

Schneller zum Ergebnis

Permeationsmessung von Folien. Bei Nutzung von Helium statt anderer Gase wie Sauerstoff und Kohlendioxid verkürzt sich die Zeit der Permeationsmessung an Folien erheblich. Die Messung mit Helium eignet sich daher gut als Schnelltestmethode zur Vorhersage der Durchlässigkeit von Gasen oder als produktionsbegleitende Überwachung der Folienqualität.

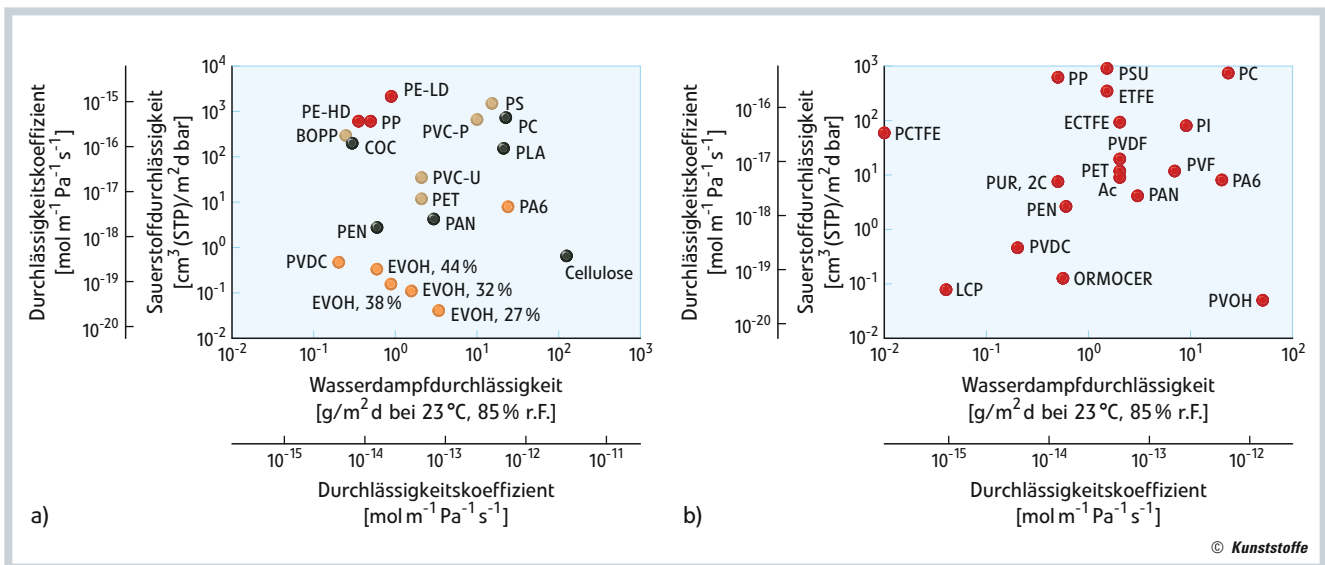


Bild 1. Permeabilität und Permeationskoeffizienten typischer Verpackungskunststoffe bei 23°C für a) Lebensmittel und b) technische Produkte nach [3]

(Quelle: Fraunhofer IVV)

KAJETAN MÜLLER U. A.

Die Entwicklung neuer Rezepturen für Folienanwendungen, die Verfahrensoptimierung sowie Ermittlung von Barriereigenschaften in der Qualitätsüberwachung war bislang ein zeit- und kostenintensiver Prozess. Besonders fällt dabei die Ermittlung der Permeation ins Gewicht, da die Messungen mehrere Tage und bei technischen Hochbarriereanwendungen sogar mehrere Wochen in Anspruch nehmen können. Daher wäre ein Verfahren wünschenswert, mit dem die Barriereigenschaften von Polymerfolien zeitnah zur Produktion abgeschätzt werden können. Dies würde auch die Entwicklung neuer Werkstoffe und Verfahrenskonfigurationen wesentlich beschleunigen, da die schnelle Rückmeldung der Permeationseigenschaften eine iterative Fortentwicklung

direkt an der Produktionslinie ermöglicht.

Ein Ansatzpunkt zur Beschleunigung der Messung besteht in der Verwendung von Gasen mit kleinen Molekülen bzw. Atomen – wie etwa Helium. Zudem lassen sich Permeationsprozesse mit zunehmender Temperatur beschleunigen. Gegenüber Standard-Messungen mit Sauerstoff oder Kohlendioxid lassen sich die Messzeiten auf diese Weise um mehrere Größenordnungen reduzieren.

In diesem Artikel wird eine solche Schnelltestmethode zur beschleunigten Qualitätsüberwachung und Materialentwicklung für Folien vorgestellt. Für aussagekräftige Kennwerte müssen die Ergebnisse aus den Helium-Permeationsmessungen zu jenen der standardisierten Methoden korreliert werden, worauf nachfolgend eingegangen wird und hieraus auch die Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens abgeleitet werden. In Kombination mit einer Foliendirektextrusionslinie wird die Einsatzmöglich-

keit zur beschleunigten Material- und Verfahrensoptimierung und schnellen Ermittlung der Qualitätsgüte demonstriert.

