

## Charakterisierung von Siegelschichten bei Verpackungsfolien

**René Arm** ( arm-alysis)  
Oberwaldstrasse 5, 64859 Eppertshausen  
Tel.: 06071-393830, email: [rene.arm@arm-alysis.de](mailto:rene.arm@arm-alysis.de)  
[www.arm-alysis.de](http://www.arm-alysis.de)

### 1. Einleitung

Moderne Folienverpackungen müssen vielfältige Eigenschaften erfüllen wie z.B.

- Produktschutz (Mindesthaltbarkeit, Schutz vor mechanischen Einwirkungen, UV-Schutz)
- Einhaltung von gesetzlichen Vorschriften (Lebensmittelrecht)
- Optimale Präsentation des Produktes (Inhalt, Beschreibung, Optik, Wiedererkennung)
- Ermöglichung der Logistik (Lagerung, Transport)
- Verbaucherfreundlichkeit (Convenience, z.B. Öffnungsverhalten)

Aus den genannten Anforderungen an die Verpackung ergibt sich, dass in den seltensten Fällen eine Materialart zur Erreichung sämtlicher Eigenschaften ausreichend ist. In den meisten Fällen werden daher Verbundfolien aus unterschiedlichen Materialien oder veredelte ( z.B. beschichtete Folien) eingesetzt.

Beispiele für Verbundfolienkombinationen:

#### Kaffeeverpackung

Aufbau: Polyester/Aluminiumfolie/Polyethylen  
Kurzbezeichnung: PET/ALU/PE



#### Standbodenbeutel

Aufbau: Polyester/Aluminium/Polyethylen, Boden ggf. zusätzlich  
Kurzbezeichnung: Seite: PET/ALU/PE, Boden: PET/ALU/PA/PE



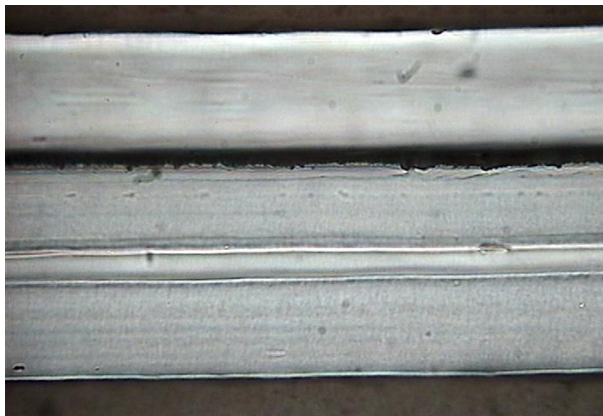
mit Polyamid,

#### Tiefkühlverpackung

Aufbau: Orientiertes Polypropylen (konterbedruckt)/Polyethylen,  
Kurzbezeichnung: OPP/PE



Der Aufbau von Verbundfolien lässt sich mittels Mikrotomschnitt und Lichtmikroskopie darstellen und die einzelnen Schichtstärken können mikrometergenau vermessen werden (siehe nachfolgendes Beispiel).



OPP Folie (20µm)

Druck + Kaschierkleber

Siegelschicht: - LD-PE + LLD-PE  
Aufbau - Haftvermittler  
- EVOH-Sperrschicht  
- Haftvermittler  
- LDPE + LLDPE

Ein wichtiger Punkt bei dem Aufbau bzw. der Konstruktion ist die Zusammensetzung der Siegelschicht, die je nach Anwendung zahlreiche Aufgaben zu erfüllen hat.

- „dichte Schweißnaht“
- hohe Schweißnahtfestigkeit oder definiert niedrige Schweißnaht z.B. Peelverpackungen Stichwort „easy opening“
- Siegelung von „schwierigen Füllgütern“ (Staub, Fett)
- Festigkeit gegenüber scharfkantigen Füllgütern (Durchstoßgefahr)
- Steifigkeit / Standfestigkeit der Verbundfolie
- Hohe Abpackgeschwindigkeit (Siegeltemperatur, Fließverhalten)
- Definierte Oberflächeneigenschaften
- möglichst geringe sensorische Beeinflussung
- niedriger Preis

In den Siegelschichten werden häufig folgende Materialien eingesetzt:

- Polyethylen (verschiedene Typen z.B. LD-, LLD-)
- Polypropylen (verschiedene Typen z.B. Homo-, Copo-)
- Ionomere (Surlyn)
- Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA-Copolymere)

Mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) können die Siegelschichten über ihr Schmelz- und Kristallisationsverhalten charakterisiert werden. In der Praxis wird dies bei der Materialanalyse häufig in Kombination mit der FTIR-Spektroskopie eingesetzt. Im nachfolgenden Beitrag sind einige ausgewählte Anwendungsfälle und Beispiele beschrieben.

