

Wenn die Verpackung bio wird!

HYBRIDPOLYMERE // MIT NEUARTIGEN BESCHICHTUNGEN KÖNNEN BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERFOLIEN EIGENSCHAFTSVERBESSERUNGEN IN IHREN BARRIEREEIGENSCHAFTEN GEGENÜBER SAUERSTOFF UND WASSERDAMPF ERFAHREN. DAMIT WIRD EINE DEUTLICHE AUFWERTUNG ERREICHT, DIE DEN BIOPOLYMEREN ALS HOCHWERTIGEM LEBENSMITTELVERPACKUNGSMATERIAL EINEN BREITEN MARKTZUGANG ERMÖGLICHEN WIRD.



Sabine Amberg-Schwab, Daniela Collin, Johannes Schwaiger und
Susanne Koch

Biologisch abbaubare Kunststoffe stellen einen wichtigen Aspekt auf dem Weg zu einer nachhaltigeren Gesellschaft dar und bieten einen Beitrag zur Lösung globaler Umwelt- und Abfallprobleme. Bisher konnten sich Produkte aus biodegradierbaren Kunststoffen jedoch auf dem Markt häufig noch nicht im gewünschten Maße durchsetzen. Ein Beispielprodukt, das vielen Menschen bekannt ist, steht symptomatisch für das Problem, das einen breiten Marktdurchbruch von biologisch abbaubaren Kunststoffen bis dato oft verhindert: die kompostierbare Tüte für den Biomüll, wie sie in vielen Supermärkten erhältlich ist. Sie hält zwar den festen Anteil des Abfalls verschlossen nicht jedoch die Feuchtigkeit des Biomülls im Inneren der Tüte. Wie auch bei anderen biologisch abbaubaren Kunststoffen und deren Anwendung entspricht ihre Funktion häufig nicht allen gewünschten Anforderungen und erreicht noch nicht die Eigenschaften etablierter nichtabbaubarer Polymerprodukte. Auch als hochwertiges Verpackungsmaterial für Lebensmittel eignen sich Biopolymere bislang ebenfalls nur sehr eingeschränkt, da sie das Lebensmittel nicht ausreichend vor eindringendem Sauerstoff und Wasserdampf schützen und somit die jeweils geforderte Mindesthaltbarkeit nicht genügend gewährleisten können.

Durch die Veredelung von biologisch abbaubaren Polymerfolien mit einer ebenfalls biologisch abbaubaren Beschichtung, die die gewünschten Eigenschaftsverbesserungen bewirkt, könnte allerdings in Zukunft eine Aufwertung stattfinden, die den Biopolymeren als Lebensmittelverpackungsmaterial einen Marktzugang ermöglichen.

Ausgehend von hybridpolymeren Beschichtungsmaterialien, welche hervorragende Barriereigenschaften aufweisen können [1], wurden bioabbaubare Beschichtungsmaterialien entwickelt, die sich als Lacke applizieren lassen. Im Fokus der Entwicklungsarbeiten für die neuen Beschichtungsmaterialien standen Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff. Um dieses Eigenschaftsprofil zu erzielen, wurden Stand-der-Technik hybridpolymere Barrierebeschichtungen, die im Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC seit vielen Jahren entwickelt werden, so mit biologisch abbaubaren Komponenten modifiziert und funktionalisiert, dass eine biologische Abbaubarkeit der Beschichtungen erreicht werden konnte.

