraft. Nach erfolgter Prüfkörperpräparation wurde die Messingplatte im Fixed-Arm Peeltester montiert und der verbleibende freie Peelarm in der Klemmvorrichtung eingespannt. Die Einspannlänge betrug $l_0 = 25$ mm und die Abzugsgeschwindigkeit $v_T = 100$ mm/min.

Die Bestimmung der Peelkraft F_{peel} im Fixed-Arm Peeltest erfolgte analog zur Bestimmung der Peelkraft im T-Peeltest. Die bruchmechanische Charakterisierung des Peelvorgangs unter definierten Peelwinkeln erfolgte ebenfalls unter Verwendung der gemäß Gl. 2 berechneten adhäsiven Energiefreisetzungsrate G_{alc} , wobei die Deformationsenergie des Peelarms im Peeltest ermittelt wurde (vgl. Bild 4) und die Deformationsenergie der Peelnah $E_{d,S}$ unter Einbeziehung des verwendeten Peelwinkels θ nach Gl. 3 berechnet wurde.

$$E_{d,S} \approx (l_B - l_{d,P} - W + W \cos \theta)F_{peel} \quad (3)$$

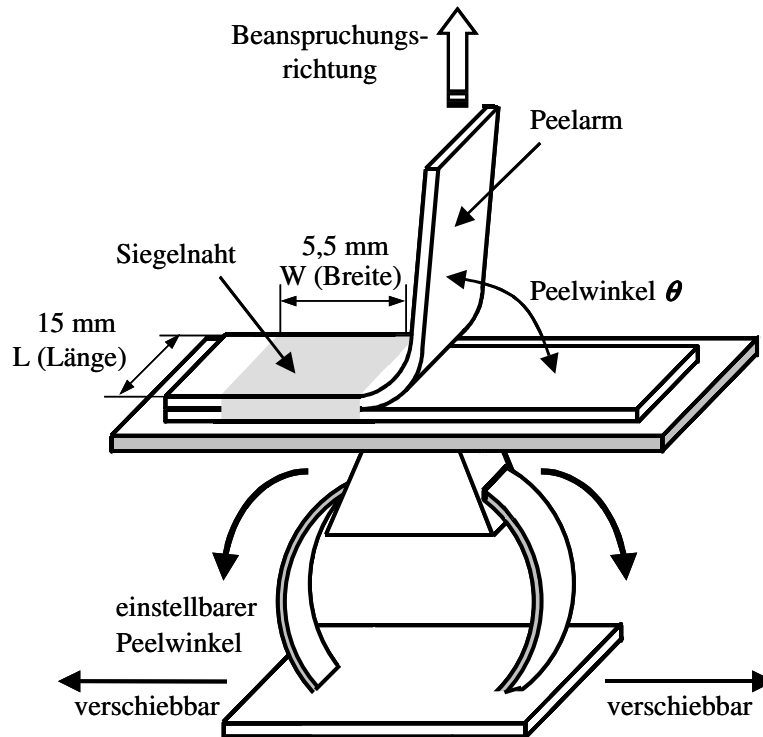


Bild 5: Schematische Darstellung des Fixed-Arm Peeltests

In-situ-Fixed-Arm Peeltest mit Umgebungs-Rasterelektronenmikroskopie

Zur Aufklärung der mikroskopischen Deformationsvorgänge in der Peelnah während des Peelvorgangs unter definierten Peelwinkeln wurde der in-situ-Fixed-Arm Peeltest mit Umgebungs-Rasterelektronenmikroskopie (Environmental Scanning Electron Microscopy, ESEM) durchgeführt. Um den Informationsgehalt des Fixed-Arm Peeltests durch Beobachtung der ablaufenden Schädigungsmechanismen zu erhöhen, wurde dabei in die sich öffnende Peelnah gescannt.

Methoden zur Charakterisierung des Mehrschicht-Peelfoliensystems

Fixed-Arm Peeltest

Zur Untersuchung des Delaminationsverhaltens der PE-LD/iPB-1-Mehrschicht-Peelfolien wurde der Fixed-Arm Peeltest in Anlehnung an den entsprechenden Versuch zur Charakterisierung der Einschicht-Peelfolien angewendet. In Bild 6 ist ein Kraft-Weg-Diagramm des Peelvorgangs mit auftretender Delamination nach durchlaufenem Übergangsbereich Φ dargestellt. Die Delaminationskraft F_{Dela} wurde als Mittelwert der auftretenden Kräfte im Bereich der Delamination ermittelt.

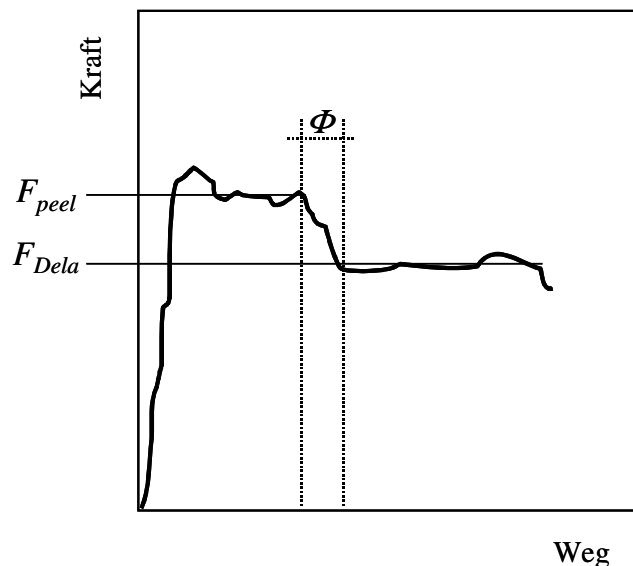


Bild 6: Kraft-Weg-Diagramm aus dem Fixed-Arm Peeltest zur Charakterisierung des Delaminationsvorgangs

3 Ergebnisse zur Charakterisierung des Einschicht-Peelfoliensystems

3.1 Die Rezeptur – Einfluss der Blendkomponenten

Die Rezeptur hat oft einen entscheidenden Einfluss auf die Blendeigenschaften. In Bild 7a ist die Peelkraft F_{peel} in Abhängigkeit des iPB-1-Gehaltes dargestellt. Die Peelkraft vermindert sich exponentiell mit zunehmendem iPB-1-Gehalt. Einen zur Peelkraft gleichsinnigen Verlauf zeigt die in Bild 7b dargestellte adhäsive Energiefreisetzungsrates G_{alc} als eine Funktion des iPB-1-Gehaltes. Da G_{alc} ausschließlich den Energieanteil widerspiegelt, der für die Trennung des versiegelten Bereiches der PE-LD/iPB-1-Peelfolien nötig ist, ausgenommen der Deformationsenergie der Peelarmer und der Peelnaht [18], kann festgestellt werden, dass der iPB-1-Gehalt die Haftung der versiegelten Bereiche direkt beeinflusst.