## 2. Gerätedaten / Experimentelles

Die Messung der dargestellten Materialien erfolgte mit einer DSC Apparatur nach dem Wärmestrom Meßprinzip. Nachfolgend sind die verwendeten Geräteparameter aufgeführt.

	<u>Programm Polyethylen</u>	<u>Programm Polypropylen</u>
Halten:	5 Minuten bei 20°C	5 Minuten bei 20°C
1. Heizlauf:	20°C bis 160°C mit 10°C/Minute	20°C bis 280°C mit 10°C/Minute
Halten:	3 Minuten bei 160°C	3 Minuten bei 280°C
Kühllauf:	160°C bis 20°C mit 5°C/Minute	280°C bis 20°C mit 10°C/Minute
Halten:	5 Minuten bei 20°C	5 Minuten bei 20°C
2. Heizlauf:	20°C bis 200°C mit 10°C/Minute	20°C bis 200°C mit 5°C/Minute
Einwaage:	8 +/- 1 mg	6 +/- 1 mg
Tiegel:	Aluminiumpfännchen, Deckel mit Loch	
Spülgas:	Stickstoff	

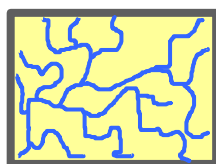
Die Darstellung des Verlaufes des Wärmestromes erfolgt in den Darstellungen endotherm up.

Generell ist festzustellen, dass insbesondere bei der Untersuchung von Polypropylen die Prüfparameter wie z.B. Einwaage und Heizprogramm einen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse haben. Dies ist bei einem Vergleich mit Ergebnissen aus unterschiedlichen Laboren und Literaturangaben zu berücksichtigen.

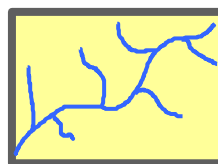
## 3. Materialcharakterisierung von unterschiedlichen Polyethylen (PE) Typen

Im Verpackungsbereich werden unterschiedliche Polyethylen-Typen eingesetzt. Insbesondere die Entwicklung der sogenannten Metallocen-katalysierten PE-Typen hat in den vergangenen Jahren die Bandbreite der unterschiedlichen Modifikationen stark ansteigen lassen.

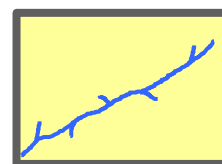
Die Anwendungs- und Verarbeitungseigenschaften der wichtigsten, für die Extrusion von Folien hauptsächlich eingesetzten Ethylen-(Co)-Polymere werden durch den vom jeweiligen Polymerisationsverfahren bestimmten Gefügebau und die Molekularstruktur bestimmt: hierzu gehören vor allem das Molekulargewicht, der Kristallisationsgrad, die Art, Menge und Verteilung der jeweils verwendeten Co-Monomere und die davon abhängenden Kettenstrukturen, gekennzeichnet durch Kurz- und Langkettenverzweigungen.



PE-LD



PE-LLD



PE-HD

Molekülstruktur Beispiel

Folgende Rohstoffe finden hauptsächlich Anwendung:

Bezeichnung	Dichtebereich [g/cm <sup>3</sup> ]	Schmelztemperatur [°C]
POP (Polyolefin Plastomere)	0,855 – 0,965	30 - 135
PE-VLD (very low density)	0,900 - 0,910	95 - 105
PE-LD (low density)	0,915 – 0,935	106 - 112
PE-LLD (linear low density)	0,900 – 0,940	115 - 128
PE-HD (high density)	0,940 – 0,965	128 - 135

Mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) lassen sich die unterschiedlichen PE-Modifikationen praxisgerecht anhand ihres unterschiedlichen Schmelz- und Kristallisationsverhalten charakterisieren. Aussagen über die Zusammensetzung von unbekanntem Proben lassen sich für den Folienpraktiker und zur Festlegung für Spezifikationen sind die Ergebnisse gut treffen. Für eine umfassende Interpretation ist eine Datenbank und langjähriges Fachwissen unerlässlich.