Barriereigenschaften verbessern

Die Permeabilität von Massenkunststoffen, aber auch der meisten Hochleistungskunststoffe gegenüber Wasserdampf, Sauerstoff und anderen Molekülen wurde bereits intensiv untersucht und dokumentiert [1, 2], ist aber für die meisten technischen Anwendungen zu hoch. Bild 1 gibt einen Überblick über die Permeabilitäten unterschiedlicher üblicher Verpackungskunststoffe. Die Werte sind dabei auf Foliendicken von 100 µm normiert. Aufgrund der schlechten Barriereigenschaften wurde in den 60er-Jahren mit der Entwicklung von Maßnahmen zur Verbesserung der Barrierewirkung begonnen. Im Wesentlichen existieren heute vier Ansätze zur Verbesserung der

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU110782

Barriereigenschaften im Bereich der Kunststoffverpackungen [3]:

- **Vakuumbeschichtungsverfahren:**
Barrierschichten können mittels Vakuumbeschichtungsverfahren auf die Kunststoffolie aufgebracht werden. Im Fall von Verpackungsfolien wird die Barrierschicht immer durch zusätzliche polymere Schichten oder Kunststofffolien abgedeckt. Heute werden ca. 15 Mrd. m² Verpackungsfolie mithilfe dieser Verfahren hergestellt. In den meisten Fällen werden PET- oder BOPP-Folien mit Aluminium, ein geringerer Anteil mit transparenten Oxiden (Silikonoxid, Aluminiumoxid) beschichtet [4].
- **Kunststoffbehälter mit unterschiedlichen Barrierschichten:**
Das Grundmaterial ist in diesen Fällen meist PET. Die überwiegende Anzahl dieser Behälter mit hervorragenden Barriereigenschaften besitzen einen mehrschichtigen Aufbau. Zur weiteren Verbesserung der Barriere werden vermehrt auch efolierte Kunststoffpartikel in das Polymer eingebracht. Ein geringerer Anteil der Kunststoffbehälter wird auf der Innenseite z. B. mit Siliziumoxiden beschichtet.

Tabelle 1. Durchbruchzeiten bei Permeationsmessungen mit O₂, CO₂ und Helium einiger ausgewählter Kunststoffe

Material	Durchbruchzeit in min		
	O ₂	CO ₂	He
PE-LD	0,6	0,8	0,04
PVC	23	111	0,10
PET	62	335	0,14
PA11		15	0,08

- **Nanocomposites:**
Die dritte Gruppe wird bislang in wesentlich geringeren Mengen als die beiden zuvor genannten Gruppen eingesetzt. Hierbei werden fein dispergierte Nanopartikel in die Kunststoffmatrix als Barrierschicht compoundingiert und wirken so hemmend auf die Gasdurchlässigkeit.
- **Mehrschichtfolien:**
Schließlich wird eine vierte Klasse an Materialien zur Verpackung technischer Artikel oder empfindlicher Lebensmittel entwickelt, bei denen höchste Barriereanforderungen existieren. Diese Klasse zum Schutz von z. B. Dünnschichtbatterien oder optoelektronischen Geräten besteht aus einem mehrschichtigen Aufbau. Anorganische und polymere Schichten werden hierbei abwechselnd auf ein flexibles polymeres Substrat abgeschieden.

Messung der Permeationseigenschaften

Bei Kunststofffolien werden am häufigsten die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeiten über spezifische Trägergasverfahren gemessen. Die Messverfahren sind genormt, wie etwa die DIN 53380-3 für die Sauerstoffdurchlässigkeit. Die Nachteile dieser Messmethoden sind die Kosten und die Messdauer. Die Ermittlung z. B. der Sauerstoffdurchlässigkeit einer 100 µm dicken PET-Folie nimmt – bedingt durch den relativ kleinen Diffusionskoeffizienten – etwa zwei Tage in Anspruch. Die Messdauer kann mit dem hier vorgestellten Schnelltest deutlich reduziert werden.

Die Messdauer hängt von der Zeit ab, bis ein stationärer Zustand erreicht wird und damit von der dimensionslosen Zeit, der Fourierzahl F_0 [5]:

$$F_0 = \frac{D \cdot t}{l^2} \quad (1)$$

Das heißt, die Messdauer t wird bei Verdopplung des Diffusionskoeffizienten D halbiert und bei doppelter Schichtdicke l vervierfacht.

Außerdem hängen die Diffusion D , Löslichkeit S und Permeation P über die Arrhenius-Gleichung von der Temperatur T ab, wobei ΔH_S die Lösungswärme, E_D die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante ist [6]:

$$P = D \cdot S = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-(E_D + \Delta H_S)}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

mit $P_0 = D_0 \cdot S_0$

Folglich sollte bei einem Schnelltest ein Gas mit einem hohen Diffusionskoeffizienten wie z. B. Helium verwendet werden. Außerdem zeigt die Gleichung, dass durch die Erhöhung der Messtemperatur ebenfalls die Messdauer weiter reduziert werden kann. Die Diffusionskoeffizienten von Helium in unterschiedlichen Kunststoffen sind um den Faktor 15 bis 500 größer als für Sauerstoff [2].