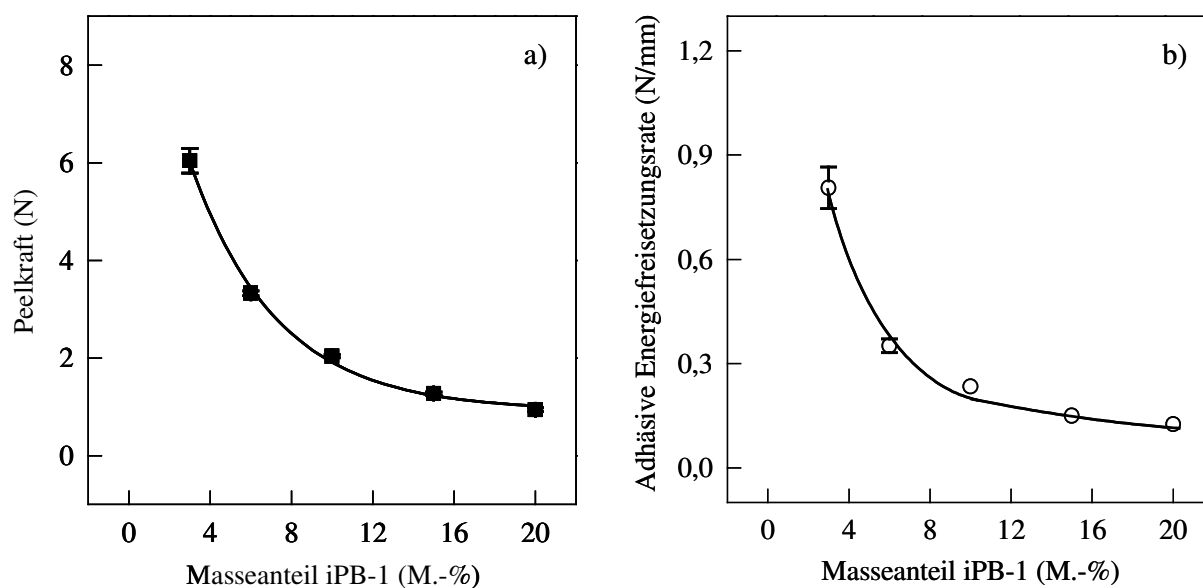


Bild 7: Einfluss des Masseanteils an iPB-1 auf die Peelkraft (a) und die adhäsive Energiefreisetzungsrates (b)

Die gefundenen Abhängigkeiten können zur definierten Einstellung der Peelkraft verwendet werden. Eine Bewertung des Mikrodeformationsverhaltens der PE-LD/iPB-1-Peelfolien mit unterschiedlichem iPB-1-Gehalt soll anhand von in-situ-ESEM-Untersuchungen erfolgen. In Bild 8a–d sind ESEM-Aufnahmen des Peelvorgangs für PE-LD/iPB-1-Peelfolien mit unterschiedlichen iPB-1-Gehalten dargestellt. Deutlich zu erkennen sind fibrilläre Strukturen, welche die bereits teilweise geöffneten Peelnahtbereiche miteinander verbinden. Diese fibrillären Strukturen resultieren aus einer Verstreckung von Teilen des Matrixmaterials der sich öffnenden Peelnaht. Die verstreckten Bereiche können sowohl aus PE-LD als auch aus PE-LD/iPB-1 bestehen. Ursprünglich waren diese Bereiche von einer Anzahl von vordefinierten Schwachstellen, der Grenzschicht zwischen den unverträglichen Komponenten PE-LD und iPB-1, umgeben. Eine Anhäufung und/oder günstige Anordnung solcher Schwachstellen resultiert in einer definierten Schwächungszone, die den bevorzugten Weg für einen eingeleiteten Riss darstellt. Die Schwächungszone ist umso ausgeprägter, je größer der Masseanteil an iPB-1 ist. Darüber hinaus sind Fehlstellen der fibrillären Strukturen für PE-LD mit 3 M.-% iPB-1 zu erkennen (Bild 8a). Die Fehlstellen sind mit einer weißen Ellipse markiert und konnten ausschließlich für diesen iPB-1-Gehalt beobachtet werden. Wie in [14] festgestellt wurde, ist das Auftreten der Fehlstellen für PE-LD mit 3 M.-% iPB-1 auf die diskontinuierliche Anordnung der iPB-1-Teilchen infolge des geringen iPB-1-Gehaltes im Gegensatz zur kontinuierlichen Anordnung für iPB-1-Gehalte ≥ 6 M.-% zurückzuführen. Somit ist für iPB-1-Gehalte ≥ 6 M.-% ein homogener und reproduzierbarer Peelvorgang zu erwarten.

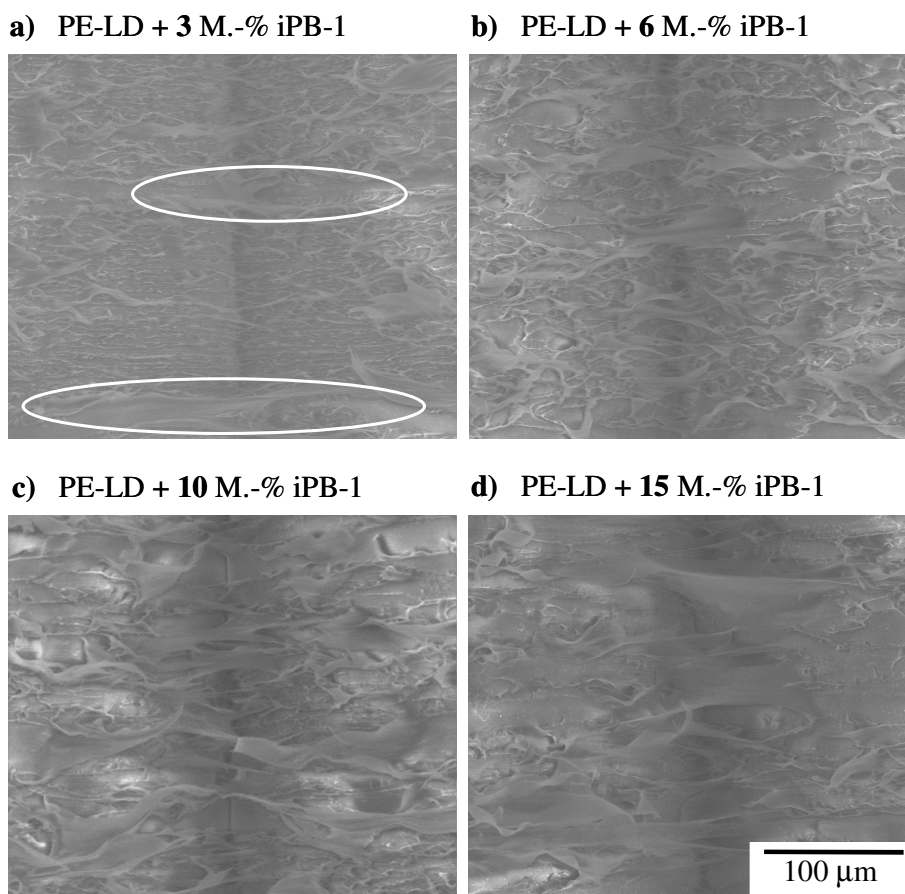


Bild 8: ESEM-Aufnahmen des Peelvorgangs bei ca. 50 % l_B für PE-LD mit unterschiedlichen iPB-1-Gehalten

Aus Wirtschaftlichkeitsgründen ist man jedoch bestrebt den iPB-1-Gehalt gering zu halten, da iPB-1 derzeit die kostenintensivere Komponente der beiden Thermoplaste PE-LD und iPB-1 ist. Somit gilt für das vorliegende Peelsystem hinsichtlich Kosten und Peelverhalten ein iPB-1-Gehalt von 6 M.-% als optimal.

Ein weiterer Untersuchungspunkt war die Bewertung des Einflusses der II→I-Umwandlung der Kristallmodifikation des iPB-1 aus dem Schmelzzustand auf die Peeleigenschaften. Die Analyse der Umwandlungskinetik wurde anhand von Röntgendiffraktometerscans, die in definierten Zeitabständen nach der Kristallisation aus der Schmelze aufgenommen wurden, durchgeführt. Hierbei wurden die Flächen der Peaks bei $2\theta=10,0^\circ$ (Modifikation I) und bei $2\theta=11,8^\circ$ (Modifikation II) in Abhängigkeit der Zeit ausgewertet (Bild 9a). Zu erkennen ist eine exponentielle Zunahme des Anteils an Modifikation I bei entsprechender Verminderung des Anteils an Modifikation II. Die II→I-Umwandlung ist nach 50 h größtenteils abgeschlossen und verläuft damit deutlich schneller als in der Literatur für kompaktes iPB-1 beschrieben [9]. Parallel zu dieser Messung wurde die Peelkraft in Abhängigkeit der Zeit im direkten Anschluss an das Siegeln ermittelt (Bild 9b). Die Peelkraft vermindert sich mit zunehmender Zeit nach erfolgter Versiegelung mit einem ähnlichen exponentiellen Verlauf wie für die Abhängigkeiten in Bild 9a gefunden.

