



Technische Universität München

Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt

Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik

Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften

Karol Vaško

Vollständiger Ausdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jens-Peter Majschak,
Technische Universität Dresden

Die Dissertation wurde am 02. 02. 2006 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 28. 03. 2006 angenommen.

Danksagung

Diese Arbeit entstand in dem Zeitraum vom Oktober 2001 bis Februar 2006 im Rahmen meiner Tätigkeit als Doktorand in der Abteilung Materialentwicklung am Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung.

Ich bedanke mich an dieser Stelle für die Mithilfe an dieser Arbeit bei:

- Herrn Professor Langowski für das Überlassen dieses interessanten Themas, sowie für seine wissenschaftliche Betreuung, Diskussionsbereitschaft und wertvolle Ratschläge zu der Arbeit;
- Herrn Professor Sommer und Herrn Professor Majschak für die Interesse an dieser Arbeit, hilfreiche Ideen und die Übernahme des Koreferats;
- Herrn Professor Meyer-Pittroff für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission;
- den Mitarbeitern der Abteilung Materialentwicklung für die Unterstützung bei dieser Arbeit. Der besondere Dank gilt Frau Seifert und Frau Hillebrand für die Messungen für diese Arbeit, Herrn Busch für die Hilfe bei der Herstellung der Muster, Frau Dr. Stramm, Herrn Dr. Noller, Herrn Dr. Müller und Frau Schmidt für unterstützende wissenschaftliche Ratschläge und Frau Gottschlich für die Korrekturen dieser Arbeit;
- Herrn Professor Mikula (TU Bratislava) für die Durchführung der Sorptionsmessungen und für viele Ideen.
- Frau Dr. Amberg-Schwab, Frau Weber und Frau Bürger von Fraunhofer Institut für Silicatforschung für die Durchführung der Handlackierungen und die Bereitstellung der benötigten Lacksysteme, sowie für hilfreiche Ratschläge;
- Herrn Lohwasser für die Bereitstellung der benötigten SiO_x -bedampften Folien;
- den Firmen Isovolta, Free Energy Europe, Kloepper Maschinenteknik, Alcan Packaging Technology, und den Forschungseinrichtungen Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung, Fraunhofer Institut für Silicatforschung und der Technischen Universität Bratislava, welche an diesem Thema im Rahmen des EU-Projektes NAS-HIPROLOCO zusammen gearbeitet haben;
- meiner Frau Lucie für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit;
- meinen Eltern, welche mir ermöglicht haben, das Hochschulstudium zu absolvieren und mich auch bei der Promotion in Deutschland unterstützten.

Abkürzungsverzeichnis

PET	Polyethylenterephthalat
ETFE	Ethylen – Tetrafluoroethylen Copolymer
PVDC	Polyvinylidenchlorid
BOPP	Biaxiall orientiertes Polypropylen
ORMOCER® (verkürzt: OR)	Organisch – anorganisches Hybridpolymer
O ₂	Sauerstoff
H ₂ O	Wasser, Wasserdampf
N ₂	Stickstoff
SiO _x	Siliziumoxid
BIF	Barriereverbesserungsfaktor
AFM	Rasterkraftmikroskopie
REM	Rasterelektronmikroskopie
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
ISO	Internationale Organisation für Normung
STP	Normalbedingungen
SI	Internationales Einheitssystem
R2R	Rolle-zu-Rolle Prozess (Lackierung, Bedampfung)
Hand	Handlackierung
r. F.	relative Feuchte