Damit ergeben sich die in **Tabelle 1** dargestellten Durchbruchzeiten. Für die eigentliche Messdauer (Nullwertmessung und Einstellung des Permeationsgleichgewichts) muss die Durchbruchzeit etwa mit dem Faktor 20 multipliziert werden. Das bedeutet, dass die Helium-Permeationsmessung durch Folien der Dicke 100 µm nur wenige Minuten in Anspruch nimmt.

Permeationskoeffizient gefüllter Kunststoffe

Die Permeation hängt neben der Dispergierung auch mit dem Füllstoffgehalt zusammen (vgl. Gleichung 3). Wird ein Polymer mit weitgehend undurchlässigen Partikeln mit einem Volumenanteil φ gefüllt, dann können die Gasmoleküle nur noch wesentlich durch den verbleibenden Volumenanteil des Polymers $(1-\varphi)$ diffundieren. In diesem Fall kann sich der Diffusionsweg x verlängern.

Das Verhältnis der Permeationskoeffizienten einer gefüllten Probe P_1 zur ungefüllten Probe P_0 kann folgendermaßen dargestellt werden [7]:

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{(1-\varphi)}{\tau} \quad (3)$$

Die Verlängerung des effektiven Diffusionswegs x kann mithilfe von τ beschrieben werden, wobei τ das Verhältnis der mittleren Länge des Diffusionswegs eines Gasmoleküls zur Probendicke darstellt.

Wird nun noch die Geometrie der Partikel als das Verhältnis von der Länge L zu der Breite w als Formfaktor a (engl. aspect ratio) berücksichtigt, so kann der Permeationskoeffizient P_1 wie folgt abgeschätzt werden [7]:

$$P_1 = \frac{P_0 \cdot (1-\varphi)}{1 + \frac{a \cdot \varphi}{2}} \quad (4)$$

Permeationsschnelltest entwickelt

Am SKZ, Würzburg, wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IVV, Freising, ein Permeationsschnelltest (**Bild 2**) aufgebaut und in Betrieb genommen. Ein manometrisches Messsystem für Prüfungen nach DIN 53380-2 ist mit einem Helium-Lecksuchgerät gekoppelt. Mit dem dort integrierten Massenspektrometer können kleinste Helium-Leckraten bis unter $5 \cdot 10^{-12}$ mbar·l·s⁻¹ nachgewiesen werden. Der Vorteil des direkten Helium-Nachweises ist die Erhöhung der Messgenauigkeit um den Faktor 10^4 gegenüber



Bild 2. Aufbau des Atline-tauglichen Schnelltestsystems zur Permeationsmessung (Bild: SKZ)

den manometrischen Helium-Permeationsmessverfahren.

Bild 3 zeigt die schematische Darstellung des Verlaufs einer Atline-Permeationsmessung. Bei dieser Darstellung ist der Helium-Fluss logarithmisch in Abhängigkeit der Messzeit aufgetragen.

Bei einer Messung wird zuerst die obere Messzelle mit Stickstoff gespült. Falls sich noch gelöste Gasmoleküle des Heliums im Polymer befinden, werden diese durch das Spülen desorbiert. In der Regel dauerte dieser Vorgang bei den untersuchten Folienproben 1 bis 2 min. Die erforderliche Spülzeit ist jedoch vom Material, der Probendicke und der Beschaffenheit des Probekörpers abhängig. Sobald durch das Spülen mit Stickstoff ein konstanter Wert erreicht wird (Nullwertmessung), kann auf Helium umgestellt werden (vgl. **Bild 3, A**). Die Helium-Gasmoleküle brauchen nun eine bestimmte Zeit, um durch das Polymer auf die untere Probenseite zu diffundieren. Die Messzeit bis zu einem stationären Zustand, d. h. bis sich ein konstanter Volumenstrom eingestellt hat, lag bei den betrachteten Monofolien zwischen 3 und 5 min.

In der unteren Messzelle desorbieren nun diese Gasmoleküle. Die resultierende Helium-Leckrate kann aufgrund der

Mengen- bzw. Konzentrationsänderung mit dem gekoppeltem Massenspektrometer bestimmt werden. Die Helium-Leckrate des stationären Endzustands wird als Referenzwert für die Bestimmung des Permeationswerts für den Schnelltest verwendet (**Bild 3, B**).

Somit setzt sich die gesamte Messdauer einer Gasdurchlässigkeitsprüfung aus der notwendigen Spüldauer mit Stickstoff und der anschließenden Messung der Helium-Durchlässigkeit zusammen (ca. 4 bis 7 min).