Hybridpolymere Beschichtungsmaterialien

Die vom Fraunhofer Institut für Silicatiforschung ISC in Würzburg entwickelte Materialklasse der hybridpolymeren „ORMOCERen“ zeichnet sich durch die Kombination von organischen und anorganischen Komponenten innerhalb einer Matrix aus [3]. So können typische Eigenschaften von Glas und Kunststoffen kombiniert und durch Synergieeffekte neuartige Eigenschaftskombinationen erreicht werden [3]. Bei der Sol-Gel-Synthese solcher Hybridmaterialien werden anorganische sowie organisch-anorganische Präkursoren umgesetzt [2]. Dabei entsteht durch gesteuerte Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Organoalkoxysilanen und Metallalkoxiden das anorganische Netzwerk des Hybridpolymers. Das ergänzende organische Netzwerk bildet sich durch die anschließende Polymerisation von reaktiven organischen Gruppen, die mit den Organoalkoxysilanen eingebracht werden. Typischerweise werden Epoxidpolymerisation oder radikalische Polymerisationsreaktionen von (Meth)Acrylaten durchgeführt. Die organische Netzwerkbildung und da-

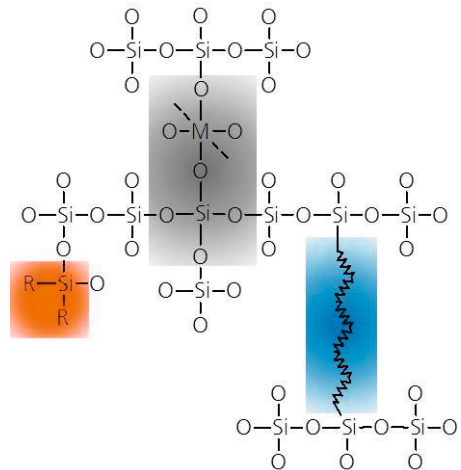


Abb. 1 // Struktureller Aufbau von hybridpolymeren „ORMOCERen“: oxidisches anorganisches Netzwerk (grau, M = Al, Ti, Zr ...), organische Modifikation des anorganischen Netzwerks (rot) und organisches Netzwerk (blau) nach [3]

mit die Aushärtung des Materials können thermisch- oder UV-Licht-induziert erfolgen. Zusätzlich ist eine organische Modifikation des anorganischen Netzwerks durch das Einbringen von nichtreaktiven Organoalkoxysilanen möglich.

Das ausgehärtete hybridpolymere Netzwerk ist in Abb. 1 dargestellt. Grau hinterlegt sind hydrolysierte und/oder kondensierte Komponenten, Bestandteile des anorganischen Netzwerks, bestehend aus Siliciumdioxid und anderen in das Oxidnetzwerk eingebundenen Heteroatomen. Das organische Netzwerk (blau) und die organischen Modifikationen der anorganischen Komponente (rot) komplettieren das Hybridmaterial. Anwendung finden Hybridpolymere dieser Art insbesondere im Be-

Ergebnisse auf einen Blick

- Es wurden neuartige funktionelle Beschichtungsmaterialien für die Verbesserung des Eigenschaftsprofils von biologisch abbaubaren Kunststofffolien entwickelt.
- Die biologische Abbaubarkeit ist zeitlich einstellbar und damit anpassbar auf unterschiedliche Lebensmittelverpackungsanforderungen.
- Die neuen Beschichtungen zeigen sehr gute Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf.

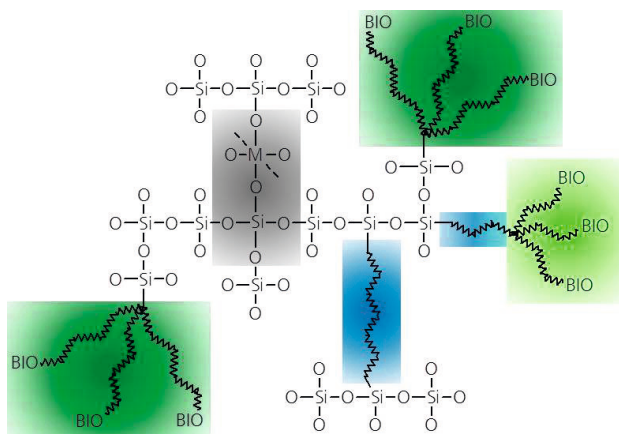


Abb. 2 // Struktureller Aufbau von hybridpolymeren „ORMOCERen“: oxidisches anorganisches Netzwerk (grau, M = Al, Ti, Zr ...), organisches Netzwerk (blau), biologisch abbaubare Anteile (dunkelgrün: anorganisch verknüpft; hellgrün: organisch verknüpft)