Formelzeichen

Zeichen	Bedeutung	Si-Einheit
A	Permeationsfläche	m^2
A_D	Fläche eines Defektes	m^2
b	Leerstellenaffinität	Pa^{-1}
c	Konzentration allgemein	$\frac{m^3(STP)}{m^3}$
c_H^l	Leerstellensättigungskonstante	$\frac{m^3(STP)}{m^3}$
d	Dicke des Polymers, Dicke der Barrierschicht	m
D	Diffusionskoeffizient	$\frac{m^2}{s}$
D_0	Diffusionskoeffizient bei $T \rightarrow \infty$	$\frac{m^2}{s}$
E_D	Formale Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses	$\frac{N \cdot m}{mol}$
E_P	Formale Aktivierungsenergie des Permeationsprozesses	$\frac{N \cdot m}{mol}$
F, F_x	Diffusionsfluss, Diffusionsfluss in der x-Richtung	$\frac{m}{s}$
h_0	mittlere Höhe	m
ΔH_S	Lösungswärme	$\frac{N \cdot m}{mol}$
ΔH_{Kond}	Kondensationswärme	$\frac{N \cdot m}{mol}$
ΔH_{Misch}	Mischungswärme	$\frac{N \cdot m}{mol}$
L	Defektabstand	m
M	Molekülmasse	$\frac{g}{mol}$
N	Menge der transportierten Substanz	mol
p	Partialdruck allgemein	Pa
P	Permeationskoeffizient allgemein	$\frac{mol \cdot cm}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$
P_0	Permeationskoeffizient bei $T \rightarrow \infty$	$\frac{mol \cdot cm}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$

Q	Durchlässigkeit allgemein	$\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$
Q ₀	Durchlässigkeit einer unbeschichteten Polymerfolie, allgemein	$\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$
Q ₁	Durchlässigkeit einer beschichteten Polymerfolie, allgemein	$\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$
Q _{Substrat}	Durchlässigkeit des Substrates	$\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$
Q _{OR}	Durchlässigkeit einer ORMOCER®-Schicht	$\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$
Q _{O2}	Sauerstoffdurchlässigkeit	$\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar}$
Q _{H2O}	Wasserdampfdurchlässigkeit	$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$
Q ₁₀₀	Durchlässigkeit normiert auf 100 µm Polymerschichtdicke, allgemein	$\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$
r	Porenradius	m
R _a	Arithmetische Rauheit	m
R _a	Quadratische Rauheit	m
R	Allgemeine Gaskonstante	$\frac{N \cdot m}{mol \cdot K}$
S	Löslichkeit allgemein	$\frac{m^3(STP)}{m^3 \cdot Pa}$
S _{DS}	Löslichkeit im glasartigen Zustand	$\frac{m^3(STP)}{m^3 \cdot Pa}$
S ₀	Löslichkeit bei T → ∞	$\frac{m^3(STP)}{m^3 \cdot Pa}$
T	Temperatur	K
t _g	Glasübergangstemperatur	K
t _m	Schmelztemperatur	K
t	Zeit	s
x, y, z	Raumkoordinaten	m
⊖	Durchbruchzeit	s
σ	Oberflächenenergie	$\frac{N \cdot m}{m^2}$

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	7
2 Grundlagen	8
2.1 Permeation durch Polymere.....	8
2.1.1 Sorption	9
2.1.2 Diffusion	11
2.1.3 Permeation	14
2.2 Permeation durch anorganische Schichten.....	20
2.3 Permeation durch eine Kombination der Barrierschichten	28
3 Experimenteller Teil.....	33
3.1 Materialien	33
3.1.1 Substratfolien	33
3.1.1.1 Polyethylenterephthalat (PET)	34
3.1.1.2 Ethylen-Tetrafluoroethylen Copolymer (ETFE).....	37
3.1.2 Barrierschichten	39
3.1.2.1 Barrierschichten auf Basis organischer Hybridpolymere (ORMOCER®e).....	39
3.1.2.2 Anorganische Barrierschichten.....	41
3.2 Herstellungsprozesse.....	42
3.2.1 Lackierung.....	42
3.2.2 Vakuumtechnische Bandbeschichtung	45
3.3 Analytik.....	47
3.3.1 Permeationsmessungen	47
3.3.1.1 Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit.....	47
3.3.1.2 Messungen der Wasserdampfdurchlässigkeit	48
3.3.2 Oberflächenanalyse.....	49
3.3.2.1 Rasterelektronmikroskopie REM	49
3.3.2.2 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM).....	51
3.3.3 Schichtdickenmessung	55
3.3.4 Wassersorptionsisothermen der Barriersysteme	56
4 Ergebnisse	58
4.1 Substratfolien	61
4.2 Schichtaufbauten.....	64
4.2.1 Substratfolie-SiO _x - ORMOCER®-SiO _x - ORMOCER®	64
4.2.1.1 Schritt 1 : Substratfolie-SiO _x	64