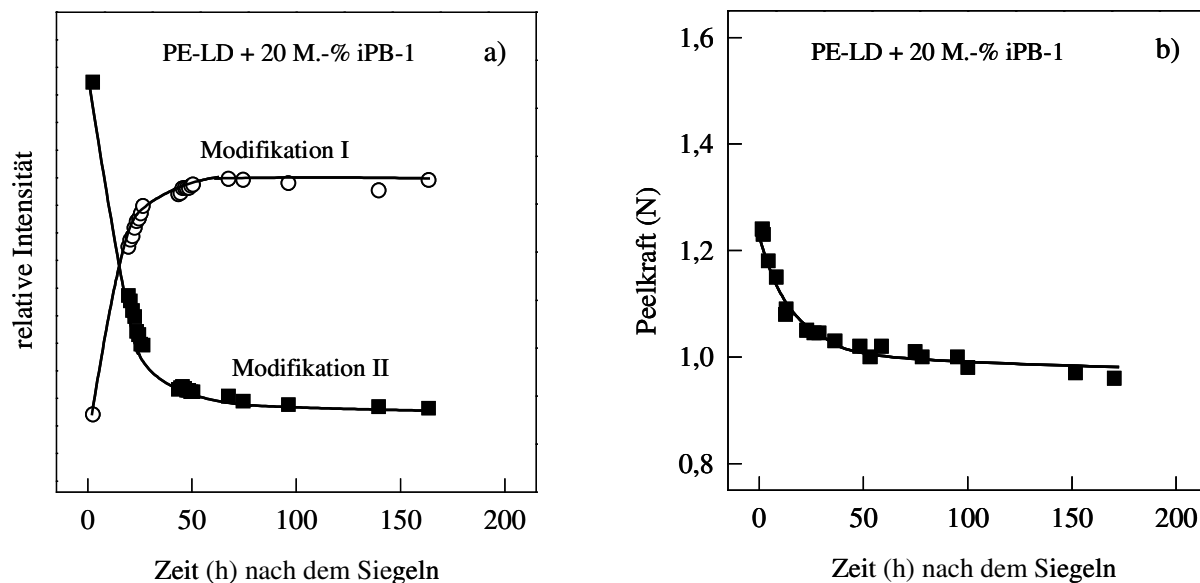


Bild 9: Darstellung der Kinetik der II→I-Umwandlung anhand der relativen Intensität der iPB-1-Kristallmodifikationen (a) und Abhängigkeit der Peelkraft von der Zeit während der Umwandlung der Kristallmodifikationen (b)

Innerhalb der ersten 50 Stunden nach dem Siegelvorgang vermindert sich die Peelkraft um ca. 20 % und anschließend nur noch geringfügig.

3.2 Die Verarbeitung – Einfluss der Prozessparameter

Als Ergebnis vieler Studien der letzten 40 Jahre über Blasfolien aus Polyethylen ist bekannt, dass die Prozessparameter einen erheblichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der PE-Folie haben [19,20]. Sowohl das Temperaturprofil des Extruders, als auch die Spaltweite und vor allem die Kühlung und das Aufblas- und Abzugsverhältnis der Blasfolie konnten als eigenschaftsbestimmende Prozessparameter identifiziert werden [19,20].

Die Prozessparameter wurden entlang der Prozesslinie variiert und somit zuerst der Einfluss der Extruder-Parameter auf das Peelverhalten untersucht. Die Peelfolien wurden mit und ohne Verwendung von Maddock-Misch- und Scherelementen hergestellt. Dabei stellte sich heraus, dass eine peelfähige Folie nur unter Verwendung von Misch- und Scherelementen, die zu einer homogenen Verteilung der Peelkomponente beitragen, realisiert werden kann. Als nächstes wurde die Schneckendrehzahl und das Temperaturprofil der Extruderzonen (resultierend in einer messbaren Temperatur der Schmelze innerhalb des Extruders) variiert. Die Schneckendrehzahl hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Peelkraft, da der Grad der Verteilung der iPB-1-Teilchen in der Matrix unabhängig von der Schneckendrehzahl ist. Wenn die Schneckendrehzahl erhöht wird, vergrößert sich zwar die Scherung im Extruder, jedoch verringert sich die Verweilzeit. Im Gegensatz dazu wird die Peelkraft durch Veränderung der Temperatur der Schmelze innerhalb des Extruders beeinflusst wie die Abhängigkeit der Peelkraft von der Temperatur der Schmelze in Bild 10a zeigt. Die Peelkraft wird mit ansteigender Temperatur der Schmelze von 165 auf 210 °C um ca. 13 % erhöht. Es ist anzunehmen, dass sich die physikalischen Bindungen zwischen PE-LD und iPB-1 durch die höhere Mobilität der Schmelze bei 210 °C stärker ausbilden können als bei 165 °C. Diese Vermutung wird anhand der TEM-Aufnahmen in Bild 10b und 10c bestätigt, da die PE-LD Lamellen bei einer Temperatur der Schmelze von 210 °C tiefer in die iPB-1-Teilchen eindringen (durch Pfeile markiert) als bei einer Temperatur von 165 °C. Somit sind die