Mit diesem Schnelltestsystem kann die Helium-Leckrate \dot{Q} in mbar-l/s ermittelt werden. Im Gegensatz dazu wird die Heli-

um-Durchlässigkeit in der Regel in der Einheit $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$ angegeben. Mithilfe der Prüffläche A und der Druckdifferenz Δp kann die Helium-Durchlässigkeit Q aus der Helium-Leckrate berechnet werden:

$$Q = \frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta p} \quad (5)$$

Umsetzung in der Foliendirektextrusion

Bild 4 zeigt den schematischen Aufbau der Direktextrusionsanlage in Kombination mit dem Permeationsschnelltest, der als

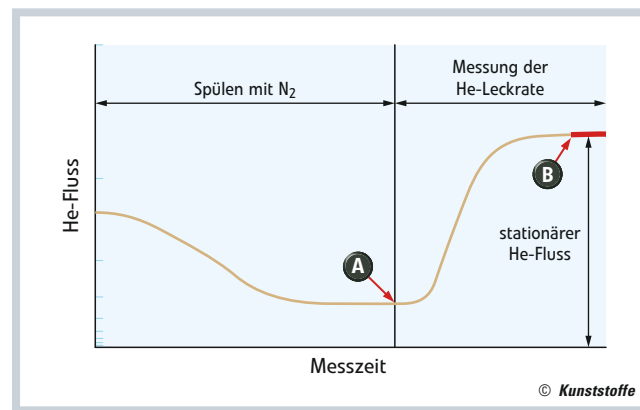
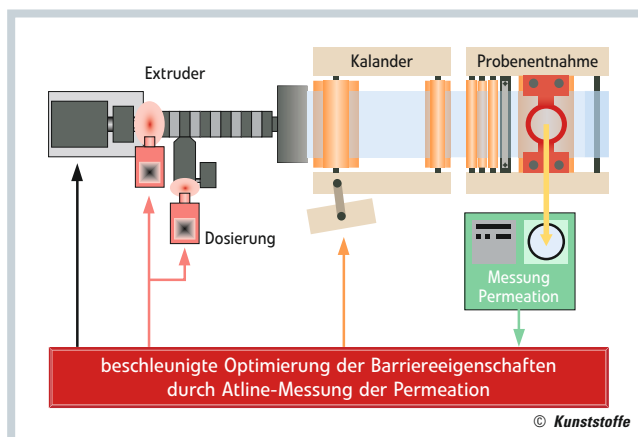


Bild 3. Schematische Darstellung des Verlaufs einer Permeationsmessung im Schnelltestverfahren (A: Umstellen von Stickstoff auf Helium (Nullwertmessung), B: Helium-Leckrate) (Quelle: SKZ)

Bild 4. Schematischer Aufbau der Foliendirektextrusionsanlage mit Atline-Permeationsmesssystem zur beschleunigten Material- und Verfahrensentwicklung (Bild: SKZ)



Atline-Messvorrichtung in die Produktionslinie zur beschleunigten Material- und Verfahrensentwicklung integriert wurde.

Im Verarbeitungstechnikum des SKZ wurde nach diesem Schema die Direktextrusionsanlage realisiert und aufgebaut (**Bild 5**). Diese Versuchsanlage besteht aus einem gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruder (Leistritz ZSE 27 Maxx, Hersteller: Leistritz, Nürnberg), einer Breitschlitzdüse (Breite ca. 350 mm) und einem Walzwerk. Zur Probenentnahme aus der laufenden Produktionslinie und für die anschließende Atline-Per-

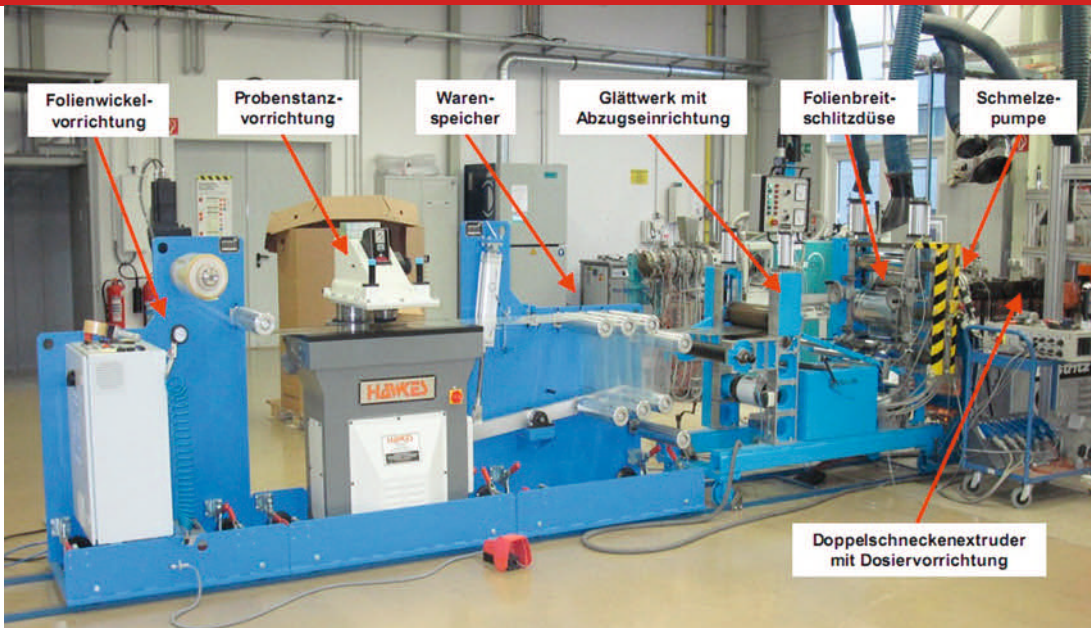


Bild 5. Aufbau der Direktextrusionsanlage (Bild: SKZ)