4.2.1.2 Schritt 2 : Substratfolie-SiO _x - ORMOCER®	71
4.2.1.3 Schritt 3 : Substratfolie-SiO _x - ORMOCER®-SiO _x (-ORMOCER®)	79
4.2.2 Substratfolie-ORMOCER®-SiO _x - ORMOCER®-SiO _x	83
4.2.2.1 Schritt 1: Substratfolie-ORMOCER®	83
4.2.2.2 Schritt 2: Substratfolie-ORMOCER®-SiO _x	87
4.2.2.3 Schritt 3: Substratfolie-ORMOCER®-SiO _x - ORMOCER®(-SiO _x)	93
4.3 Wassersorptionsisothermen der Barriersysteme	97
5 Diskussion der Ergebnisse	107
5.1 Berechnungen der Barriereigenschaften einzelner Schichten.....	107
5.2 Vergleich der Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf	108
5.3 Oberflächentopographie	109
5.3.1 Einfluss der Beschichtungen auf die Oberflächentopographie	109
5.3.2 Einfluss der Oberflächentopographie auf die Barriereigenschaften	110
5.4 Einfluss der mechanischen Beschädigung auf die Barriereigenschaften.....	110
5.5 Barrierewirkung der anorganischen Schicht	111
5.6 Vergleich der benutzten Lacksysteme	114
5.7 Wassersorptionsmessungen an den Proben	115
6 Zusammenfassung.....	118
7 Literatur	122
8 Anhang.....	128

1 Einführung

Flexible Verpackungsmaterialien auf Polymerbasis werden zunehmend für eine Vielzahl von neuen Anwendungsfeldern nachgefragt. In vielen Bereichen sind jedoch die Sperreigenschaften der Polymerfolien gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf unzureichend. Die übliche Abhilfe besteht normalerweise in der Aufbringung zusätzlicher Schichten auf die Oberfläche des Polymers. Überwiegend werden anorganische Schichten, wie Aluminium, Siliziumoxid, oder Aluminiumoxid unter Vakuum aufgedampft. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine Polymerschicht mit Barriereigenschaften auf das Substratpolymer aufzutragen, oder für Hochbarriereapplikationen eine Kombination aus anorganischen und organischen Schichten zu verwenden. Diese veredelten Verpackungsmaterialien können nicht nur im Lebensmittel- und Arzneimittel-Verpackungsbereich eingesetzt werden, sondern auch im Bereich der Einkapselung technischer Produkte, wie Solarzellen oder Displays bei denen bis jetzt Glas als Einkapselungsmaterial verwendet wird.

Das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Hochbarriersystemen, deren Charakterisierung und das Studium der Zusammenhänge zwischen den erreichten Barrierewerten und der Struktur der Barriersysteme. Die Herstellung der Barriersysteme erfolgte im Rahmen des EU-Projektes „NAS – HIPROLOCO“ [1] welches sich mit der Entwicklung einer Verpackungsfolie auf Polymerbasis mit hohen Barriereigenschaften zur Einkapselung der Solarzellen befasste.

2 Grundlagen

2.1 Permeation durch Polymere

Der Stofftransport von Substanzen aus einer Phase durch einen Körper in eine andere Phase wird als Permeation bezeichnet. Der ganze Ablauf des Durchgangs einer Substanz durch einen Körper ist im Bild 1 dargestellt und kann mit folgenden Schritten beschrieben werden [2]:

- Adsorption der permeierenden Substanz an einer Körperseite (hier Seite 1)
- Lösung im Körper
- Diffusion durch den Körper in Richtung abnehmender Konzentration
- Desorption von der anderen Körperseite (hier Seite 2)

Die Seite 1 ist die Seite mit der höheren Konzentration und die Seite 2 die Seite mit der niedrigeren Konzentration der permeierenden Substanz.

