

Neuburger Kieselerde als Antiblock-Additiv in dünner LLDPE-Folie

Verfasser: Hubert Oggermüller
Petra Zehnder



VM / Dr. Alexander Risch

Inhalt

- 1 Einleitung

- 2 Experimentelles
 - 2.1 Neuburger Kieselerde
 - 2.2 Mineraladditive
 - 2.3 Compoundierung und Herstellung der Blasfolien

- 3 Ergebnisse
 - 3.1 Gleitverhalten
 - 3.1.1 Reibungskoeffizient Folie gegen Folie
 - 3.1.2 Reibungskoeffizient Folie gegen Metall
 - 3.2 Optische Eigenschaften
 - 3.2.1 Glanz 45°
 - 3.2.2 Transmission
 - 3.2.3 Bildschärfe (Clarity)
 - 3.2.4 Trübung (Haze)

- 4 Zusammenfassung

1 Einleitung

Für die Herstellung von LLDPE-Folien werden Antiblock-Additive zur Verringerung der Gleitreibung eingesetzt. Die optischen Eigenschaften der Folie sollen dabei möglichst wenig beeinträchtigt werden.

Der Nachteil von organischen Slip-Additiven auf Basis Erucasäureamid (ESA) oder Ölsäureamid (ÖSA) liegt darin, dass sie über die Zeit migrieren, was zu einer Veränderung der Gleitreibung führt. Als Konsequenz hängt deren Dosierung von der Foliendicke ab, je dünner, desto höher muss die Konzentration gewählt werden. Zudem nimmt die Löslichkeit der Slip-Additive im Polymer mit steigender Temperatur zu, wodurch sich auch die Verarbeitungseigenschaften der Folie ändern.

Mineralische Additive wie z. B. Diatomeenerde, Talkum oder synthetische Kieselsäure erhöhen die Oberflächenrauigkeit der Folie und verbessern dadurch die Gleitreibung. Eine hohe Dosierung verschlechtert jedoch oft die optischen Eigenschaften der Folie. Synthetische Kieselsäuren erzielen meist gute optische Eigenschaften, reduzieren jedoch oft aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche die Wirkung anderer Additive wie Stabilisatoren, Gleit- bzw. Slipmittel usw.

Daher werden üblicherweise organische Slip-Additive mit mineralischen Antiblock-Additiven kombiniert.

Neuburger Kieselerde mit natürlicher Kieselsäure als Hauptbestandteil bietet sich aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung und Morphologie für die Anwendung als Antiblock-Additiv an.

In der vorliegenden Untersuchung soll die Leistungsfähigkeit der Neuburger Kieselerde als mineralisches Antiblock-Additiv in LLDPE-Folien im Vergleich zu marktüblichen Wettbewerbsmineralien dargestellt werden.

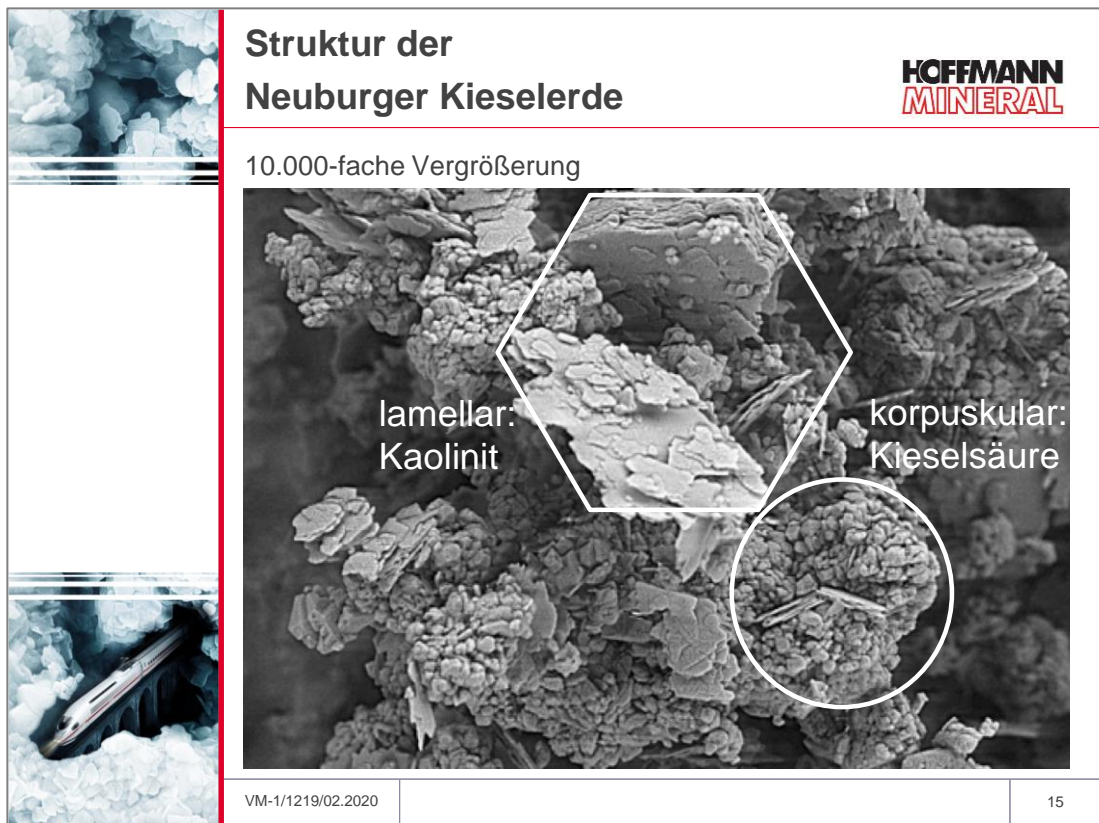
Auf Slip-Additive wurde bewusst verzichtet, um die Effekte der verschiedenen Mineraladditive eindeutig herauszuarbeiten.