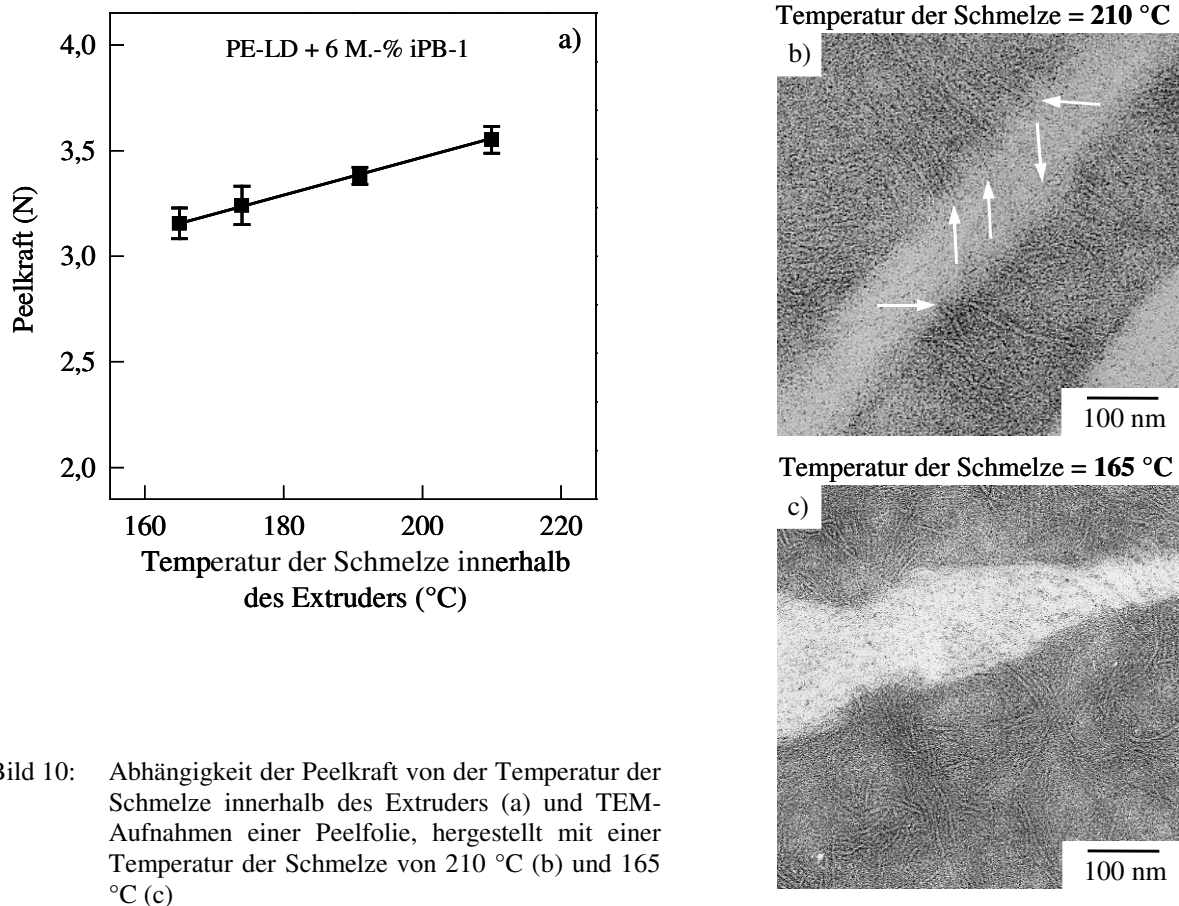


Bild 10: Abhängigkeit der Peelkraft von der Temperatur der Schmelze innerhalb des Extruders (a) und TEM-Aufnahmen einer Peelfolie, hergestellt mit einer Temperatur der Schmelze von 210 °C (b) und 165 °C (c)

physikalischen Bindungen zwischen PE-LD und iPB-1 für Peelfolien, die bei einer Temperatur der Schmelze innerhalb des Extruders von 210 °C hergestellt sind, größer und folglich ist auch die Peelkraft höher.

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der Prozessparameter des Blaskopfes auf die Peeleigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck wurden das Temperaturprofil der Blaskopfszonen (resultierend in einer messbaren Temperatur der Schmelze innerhalb des Blaskopfes) und die Spaltweite variiert. Es konnte festgestellt werden, dass die Temperatur der Schmelze innerhalb des Blaskopfes einen identischen Einfluss auf das Peelverhalten hat wie die Temperatur der Schmelze innerhalb des Extruders. Die Abhängigkeit der Peelkraft von der Spaltweite ist in Bild 11a dargestellt. Die Peelkraft wird deutlich um ca. 40 % mit zunehmender Spaltweite vermindert. Zur Aufklärung der morphologischen Ursache dieser großen Peelkraftverminderung wurden TEM-Aufnahmen angefertigt (Bild 11b,c). Bei einer Spaltweite von 1,2 mm sind die iPB-1-Teilchen kleiner und zahlreicher im Vergleich zu einer Spaltweite von 0,8 mm. Somit sind die iPB-1-Teilchen unter Verwendung einer Spaltweite von 1,2 mm besser verteilt und verursachen durch diese günstigere Dispersion eine geringere Peelkraft. Die geringere Größe und bessere Verteilung der iPB-1-Teilchen bei einer Spaltweite von 1,2 mm kann auf das entsprechend größere Abzugsverhältnis der Blasfolie bei größerer Spaltweite zurückgeführt werden.

Im letzten Schritt der Untersuchungen zum Einfluss der Verarbeitung auf das Peelverhalten wurden die Prozessparameter in der Schlauchbildungszone untersucht. Innerhalb der Schlauchbildungszone können die Kühlung, das Aufblasverhältnis und das Abzugsverhältnis variiert werden. Daher wurde das Abkühlverhalten des Folienschlauches unter Verwendung des neu entwickelten Parameters *Einfrierzeit* eingehend untersucht. In Bild 12a ist die Abhängigkeit der Peelkraft von der Einfrierzeit für zwei ausgewählte Aufblasverhältnisse von

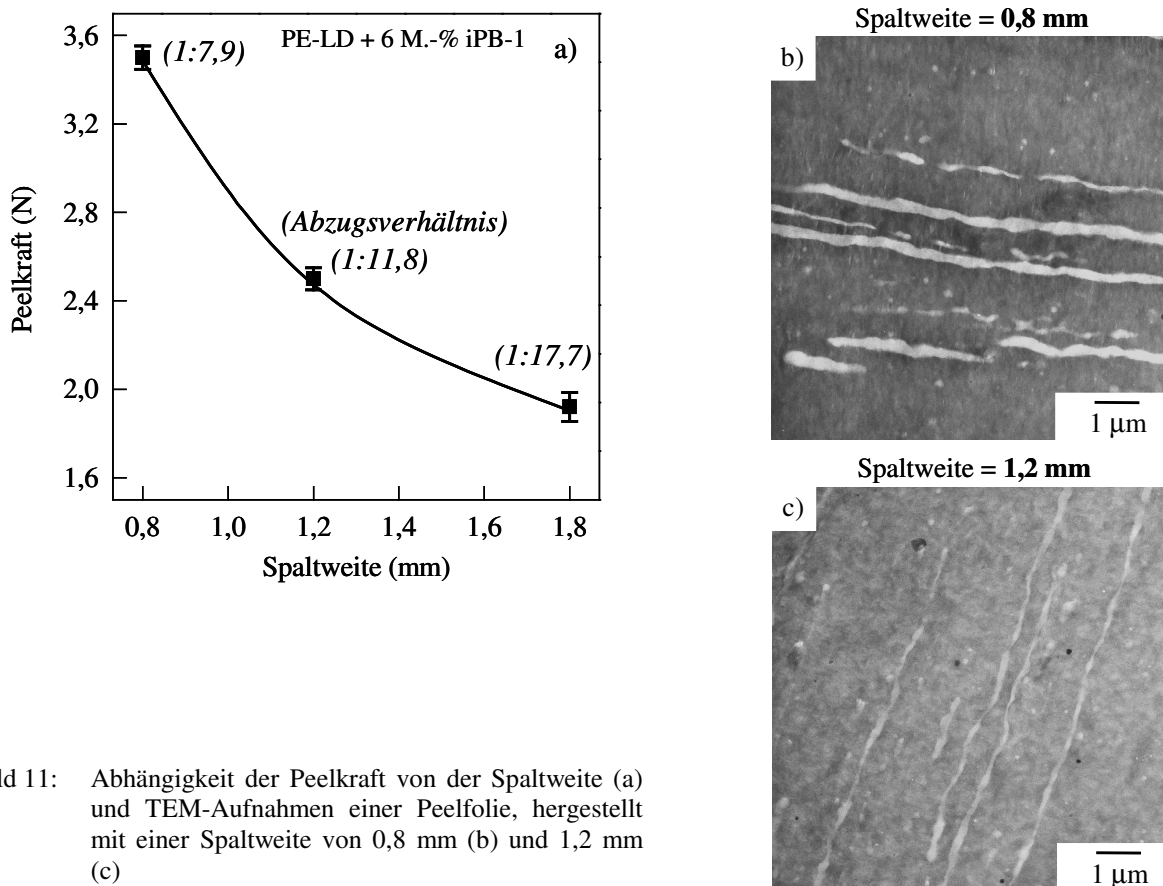


Bild 11: Abhängigkeit der Peelkraft von der Spaltweite (a) und TEM-Aufnahmen einer Peelfolie, hergestellt mit einer Spaltweite von 0,8 mm (b) und 1,2 mm (c)