Häufig werden Mischungen aus PE-LD mit PE-LLD eingesetzt, um beispielsweise die Hot-Tack-Festigkeit (Siegelnahtfestigkeit im heißen Zustand) zu verbessern. Dies ist insbesondere bei vertikal arbeitenden Form-Fill-Seal Maschinen (FFS) ein wichtiges Kriterium.

Neue Entwicklungen mit Hilfe von Metallocenen als Katalysator zeigen wesentliche Verbesserungen in optischen und mechanischen Eigenschaften: Transparenz, Steifigkeit, Durchstoßfestigkeit, Ausziehbarkeit. Außerdem werden die sensorischen (organoleptischen) Eigenschaften verbessert, da weniger niedermolekulare Bestandteile auf das Füllgut übergehen.

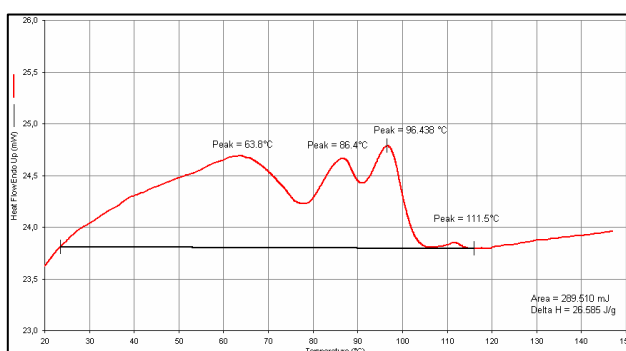
In den nachfolgenden Darstellungen sind typische Unterschiede einzelner PE-Typen im Schmelzverhalten aufgeführt. Ausgewertet wurde der 2.Heizlauf.

### 3.1. Charakterisierung von unterschiedlichen Polyethylentypen

#### Beispiel 1 PE-Plastomer (POP)

Angaben lt. Datenblatt:

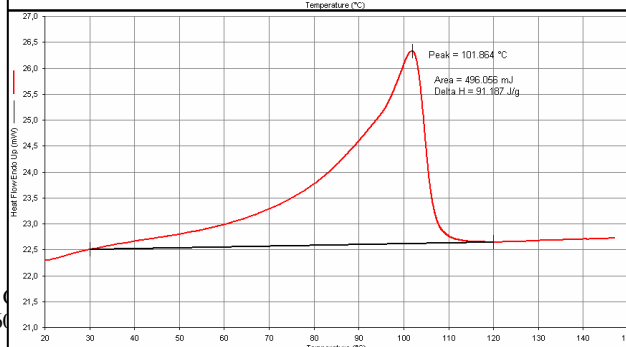
- Dichte: 0,874 g/cm<sup>3</sup>
- MFI (190°C;2,16kg): 4,5 bis 5,5 g/10min
- Siegelbereich: ab 115°C



#### Beispiel 2 PE-VLD

Angaben lt. Datenblatt:

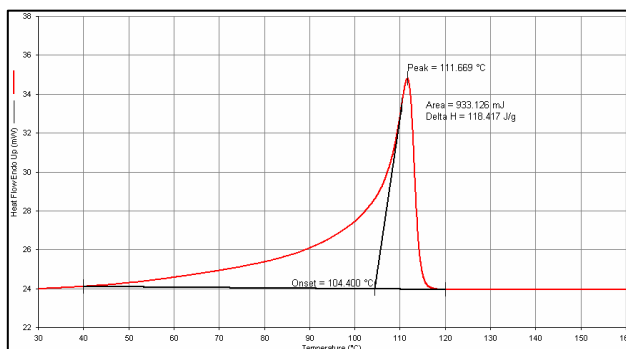
- Dichte: 0,903 g/cm<sup>3</sup>
- MFI (190°C;2,16kg):0,8 bis 1,2 g/10min
- Siegelbereich: ab 115°C



## Beispiel 3 PE-LD

Angaben lt. Datenblatt:

