

Lebensmittel

Veränderung der Oberflächenenergie von PE, PP und PET Folien während der Lagerzeit

Autoren

Martina Lindner ^{a,b}, Norbert Rodler ^b, Marius Jesdinszki ^b, Markus Schmid ^{a,b}, Sven Sänglerlaub ^{a,b}

^aTUM School of Life Sciences, Technische Universität München, Weihenstephaner Steig 22, 85350 Freising, Deutschland

^bFraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Giggenhauser Straße 35, 85354, Freising, Deutschland

Einleitung

In der industriellen Verarbeitung von Kunststofffolien beeinflussen Benetzungseigenschaften und Verbundhaftung maßgebend die Prozessstabilität und Produktqualität der Folie. Dies kann durch eine Corona-Behandlung verbessert werden. Die Corona-Behandlung basiert auf der Corona Entladung, bei der ein hoch reaktives Plasma entsteht [1]. Es reagiert mit der Polymeroberfläche und bricht H-C Brücken auf. Dadurch formen sich polare Gruppen, wie z.B. Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen auf unpolaren Oberflächen und erhöhen die Oberflächenenergie [1]. Ab einer gewissen Behandlungsintensität wird jedoch ein Maximalwert erreicht, ab dem die Oberflächenenergie nicht weiter steigt [2]. Obwohl die Corona-Behandlung die Oberflächenenergie erhöhen kann, nimmt diese über die Lagerzeit wieder ab [3].

Obwohl manche Folienverarbeiter selbst Corona-Einheiten besitzen, sind andere auf die Corona-Vorbehandlung durch den Folienhersteller ange-

105, 210 und 280 W · min/m² behandelt. Der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergie wurde mittels Kontaktwinkelmessung in Kombination mit der Owens-Wendt-Rabel-und-Kaelble Methode bestimmt.

Die anfängliche Oberflächenenergie der Polymere ist mit Literaturwerten vergleichbar (Tabelle 1). Die Gesamt-Oberflächenenergie stieg in allen Fällen durch eine Corona-Behandlung an, wobei bei PET und PP-B0 bei 52 W · min/m² bereits ein Sättigungseffekt erreicht wurde (Abbildung 1). Da Polyolefine wie PE keine oder wenige polare Gruppen besitzen, zeigte die Behandlung einen deutlicheren Effekt im Vergleich zu den von Natur aus stärker polaren Polymeren. Der polare Anteil wird vor allem mit sauerstoffhaltigen Molekülgruppen in Verbindung gebracht [5].

Lagerzeitabhängige Oberflächenenergie

Bei allen Folien nahm die Oberflächenenergie über die Zeit ab (Abbildung 2). Höhere Corona-Do-

Tabelle 1: Literaturwerte zur Oberflächenenergie

Material	Ohne Corona Behandlung in (mN/m)	Empfohlene Dosis in (W · min/m ²)	Mit Corona Behandlung in (mN/m)			Lagerzeit in Tagen, nach der die Oberflächenenergie nicht weiter abnimmt
			polar	dispers	gesamt	
PET	42-43 [6, 7]	10-13 [6]			57 [8]	20-120 [9-12]
PE	30-32 [6, 7, 13]	10-33 [6]	20 [14]	25 [14]	46 [15]	160-360 [5, 15]
PP	29-32 [6, 7, 13]	27-33 [6]	10 [14]	25 [14]	40 [16]	10 [16]

wiesen. Diese Behandlung kann bereits einige Wochen vor der Weiterverarbeitung stattfinden. Daher wurde untersucht, wie sich eine erhöhte Corona Dosis auf die Oberflächenenergie auswirkt, wie stark die zeitliche Abnahme der Oberflächenenergie nach der Corona-Behandlung ist und ob sie durch eine erhöhte Dosis veränderbar ist.

Dosisabhängige Oberflächenenergie

Folien aus 60 µm PE-LD, 12 µm PET-B0 und 40 µm PP-B0 wurden mit Corona Dosen von 52,

sen führten dabei nicht zu einer deutlich langsameren oder schnelleren Abnahme. Die Oberflächenenergie nahm auf den Polymeren unterschiedlich schnell ab (durchschnittliche Abnahme in mN/m/Tag): PP-B0: 0.02, PE-LD: 0.03-0.07, PET-B0: 0.08-0.10. Da sowohl der absolute als auch der relative Anteil der polaren Oberflächenenergie über die Zeit abnahmen, können sich auch Benetzungs- und Haftungseigenschaften ändern, weil diese sowohl auf polaren als auch auf dispersen Wechselwirkungen basieren. Für Folienhersteller

Abbildung 1: Einfluss der Corona Dosis auf den dispersen und polaren Anteil der Oberflächenenergie für verschiedene Kunststoffe [4]