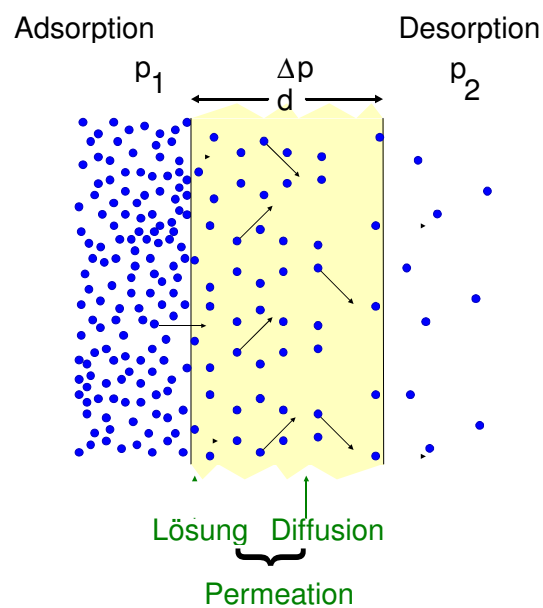


Bild 1: Schematische Darstellung der Permeation einer Substanz durch ein polymeres Material

2.1.1 Sorption

Sorption ist der Oberbegriff für die Adsorption einer Substanz an der Materialoberfläche und die Absorption dieser Substanz im Festkörper. Dabei ist meist die Absorption der Substanz der geschwindigkeitsbestimmende Faktor.

Der einfachste Fall der Lösung von Substanzen ist das idealisierte Verhalten, in welchem die sorbierte Substanz homogen in dem Polymer dispergiert ist, entsprechend dem Henry'schen Gesetz [3]:

$$c = S \cdot p \quad (1)$$

wobei c die Gleichgewichtskonzentration der sorbierten Substanz im Polymer bei Umgebungsdruck p und S der Löslichkeitskoeffizient ist. Die Gültigkeit der Gleichung (1) ist dann gegeben, wenn die sorbierte Substanz im Polymer nicht dissoziiert und die Temperatur des Polymers oberhalb der Glasübergangstemperatur [3] liegt. Weitere Voraussetzung ist ein geringer Partialdruck der sorbierten Substanz. Dies ist der Fall für die meisten Gas/Polymer Systeme [4]. Unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere sind zum Teil nichtlineare Zusammenhänge zwischen der Löslichkeit und der Konzentration der zu lösenden Substanz bemerkbar. Die Vorgänge in diesem Fall beschreibt das sogenannte „Dual Sorption“ Modell [5 - 7]. Laut diesem Modell löst sich ein Teil der Substanz nach dem Henry'schen Gesetz, der andere Teil adsorbiert in Mikrohohlräumen, deren Existenz in der amorphen Polymermatrix im glasartigem Zustand angenommen wird. Die Gesamtkonzentration beschreibt die Gleichung (2).

$$c = S \cdot p + \frac{c_H^l \cdot b}{1 + bp} \cdot p \quad (2)$$

Der erste Summand entspricht dem Henry'schen Gesetz, der zweite Summand beschreibt den Konzentrationsverlauf nach einer Langmuir-Isotherme [3], c_H^l ist die experimentell bestimmte Leerstellensättigungskonstante, b die Leerstellenaffinität. Die Langmuir-Isotherme beschreibt die Adsorption einer Substanz auf einer Festkörperoberfläche unter folgenden Voraussetzungen [3]:

- die ganze Festkörperoberfläche hat die gleiche Oberflächenaktivität
- jedes aktive Zentrum auf der Oberfläche kann nur ein Molekül binden
- es gibt keine Interaktion zwischen den adsorbierten Molekülen

- bei der Adsorption bildet sich eine Monolage der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche.

Für die Diffusion im Festkörper sind lediglich nach dem Henry Gesetz gelöste Moleküle signifikant beteiligt. Die Moleküle, adsorbiert nach Langmuir, haben eine zu geringe Mobilität [8]. Für Polymere wurde in den praktisch relevanten Fällen die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes mit ausreichender Genauigkeit festgestellt [9].

In einigen Fällen wird eine „Adsorptionshysterese“ bei den Isothermen beobachtet [3]. Das bedeutet, dass die Desorption einen anderen Verlauf im Vergleich zu der Adsorption zeigt. Dieses Phänomen hängt mit der Kapillarkondensation zusammen und wird oft bei den Wassersorptionsisothermen beobachtet. Die Kapillarkondensation bedeutet, dass der Dampf, dessen Flüssigphase die Oberfläche des Festkörpers benetzt, in den vorhandenen Poren kondensiert. Die Voraussetzung für die Kapillarkondensation ist, dass die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Die Kapillarkondensation wird näher im Kapitel 2.2 beschrieben. Die kritische Temperatur T_k ist die Temperatur, oberhalb welcher eine Substanz nicht mehr verflüssigt werden kann [3]. Die kritische Temperatur für Sauerstoff liegt bei -118 °C und für Wasserdampf bei 374 °C . Damit ist für Wasserdampf bei den üblichen Messbedingungen eine Kapillarkondensation möglich, für Sauerstoff nicht.