1:2 und 1:2,5 dargestellt. Die Peelkraft wird mit zunehmender Einfrierzeit um ca. 15–17 % für beide Aufblasverhältnisse erhöht. Die Morphologie zweier Peelfolien mit unterschiedlichen Einfrierzeiten von 1,2 s und 7,1 s ist in Bild 12b,c zu sehen. Generell ist davon auszugehen, dass die PE-LD-Lamellen leicht in die iPB-1-Teilchen hineinwachsen und somit physikalische Bindungen in einer schmalen Grenzschicht ausbilden. Die TEM-Aufnahmen zeigen eine deutlich unterschiedliche Anordnung der PE-LD-Lamellen für die beiden Einfrierzeiten. Für eine kleine Einfrierzeit von 1,2 s ist ein hoher Ordnungsgrad und eine kammartige Struktur der PE-LD-Lamellen an den iPB-1-Teilchen zu erkennen, während für eine große Einfrierzeit eine ungeordnete Struktur der PE-LD-Lamellen an den iPB-1-Teilchen vorherrscht. Offensichtlich wirkt die starke Orientierung der PE-LD-Lamellen und das nahezu senkrechte Hineinwachsen in die iPB-1-Teilchen als rissausbreitungsfördernd. Weiterhin ist zu erkennen, dass das Aufblasverhältnis keinen signifikanten Einfluss auf die Peelkraft hat, da es auch nur in sehr begrenztem Ausmaß variiert werden konnte. Neben dem Aufblasverhältnis ist das Abzugsverhältnis ein weiterer wichtiger Prozessparameter. In Bild 13 ist die Peelkraft als Funktion des Abzugsverhältnisses für eine konstante Spaltweite dargestellt. Aufgrund des Konstanthaltens der Spaltweite verringert sich die Dicke der Peelfolie mit zunehmendem Abzugsverhältnis. Die Peelkraft vermindert sich exponentiell mit größer werdendem Abzugsverhältnis von 1:2 bis 1:19,6 um ca. 80 %. Der Grund für die Peelkraftverminderung liegt in der Ver Streckung und auch besseren Dispergierung der iPB-1-Teilchen mit zunehmendem Abzugsverhältnis. Die Mobilität der iPB-1-Teilchen, die diese bessere Dispergierung ermöglicht, liegt in der Tatsache begründet, dass iPB-1 erst bei ca. 40 °C und damit später als PE-LD kristallisiert. Darüber hinaus sind die drei Wertepaare der Spaltweitenvariation und somit Variation des Abzugsverhältnisses bei konstanter Foliendicke (vgl. Bild 11) ebenfalls in Bild 13a dargestellt. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit der Abhängigkeit der Peelkraft vom Abzugsverhältnis für eine konstante Spaltweite und

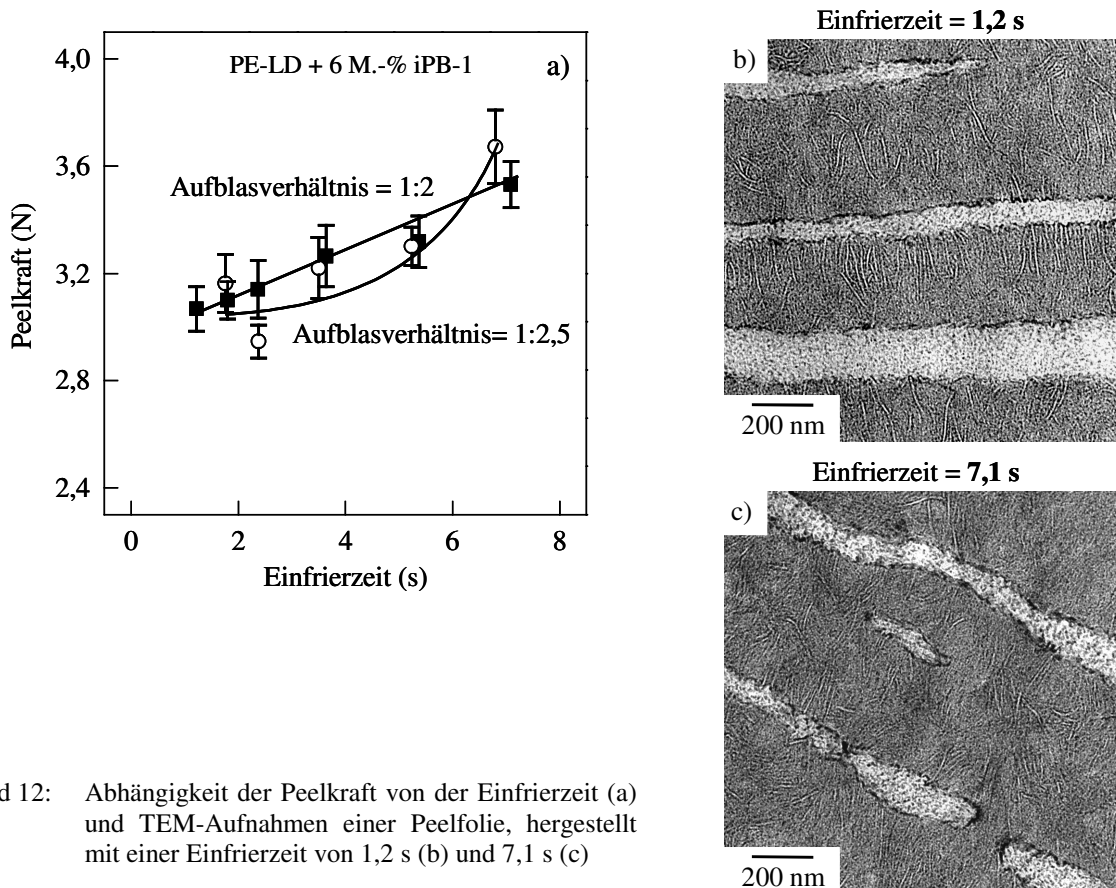


Bild 12: Abhängigkeit der Peelkraft von der Einfrierzeit (a) und TEM-Aufnahmen einer Peelfolie, hergestellt mit einer Einfrierzeit von 1,2 s (b) und 7,1 s (c)

damit variierender Foliendicke. Somit kann festgestellt werden, dass das Abzugsverhältnis die Peelkraft direkt beeinflusst, unabhängig davon ob die unterschiedlichen Abzugsverhältnisse durch variierte Spaltweiten oder durch variierte Foliendicken hervorgerufen werden [21].

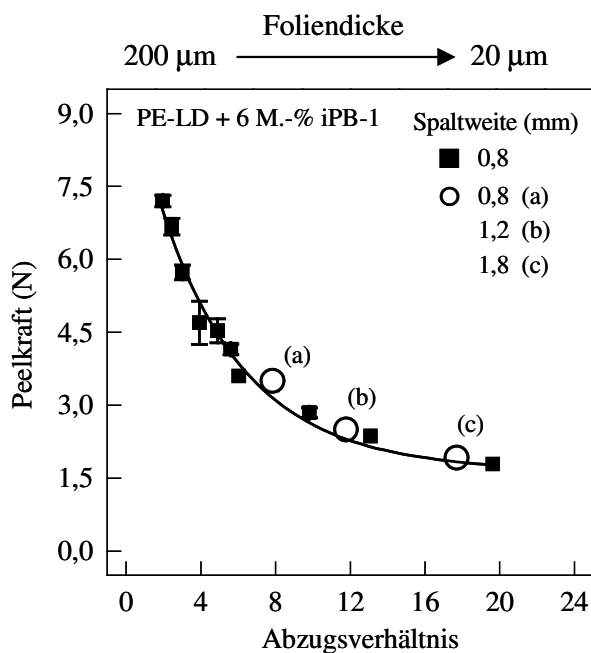


Bild 13: Peelkraft als Funktion des Abzugsverhältnisses für eine konstante Spaltweite und variiertes Foliendicke (gefüllte Quadrate) und für eine konstante Foliendicke bei variiertem Spaltweite (offene Kreise)

3.3 Der Peelvorgang – Einfluss des Peelwinkels

Da bei der Öffnung von Peelfoliensystemen anwendungsbedingt unterschiedliche Peelwinkel auftreten ist eine Untersuchung der Abhängigkeit der Peeleigenschaften vom Peelwinkel notwendig.