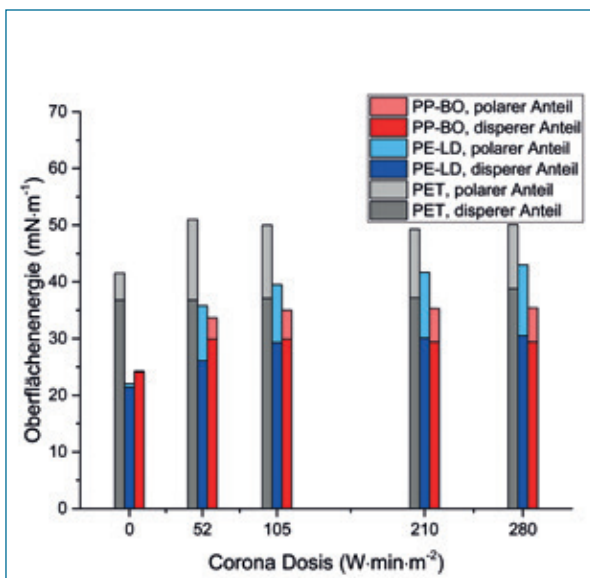
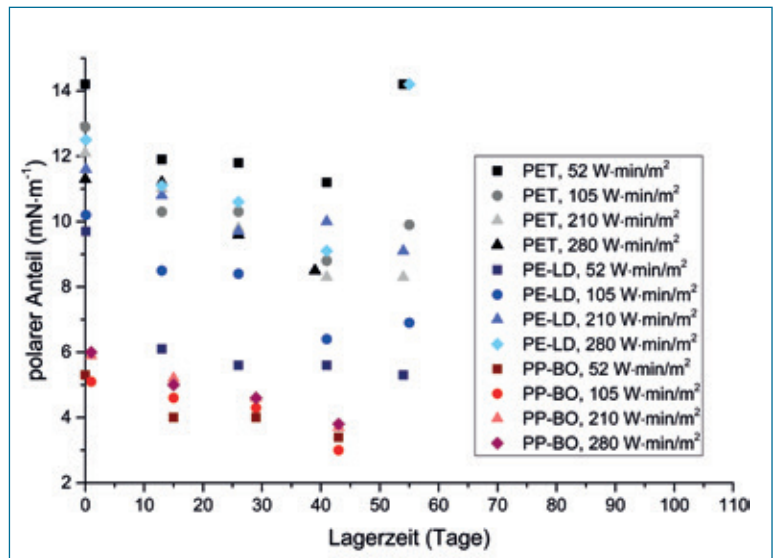


Abbildung 2: Einfluss der Lagerzeit und Corona Dosis auf den polaren Anteil der Oberflächenenergie für verschiedene Kunststoffe [4]



und Verarbeiter bedeutet dies, dass der Corona-Effekt nicht nur über die Zeit abnimmt, sondern sich für unterschiedliche Folien und Lacke unterschiedlich äußern wird. Die Abnahme kann jedoch nicht durch eine erhöhte Vorbehandlung ausgeglichen werden.

Danksagung

Die verwendeten Rohdaten sind Teil der Publikation „Surface energy of corona treated PP, PE and PET films, its alteration as function of storage time and the effect of various corona dosages on their bond strength after lamination“ im Journal of Applied Polymer Science. Wir danken dem BMBF für die Finanzierung des Projektes 'IBÖM01: Mizellenkleber - Barriereklebstoffe für Lebensmittelverpackungen auf Basis von pflanzlichen Mizellenproteinen', (031B0072A). Weiterhin danken wir Birgit Hillebrand, Christine Nürrenbach, Jana Bytzek, Nicole Weiser, Brigitte Seifert, Marietta Gierl, Zuzana Scheuerer, Michael Stenger, Wolfgang Busch und Markus Pummer für ihre praktische Unterstützung.

Quellen:

- [1] D. Zhang, et al., "Mechanism of corona treatment on polyolefin films," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, Jun 1998.
- [2] R. Weber, "Saturation phenomena in conjunction with corona treatment on different substrates," in *TAPPI PLACE Conference 2005*, Las Vegas, NV, 2005.
- [3] J. M. Strobel, et al., "Aging of air-corona-treated polypropylene film," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 5, 1991/01/01 1991.
- [4] M. Lindner, "Internal Documents Fraunhofer IVV," 2018.
- [5] I. Novák, et al., "Study of Surface Properties of Polyolefins Modified by Corona Discharge Plasma," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 3, 2006.
- [6] J. Izdebska, "Corona Treatment," in *Printing on Polymers*, S. Ebnesajjad, Ed., ed Chadds Ford: William Andrew Publishing, 2016.
- [7] D. W. Van Krevelen, et al., *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and*

prediction from additive group contributions: Elsevier, 2009.

- [8] S. Brzezinski, et al., "Application of corona discharge to modify the surface layer of polyester textiles," *Polimery*, vol. 54, 2009.
- [9] K. N. Pandiyaraj, et al., "The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 5/25/ 2008.
- [10] N. Inagaki, et al., "Surface characterization of plasma-modified poly(ethylene terephthalate) film surfaces," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 42, 2004.
- [11] S. Yang, et al., "Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric-pressure plasma source," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, 10/22/ 2004.
- [12] C. Riccardi, et al., "Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment," *Applied Surface Science*, vol. 211, 4/30/ 2003.
- [13] M. Tuominen, et al., "Atmospheric Plasma Treatment in Extrusion Coating: Part 2 Surface Modification of LDPE and PP Coated Papers," in *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers*, ed: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [14] S. Guimond, et al., "Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 94, 2004.
- [15] E. Földes, et al., "Surface changes of corona-discharge-treated polyethylene films," *Journal of applied polymer science*, vol. 76, 2000.
- [16] S. Guimond, et al., "Biaxially oriented polypropylene (BOPP) surface modification by nitrogen atmospheric pressure glow discharge (APGD) and by air corona," *Plasmas and Polymers*, vol. 7, 2002.

Information

Keywords:

Corona treatment, surface energy, polar, adhesion, storage time

Schlagworte:

Corona-Behandlung, Oberflächenenergie, polar, Haftung, Lagerzeit

Information

Abstract

This study investigates how corona dosages above recommended levels affect film surface energy and hydrophobic recovery on PET, PP-BO and PE-LD. Polar and dispersive parts of the surface energy were measured according to DIN 55660-2 during up to 60 days after corona treatment at different corona dosages of up to 280 W·min/m². The corona effect strength was highest for PE-LD films. Over storage time, surface energy decreased fastest for PET, slower on PE and slowest on PP but was not affected by the corona dosage.