Bild 2 fasst die wichtigsten Sorptionsisothermen zusammen.

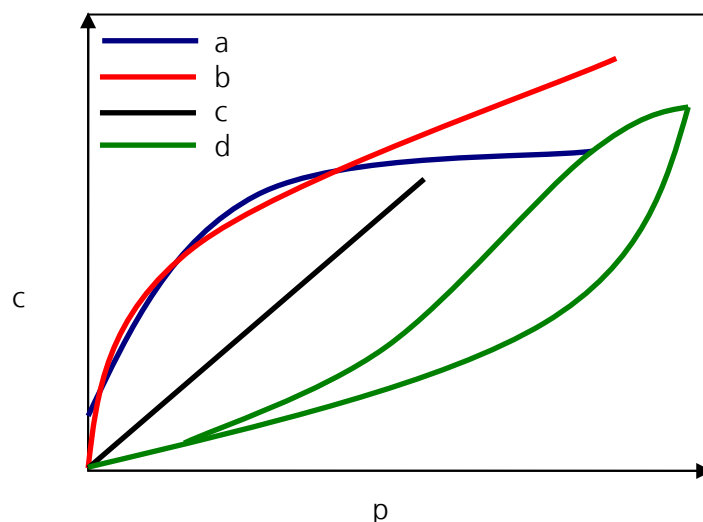


Bild 2: Schematische Darstellung der Sorptionsisothermen:
 a: Langmuir-Isotherme; b: „Dual-Sorption“ Modell
 c: Henry – Isotherme; d: Kapillarkondensation

Für die Menge der sorbierten Moleküle haben die Wechselwirkungen zwischen den sich zu lösenden Molekülen und den Polymeren einen signifikanten Einfluss. Unpolare Substanzen, d.h. mit niedrigem permanenten Dipol [3], lösen sich besser in unpolaren Materialien und polare Substanzen, d.h. mit hohem permanenten Dipol [3], in polaren Materialien [6].

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskoeffizienten folgt dem Arrhenius Ansatz [10]:

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_s}{R \cdot T}} \quad (3)$$

In der Gleichung (3) stellt S_0 den präexponentiellen Faktor, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und ΔH_s die Lösungswärme dar. Die Lösungswärme kann als Summe der Kondensationswärme und der Mischungswärme angenommen werden.

$$\Delta H_s = \Delta H_{Kond} + \Delta H_{Misch} \quad (4)$$

Für Gase oberhalb der kritischen Temperatur ist die hypothetische Kondensationswärme sehr klein, und die Lösungswärme wird durch die Mischungswärme ΔH_{Misch} bestimmt. Die Werte für die Mischungswärme sind für die Permanentgase meistens klein und positiv, was bedeutet, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur ansteigt. Für kondensierbare Gase ist ΔH_s negativ durch den Einfluss von Kondensationswärme ΔH_{Kond} . Das bedeutet, dass die Löslichkeit in diesen Fällen mit steigender Temperatur sinkt [11].

2.1.2 Diffusion

Der Transport der gelösten Moleküle innerhalb einer Phase, z. B. in einer Polymermatrix wird als Diffusion bezeichnet. Auf der molekularen Ebene lässt sich die Diffusion einer Substanz im Polymerfestkörper durch Platzwechselforgänge beschreiben. Ein solcher Prozess kann aber nur stattfinden, wenn in der Umgebung des diffundierenden Moleküls ein freier Platz vorhanden ist. Die Plätze für den Transport entstehen vorzugsweise in den amorphen Teilen der Polymere durch die Fluktuation der Makromolekülketten. Die Modelle zur Beschreibung der Diffusion werden deswegen als „freie Volumen Modelle“ bezeichnet [6, 12, 13].