In Bild 14a ist die aus den Peelkurven ermittelte Peelkraft in Abhängigkeit des Peelwinkels für Peelfolien mit unterschiedlichem iPB-1-Gehalt dargestellt. Die Peelkraft zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Peelwinkel. Sie weist im Bereich von 120° bis 130° ein Minimum auf und nimmt ausgehend von 130° mit größeren und kleineren Peelwinkeln stetig zu. Zur Berücksichtigung des ausgeprägten Deformationsverhaltens bei großen Peelwinkeln wurde die Kenngröße adhäsive Energiefreisetzungsrate G_{alc} zur bruchmechanischen Charakterisierung des Peelvorgangs bei definierten Peelwinkeln herangezogen. Die adhäsive Energiefreisetzungsrate ist in Bild 14b in Abhängigkeit vom Peelwinkel für PE-LD mit einem iPB-1-Gehalt von 6, 10, 15 M.-% dargestellt. Die Wertepaare wurden durch eine bilineare Funktion angenähert. Somit weist die dargestellte Abhängigkeit zwei charakteristische Bereiche auf, die durch einen Übergangsbereich von 120° bis 140° Peelwinkel verbunden werden. Im Bereich von 70° bis 120° Peelwinkel weist der Verlauf der adhäsiven Energiefreisetzungsrate in Übereinstimmung mit der Literatur [5] keine Unterschiede auf. G_{alc} ist in diesem Bereich unabhängig vom Peelwinkel und kann somit als geometrieunabhängiger Werkstoffkennwert angesehen werden [5,12]. Im Bereich von 140° bis 180° Peelwinkel wird G_{alc} deutlich erhöht, obwohl der Einfluss des Peelwinkels berücksichtigt wurde. Jedoch ändert sich in diesem zweiten Bereich das Peelverhalten drastisch, wie ESEM-Untersuchungen bestätigen (Bild 15).

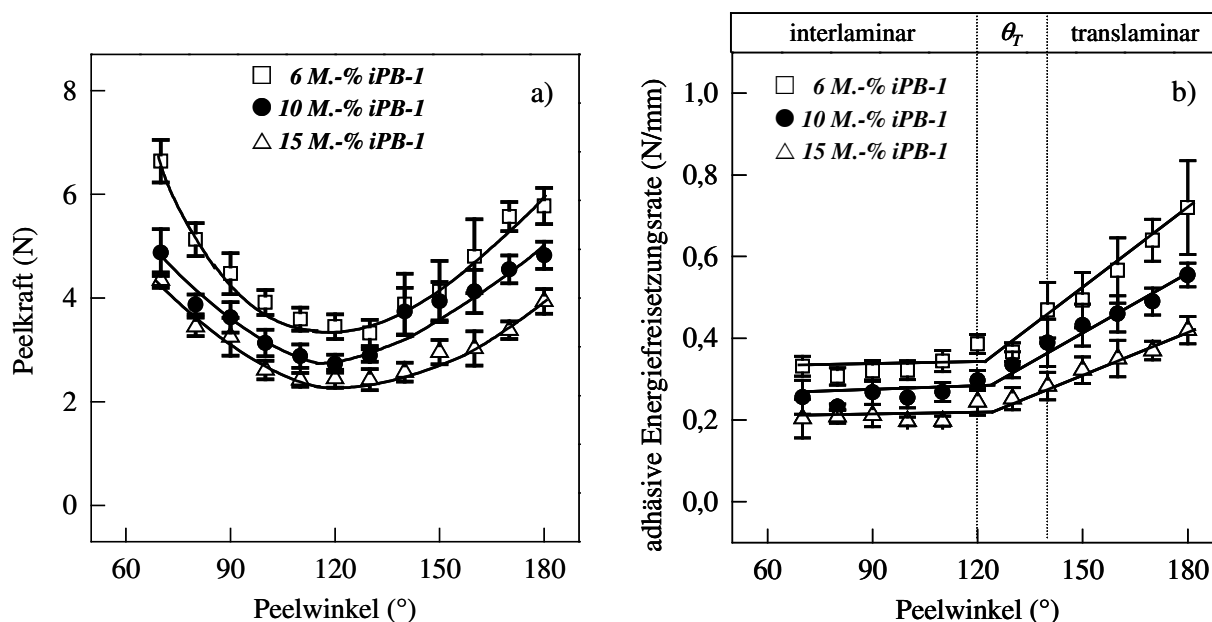


Bild 14: Einfluss des Peelwinkels auf die Peelkraft (a) und die adhäsive Energiefreisetzungsrate (b)

Im Bereich von 70° bis 120° Peelwinkel breitet sich der Riss entlang der Peelnaht aus, d.h. der Peelvorgang ist überwiegend interlaminar (Bild 15a). Für Peelwinkel größer als 140° breitet sich der Riss über den Querschnitt der Peelfolien aus und führt zum vorzeitigen Abreißen des Peelarms (Bild 15b) bzw. zum unkontrollierten Ausbreiten des Risses. Hier ist ein translaminarer Verlauf des Risses zu beobachten.

Durch die Beobachtung und Aufklärung der ablaufenden Schädigungsvorgänge mit Hilfe des in-situ-Fixed-Arm Peeltests mit ESEM wird eine Einteilung der charakteristischen Ver-

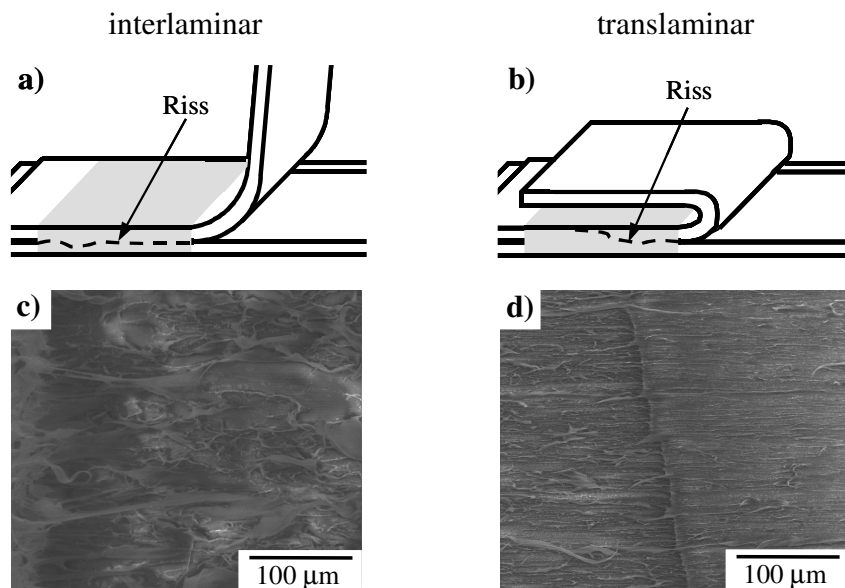


Bild 15: ESEM-Aufnahmen aus dem in-situ-Fixed-Arm Peelttest von 90° (a) und 180° (b) Peelwinkel und schematische Darstellung eines inter- (c) und translaminaren (d) Rissausbreitungsverlaufes

formungsenergiebereiche in *interlaminar* und *translaminar* möglich (vgl. Bild 14b), wie die ESEM-Aufnahmen (Bilder 15c,d) zeigen.