meationsmessung wurde eine spezielle Probenentnahmevorrichtung entwickelt und in die Extrusionsanlage integriert. Durch die Kombination eines Warenauslagers mit einer nachfolgenden Probenstanze ist es möglich, Folienscheiben aus der laufenden Folienbahn während der Produktion auszustanzten.

Die Ergebnisse

Messdauer und Reproduzierbarkeit: Die vorherigen Abschätzungen der Messdauer konnten durch die Messungen bestätigt werden. Der Zeitgewinn soll wiederum beispielhaft anhand der Messzeiten für eine 100 µm dicke PET-Folie verdeutlicht werden. Die reine Messzeit der Helium-Permeationsmessung ohne Probenvorbereitung nimmt insgesamt etwa 7 min in Anspruch, davon etwa 3 min für die Nullwertmessung und nochmals 4 min für die Bestimmung des eigentlichen Messwerts.

Die Messdauer einer gleichen 100 µm dicken PET-Folie für die Sauerstoffdurchlässigkeitsbestimmung gemäß Norm beträgt insgesamt 48 h (= 2880 min). Für die reine Messzeit benötigt damit das

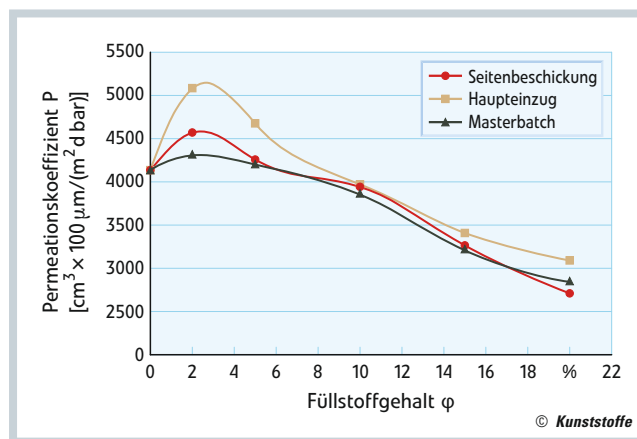


Bild 6. Helium-Permeationskoeffizient gemessen bei 40 °C von PE-HD-Talkum-Compounds in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts für unterschiedliche Zugabesituationen (Quelle: SKZ)

Helium-Schnelltestverfahren nur den 360-sten Teil der herkömmlichen Messdauer.

In **Bild 6** ist der Helium-Permeationskoeffizient *P* über dem Füllstoffgehalt ϕ für verschiedene PE-HD-Talkum-Compounds dargestellt, die im Direktextrusionsverfahren direkt zu Folien mit einer Dicke von 250 µm verarbeitet wurden. Neben dem Füllstoffgehalt wurde die Zugabesituation der Füllstoffe variiert. Das Polymer wurde über den Haupteinzug und das Talkum wahlweise über eine Seitenbeschickung, den Haupteinzug oder als 50 %-iges Masterbatch zudosiert. Durch Wiederholungsmessungen konnte eine sehr hohe Reproduzierbarkeit des Messverfahrens mit einer Abweichung von etwa ±1 % ermittelt werden. Damit haben die Probenvorbereitung und das Handling der Messapparatur nur einen sehr geringen Einfluss auf die Messwerte.

Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Heliumdurchlässigkeit: Bis zu einem Füllstoffgehalt von ca. 5 % ist davon auszugehen, dass die morphologischen Ei-

genschaften des Polymers überwiegen, da es bei allen drei Zugabesituationen zu einer deutlichen Erhöhung des Permeationskoeffizienten kommt (vgl. **Bild 6**). Daraus lässt sich schließen, dass die Folien in diesen Fällen mehr amorphe Anteile bzw. kleinere Sphärolithe aufweisen. Dieses Phänomen konnte auch schon bei Polypropylen-Talkum-Compounds beobachtet werden [8]. Es wird deutlich, dass ab einem Füllstoffgehalt von 5 % die Eigenschaften der Füllstoffe für einen erkennbar geringeren Permeationskoeffizienten sorgen. Das heißt, erst ab einem Talkumgehalt von 5 % überwiegen die Eigenschaften des Füllstoffs.

Die im Vergleich höchsten Permeationskoeffizienten wurden durch die Zugabe der Füllstoffe über den Haupteinzug erzielt (**Bild 6**). In diesem Fall findet eine Reagglomeration (**Bild 7**) der Füllstoffpartikel im Aufschmelzbereich statt, wodurch eine homogene Verteilung des Talkums im Basispolymer PE-HD verhindert wird.