- Dichte:  $0,924 \text{ g/cm}^3$
- MFI ( $190^\circ\text{C}; 2,16\text{kg}$ ):  $0,8 \text{ g/10min}$

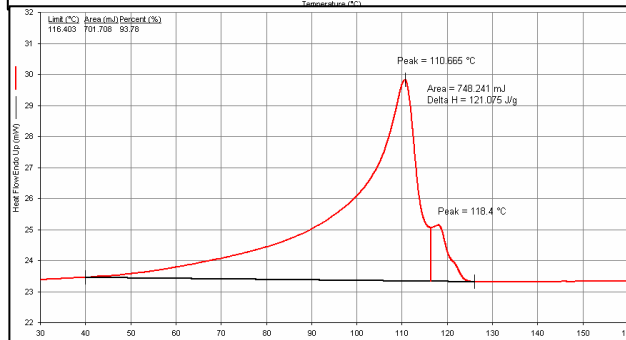


## Beispiel 4 Mischungen PE-LD /-LLD

Angaben lt. Datenblatt:

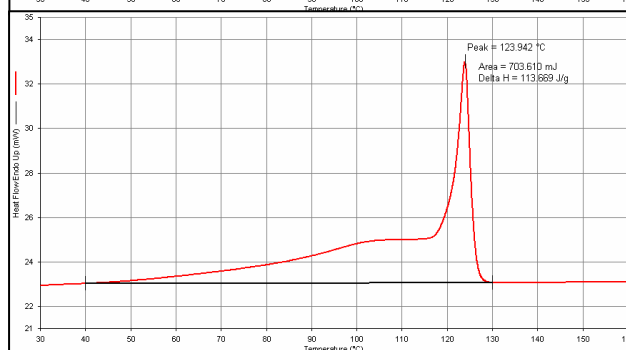
Muster 1: Anteil 15% LLD (Octenbasis)

- Dichte:  $0,922 \text{ g/cm}^3$
- MFI ( $190^\circ\text{C}; 2,16\text{kg}$ ):  $0,8 \text{ g/10min}$



Muster 2 : Anteil 85% LLD (Butenbasis)

- Dichte:  $0,921 \text{ g/cm}^3$
- MFI ( $190^\circ\text{C}; 2,16\text{kg}$ ):  $1,5 \text{ bis } 2,0 \text{ g/10min}$



## 3.2. Quantitative Bestimmung von PE-LLD in PE-LD/-LLD Mischungen

Eine für die Verpackungspraxis sehr wichtige Information ist die Zusammensetzung von PE-LD und PE-LLD Mischungen hinsichtlich der Angabe des PE-LLD Gehaltes.

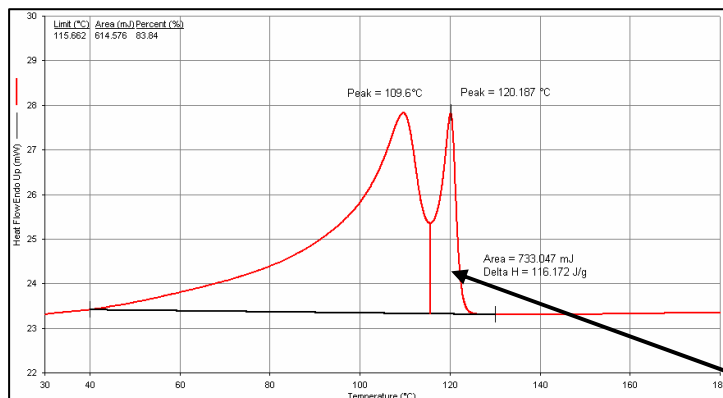
Bei der Auswertung der Schmelzkurven erfolgt eine Teilflächen-Integration des endothermen Schmelzeffektes. Diese Teilflächen stehen in einem linearen Zusammenhang zur Zusammensetzung (Masse-Anteil).

Durch Kalibration mit bekannten Zusammensetzungen lässt sich so praxisgerecht eine Abschätzung bei unbekanntem Proben vornehmen. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass für „exakte“ Angaben der Anteile stets eine Kalibration mit den bekannten Ausgangsmaterialien durchzuführen ist und dass die jeweilige Kalibriergerade nur in Verbindung mit dem eingesetzten Meßsystem und Programm gültig ist.

