

# Modifizierte PVOH-Folien

„Chemical grafting“ zur Erhöhung der Oberflächenhydrophobizität

## Einleitung

Wasserlösliche Verpackungen aus Polyvinylalkohol (PVOH) sind derzeit vermehrt als Verpackung für Spülmaschinenreiniger oder als vordosierte Menge zum direkten Einsatz in der Wäschetrommel zu finden [1]. Um Produkte mit einem erhöhten Wassergehalt (>5%) in PVOH-Folien zu verpacken, wurde das „chemical grafting“ [2, 3] angewandt.

## Chemical Grafting

Das Prinzip des „chemical grafting“ beruht auf der Veresterung der OH-Gruppen der PVOH-Folie mit einem Fettsäurechlorid. Die Anzahl gebundener Fettsäuren hängt neben der Fettsäurekonzentration von der Anzahl der OH-Gruppen der PVOH-Folie ab. [3]

In der vorliegenden Studie wurde die sogenannte Transfermethode angewandt, bei der Fettsäurechloride mit einem Lösungsmittel von einem Filterpapier aufgenommen und auf das Substrat gelegt werden. Dadurch wird allein auf einer Folienseite eine Veresterung erreicht, was eine nahezu unveränderte Löslichkeit der zweiten Folienseite gewährleistet. [2, 3]

Experimentell wurden 18 Folien mit unterschiedlichen Prozessparameter (Konzentration des Fettsäurechlorids, Prozess-

temperatur und Prozesszeit) modifiziert. Die modifizierte Folie wurde in Bezug auf die Oberflächenenergie, die Wasserdampfdurchlässigkeit und das Löslichkeitsverhalten überprüft.

## Messung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkelmessung diente zur Charakterisierung der Foliensoberfläche in Bezug auf ihre Hydrophobizität, Oberflächenspannung und Oberflächenenergie. Die verwendeten Flüssigkeiten waren Wasser, Dijodmethan und Ethylenglykol. Durch die Messung des Kontaktwinkels zwischen Foliensoberfläche und Tropfen konnte die Oberflächenenergie, welche sich aus der Summe von polaren und dispersen Anteilen zusammensetzt, berechnet werden. [4-8]

Die Ergebnisse der Oberflächenenergie beider Seiten der modifizierten Folie sind in Abbildung 1 dargestellt.

Unabhängig der Prozessparameter kann aus Abbildung 1 entnommen werden, dass die nicht-modifizierte Folienseite mehr polare Anteile besaß, als die modifizierte Seite. Dies ist dadurch zu begründen, dass hydrophile Materialien allgemein mehr polare Anteile aufweisen. [4]

## Autor

**Andreas Haas, Isabel Muranyi, Markus Schmid**

Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging IVV, Freising, Germany; markus.schmid@ivv.fraunhofer.de

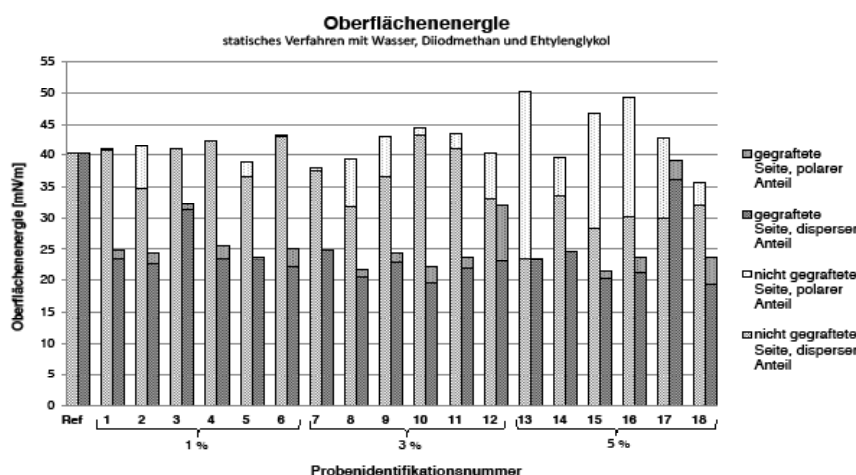
Mit steigender Konzentration des Fettsäurechlorids nahm auch die Oberflächenenergie zu, was einem Anstieg der Hydrophobizität entsprach. Hervorzuheben ist Probe 13 (5% Fettsäurechlorid, 150 °C, 14 min), bei der die Oberflächenenergie der modifizierten Seite allein aus dispersen Anteilen zusammengesetzt war. Wie erwartet, waren die nicht-modifizierten Seiten der PVOH-Filme allgemein hydrophiler, als die modifizierten.