Die Berechnung des Permeationskoeffizienten eines PE-HD-Talkum-Com-

i Kontakt

Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV
 D-85354 Freising
 TEL +49 8161 491-120
 → www.ivv.fraunhofer.de

Das Kunststoff-Zentrum SKZ
 D-97076-Würzburg
 TEL +49 931 4104-447
 → www.skz.de

pounds bei einem Füllstoffgehalt von 10 % P_1 nach Gleichung 4 ergibt einen Wert von $3321 \text{ cm}^3 \cdot 100 \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$. Die Angabe des Formfaktors mit 10 wurde der Literatur entnommen [9]. Bei diesem Beispiel liegt die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem abgeschätzten Permeationskoeffizienten für Helium bei etwa 2 %. Darüber hinaus wurden bei weiteren Compounds mit Polyamid 6 und Nanoclays ähnlich genaue Vorhersagen erzielt. In diesem Zusammenhang wird deutlich, dass eine gute Abschätzung des Permeationskoeffizienten einer gefüllten Monofolie bereits im Vorfeld möglich ist.

Korrelation von Helium-, Sauerstoff- und Kohlendioxid-Permeation bei Monofolien: Bild 8 zeigt die Korrelation der Sauerstoff- und Kohlendioxiddurchlässigkeit von mit Talkum gefülltem PE-HD mit der Heliumdurchlässigkeit. Die Sauerstoff- und Kohlendioxiddurchlässigkeit wurde mit einem manometrischen Messsystem gemäß DIN 53380-2 gemessen. Die Heliumdurchlässigkeit wurde mit

0,91 als bei Sauerstoff. Diese Ergebnisse verdeutlichen die Eignung der Helium-Permeationsmessung als Schnelltestmethode zur funktionellen Bewertung von gefüllten Kunststoffen.

Korrelation von Helium- und Sauerstoff-Permeation bei Verbundfolien mit EVOH-Barriere: Drei Verbundfolien mit dem Aufbau PP/Haftvermittler/EVOH/Haftvermittler/PP mit unterschiedlicher EVOH-Schichtdicke wurden am Fraunhofer IVV mit einer 7-Schicht-Coextrusionsanlage der Firma Dr. Collin, Ebersberg, hergestellt. Beim EVOH, das häufig als Sauerstoffbarriere in Packstoffen für empfindliche Lebensmittel eingesetzt wird, handelte es sich um eine Type mit 38 % Ethylenanteil. Die EVOH-Schichtdicke, die entscheidend für die Gasdurchlässigkeit ist, betrug für die drei hergestellten Musterfolien im Mittel 5 μm , 8 μm und 10 μm . Die Gesamtdicke der Folien lag damit in allen drei Fällen bei rund 50 μm .

In Bild 9 ist die Korrelation der Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Verbundfolien

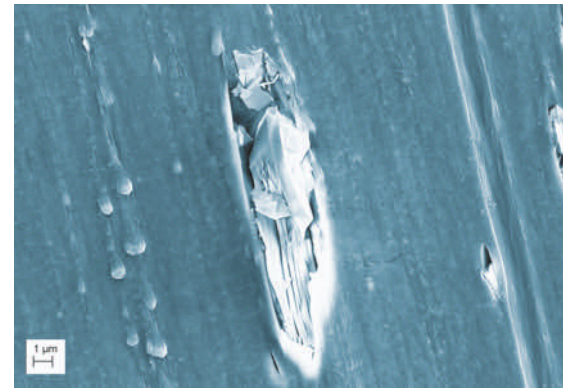


Bild 7. REM-Aufnahme eines Talkum-Agglomerats (Bild: SKZ)

stoffdurchlässigkeiten und Permselectivitäten einer Reihe von Monofolien gegenübergestellt.

Entscheidend für die Eignung der Helium-Permeationsmessung als Schnelltestmethode zur Vorhersage z. B. der Sauerstoffdurchlässigkeit ist die Permselectivität $P(\text{He})/P(\text{O}_2)$, d. h., ob sich ein festes Verhältnis von Helium- zu Sauerstoffdurchlässigkeit definieren lässt. Die

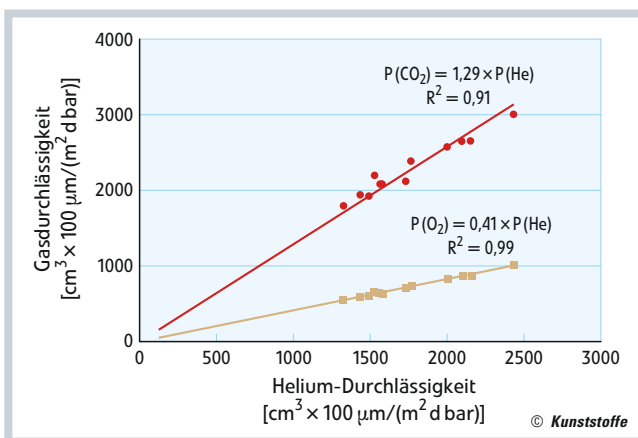


Bild 8. Korrelation der Sauerstoff- bzw. Kohlendioxiddurchlässigkeit (gemessen bei 23°C) von PE-HD-Talkum-Compounds mit deren Heliumdurchlässigkeit (Quelle: Fraunhofer IVV)