2 Experimentelles

2.1 Neuburger Kieselerde

Die klassische Neuburger Kieselerde ist ein in der Natur entstandenes Gemisch aus korpuskularer Neuburger Kieselsäure und lamellarem Kaolinit: ein loses Haufwerk, das durch physikalische Methoden nicht zu trennen ist. Der Kieselsäureanteil weist eine runde Kornform auf und besteht aus ca. 200 nm großen, aggregierten Primärpartikeln.

Die besondere morphologische Zusammensetzung der Neuburger Kieselerde, die eine eigene Mineralklasse darstellt, wird in einer REM-Aufnahme veranschaulicht.



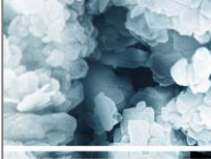

Als Basis für die kalzinierte Neuburger Kieselerde dient das Standardprodukt Sillitin Z 86. In einem thermischen Prozess wird das enthaltene Kristallwasser des Kaolinanteils ausgetrieben und es bilden sich neue, weitestgehend amorphe Mineralphasen. Der Kieselsäureanteil bleibt bei der verwendeten Temperatur inert.

Das so entstandene Produkt Silfit Z 91 zeichnet sich durch einen hohen Weißgrad und Farbneutralität aus.

Die Aktifit-Typen sind spezielle Produkte, bei denen Silfit Z 91 mit funktionellen Silanen oberflächenbehandelt wurde.

2.2 Mineraladditive

Die Tabelle zeigt eine Übersicht über die verwendeten Mineraladditive und ihre wichtigsten Kennwerte.

 EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG 		Mineraladditive Kennwerte					HOFFMANN MINERAL	
			Korn- größe d ₅₀ [µm]	Korn- größe d ₉₇ [µm]	Ölzahl [g/100g]	Spezifische Oberfläche BET [m ² /g]	Oberflächen- behandlung	
		Diatomeenerde	6,8	28	130	2,9	ohne	
		gefällte Kieselsäure	4,8	9	160	420	ohne	
		Talkum	3,4	13	45	14	ohne	
		Sillitin V 88	4,0	18	45	8	ohne	
		Sillitin Z 89 puriss	1,9	9	55	11	ohne	
		Silfit Z 91	2,0	10	65	10	ohne	
		Aktifit PF 111	2,0	10	60	9	Alkylsilan hydrophob	
		VM-1/1219/02.2020					5	

Als Vergleichsadditive wurden drei für LLDPE-Folien marktübliche Mineraladditive eingesetzt: Diatomeenerde, eine gefällte Kieselsäure (Silicagel-Type) und eine spezielle, weiche Talkumtype.

Aus der Produktreihe der Neuburger Kieselerten, die sich aufgrund der Morphologie und mineralogischen Zusammensetzung mit natürlicher Kieselsäure als Hauptbestandteil für die Anwendung als Antiblock-Additiv anbietet, wurden insgesamt 4 Typen ausgewählt. Sillitin V 88 und Sillitin Z 89 puriss sind zwei klassische Standardprodukte, wobei Sillitin V 88 eine gröbere Variante ist und Sillitin Z 89 puriss dagegen eine feinere Type mit besonders guter Dispergierbarkeit.

Silfit Z 91 ist das besonders farbneutrale kalzinierte Basisprodukt mit ähnlicher Kornverteilung und Dispergierverhalten wie Sillitin Z 89 puriss.

Aktifit PF 111 ist ein aktiviertes Silfit Z 91, das durch die Oberflächenbehandlung mit einem Alkylsilan hydrophobiert wurde.

Aufgrund der niedrigen BET-Oberfläche lässt sich im Fall der Neuburger Kieselerte-Typen die Wechselwirkung mit anderen Additiven nahezu ausschließen.