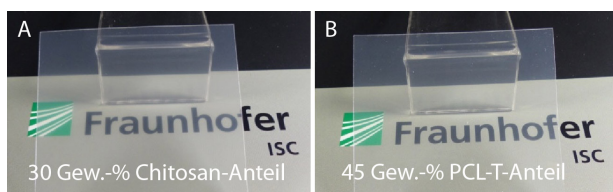


Abb. 3 // Optik der entwickelten biopolymerhaltigen Schichten mit (a) 30 % Chitosan-Anteil und (b) 45 % PCL-T-Anteil auf einem PET-Substrat

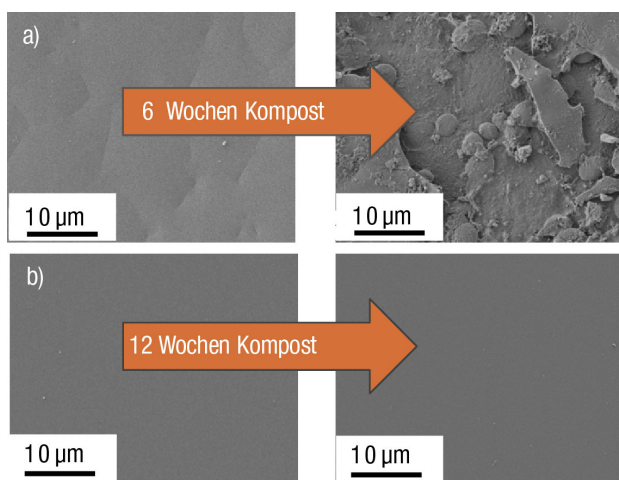


Abb. 4 // Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer a) 30 % chitosanhaltigen und b) Stand-der-Technik hybridpolymeren Beschichtung vor und nach der Lagerung im Versuchskompost

reich von Beschichtungen [5]. Diese können zahlreiche Anwendungsfelder abdecken. Es existieren photo- und elektrochrome [6], kratz- und abriebfeste [7], hydrophile und -phobe, farbige [8], antimikrobielle [9] und antistatische Schichten [10]. Hybridpolymere Beschichtungen mit hervorragenden Barriereigenschaften eignen sich in der Kombination mit anorganischen Schichten für den Einsatz bei der Verpackung von Lebensmitteln [1] und der flexiblen Verkapselung von optoelektronischen Anwendungen [11].

Bisher konnte keine dieser Beschichtungen im Bereich von biologisch abbaubaren Kunststoffen verwendet werden, da die Hybridpolymere selbst nicht abbaubar waren. Die hier vorgestellte Weiterentwicklung hatte zum Ziel, die biologische Abbaubarkeit zu ermöglichen und gleichzeitig die Barriereigenschaften zu erhalten.

Biologisch abbaubar

Die Weiterentwicklung einer Stand-der-Technik Hybridpolymerbeschichtungen zu Systemen mit guter Abbaubarkeit („bioORMOCER“) erfolgte durch den Austausch nicht biologisch abbaubarer organischer Komponenten mit biologisch degradierbaren Anteilen. Dabei kamen sowohl biobasierte biologisch abbaubare Naturstoffe (Chitosan, Cellulose-Derivate) als auch erdölbasierte biologisch abbaubare Edukte, z.B. Polycaprolacton-triol (PCL-T), zum Einsatz. Um eine Einbindung der verwendeten abbaubaren Komponenten in das hybridpolymere Netzwerk zu gewährleisten, wurden diese teilweise chemisch modifiziert. Hierfür wurde beispielsweise das verwendete Polycaprolacton-Derivat mit Triethoxysilangruppen funktionalisiert [12], um später eine Anbindung dieser biologisch abbaubaren Komponente an das oxidische anorganische Netzwerk durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zu ermöglichen. Auf die gleiche Weise wurde beim Naturstoff Cellulose verfahren. Eine Anbindung von biologisch abbaubaren Vorstufen an das organische Netzwerk des Hybridmaterials wurde bei Cellulose durch die Funktionalisierung mit Epoxygruppen umgesetzt. Die reaktive Epoxygruppe konnte dabei an den Polymerisationsreaktionen bei der Ausbildung des organischen Netzwerks teilnehmen. Der Naturstoff Chitosan dagegen bedurfte keiner Modifizierung, da er über einige seiner Aminogruppen mit dem organischen Netzwerk verknüpft werden konnte.