Die Grundlagen für die mathematische Betrachtung der Diffusion bilden die Fick'schen Gesetze [3]. Das 1. Fick'sche Gesetz gilt nur für den stationären Zustand, in dem die Konzentrationsverhältnisse nicht zeitlich variieren.

1. Fick'sches Gesetz:
$$\partial N = -D \cdot A \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \cdot \partial t \quad (5)$$

N ist die Menge der transportierten Substanz, welche in der Zeit t durch die Fläche A diffundiert. D ist der Diffusionskoeffizient, $(\partial c / \partial x)$ ist das Konzentrationsgefälle [3].

Der Diffusionsfluß F_x ist die Menge der Substanz, welche durch eine bestimmte Fläche in einer bestimmten Zeit diffundiert.

$$F_x = \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right) \Rightarrow F_x = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6)$$

Dabei wird angenommen, dass D von der Konzentration der transportierten Substanz unabhängig ist und die Diffusion nur in der x-Richtung verläuft [3].

Im stationären Zustand, in dem der Konzentrationsgradient linear durch ein homogenes Material verläuft, gilt:

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{c_0 - c}{d} \quad (7)$$

Aus dem Vergleich der Gleichungen (6) und (7) kann die Gleichung (8) abgeleitet werden:

$$F = D \cdot \left(\frac{c_0 - c}{d} \right) \quad (8)$$

Der stationäre Konzentrationsverlauf bei der Diffusion durch eine Schicht ist im Bild 3 dargestellt.

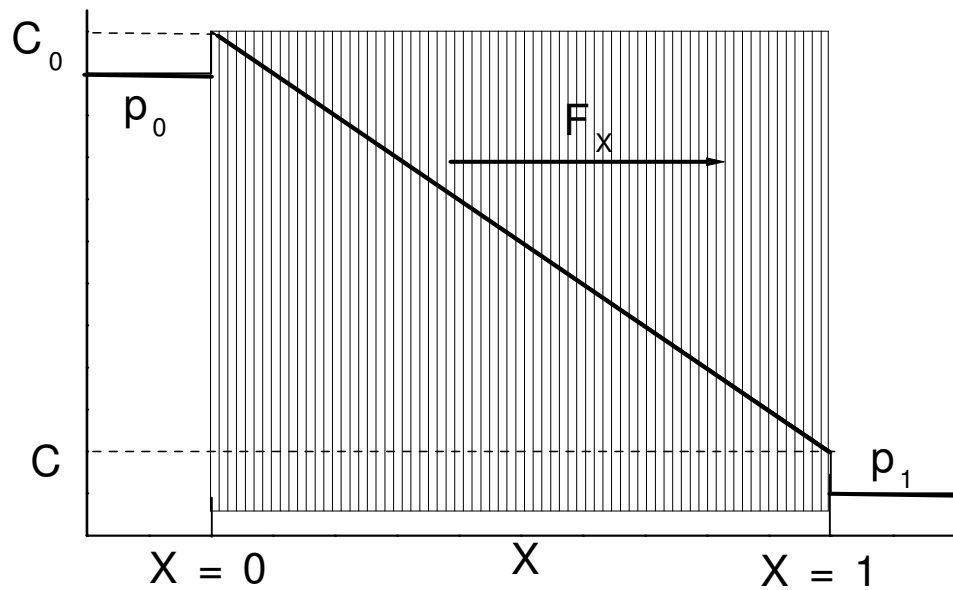


Bild 3: Stationärer Konzentrationsverlauf bei der Diffusion durch eine Schicht

Alle bisherigen Betrachtungen wurden unter der Annahme eines stationären Zustandes gemacht. Bei einem instationären Zustand ändert sich die Konzentration der transportierten Substanz entlang des Konzentrationsgefälles mit der Zeit. Die Änderung der Konzentration mit der Zeit, und damit den instationären Zustand, beschreibt das 2. Fick'sche Gesetz. Der mathematische Ausdruck für das 2. Fick'sche Gesetz ist die Ableitung des 1. Fick'schen Gesetzes nach der Zeit [3]:

$$\frac{\partial F_x}{\partial t} = -D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (9)$$

Zeitabhängige Betrachtungen werden in dieser Arbeit allerdings nicht berücksichtigt, daher ist hier das 2. Fick'sche Gesetz nur der wegen der Vollständigkeit erwähnt.