2.3 Compoundierung und Herstellung der Blasfolien

Zur Herstellung der Folien wurde das für Blasfolienanwendungen geeignete LLDPE Sabic 118 N mit einer Volumenfließrate MVR von 1,0 g/10 min bei 190 °C gewählt. Aus den Masterbatches mit 5 % Mineraladditiv wurden Endcompounds mit 3000 bzw. 10000 ppm Mineraladditiv hergestellt (0,3 bzw. 1,0 %). Die Weiterverarbeitung zu Folien mit 20 µm Dicke erfolgte auf einer Blasfolienanlage unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen.

Compoundierung Folienherstellung		HOFFMANN MINERAL								
EINLEITUNG <u>EXPERIMENTELLES</u> ERGEBNISSE ZUSAMMENFASSUNG	<table border="1"> <tr> <td>Masterbatch</td> <td>95 % LLDPE Sabic 118 N (MVR 1 g/10 min) 5 % Mineraladditiv</td> </tr> <tr> <td>Endcompound</td> <td>LLDPE Sabic 118 N + Masterbatch</td> </tr> <tr> <td>Gehalt an Mineraladditiv in der Folie</td> <td>3000 ppm bzw. 0,3 % 10000 ppm bzw. 1,0 %</td> </tr> <tr> <td>Folienblasen</td> <td>Massetemperatur 182-184 °C Düse Ø 60 mm, Ringspalt 2 mm Blow-up Ratio (BUR) 2,5 Abzugsgeschwindigkeit 10,5-11 m/min Foliendicke 20 µm</td> </tr> </table>	Masterbatch	95 % LLDPE Sabic 118 N (MVR 1 g/10 min) 5 % Mineraladditiv	Endcompound	LLDPE Sabic 118 N + Masterbatch	Gehalt an Mineraladditiv in der Folie	3000 ppm bzw. 0,3 % 10000 ppm bzw. 1,0 %	Folienblasen	Massetemperatur 182-184 °C Düse Ø 60 mm, Ringspalt 2 mm Blow-up Ratio (BUR) 2,5 Abzugsgeschwindigkeit 10,5-11 m/min Foliendicke 20 µm	
Masterbatch	95 % LLDPE Sabic 118 N (MVR 1 g/10 min) 5 % Mineraladditiv									
Endcompound	LLDPE Sabic 118 N + Masterbatch									
Gehalt an Mineraladditiv in der Folie	3000 ppm bzw. 0,3 % 10000 ppm bzw. 1,0 %									
Folienblasen	Massetemperatur 182-184 °C Düse Ø 60 mm, Ringspalt 2 mm Blow-up Ratio (BUR) 2,5 Abzugsgeschwindigkeit 10,5-11 m/min Foliendicke 20 µm									
VM-1/1219/02.2020		6								