## Wasserlöslichkeit

Um die Wasserlöslichkeit der modifizierten PVOH-Folien zu bestimmen, wurden zwei verschiedene Methoden angewandt. Im ersten Ansatz wurde die Löslichkeit der beiden Folienseiten mit dem „water reactivity test“ einzeln gemessen. Hierzu wurde 1 ml Wasser auf die über ein Becherglas gelegte Folie gegeben und die Zeit für den Start der Reaktion (Folie zieht sich zusammen) sowie für den Durchbruch des Tropfens gemessen. Im zweiten Ansatz („solubility test“) wurde die Folie von beiden Seiten gleichzeitig überprüft, indem die Probe in einen Diarrahmen geklemmt und in Wasser eingetaucht wurde. Über einen Magnetrührer wurde das Medium in Bewegung gehalten. Auch hier wurden beide Messzeiten erfasst. Falls nach 30 min (1800 sec) keine Reaktion bzw. kein Durchbruch stattfand, wurde eine maximale Reaktionszeit von 1800 sec festgelegt. Bei beiden Testmethoden wurde die Wassertemperatur auf 20 °C eingestellt, angepasst an die kaltwasserlöslichen Eigenschaften der PVOH Substratfolie.

Auf dem linken Bild von Abbildung 2 ist das Ergebnis des „water reactivity tests“

Abbildung 1: Oberflächenenergie der modifizierten PVOH-Folie, aufgeteilt nach modifizierter und nicht-modifizierter Seite und nach polaren und dispersen Anteilen; gemessen mit einer statischen Methode und 3 Flüssigkeiten (Wasser, Dijodmethan und Ethylenglykol)



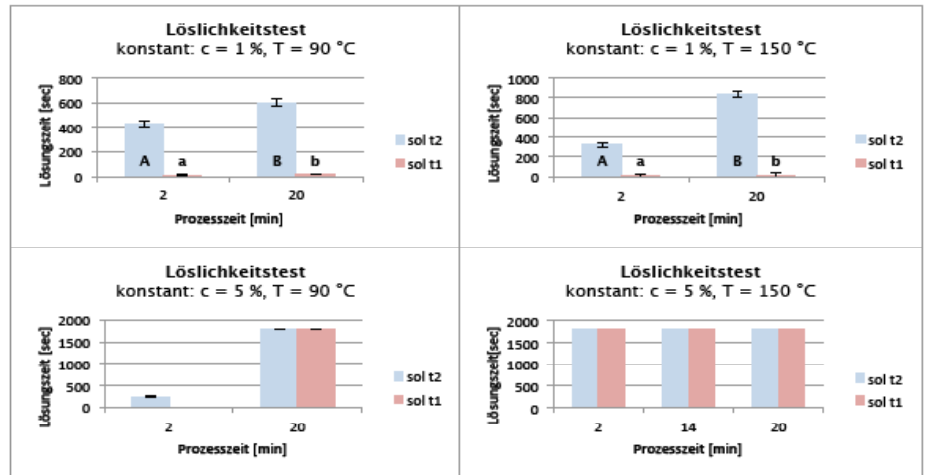
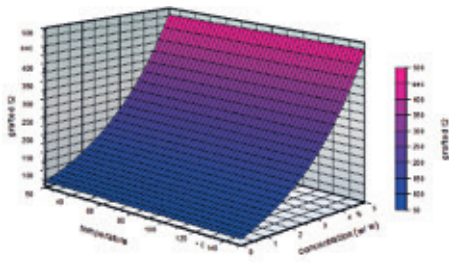


**Wissenschaftliche Leitung:**  
Prof. Dr. Horst-Christian  
Langowski, Fraunhofer IVV.

**MSc. Isabel Muranyi,**  
Wissenschaftliche  
Mitarbeiterin,  
Fraunhofer IVV.



**Abbildung 2:** Links: Ergebnis des „water reactivity tests“ bei standardisierter Prozesszeit (10 min), gemessen auf der modifizierten Folienseite; Rechts: Ergebnis des „solubility tests“ mit einer konstanten Konzentration des Fettsäurechlorids und der Prozessstemperatur



dargestellt, welches mit statistischen Methoden ausgewertet wurde. Es ist zu erkennen, dass die Prozessstemperatur wenig Einfluss auf die Durchbruchzeit aufwies. Mit zunehmender Konzentration des Fettsäurechlorids hingegen stieg die Durchbruchzeit stark an, was auf eine Erhöhung der Hydrophobizität bei höheren Konzentrationen schließen ließ.