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt, ähnlich wie beim Löslichkeitskoeffizienten, dem Arrhenius Ansatz:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \quad (10)$$

In der Gleichung (10) stellt D_0 den präexponentiellen Faktor, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und E_D die formale Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess dar. Die formale Aktivierungsenergie E_D setzt sich in diesem Modell zusammen aus der Energie, welche für die Bildung der Mikrolöcher und der Energie, welche für den Molekülsprung über die Potenzienschwelle von einem Platz auf den anderen benötigt wird. Die Aktivierungsenergie E_D ist immer positiv, weshalb der Diffusionskoeffizient immer mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Anzahl der freien Plätze für die Diffusion ist in amorphen Bereichen eines Polymers wesentlich höher als in den kristallinen Bereichen. Die Diffusionsraten liegen in den amorphen Teilen um Größenordnungen höher als in kristallinen Teilen des Polymers. Bei teilkristallinen Polymeren (z. B. Polyethylenterephthalat, PET) können deswegen die kristallinen Bereiche als undurchlässig betrachtet werden. Eine Ausnahme stellt die Diffusion stark wechselwirkender Substanzen dar [14]. Diese Substanzen können die Struktur des Polymers verändern. Durch diese Strukturänderungen ändern sich auch die Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten stark und somit können auch durch kristalline Bereiche wesentliche Mengen an Substanzen diffundieren.

2.1.3 Permeation

Als Permeation wird der Stofftransport von Substanzen durch einen Material bezeichnet. Die treibende Kraft dieses Prozesses ist der Konzentrationsgradient des permeierenden Stoffes an beiden Seiten des Materials. Daher ist der Permeationskoeffizient P von den Diffusionsfluss F der permeierenden Substanz, der Dicke des Materials, sowie von Partialdruckunterschied der permeierenden Substanz an beiden Seiten des Materials abhängig [3, 15]:

$$P = -\frac{F \cdot d}{\Delta p} \quad (11)$$

Aus dem Vergleich der Gleichung (11) mit den Gleichungen (1) und (8) ergibt sich die Gleichung (12), in der sich der Permeationskoeffizient P als Produkt aus Löslichkeitskoeffizienten S und Diffusionskoeffizienten D ergibt. [3, 16]:

$$P = D \cdot S \quad (12)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten und S den Löslichkeitskoeffizienten der permeierenden Substanz darstellt. Bei Polymeren läuft in der Regel die Adsorption als auch die Desorption im Vergleich zur Diffusion sehr viel schneller ab. Die Diffusion ist daher die den Stofftransport durch das Polymer zeitlich bestimmende Größe [6].

Die Gleichung (12) gilt nur in dem Fall, wenn die Sorption mit dem Henry-Gesetz beschreibbar ist. Sowohl der Diffusionskoeffizient, als auch der Löslichkeitskoeffizient können bei den üblichen Messbedingungen als konzentrations- bzw. druckunabhängig betrachtet werden [6,17].

Die Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten wird analog zu den Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten durch den Arrhenius-Ansatz beschrieben [10]:

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{E_p}{R \cdot T}} \quad (13)$$

Wobei P_0 der präexponentielle Faktor, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und E_p die formale Aktivierungsenergie des Permeationsprozesses ist.

Dabei gelten folgende Gleichungen [11]:

$$P_0 = S_0 \cdot D_0 \quad (14)$$

$$E_p = \Delta H_s + E_D \quad (15)$$

In dieser Arbeit werden entsprechend der üblichen technischen Praxis permeierende Stoffmengen für Gase oberhalb der kritischen Temperatur [3] als Volumen unter Normalbedingungen (STP - Standard Temperature and Pressure, 273,15 K, 101325 Pa) angegeben. Unter Normalbedingungen hat das Molvolumen eines idealen Gases einen Wert von $22,414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Für kondensierbare Substanzen, wie zum Beispiel Wasserdampf, werden die Stoffmengen in Gewichtseinheiten angegeben, weil ihr Volumen bei Normalbedingungen meist nicht gut definiert ist und von dem eines idealen Gases abweicht. In der Tabelle 1 sind die SI - Einheiten, sowie die in der technischen Praxis üblichen Einheiten für den Permeations-, Löslichkeits-, und Diffusionskoeffizienten zusammengefasst.