3 Ergebnisse

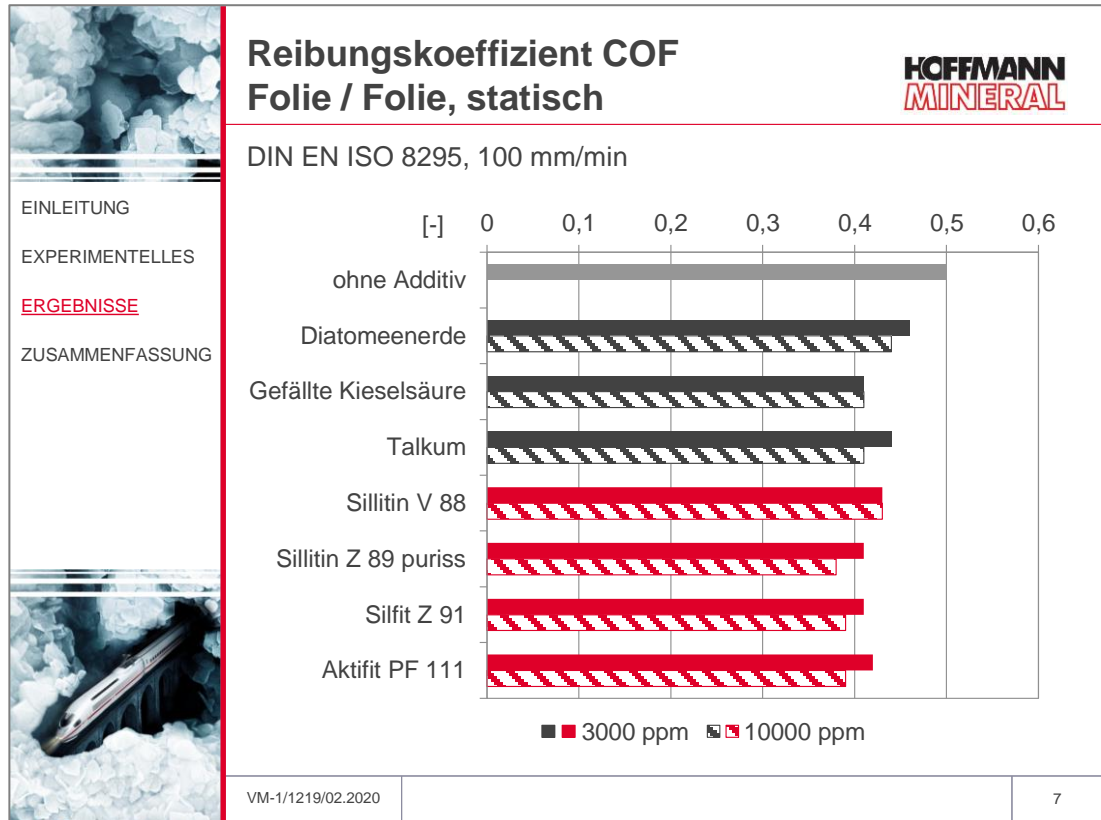
3.1 Gleitverhalten

Die Beurteilung des Gleitverhaltens erfolgte über den Reibungskoeffizienten (COF). Zur Prüfung nach DIN EN ISO 8295 wird ein Folienabschnitt passgenau an einem Schlitten (200 g schwer, 40 cm² Grundfläche) befestigt. Der Schlitten wird stoßfrei auf das entsprechende Substrat (Folie oder Metall) aufgesetzt. Nach einer Wartezeit von 15 s wird die Messung gestartet und der Schlitten mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min über das Substrat gezogen. Die Messung dauert 10 s, wobei aus den ersten 2 s die Haftreibung (statischer COF) und aus den restlichen 8 s die Gleitreibung (dynamischer COF) berechnet wird. Je kleiner der Wert, desto leichter gleitet die Folie über das gewählte Substrat.

3.1.1 Reibungskoeffizient Folie gegen Folie

Anhand des Reibungskoeffizienten Folie/Folie kann das Verhalten der Folie bei der Verarbeitung von Folienrollen beurteilt werden. Je niedriger der COF, desto weniger neigen die einzelnen Folienlagen zum Zusammenkleben auf der Rolle.

Vermessen wurden jeweils die Innenseiten des Folienschlauchs in Laufrichtung der Folie.



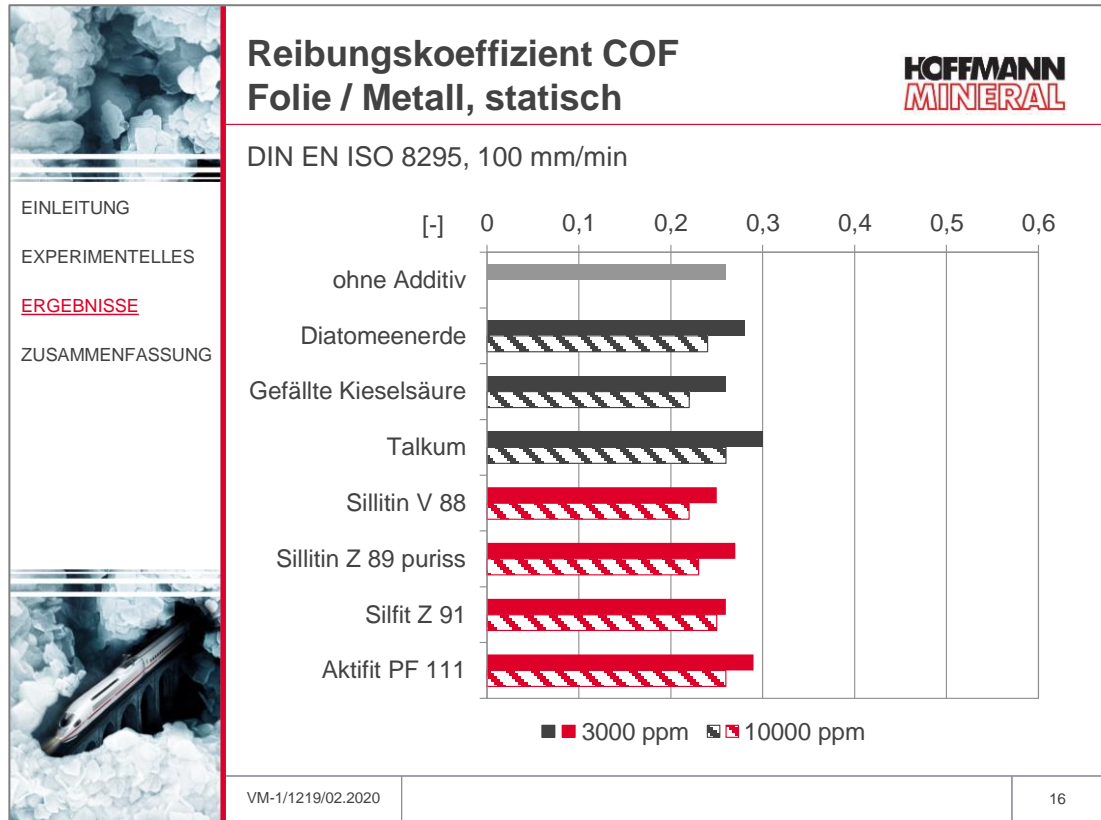
Beim Reibungskoeffizient Folie/Folie sind gegenüber der ungefüllten Folie bereits bei der geringeren Dosierung des Mineraladditivs verbesserte Gleiteigenschaften feststellbar. Durch Erhöhung der Dosierung wird dieser Effekt noch etwas verstärkt. Die feineren Typen der Neuburger Kieselerde, Sillitin Z 89 puriss, Silfit Z 91 und Aktifit PF 111, zeigen hier die besten Ergebnisse. Das gröbere Sillitin V 88 eignet sich besser für dickere Folien.