Alle Modifikationen waren bezüglich der Anbindung der biologisch abbaubaren Komponente an das hybridpolymere Netzwerk erfolgreich, was mithilfe spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden konnte. Dabei wurde das anorganische Netzwerk insbesondere mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR- und Raman-Spektroskopie untersucht. Die Charakterisierung des Netzwerks der organischen Komponente war durch ^{13}C -Festkörper-NMR- und Raman-Spektroskopie möglich. Der strukturelle Aufbau des hybridpolymeren „bioORMOCER“-Netzwerks ist in Abb. 2 dargestellt. In grau und blau sind wiederum die anorganischen und die organischen Netzwerkkomponenten dargestellt. Ergänzt wird die Struktur durch biologisch abbaubare Anteile, die mit dem anorganischen Netzwerk (dunkelgrün) oder mit dem organischen Netzwerk verknüpft (hellgrün) vorliegen können.

Im Folgenden werden zwei neue, biologisch abbaubare hybridpolymere Beschichtungssysteme näher betrachtet. Bei einem System wurde eine PCL-T-Komponente über eine anorganische Verknüpfung in die Beschichtungsmatrix eingebunden; bei einem weiteren System wurde eine Chitosan-Verbindung über das organische Netzwerk in die Beschichtungsmatrix integriert. Beide Systeme zeigten die vielversprechendsten Ergebnisse bezüglich Optik, biologischer Abbaubarkeit und Barriereigenschaften.

Perfekte Optik

Für die Verwendung als Verpackungsmaterial ist eine perfekte bzw. makellose Optik notwendig. Abb. 3 zeigt zwei Beispiele der entwickelten Beschichtungen auf einem Polyethylenterephthalat-Substrat

paintistanbul TURKCOAT

6th International Paint, Paint Raw Materials, Construction Chemicals,
Adhesives and Raw Materials, Laboratory and Production Equipments
Exhibition and Congress

CONGRESS

22 -23 March 2016

Gorrior Hotel İstanbul

EXHIBITION

24 -26 March 2016

İstanbul Expo Center
Hall 9-10-11-Foyer

Main Sponsor



Sponsor



Organizers



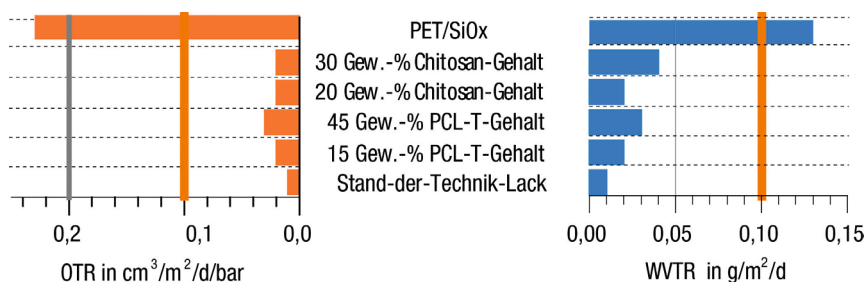


Abb. 5 // Sauerstoff- (OTR, bei 50 % r. h. und 23 °C) und Wasserdampftransmissionsrate (WVTR, bei 90 % r. h. und 38 °C) der entwickelten Chitosan- und PCL-T-haltigen Beschichtungen im Schichtsystem aus PET-Folie und SiO_x-Schicht; die orangefarbene Marke stellt die Anforderung bezüglich der Barriere an Lebensmittelverpackungen dar

(PET-Substrat).