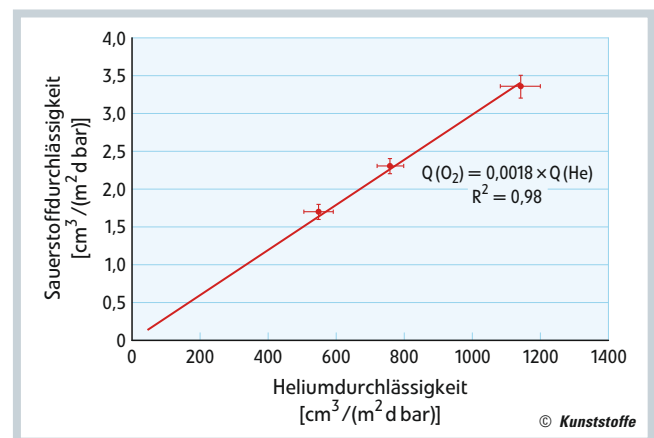


Bild 9. Korrelation der Sauerstoffdurchlässigkeit (gemessen bei 23°C) von PP/Haftvermittler/EVOH/Haftvermittler/PP-Verbundfolien zur Heliumdurchlässigkeit (Quelle: Fraunhofer IVV)

dem bereits beschriebenen Helium-Permeationsschnelltest ermittelt.

Bei einem direkten Vergleich der Gasdurchlässigkeiten muss die Permselectivität berücksichtigt werden. Permselectivität bedeutet in diesem Fall, dass die Folie für verschiedene Gase unterschiedliche Barriereigenschaften aufweist, die nicht linear korrelieren. Zwischen der Sauerstoff- und der Helium-Permeation zeigt sich eine sehr gute Korrelation, wobei die Permselectivität Sauerstoff/Helium etwa 0,41 beträgt. Dies entspricht dem typischen Wert für reines PE-HD [2]. Die Korrelation zu Kohlendioxid ist ebenfalls gegeben, jedoch mit einem etwas geringeren Bestimmtheitsmaß von

zur Heliumdurchlässigkeit dargestellt. Genauso wie bei den zuvor beschriebenen Monofolien zeigt sich auch bei den Verbundfolien eine sehr gute Korrelation zwischen Helium- und Sauerstoffdurchlässigkeit. Folglich ist die Helium-Permeationsmessung auch bei der Entwicklung von Barrierefolien mit EVOH als Schnelltestmethode einsetzbar. Die Entwicklungszyklen und Prüfzeiten in der Qualitätssicherung können damit deutlich verkürzt werden.

Grenzen der Korrelation: Neben den Vorteilen der Helium-Schnelltestmethode müssen jedoch auch die Grenzen und Besonderheiten betrachtet werden. Dazu sind in Tabelle 2 die Helium- bzw. Sauer-

Permselectivität unterscheidet sich deutlich zwischen unterschiedlichen Kunststoffen. Während die Permselectivität der unpolaren Polyolefine bei 2 bis 3 liegt, ist die Permselectivität bei den eher polaren Kunststoffen wie PET mit 40 bis 50 deutlich höher. Folglich kann die Helium-Permeationsmessung nicht als Vorhersagemethode für die Sauerstoffdurchlässigkeit über die ganze Bandbreite an Kunststoffen eingesetzt werden, sondern immer nur innerhalb einer Kunststoffgruppe.

Das Gleiche gilt auch für Verbundfolien. Die Permselectivität $P(\text{He})/P(\text{O}_2)$ von Verbundfolien mit EVOH-Barriere liegen typischerweise im Bereich von 400 bis 500. Dahingegen liegt die Permselectivität

Probe	Dicke	He	O ₂	P(He)/P(O ₂)
	[µm]	P [cm ³ · 100 µm/(m ² · d · bar)]		
PE-LD Muster 1	76	3610	1718	2,1
PE-LD Muster 2	74	3678	1761	2,1
PE-HD Muster 1	317	1686	663	2,5
PE-HD Muster 2	181	3204	1421	2,3
PS	175	10745	1509	7,1
PLA Muster 1	49	6370	176	36,2
PLA Muster 2	47	6580	166	39,5
ETFE	205	7688	638	12,1
PET 12 µm Muster 1	12	629	15	40,9
PET 12 µm Muster 2	12,5	664	16	41,2
PET 100 µm Muster 3	99,5	672	16	41,7
PET 100 µm Muster 4	101	582	12	49,7
PEN 100 µm	97	371	4,5	82,4

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Helium- bzw. Sauerstoffdurchlässigkeiten und Permselectivitäten unterschiedlicher Monofolien

P(He)/P(O₂) von anderen Barrierefolien wie z.B. metallisierten PET-Folien bei 40 bis 50, also im gleichen Bereich wie die Permselectivität von PET ohne Metallisierung.