Zwischen statischem und dynamischem COF besteht kein nennenswerter Unterschied.

3.1.2 Reibungskoeffizient Folie gegen Metall

Der Reibungskoeffizient Folie/Metall gibt Aufschluss darüber, wie sich die Folie auf schnell laufenden Verpackungsmaschinen verarbeiten lässt.

Auch hier erfolgte die Messung an der Innenseite des Folienschlauchs in Laufrichtung der Folie.



In der geringen Dosierung von 3000 ppm werden die Gleiteigenschaften Folie/Metall durch die Zugabe des Mineraladditivs kaum beeinflusst und bleiben auf dem Niveau der ungefüllten Folie.

Erst die höhere Dosierung von 10000 ppm bewirkt eine Verringerung des Reibungskoeffizienten Folie/Metall. Dabei erreichen die Neuburger Kieselerden, speziell die Standardtypen Sillitin V 88 und Sillitin Z 89 puriss zusammen mit der gefällten Kieselsäure die besten Ergebnisse.

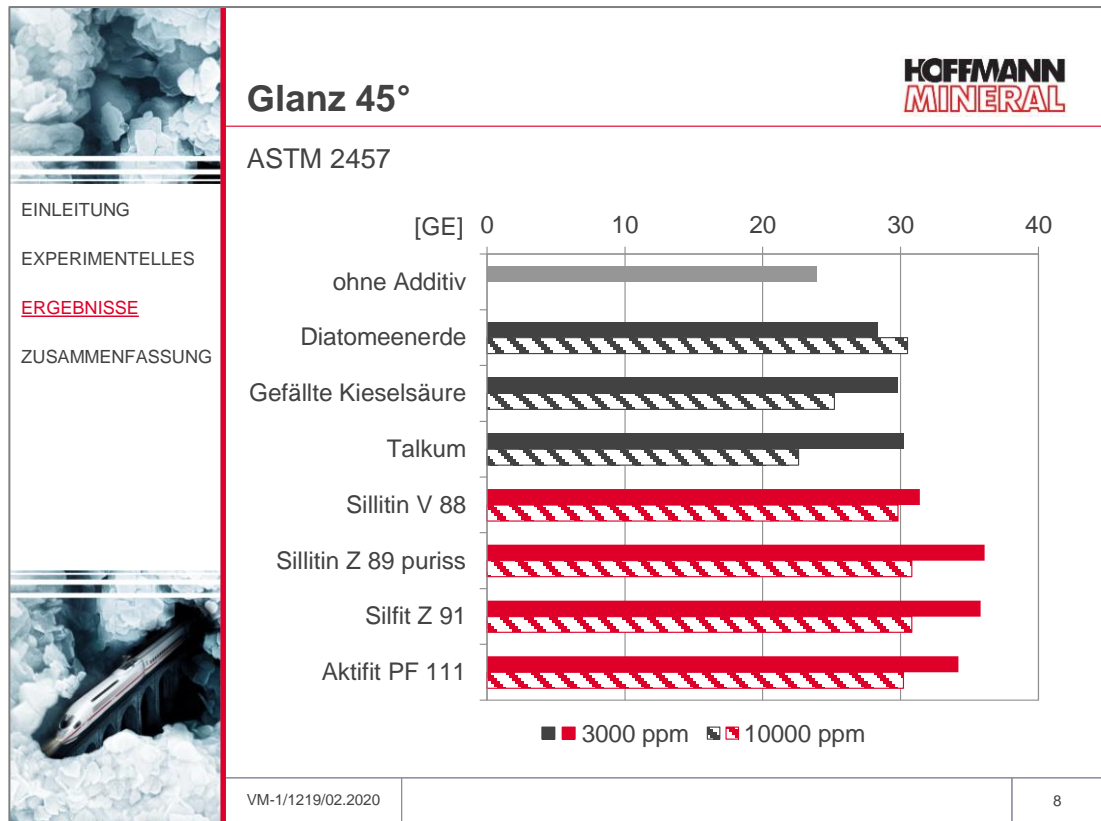
Es besteht ebenfalls kein Unterschied zwischen statischem und dynamischem COF Folie/Metall.