Bei allen hergestellten PCL-T- bzw. chitosan-haltigen Beschichtungen wurde eine transparente, glatte, homogene Oberfläche erhalten, die keine Defekte zeigte. Unabhängig vom gewählten Biopolymer-Gehalt wiesen die Schichten, bei einer hervorragenden Haftung auf dem Substrat, die gleiche gute optische Qualität auf.

Steuerbare Abbaugeschwindigkeit

Die biologische Abbaubarkeit der Beschichtungen konnte durch die Lagerung der Proben in einem Versuchskompost getestet werden. Dafür wurden die neu entwickelten Hybridpolymere auf nicht abbaubare Substrate aus Polyethylenterephthalat (PET) appliziert. Dieses Vorgehen schließt aus, dass ein beobachteter Abbau auf das Substrat zurückzuführen wäre. Bereits nach sechs Wochen war sowohl bei den PCL-T- als auch bei den chitosanhaltigen Proben mit dem bloßen Auge ein Abbau erkennbar. Diese Beobachtung konnte durch Laser-Scanning-Mikroskop- und Rasterelektronen-Mikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahme) bestätigt werden. Exemplarisch ist in Abb. 4 eine REM-Aufnahme einer 30 % chitosanhaltigen Beschichtung vor und nach der Lagerung im Kompost im Vergleich zu einer nicht abbaubaren Stand-der-Technik hybridpolymeren Beschichtung dargestellt. Aktuell laufen darüber hinaus ebenfalls Biodegradationstest nach DIN ISO 14885-1:2005. Durch die Variation des Biopolymer-Gehalts konnte darüber hinaus eine Anpassung der

Abbauraten erzielt werden. Dies und die Wahl des Biopolymers selbst eröffnen eine Möglichkeit, den Abbau bezüglich seiner Geschwindigkeit zu steuern.

Gute Barriereigenschaften

Lebensmittelverpackungen benötigen insbesondere dann außerordentlich gute Barriereigenschaften gegenüber Geruchsstoffen, Wasserdampf und Sauerstoff, wenn empfindliche Lebensmittel, wie zum Beispiel Kaffee, darin aufbewahrt werden sollen [13]. Durch die Anpassung der Netzwerkdichte und der Polarität des hybridpolymeren Beschichtungsmaterials ist es in Kombination mit anorganischen Oxidschichten, wie z. B. SiO_x ($1,5 < x < 1,8$), möglich, sehr gute Barrierewerte zu erzielen [1]. Dabei treten Synergieeffekte zwischen der Hybridpolymer- und der aus der Gasphase abgeschiedenen SiO_x-Schicht auf. Die aufgetragene Hybridpolymerschicht reduziert die Mikro- und Nanoporosität der SiO_x-Schicht und füllt Defekte. Außerdem bilden sich zwischen der SiO_x-Schicht und dem Hybridpolymer kovalente Si-O-Si-Bindungen [14], die im Grenzflächenbereich zu einer hohen anorganischen Netzwerkdichte führen. Beide Effekte entfalten ihre Wirkung nur gemeinsam und im Bereich der Grenzfläche der beiden Schichten. Dadurch ergeben sich, unabhängig von der Schichtdicke, hervorragende Barrierewerte. [13]

Durch die Kombination einer SiO_x-Schicht mit den entwickelten neuen biologisch abbaubaren hybridpolymeren Beschichtungen konn-

ten Barrierewerte erzielt werden, welche die Anforderungen an Lebensmittelverpackungen von 0,1 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{d}/\text{bar}$ für Sauerstoff und 0,1 $\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$ für Wasserdampf [15] erfüllen. In Abb. 5 sind die Barrierewerte einer PET-Folie mit SiO_x-Schicht im Vergleich zu verschiedenen neuen Beschichtungen des Aufbaus PET/SiO_x/bioabbaubare Hybridpolymerbeschichtung dargestellt. Als Referenzwert sind ebenfalls die Ergebnisse für eine Stand-der-Technik-Barriere-Beschichtung aufgeführt. Die orangefarbene Linie ist als die jeweilige Mindestanforderung für Lebensmittel eingezeichnet.