Auf den rechten Diagrammen sind die Ergebnisse des „solubility tests“ dargestellt. Bei einer konstanten Prozessstemperatur von 150 °C konnte ein Anstieg der Lösungszeit von 300 sec auf 800 sec beobachtet werden. Bei einer konstanten Konzentration von 5 % und einer Prozessstemperatur von 90 °C wurde ein bedeutender Anstieg von 250 sec bis 1800 sec beobachtet.

## Schlussfolgerung

Durch die variierten Prozessparameter konnten PVOH Folien mit ganz unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften hergestellt werden, welche je nach Anwendungsbedarf angepasst werden können. Die Wasserdampfbarriere erhöhte sich durch den „chemical grafting“-Prozess, während die Oberflächenenergie gesenkt wurde. Die Löslichkeit wurde durch die Modifikation deutlich gesenkt. Die modifizierte Folie könnte als Verpackungsmaterial von Flüssigkeiten mit hohem Wassergehalt eingesetzt werden.

## Anmerkungen und Danksagung

Die hier dargestellten Ergebnisse sind ein Auszug einer veröffentlichten Studie. [10] Die Autoren danken den Kollegen der Abteilung Materialentwicklung vom Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Freising, insbesondere Zuzana

Scheuerer und Marius Jesdinszki, für deren Unterstützung. Die Autoren danken der technischen Abteilung, vor allem Markus Pummer, für die Vorversuche und die Hilfsbereitschaft während der Versuche. Die Durchführung der Studie wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert, Förderkennzeichen: KF-2218514KO4.

## Literatur

- [1] Elsner, P., and Dominghaus, H. (2008). *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Heidelberg: Springer.
- [2] Samain, D. (2002). Method for Treating a Solid Material to Make it Hydrophobic, Material Obtained and Uses. Google Patents. Patent Number US 6342268 B1.
- [3] Schmid, M., Benz, A., Stinga, C., Samain, D., and Zeyer, K. P. (2012). Fundamental investigations regarding barrier properties of grafted PVOH layers. *Int. J. Polym. Sci.* 2012:637837. doi: 10.1155/2012/637837
- [4] Yuan, Y., Lee, T. R. (2013). Contact Angle and Wetting Properties. In: Bracco, G. and Holst, B., Eds., *Surface Science Techniques Springer Series, Surface Sciences, Volume 51*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, 3-34.
- [5] Brackbill, J., Kothe, D.B. and Zemach, C. (1992). A Continuum Method for Modeling Surface Tension. *J. Comput. Phys.* 100, 335-354.
- [6] Schmidt, R. (1999). *Werkstoffverhalten in biologischen Systemen: Grundlagen, Anwendungen, Schädigungsmechanismen, Werkstoffprüfung*. Berlin; Heidelberg; New York, NY; Barcelona; Hongkong; London; Mailand; Paris; Singapur; Tokio: Springer.
- [7] Flasche, C., Müller, H. S. (2005). *Symposium Sichtbeton - Planen, Herstellen, Beurteilen*, KIT Scientific Publishing.
- [8] Kaelble, D. (1970). Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic solids. *The Journal of Adhesion*.
- [9] Ryntz, R. A.; Yaneff, P. V. *Coatings of Polymers and Plastics*; Marcel Dekker: New York, 2003.
- [10] Haas, A., Schlemmer, D., Grupa, U., Schmid, M. (2017). Effect of Chemical Grafting Parameters on the Manufacture of Functionalized PVOH Films Having Controlled Water Solubility. *Frontiers in Chemistry*, 5, 14 pp.

## Abstract

By reducing waste and pollution, the utilization of biopolymers supports environment protection as well as human health. However, some chemical modifications are required. In order to increase the hydrophobicity of a single layer PVOH film, chemical grafting with varied process parameters was investigated. The modified PVOH films were then characterized by determining the solubility, water vapor transmission rate and surface energy of the polymer film, respectively. The modification process

proved appropriate to produce a hydrophobic film suitable as a packaging material for fluids with high water contents (> 5 %).

**Keywords:** Polyvinyl alcohol, biodegradable packaging, water solubility, chemical grafting, surface modification

**Schlagworte:** Polyvinylalkohol, bioabbaubare Verpackung, Wasserlöslichkeit, chemisches Grafting, Oberflächenmodifizierung