

Lehrstuhl für Feststoff-
und Grenzflächenverfahrenstechnik
Technische Universität München

Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien

Markus Hanika

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor - Ingenieurs (Dr. - Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Weuster-Botz

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. Peukert

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. J. Stichtmair

Die Dissertation wurde am 27.10.2003 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 16.2.2004
angenommen.

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Markus Hanika

**Zur Permeation durch aluminiumbedampfte
Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien**

Shaker Verlag
Aachen 2004

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: München, Techn. Univ., Diss., 2004

Copyright Shaker Verlag 2004

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-2960-4

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit in den Jahren 1999 bis 2003 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG) der Technischen Universität München.

In diesem Zeitraum haben viele Personen zum Gelingen der Arbeit beigetragen, sei es durch Ihre Diskussionsbereitschaft, Ihre konstruktive Kritik, Ihr kollegiales Verhalten, die Bereitstellung von Messmöglichkeiten oder auch einfach nur durch Ihren freundschaftlichen Beistand. Ihnen allen gebührt mein aufrichtiger Dank.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Peukert, der es mir ermöglichte diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen. Seine fachliche Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft war immer willkommen und sehr hilfreich.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. H.-C. Langowski vom Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung bedanken. Sein Engagement führte erst dazu dieses interessante Thema bearbeiten zu können. Die mit Ihm geführten Fachdiskussionen trugen ebenfalls viel zur Arbeit bei.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Stichlmair für die bereitwillige Übernahme des Korreferats sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Weuster-Botz für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herzlichen Dank auch an Frau Prof. Dr. S. Weinkauff und Frau Dr. M. Hanzlik. Sie ermöglichten mir die intensive Nutzung ihrer Elektronenmikroskope. Der Firma Brugger - Feinmechanik, München, und hier im Speziellen Herrn Dipl. Ing. B. Lallinger, bin ich für die Nutzungsmöglichkeit ihrer Wasserdampfpermeationsgeräte zu Dank verpflichtet. Ohne Sie wäre ein wesentlicher Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Für die Einweisung in die Aufdampfanlagen und die Messtechnik am Fraunhofer Institut gilt mein Dank Frau Dipl.-Ing. A. Melzer, Frau B. Seiffert, den Herren Dipl.-Ing. N. Rodler und Dipl.-Ing. W. Teichmann. Nicht zu vergessen sind die "gute Seele" der Abteilung Materialentwicklung Dipl.-Ing. B. Franzl sowie alle andere "KollegenInnen" am Fraunhofer Institut.

Auch allen KollegenInnen am Lehrstuhl gilt mein Dank für das gute Klima sowie das regelmäßige Fußballspiel. Meinem Zimmerkollegen Dipl. Phys. M. Götzingler sei für sein offenes Ohr und seine Diskussionsbereitschaft besonders gedankt.

Mein größter Dank gilt schließlich meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben.

Landsberg, im Oktober 2003

Markus Hanika

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Wechselwirkung von verpackten Produkten mit der Umgebung	3
2.2 Grundlegende Eigenschaften von Kunststoffen	6
2.2.1 Mikroskopischer Aufbau der Polymere	6
2.2.2 Folienherstellung	10
2.3 Permeation	12
2.3.1 Permeation bei Polymeren	12
2.3.1.1 Ad- und Absorption	13
2.3.1.2 Diffusion	18
2.3.1.3 Mathematische Beschreibung der Permeation bei Polymeren	19
2.3.2 Permeation durch kristallines Metall	23
2.3.3 Permeation durch dünne Schichten	24
2.3.4 Literaturmodelle zur Beschreibung der Permeation durch defekt-behaftete Aufdampfschichten	28
2.4 Beschichtung von Substraten im Vakuum	44
2.4.1 Grundlegendes zur Vakuumbeschichtung	45
2.4.2 Wachstum und Mikrostruktur der Aufdampfschichten	48
2.4.2.1 Modelle zur Schichtstruktur	51
3 ZIELSETZUNG UND KONZEPT	53
4 MATERIALIEN UND METHODEN	55
4.1 Substratfolien	55
4.2 Aufdampfmaterial	56
4.3 Analysemethoden	56
4.3.1 LM, REM, AFM, TEM und EDX	56
4.3.2 Messung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen	56
4.3.3 Permeationsmessungen	57
5 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	61
5.1 Einfluss der Dicke der Aufdampfschicht auf die Permeationseigenschaften metallisierter Polymerfolien	62

5.2 Einfluss mechanischer Verformung auf das Permeationsverhalten metallisierter Folien	68
5.2.1 Veränderung der Permeationseigenschaften aufgrund lateraler Dehnung bedampfter Polymerfolien	69
5.2.2 Einfluss der Krümmung auf die Permeationseigenschaften bedampfter Polymerfolien	71
5.3 Einfluss der permeierenden Gasart	73
5.4 Untersuchungen zur Schichtstruktur der aufgedampften Aluminiumschicht	74
5.4.1 Topographische Untersuchungen im Rasterkraft-Mikroskop (AFM)	74
5.4.1.1 Untersuchungen zur Topographie und Korngröße der aufgedampften Schichten	75
5.4.1.2 Untersuchungen zur Rauigkeit der aufgedampften Schichten	77
5.4.2 Strukturuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	80
5.5 Mikroskopische Defektanalyse	85
5.5.1 Defektanalyse im Lichtmikroskop (LM)	85
5.5.2 Defektanalyse im Rasterelektronenmikroskop (REM)	90
5.5.3 Defektanalyse im Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)	93
5.5.4 Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Analysemethoden	94
6 MODELLIERUNG UND SIMULATION	99
6.1 Finite-Differenzen-Methode	99
6.1.1 Allgemeine mathematische Darstellung	100
6.2 Erstellte Gittermodelle und Simulationsergebnisse	103
6.2.1 Modell der einseitig anorganisch bedampften Polymerfolie	104
6.2.1.1 Simulationen zur Auswirkung von quadratischen Defekten in einseitig bedampften Monofolien	107
6.2.2 Laminat-Modelle und Simulationen zur Auswirkung von quadratischen Defekten in solchen Strukturen	121
6.2.2.1 Modell und Simulationen zu Standardlaminatstrukturen	121
6.2.2.2 Simulationen zum Permeationsverhalten von gegeneinander kaschiierten metallisierten Folien	127
6.3 Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturwerten	130
6.4 Vergleich experimentell gemessener mit theoretisch vorhergesagten Permeationswerten	133

7 UNTERSUCHUNGEN ZUM UNTERSCHIED DER GAS- UND WASSERDAMPFPERMEATION	135
7.1 Adsorptionsuntersuchungen	136
7.2 Einfluss der Schichtrauigkeit auf das Permeationsverhalten	141
7.3 Untersuchungen zur Aktivierungsenergie der Permeation	143
8 ZUSAMMENFASSUNG	149
9 NOMENKLATUR	151
10 LITERATUR	155
A ANHANG	165
A.1 Daten zu den verwendeten verwendeten Mikroskopsystemen	165
A.2 Korrelation der optischen Dichte mit der realen Aluminiumschichtdicke	165
A.3 Gaus-Seidel Algorithmus	166
A.4 Auswahl einiger typischer Defekte und Strukturen	167
A.4.1 AFM	168
A.4.2 REM	169
A.4.3 LM	171
A.5 EDX Spektren verschiedener Stellen bedampfter BoPP-Folie	172
A.6 Gaszusammensetzung in der Aufdampfkammer	173
A.7 kritische Daten der benutzten Gase und Dämpfe	174
A.8 Einige weitere gemessene Defektgrößenhäufigkeitsverteilungen	174