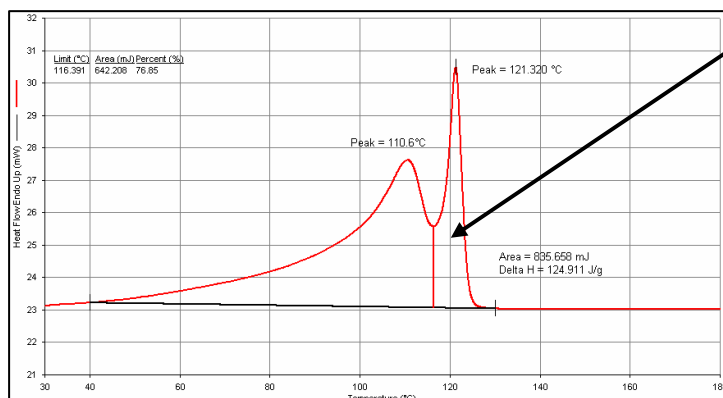
In der Folienpraxis ist es häufig ausreichend zu wissen, ob die Folie ca. 20, 30 oder 40% PE-LLD enthält und so kann auch unter Berücksichtigung von Ergebnissen aus anderen Meßmethoden, z.B. FTIR-Spektroskopie, eine praxisgerechte Aussage getroffen werden.

Nachfolgend ist die Auswertung eines ausgewählten Kalibrierungsgemisches (PE-LLD auf Butenbasis) und zwei Schmelzkurven aufgeführt.

C [Mass.-% PE-LLD]	F(Teilfläche) [%]
20	7
30	11
40	16
50	23



Schmelzkurve mit PE-LLD Anteil 40%



Schmelzkurve mit PE-LLD Anteil 50%

#### 4. Materialcharakterisierung von unterschiedlichen Polypropylen (PP) Typen

Polypropylen zeigt im Vergleich zu Polyethylen prinzipiell eine höhere Festigkeit und Steifigkeit sowie eine höhere Formbeständigkeit in der Wärme.

Etwa gleich gute Wasserdampfdichte, aber höhere Beständigkeit gegen Fette und Öle und höheres Verspröden in der Kälte (dies lässt sich durch Modifikation im chemischen Aufbau beheben).

Die höhere Formbeständigkeit von Polypropylen im Vergleich mit Polyethylen erlaubt das Abpacken von heißen Füllgütern oder von Füllgütern, die anschließend noch erhitzt werden z.B. Mikrowellenverpackung, Sterilisation.

Alle Polypropylene sind teilkristalline Werkstoffe. Der Kristallisationsgrad und somit auch die Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz, können durch Copolymerisation, durch Additive, z.B. Kristallkeimbildner (Nukleierungsmittel), sowie durch die Verarbeitungsbedingungen (z.B. Kühlung, Streckvorgänge) zusätzlich beeinflusst werden.

Mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) können die einzelnen Materialien unterschieden und charakterisiert werden. Besonders bei den Polypropylen empfiehlt sich die zusätzliche Berücksichtigung des Kühllaufes, da dort häufig die Unterschiede zwischen verschiedenen PP-Modifikationen besser erkennbar sind.

Im nachfolgenden sind einige Musterbeispiele für typische Homopolymere, Blockcopolymerisate und Randomcopolymerisate dargestellt.

## 4.1. Homopolymerisate (steif, allround-Produkte)

Die Polymerkette besteht nur aus Polypropylen-Einheiten. Das Material besitzt generell eine sehr hohe Steifigkeit, Wärmeformbeständigkeit und eine mittlere Transparenz.

Die Kältefestigkeit ist sehr gering und kann durch eine Schlagzähmodifikation verbessert werden.

Die Schmelztemperatur bewegt sich üblicherweise im Bereich von 160° bis 165°C. Je nach Material und Versuchsbedingungen treten im 2.Heizlauf Einzel- oder Doppelpeaks auf. Dies kann sowohl aufgrund von Kristallmodifikationen als auch durch Mischung von zwei oder mehreren Homo-Polypropylenen hervorgerufen werden.

Eine beispielhafte Auswertung ist nachfolgend aufgeführt.