3.2 Optische Eigenschaften

Bei Verwendung der Folien im Verpackungssektor werden oft gute optische Eigenschaften wie hoher Glanz und Transparenz sowie eine möglichst geringe Trübung der Folie erwartet.

3.2.1 Glanz 45°

Der Glanz der Folien wurde bei einem Lichteinfallswinkel von 45° bestimmt.

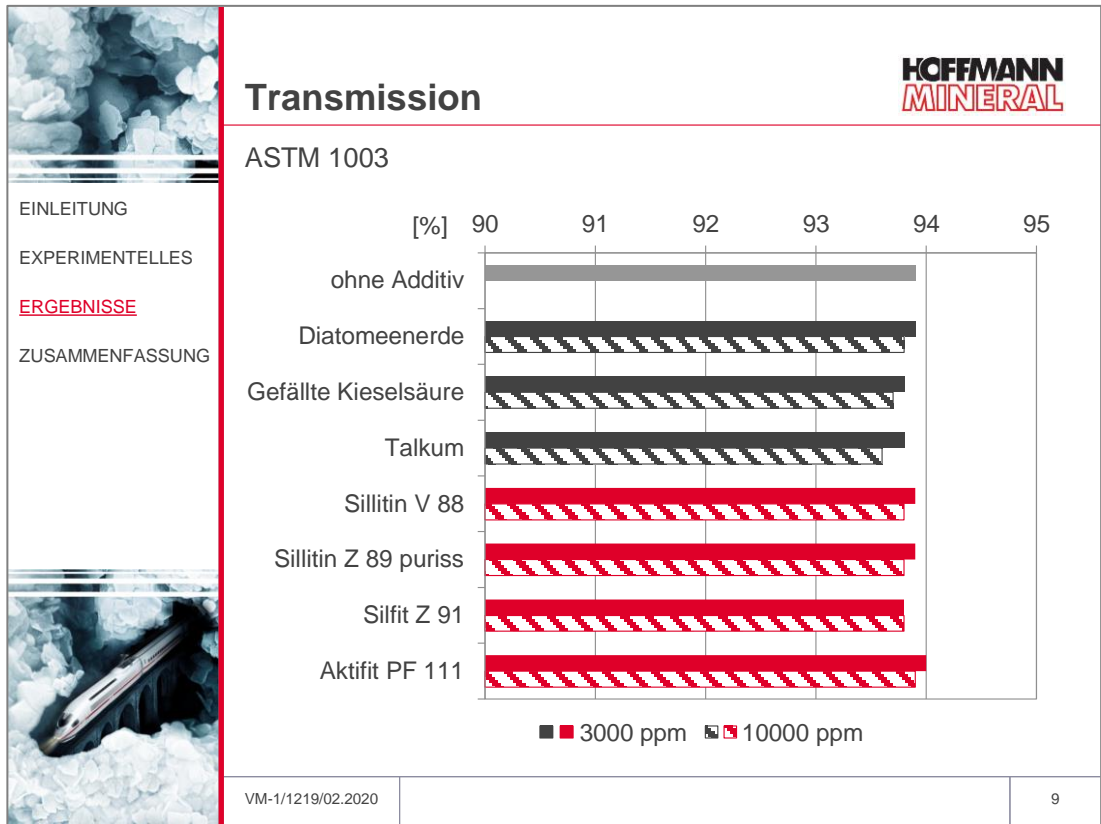


Durch den Einsatz von 3000 ppm Mineraladditiv erhöht sich der Glanz der Folie merklich, wobei die feinen Typen der Neuburger Kieselerde die höchsten Werte erzielen. Die Steigerung der Dosierung auf 10000 ppm reduziert den Glanz bei Talkum und der gefällten Kieselsäure wieder auf das Niveau der ungefüllten Folie. Diatomeenerde und insbesondere Neuburger Kieselerde ergeben in der höheren Dosierung Folien mit höherem Glanz.

Die Ursache für den höheren Glanz sollte in einer homogenen Oberfläche mit mehr gerichteter Lichtreflektion liegen, die wiederum bei unveränderten Prozessparametern in einer Reduzierung der Kristallinität oder kleineren Spherolithen bedingt sein könnte.