Für die Anwendung kann ein Peelwinkel von 120° als günstig angesehen werden, da hier die Peelkraft für einen konstanten iPB-1-Gehalt am geringsten ist und sich eine interlaminare Rissausbreitung vorhersagen lässt [14].

4 Ergebnisse zur Charakterisierung des Mehrschicht-Peelfoliensystems

In der Praxis sind Peelsysteme in Mehrschichtfolien sehr verbreitet. Ein auftretendes Problem bei der Anwendung ist das Schichtenablösen oder die Delamination. Beim Peelvorgang kommt es im Falle einer 3-Schichtfolie hierbei zum ungewollten Ablösen der Peelschicht von der Mittelschicht und nicht wie vorgesehen zum Peelen der Peelschicht von der aufgesiegelten separaten PE-Folie (Bild 16).

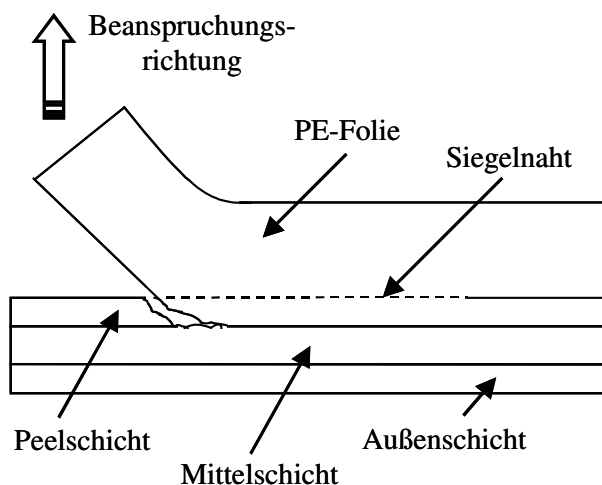


Bild 16: Schematische Darstellung des Delaminationsvorgangs an einer 3-Schichtfolie mit aufgesiegelter PE-Folie

Die Charakterisierung des Delaminationsvorgangs erfolgt mit Hilfe der Delaminationskraft, die größer sein muss als die entsprechende Peelkraft um Delamination zu vermeiden. Die Bewertung von unterschiedlichen Einflussfaktoren auf das Delaminationsverhalten kann jedoch nur erfolgen, wenn in einem System permanent Delamination auftritt, und die Delaminationskraft in Abhängigkeit dieser Einflussfaktoren gemessen wird. Üblicherweise neigt dann das System mit der höchsten gemessenen Delaminationskraft unter Anwendungsbedingungen **nicht** zum Delaminieren. Zur Realisierung einer erzwungenen Delamination kann das Ergebnis der Untersuchungen zum Einfluss des Peelwinkels auf das Peelverhalten herangezogen werden. Hier wurde festgestellt, dass ein translaminarer Peelvorgang im Bereich von 140° bis 180° Peelwinkel vorliegt. Somit führt der Peelvorgang an einer Mehrschichtfolie in diesem Peelwinkelbereich zu einer erzwungenen Delamination, da der translaminare Rissverlauf durch die Peelschicht führt und sich anschließend entlang der Grenzfläche Peelschicht/Mittelschicht fortpflanzt.

Als möglicher Einflussfaktor wurde die Zugabe von linearem Polyethylen niedriger Dichte (PE-LLD) in die aus PE-LD bestehende Mittelschicht einer 3-Schicht-Peelfolien untersucht. Bild 17 zeigt die Abhängigkeit der Delaminationskraft vom PE-LLD-Gehalt der Mittelschicht. Die Zunahme der Delaminationskraft mit größer werdendem PE-LLD-Masseanteil um ca. 13 % ist auf die größere Affinität von iPB-1 zu PE-LLD im Vergleich zu PE-LD zurückzuführen.

Als weitere Einflussfaktoren sind die Schichtdickenverteilung innerhalb der Mehrschichtfolie, der iPB-1-Gehalt und die Prozessparameter des Herstellungsprozesses zu nennen. Eine Evaluierung dieser Einflussfaktoren auf das Delaminationsverhalten soll Gegenstand weiterer Studien sein.

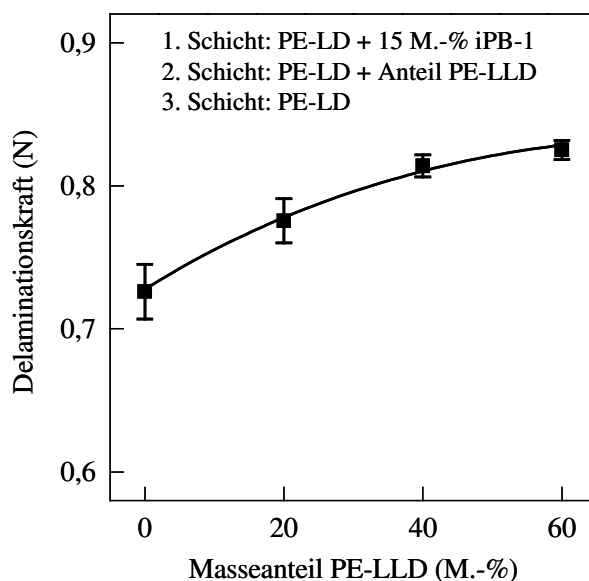


Bild 17: Abhängigkeit der Delaminationskraft vom PE-LLD-Masseanteil in der Mittelschicht

Die Delamination in Mehrschichtfolien ist kein generell unerwünschter Vorgang. Bei neuartigen wiederverschließbaren Peelsystemen läuft der Riss teilweise durch die Peelschicht (translaminarer Rissverlauf) und setzt klebende bzw. haftende Substanzen aus der Mittelschicht frei, die ein Wiederverschließen der Peelfolien-Verpackung gewährleisten.

5 Schlussfolgerungen

Die Peeleigenschaften, insbesondere die Peelkraft, werden durch die Rezeptur, die Verarbeitung und den Peelwinkel beeinflusst.

Als Schlussfolgerung aus den Untersuchungen zum **Einfluss des iPB-1-Gehaltes** auf die Peeleigenschaften konnte ein **optimaler iPB-1-Gehalt von 6 M.-%** für das vorliegende Peelsystem abgeleitet werden, da hier der **Peelvorgang** aufgrund der vorliegenden Mikrostruktur reproduzierbar ist und die aufzuwendenden **Kosten gering** sind.

Zusätzlich kann bei einem konstanten iPB-1-Gehalt die Peelkraft durch Variation der Prozessparameter definiert eingestellt werden. Das in Bild 18 dargestellte Pareto-Diagramm verdeutlicht den Einfluss der einzelnen, im vorliegenden Bericht evaluierten Prozessparameter. Es ist davon auszugehen, dass die einzelnen beobachteten Effekte synergistisch sind. Es ist die maximal erzielbare Peelkraftdifferenz innerhalb der untersuchten Variationsgrenzen bei Veränderung der entsprechenden Prozessparameter und ihr prozentualer Anteil dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bereits ca. **70 % der möglichen Peelkraftdifferenz** durch die **Variation des Abzugsverhältnisses (AZV)** und der **Einfrierzeit** realisiert werden kann. Somit kommt diesen beiden Prozessparametern die größte Bedeutung zu. Im Gegensatz dazu macht die kombinierte Variation der Prozessparameter Temperatur der Schmelze innerhalb des Extruders und des Blaskopfes, Aufblasverhältnis (ABV) und Schneckendrehzahl nur ca. 30 % der maximal erzielbaren Peelkraftdifferenz aus.