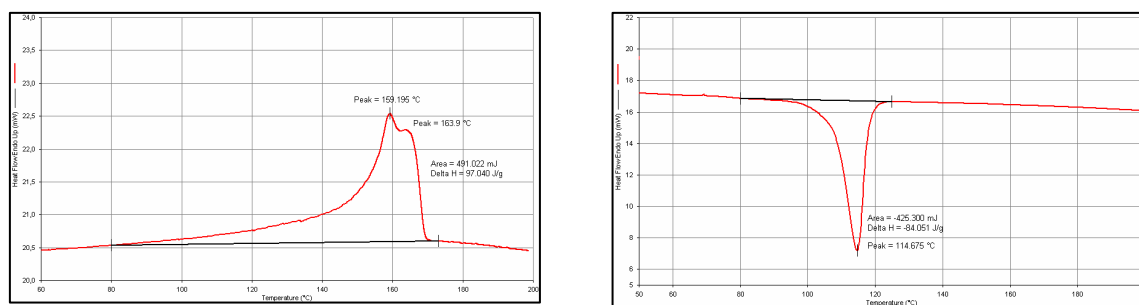


Abbildung: DSC Messung 2.Heizlauf und Kühllauf, Beispiel PP-Homo

## 4.2. Blockcopolymerisate (kälteschlagzäh, mehrphasiger Aufbau)

Die heterophasigen Propylen-Blockcopolymerisate enthalten Ethylen/Propylen-Kautschukpartikel, die bereits während der Polymerisation hergestellt und inkorporiert werden. Die Erhöhung der Zähigkeit geht allerdings mit einer Abnahme der Steifigkeit, Transparenz und verminderten Oberflächenglanz einher. Daher werden zahlreiche wissenschaftliche Anstrengungen unternommen, um die Korrelation Steifigkeit/Zähigkeit weiter zu optimieren.

Häufig ist im 2.Heizlauf zusätzlich zu den typischen Polypropylenpeaks ein kleiner Polyethylenpeak erkennbar. Bei einigen untersuchten Polypropylen-Blockcopolymeren ist dieser im Kühllauf deutlicher sichtbar.

Als zusätzliche Absicherung bei der Einteilung der unterschiedlichen Modifikationen empfiehlt es sich nach Möglichkeit eine Untersuchung mittels FTIR-Spektroskopie ergänzend durchzuführen.

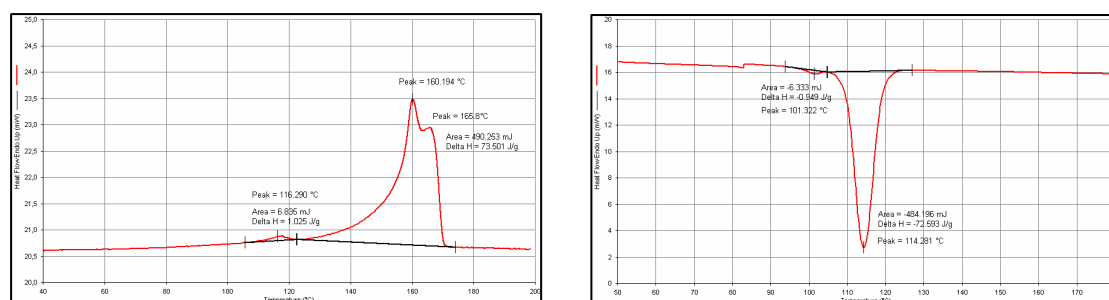


Abbildung: DSC Messung 2.Heizlauf und Kühllauf, Beispiel PP-Blockcopolymere

### 4.3. Random-Copolymere (bessere Transparenz und Siegelbarkeit)

Randomcopolymere haben in den letzten Jahren vor allem im Castfilm (Flachfilm) Bereich sehr stark an Einfluß gewonnen. Ein Hauptgrund für diesen Erfolg war neben den verbesserten Optik- und Zähigkeitseigenschaften vor allem eine sehr gute Verschweißung und Siegelbarkeit von PP-Verpackungsfolien auf Konfektions- und Abpackanlagen.