3.2.2 Transmission

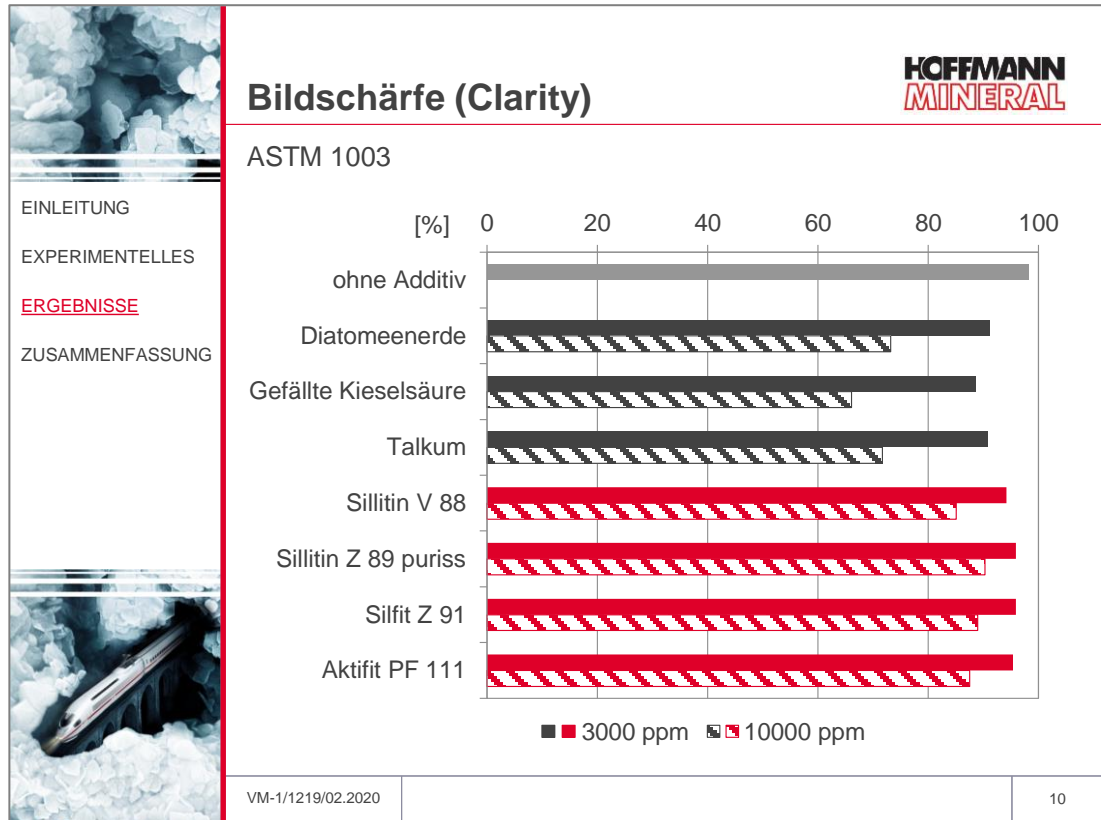
Die Transmission (Lichtdurchlässigkeit) ist das Verhältnis von durchgelassenem Licht zu einfallendem Licht. Sie kann durch Absorption und Reflexion reduziert werden. Folien mit ca. 90 % Transmission gelten bereits als glasklar.



Bei der Transmission zeigt sich tendenziell ein Trend zu leicht niedrigeren Werten, in höherer Dosierung reduziert Talkum die Lichtdurchlässigkeit am deutlichsten. Die Neuburger Kieselerden erreichen die höchsten Werte.