Die verschiedenen biologisch degradierbaren Beschichtungssysteme zeigten bei variablem Biopolymer-Gehalt hervorragende Barrierewerte bezüglich der Sauerstoff-, aber auch der Wasserdampftransmissionsrate, welche die Anforderungen an eine Lebensmittelverpackung klar erfüllen.

Zukünftige Entwicklungen in diesem Bereich werden das Ziel haben, die neuen biologisch abbaubaren Beschichtungen auch für andere Einsatzgebiete maßzuschneidern.

Danksagung

Die vorliegenden Arbeiten wurden Rahmen des EU-Projekts DIBBIOPACK (<http://www.dibbiopack.eu>, Fördernummer: 280676) finanziell gefördert. Die Autoren bedanken sich sowohl bei den Projektpartnern für die Zusammenarbeit, wie auch bei Angela Amthor, Annette Burger, Heike Bleicher und Johannes Prieschl für ihre Unterstützung.

Literatur

- [1] Amberg-Schwab, S.: Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 3, Ed.: S. Sakka, Kluwer Academic Publishers, Norwell, Chap. 21 (2004), S. 455.
- [2] Schottner, G.; Chemistry of Materials 13 (2001), S. 3422–3435.
- [3] Sanchez, C.; Soler-Illa, G. J.; Ribot, F.; Grosso, D.; C. R. Chimie 6 (2003), S. 1131–1151.
- [4] Haas, K.-H.; Wolter, H.; Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999), S. 571–580.
- [5] Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L.; Chemical Society Reviews 40 (2011), S. 696–753.
- [6] Klukowska, A.; Posset, U.; Schottner, G.; Wis, M. L.; Vaux, C. S.; Malatesta, V.; Materials Science 20 (2002), S. 95–104.
- [7] Haas, K.-H.; Amberg-Schwab, S.; Rose, K.; Schottner, G.; Gummi, Fasern, Kunststoffe GAK 50 (1997), S. 102–110.
- [8] Kron, J.; Amberg-Schwab, S.; Schottner, G.; Journal of Sol-Gel Science and Technology 2 (1994), S. 189–192.
- [9] Amberg-Schwab, S.; Halhuber, A.; Uhl, D.; Haas, K. H.; Patent W02010106152 A2 DE. (23.09.2010).
- [10] Haas, K.-H.; Amberg-Schwab, S.; Rose, K.; Thin Solid Films 351 (1999), S. 198–203.
- [11] Amberg-Schwab, S.; Katschorek, H.; Weber, U.; Burger, A.; Hänsel, R.; Steinbrecher, B.; Harzer, D.; Journal of Sol-Gel Science and Technology 26 (2003), S. 699–703.
- [12] Liu, P.; He, L.; Song, J.; Liang, X.; Ding, H.; Journal of Applied Polymer Science 109 (2008), S. 1105–1113.

- [13] Amberg-Schwab, S.; Hoffmann, M.; Bader, H.; Gessler M.; Journal of Sol-Gel Science and Technology 1/2 (1998), S. 141–146.
- [14] Kröpke, St.; Holländer, A., Amberg-Schwab, S.: Chemical analysis of the interface between a hybrid polymer and aluminium oxide, geplant für: American Journal of Analytical Chemistry (AJAC).
- [15] Hanika, M.; Langowski, H. C.; Moosheimer, U.; Peukert, W.; Chemical Engineering & Technology 26 (2003), S. 605–614.

DR. SABINE AMBERG-SCHWAB

studierte Biologie und Chemie an der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg. Ihr Studium schloss sie mit der Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg ab. Sie ist heute als Leiterin des Fachbereichs „funktionelle Barrierschichten“ des Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) auf dem Gebiet der Entwicklung neuer Beschichtungsmaterialien tätig, vor allem im Bereich der Funktionsbeschichtungen auf der Basis anorganisch-organischer Hybridpolymere.