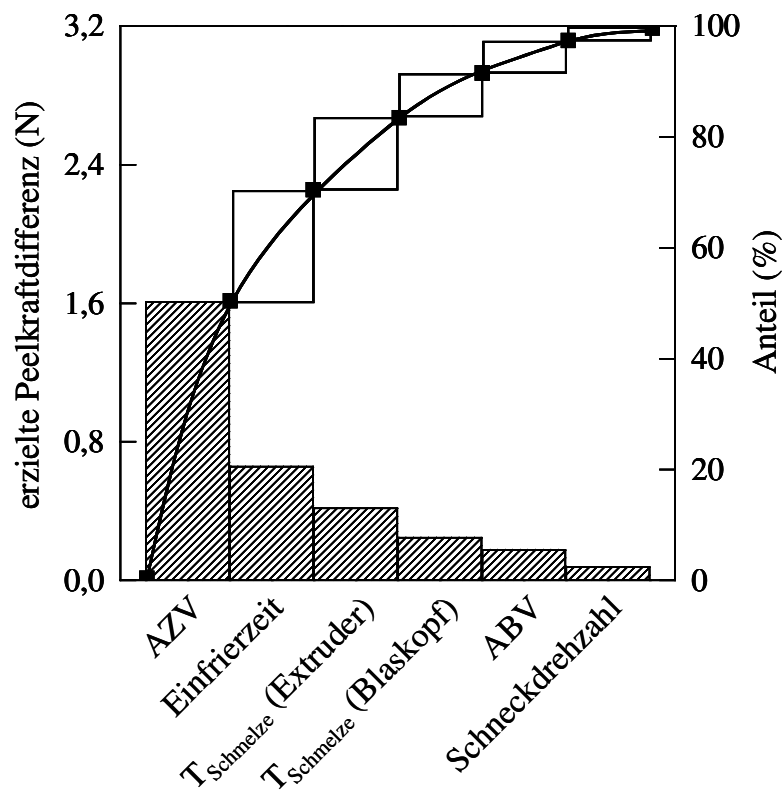


Bild 18: Pareto-Diagramm zum Einfluss der Prozessparameter auf die erzielte Peelkraftdifferenz

Darüber hinaus wurden durch Anwendung der energiebestimmten Kenngröße **adhäsive Energiefreisetzungsrates** die **interlaminaren** und **translaminaren** Rissausbreitungsmöglichkeiten charakterisiert und mit Hilfe eines in-situ-Verfahrens morphologisch untersucht. Aus den Untersuchungen mit Hilfe des Fixed-Arm Peeltests wurde ein **optimaler Peelwinkel von 120°** für die Anwendung abgeleitet, da hier die Peelkraft für einen konstanten iPB-1-Gehalt am geringsten ist und sich eine interlaminare Rissausbreitung vorhersagen lässt.

6 Literatur

- [1] Stober, P.: *OP-Besteck verpacken: Leicht und gefahrlos öffnen*. Kunststoffe, 6 (2004), 66–69.
- [2] Rist, H.: *Leicht und ruckfrei aufreißen*. Neue Verpackung, 4 (2005), 182–184.
- [3] Hwo, C.C.: *Polybutylene Blends as Easy Open Seal Coats for Flexible Packaging and Lidding*. Journal of Plastic Film & Sheeting, 3 (1987), 245–260.
- [4] Wagner, M.H.: *Das Folienblasverfahren als rheologisch-thermodynamischer Prozeß*. Rheol. Acta, 15 (1976), 40–51.
- [5] Kinloch, A.J., Lau, C.C., Williams, J.G.: *The Peeling of Flexible Laminates*. International Journal of Fracture, 66 (1994), 45–70.
- [6] Williams, J.A., Kauzlarich, J.J.: *The Influence of Peel Angle on the Mechanics of Peeling Flexible Adherends with Arbitrary Load-Extension Characteristics*. Tribology International, 38 (2005), 951–958.
- [7] Grellmann, W., Seidler, S. (Hrsg.): *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag (2005).
- [8] Kopp, S., Wittmann, C., Lotz, B.: *Phase II to Phase I Crystal Transformation in Polybutene-1 Single Crystals: A Reinvestigation*. Journal of Materials Science, 29 (1994), 6159–6166.
- [9] Fujiwara, Y.: *II to I Phase Transformation of Melt-Crystallized Oriented Lamellae of Polybutene-1 by Shear Deformation*. Polymer Bulletin, 13 (1985), 253–258.
- [10] Nase, M., Androsch, R., Langer, B., Baumann, H.J., Grellmann, W.: *Effect of Polymorphism of Isotactic Polybutene-1 on Peel Behavior of Polyethylene/Polybutene-1 Peel Systems*. Journal of Applied Polymer Science, (2008), 3111–3118.
- [11] Moore, D.R.: *Peel Strength and Adhesive Fracture Toughness*. In: Moore, D.R. (Ed.): *The Application of Fracture Mechanics to Polymers, Adhesives and Composites*, pp. 131–136, Elsevier (2004).
- [12] Blackman, B.R.K., Hadavinia, H., Kinloch, A.J., Williams, J.G.: *The Use of a Cohesive Zone Model to Study the Fracture of Fibre Composites and Adhesively-Bonded Joints*. International Journal of Fracture, 119 (2003), 25–46.
- [13] Thouless, M.D., Jensen, H.M.: *Elastic Fracture Mechanics of the Peel Test Geometry*. Journal of Adhesion, 38 (1992), 185–197.
- [14] Nase, M., Zankel, A., Langer, B., Baumann, H.J., Grellmann, W., Poelt, P.: *Investigation of the Peel Behavior of Polyethylene/Polybutene-1 Peel Films Using In-Situ Peel Tests with Environmental Scanning Electron Microscopy*. Polymer (2008), submitted.
- [15] ASTM D 1876: *Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)*, (2001).
- [16] DIN 55529; *Verpackung – Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit von Siegelungen aus flexiblen Packstoffen*; Deutsches Institut für Normung, Berlin, Germany, (2005).
- [17] ESIS TC4 Normvorschlag: *Peel Testing of Flexible Laminates*, (2000).
- [18] Nase, M., Langer, B., Baumann, H.J., Grellmann, W.: *Fracture Mechanics on Polyethylene/Polybutene-1 Peel Films*. Polymer Testing (2008), submitted.
- [19] Kanai, T., White, J.L.: *Kinematics, Dynamics and Stability of the Tubular Film Extrusion of Various Polyethylenes*. Polymer Engineering & Science, 24 (1984), 1185–1201.
- [20] Elkoun, S., Huneault, M.A., McCormick, K., Puterbaugh, F., Kale, L.: *LLDPE-Based Mono- and Multi-layer Blown Films: Effect of Processing Parameters on Properties*. Polymer Engineering & Science, 45 (2005), 1214–1221.
- [21] Nase, M., Langer, B., Baumann, H.J., Grellmann, W.: *Influence of Processing Conditions on the Peel Behavior of Polyethylene/Polybutene-1 Peel Systems*. Journal of Plastic Film and Sheeting (2008), submitted.

Danksagung

Die Autoren danken der Orbita-FILM GmbH (Weißandt-Gölsau, Deutschland) für die Bereitstellung der Prüfkörper und Herrn Dr. H.J. Baumann für die anregenden Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt dem Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie (FELMI) in Graz (Österreich) für die Möglichkeit zur Durchführung der in-situ-Peeltest-Untersuchungen. Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. G. H. Michler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland) und seinen Mitarbeitern für die Anfertigung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen. Für die Unterstützung bei der Durchführung der Röntgenkleinwinkelstreuungsuntersuchungen möchte ich Herrn PD Dr.-Ing. habil. R. Androsch (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland) ganz herzlich danken.