3.2.3 Bildschärfe (Clarity)

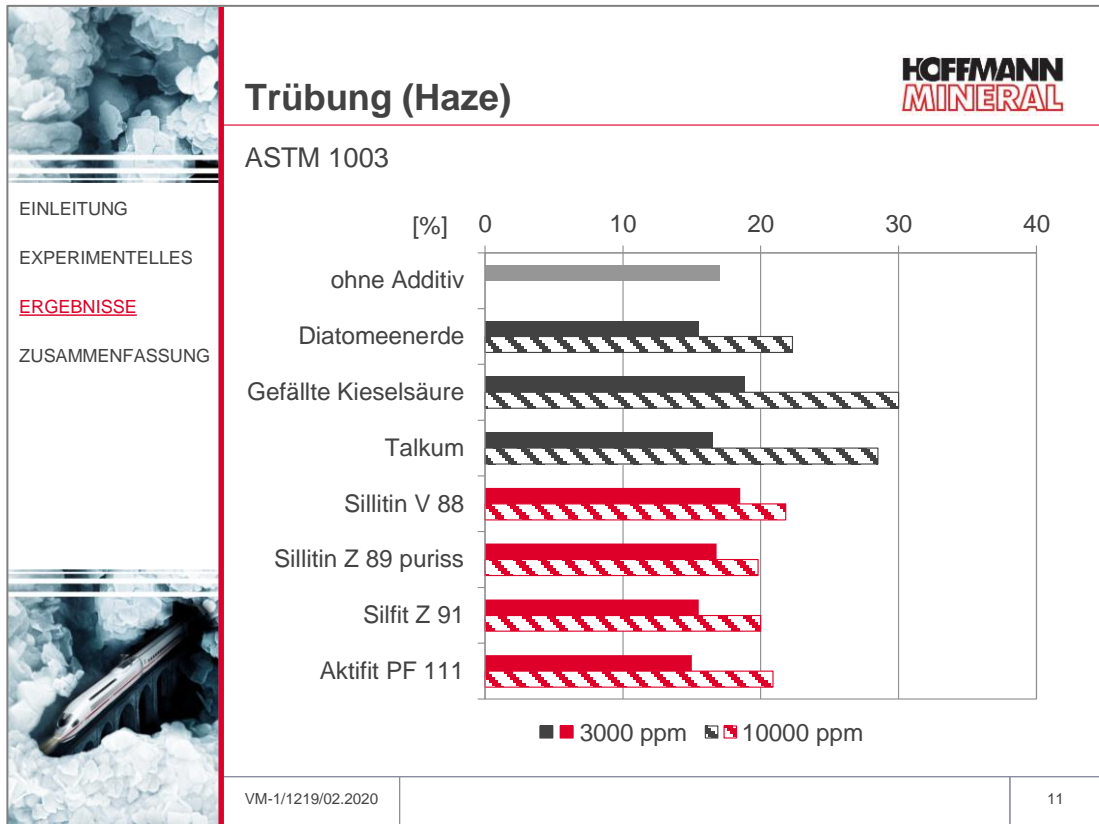
Die durchgelassene Lichtmenge teilt sich auf in einen gerichteten und einen diffusen Anteil. Für die Beurteilung der Bildschärfe (Clarity) wird der diffuse Anteil (Streulicht) in einem Winkelbereich $< 2,5^\circ$ (Kleinwinkelstreuung) betrachtet. Durch dieses Streulicht werden Konturen verzerrt und erscheinen weniger scharf. Je größer der Wert, umso schärfer ist das Bild bei Sicht durch die Folie.



Durch die Zugabe von Mineraladditiv kommt es bei allen Materialien zu einer Verringerung der Bildschärfe, gut erkennbar in der höheren Dosierung von 10000 ppm. Dabei wird die Bildschärfe mit Neuburger Kieselerde deutlich weniger beeinträchtigt als mit den Wettbewerbsmineralien und nähert sich in der niedrigen Konzentration an das Ergebnis der Folie ohne Additiv.

3.2.4 Trübung (Haze)

Die Trübung (Haze) der Folie lässt sich anhand der Streulichtmenge in einem Winkelbereich > 2,5° (Großwinkelstreuung) beurteilen. Je höher der Haze-Wert, desto milchig-trüber ist das Erscheinungsbild der Folie und umso geringer sind Kontrast, Transparenz und Glanz.



Analog zur verringerten Bildschärfe nimmt die Trübung durch Mineraladditive in der höheren Dosierung entsprechend zu.

Innerhalb der Wettbewerber führen Talkum und gefällte Kieselsäure zu einer deutlich stärkeren Trübung als Diatomeenerde. Neuburger Kieselerde, besonders die feineren Typen Sillitin Z 89 puriss, Silfit Z 91 und Aktifit PF 111, zeigen mit Abstand die geringste Trübung der Folie.

4 Zusammenfassung

Neuburger Kieselerde eignet sich sehr gut als mineralisches Antiblock-Additiv für LLDPE-Folien.

Während bereits in geringer Dosierung ein niedriger Reibungskoeffizient erzielt wird, bleiben die guten optischen Eigenschaften auch in höherer Dosierung auf einem guten Niveau. Durch die hohe Schüttdichte besteht nur eine geringe Staubneigung. Neuburger Kieselerde ist als Mineraladditiv leicht dispergierbar. Wechselwirkungen mit anderen Additiven (z. B. Slip-Additiven) sind aufgrund der niedrigen BET-Oberfläche weitgehend auszuschließen. Gegenüber synthetischen Kieselsäuren, die oft für optisch anspruchsvolle Folien eingesetzt werden, besteht ein signifikanter Kostenvorteil.

Produktempfehlungen:

- | | |
|-----------------------------|--|
| Sillitin V 88 | kosteneffektives Standardprodukt, besonders für Folien höherer Dicke |
| Sillitin Z 89 puriss | bessere optische Eigenschaften, hoher Glanz, hohe Bildschärfe und geringste Trübung/Haze |
| Silfit Z 91 | ähnlich Sillitin Z 89 puriss, höhere Farbneutralität |
| Aktifit PF 111 | ähnlich Silfit Z 91, jedoch hydrophob, sehr geringe Feuchtigkeit ohne Erhöhung bei feuchten klimatischen Bedingungen, minimierte Wechselwirkung mit Slip-Additiven |

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.