DR. DANIELA COLLIN

studierte Chemie an der Julius-Maximilians-Universität in Würzburg. Anschließend erfolgte das Promotionsstudium am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Universität Würzburg. Sie ist als Wissenschaftlerin am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) auf dem Gebiet der Entwicklung und Prozessierung neuartiger Hybridpolymere tätig. Schwerpunkte sind dabei Materialien für optische und elektronische Anwendungen sowie funktionelle Beschichtungen mit bioabbaubaren Eigenschaften.

JOHANNES SCHWAIGER

studierte Technologie der Funktionswerkstoffe an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Bachelor und Master of Science).

SUSANNE KOCH

studierte Technologie der Funktionswerkstoffe an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Bachelor und Master of Science). Seit 2014 promoviert sie auf dem Themengebiet der Nanopartikel für medizinische Anwendungen am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg in Kooperation mit der Universität Bordeaux.



DR. SABINE AMBERG-SCHWAB

Fraunhofer-Institut für
Silicatforschung (ISC)

Gezielt abbaubar

INTERVIEW // PLASTIK WIRD MIT DEN NEU BESCHICHTETEN FOLIEN BIOLOGISCH ABBAUBAR. WAS FEHLT IST EINE GEEIGNETE KENNZEICHNUNG

Wie haben Sie die Beschichtung im Labor appliziert und mit welchen Schichtdicken?

Bei unseren Entwicklungen ist es eine wesentliche Grundvoraussetzung, die Materialien mit herkömmlichen industriellen Verfahren applizieren zu können. Deshalb haben wir uns auch bei den Beschichtungen dafür entschieden, ein gängiges Verfahren, das im Bereich der Verpackungsmaterialien eingesetzt wird, zu wählen: Die neuen Entwicklungen sind deshalb im Labor mittels Spiralrakelapplikation auf DIN A4-Sheets aufgetragen worden. Darüber hinaus wurden die Lacke aber auch schon im Rolle-zu-Rolle Verfahren am Pilotcoater appliziert. Die Schichtdicke liegt im Bereich von ca. 2 - 3 µm.

Gibt es eine spezielle Bio-Kunststoffkennzeichnung, die sich vom Bio-Lebensmittel darin unterscheidet? Schließlich liegt es am Verbraucher, diese in die Bio-Tonne zu trennen.

Die bis dato gängigen Biosiegel beziehen sich auf die Herstellung der Produkte und noch nicht auf das Material der Verpackungen. Für den Verbraucher wird es von großer Bedeutung sein, bereits beim Einkauf zu erkennen, ob er eine bioabbaubare Verpackung kauft oder nicht. Unternehmen müssen sich dann darauf einstellen, dass Verbraucher auch in dieser Hinsicht kritischer werden und optimale Verpackungen verlangen. Bedenkt man die gigantischen Plastikeppiche, die auf unseren Meeren schwimmen, und die Mikroplastikpartikel, die das Wasser verseuchen, so ist es höchste Zeit, auf bioabbaubare Verpackungen umzusteigen. Mit unseren neu entwickelten Materialien wird es auch möglich sein, die Geschwindigkeit der biologischen Abbaubarkeit zu steuern. So können unterschiedliche Folien, je nach erforderlicher Mindesthaltbarkeit der Lebensmittel, realisiert werden. Erst in der Biotonne wird das Material anfangen zu zerfallen. Dies ist ein elementarer Schritt, die Akzeptanz von Bioverpackungen zu erhöhen. Mit unseren Entwicklungen im von der EU-geförderten Projekt Dibbio-Pack kommen wir der Zielsetzung, Bioverpackungen zu realisieren, einen großen Schritt näher. Das Projekt läuft noch bis Ende Februar 2016, dann hoffen wir, die Industrie mit den neuen Verpackungsmöglichkeiten zu überzeugen.

// Kontakt: sabine.amberg-schwab@isc.fraunhofer.de
Das Interview führte Sonja Specks,