Fazit

Der Vorteil des Helium-Schnelltests gegenüber der Permeationsmessung mit anderen Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid liegt in der deutlich kürzeren Messdauer. Je nach Materialkombination liegt die Messzeit bei Monofolien bei einigen Minuten und ist damit um rund zwei Größenordnungen kleiner als beispielsweise bei Sauerstoffdurchlässigkeitsmessungen mit Standardverfahren. Es ist daher naheliegend, die Helium-Permeationsmessung von Mono- oder Verbundfolien als Schnelltestmethode zur Vorhersage für die Durchlässigkeit von anderen Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid heranzuziehen.

Dies ist gut möglich, sofern einige Randbedingungen berücksichtigt werden. Es können immer nur Materialkombinationen mit annähernd gleicher Permselectivität verglichen werden. Ein typisches Anwendungsfeld wären Weiterentwicklungen eines Barriersystems, wenn keine grundlegenden Änderungen an der Folienzusammensetzung erfolgen, wie z. B. bei der Weiterentwicklung von Verbundfolien mit EVOH-Barriere oder mit metallisierter Aluminium-Barriere. Innerhalb dieser Gruppen ist eine vergleichbare Permselectivität gegeben. Dagegen ist z. B. ein direkter Vergleich von

Verbundfolien mit EVOH-Barriere mit metallisierten Verbundfolien nicht möglich.

Die Helium-Schnelltestmethode eignet sich außerdem sehr gut, um nach Festlegung definierter Qualitätsgrenzen eine produktionsbegleitende Überwachung der Folienqualität einer Produktreihe zu installieren. Durch den Schnelltest können mögliche Defizite in der Gasdurchlässigkeit frühzeitig erkannt und damit Ausschussmengen im Vergleich zu den üblichen und sehr lang andauernden Messmethoden signifikant reduziert werden. ■

Dieser Beitrag ist Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. Walter Michaeli zum 65. Geburtstag und zur Emeritierung gewidmet.

DANK

Das IGF-Vorhaben 15968N der Forschungsvereinigung IVLV e. V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- Comyn, J.: Polymer Permeability. Ed., Chapman & Hall, London, 1985
- Pauly, S.: Permeability and Diffusion Data. In: Brandrup, J.; Immergut, E. H. (Hrsg.): Polymer Handbook. Wiley Interscience Publication, New York 1989, S. 435–449
- Langowski, H.-C.: Permeation of Gases and Condensable Substances Through Monolayer and

- Multilayer Structures. In: Püringer, O. G.; Baner, A. L.: Plastic Packaging, Interactions with Food and Pharmaceuticals. 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2008
- Smith, A. W.; Copeland, N.: 49th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque 2006, S. 636–641
- Müller, K.: Oxygen Permeability of Plastic Bottles for Oxygen Sensitive Beverages. Brewing Science 65 (2007) 3, S. 74–83
- Fujita, H.: Diffusion in Polymer-diluent systems. Fortschr. Hochpolym. Forsch. 3 (1961) 1, S. 1–47
- Sperling, H.: Introduction to Physical Polymer Science. Wiley Interscience Publication, New York 2006
- Ferrage, E.: Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. Journal of Materials Science 37 (2002) 8, S. 1561–1573
- Xanthos, M.: Functional Fillers for Plastics. Wiley-VCH, Weinheim 2005

DIE AUTOREN

DR.-ING. KAJETAN MÜLLER, geb. 1970, ist als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV, Freising, zuständig für interdisziplinäre Tätigkeiten im Bereich der Materialentwicklung, der Barriereigenschaften und der Füllgutqualität.

DIPL.-ING. JULIA BOTOS, geb. 1986, ist wissenschaftliche Mitarbeiterin am Kunststoff-Zentrum SKZ, Würzburg, und arbeitet im Geschäftsfeld Messtechnik in der Kunststoff-Forschung und -Entwicklung u. a. auf dem Gebiet der Gasdurchlässigkeiten von Kunststoffen.

PROF. DR.-ING. MARTIN BASTIAN, geb. 1966, ist seit 2006 Institutsdirektor des Kunststoff-Zentrums SKZ, Würzburg, und ist Professor für das Fachgebiet „Technologie der polymeren Werkstoffe“ an der Universität Würzburg.

DR.-ING. PETER HEIDEMEYER, geb. 1959, ist seit 2009 Geschäftsführer der Kunststoff-Forschung und -Entwicklung des Kunststoff-Zentrums SKZ, Würzburg.

DIPL.-PHYS. THOMAS HOCHREIN, geb. 1979, ist als Geschäftsfeldleiter Messtechnik in der Kunststoff-Forschung und -Entwicklung des Kunststoff-Zentrums SKZ, Würzburg, tätig.

**SUMMARY
FASTER RESULTS**

PERMEATION MEASUREMENT OF FILMS. By using helium instead of other gases such as oxygen and carbon dioxide, permeation measurement of films can be speeded up considerably. Measurement with helium is therefore a very suitable rapid test method for predicting gas permeability or monitoring film quality during production.

Read the complete article in our magazine *Kunststoffe international* and on www.kunststoffe-international.com