Die Polymerkette besteht aus Propylen- und Comonomer-Einheiten aus C<sub>2</sub>- oder C<sub>4</sub>-Einheiten. Die relativ neu entwickelten C<sub>4</sub>-Copolymere (1-Buten) haben gegenüber den Standard Ethylen (C<sub>2</sub>) Copolymeren Vorteile bezüglich höherer Steifigkeit bei vergleichbarem Schmelzpunkt bzw. bessere Siegel- und Schweißigenschaften, höhere Zähigkeit und bessere Transparenz.

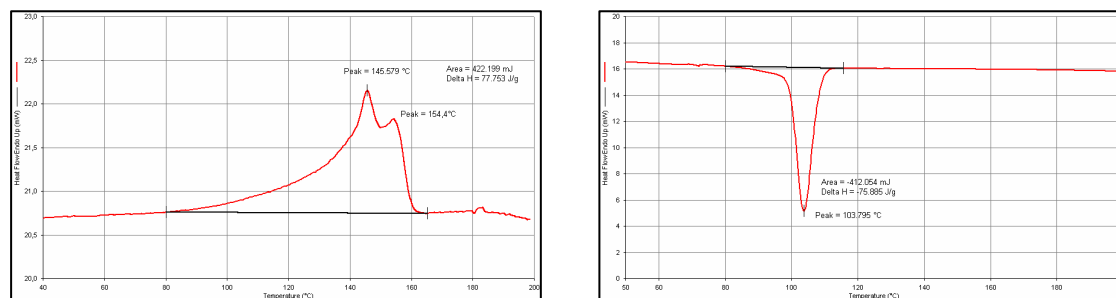


Abbildung: DSC Messung 2.Heizlauf und Kühllauf, Beispiel PP-Randomcopolymere

## 5. Zusammenfassung

Die Dynamische Differenzkalorimetrie ist hervorragend zur Charakterisierung von Siegelschichten aus Polyolefinen (PE, PP) bei Mehrschicht-Verpackungsfolien geeignet.



Über die Auswertung des Schmelz- und Kristallisationsverhalten lässt sich eine Zuordnung zu gängigen Materialtypen treffen und/oder das typische Verhalten der Siegelschicht als „Fingerprint“ für die Festlegung von Spezifikationen verwenden.

Die typische Lage von Schmelzpeaks ist in der nachfolgenden Tabelle zusammenfassend aufgelistet.

Materialbezeichnung	Typische Lage des Schmelzpeaks (Schmelzmaximum mittels DSC) [°C]
<b>Polyethylen (PE)</b>	
POP (Polyolefin Plastomere)	30 bis 135
PE - VLD	95 bis 105
PE - LD	106 bis 112
PE - LLD	115 bis 128
PE - HD	128 bis 135
<b>Polypropylen (PP)</b>	
PP - Homo	160 bis 165
PP - Block-Copolymer	160 bis 165
PP - Random(Block)Copolymer	130 bis 150

Zur Absicherung bezüglich der Materialzuordnung sollte nach Möglichkeit eine unbekannte Probe zusätzlich mittels FTIR-Spektroskopie geprüft werden. Eine Kombination aus FTIR-Spektroskopie und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) sowie Verwendung einer umfangreichen Datenbank und Erfahrung ist die Grundlage für eine gesicherte Materialanalyse.

Weiterhin können Polymermischungen mit Hilfe von Kalibriermessungen quantitativ ausgewertet werden. Eine typische Anwendung im Verpackungs-/Folienbereich ist die Bestimmung des PE-LLD Anteils in PE-LD/-LLD Mischungen.

## 6. Literatur

- [1] Joachim Nentwig: Kunststoff-Folien. Carl Hanser Verlag München Wien (2006)
- [2] J.Bergmair / M.Washüttle / B.Wepner: Prüfpraxis für Kunststoffverpackungen. B.Behr's Verlag GmbH & Co.KG Hamburg (2004)
- [3] G.W. Ehrenstein / G.Riedel / P.Trawiel: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag München Wien (1998)
- [4] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik. Folien für thermogeformte Verpackungen. VDI-Verlag GmbH Düsseldorf 1998
- [5] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik. Coextrusion von Folien. VDI-Verlag GmbH Düsseldorf 1996
- [6] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik. Folienextrusion. VDI-Verlag GmbH Düsseldorf 2003
- [7] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik. Wertschöpfung bei der Folienextrusion. VDI-Verlag GmbH Düsseldorf 1999