Tabelle 1: Einheiten für den Permeations-, Löslichkeits-, und Diffusionskoeffizienten

	Permeationskoeffizient, P	Diffusionskoeffizient, D	Löslichkeitskoeffizient S
SI Einheiten	$\frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}}$
Gase oberhalb der kritischen Temperatur (z.B. Sauerstoff)	$\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot 100\mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}}$
Kondensierbare Substanzen (z.B. Wasserdampf)	$\frac{\text{g} \cdot 100\mu\text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}}$

STP (Standard Temperature and Pressure) - Normalbedingungen, 273,15 K, 101325 Pa

Tabelle 2 zeigt die Permeationskoeffizienten, sowie die formale Aktivierungsenergie von polarem Polyethylenterephthalat (PET) und unpolarem Ethylen-Tetrafluorethylen Copolymer (ETFE), welche in dieser Arbeit als Substratfolien verwendet wurden.

Tabelle 2: Permeationsparameter für Sauerstoff und Wasserdampf durch die PET- und ETFE-Polymerfolie [18]

Polymer	Sauerstoff			Wasserdampf		
	P $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \right]$	P $\left[\frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	E_p $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	p $\left[\frac{\text{g} \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{bar}} \right]$	P $\left[\frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	E_p $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
Polyethylenterephthalat; PET	$1,4 \cdot 10^{-11}$ (296 K)	$6,244 \cdot 10^{-16}$ (296 K)	37,7	$9,2 \cdot 10^{-11}$ (296 K)	$5,1 \cdot 10^{-12}$ (296 K)	0,1
Ethylen-Tetrafluoroethylen Copolymer; ETFE	$7,8 \cdot 10^{-10}$ (296 K)	$3,2 \cdot 10^{-14}$ (296 K)	32,1	$4,2 \cdot 10^{-11}$ (298 K)	$2,32 \cdot 10^{-12}$ (298 K)	1,2

In der technischen Praxis wird meistens die Durchlässigkeit (Q) einer Substanz durch das Polymer bestimmt:

$$Q = \frac{P}{d} \quad (16)$$

wobei P der Permeationskoeffizient, und d die Dicke des Polymers ist [11].

Die gemessenen Werte für Polymerfolien verschiedener Schichtdicken werden oft in der Literatur auf 100 μm normiert, um die Barriereigenschaften dieser Folien besser vergleichen zu können:

$$Q_{100} = Q \cdot \frac{d}{100\mu m} \quad (17)$$

wobei d die Schichtdicke des gemessenen Polymers in μm ist.

Bei polymeren Mehrschichtverbunden kann die Gesamtdurchlässigkeit aus den Durchlässigkeiten der einzelnen Schichten berechnet werden, entsprechend dem elektrischen Analogiemodell [20].

Dieses Modell sagt, dass der Diffusionsfluss F der permeierenden Substanz durch die Fläche $A_T = A_1 = A_2 = A_3$ mit der Schichtdicke $d_x = d_1 + d_2 + d_3$ konstant ist (Bild 4).

$$F_x = F_1 = F_2 = F_3 \quad (18)$$

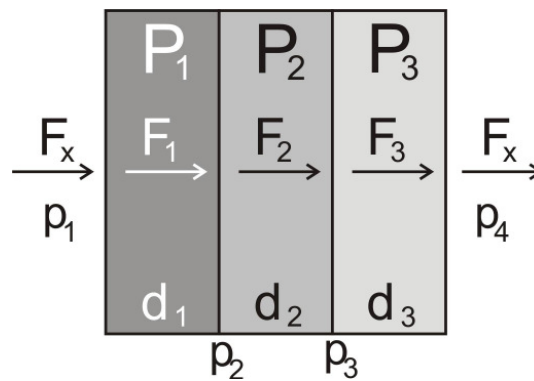


Bild 4: Schematische Darstellung eines Stofftransportes durch einen Mehrschichtverbund

Bei bekannten Druckunterschieden der permeierenden Substanz an beiden Seiten der Folie und bei Annahme der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes kann man die Gleichung (8) modifizieren:

$$F = P \cdot \left(\frac{p_0 - p}{d} \right) \quad (19)$$

Aus dem Vergleich der Gleichungen (18) und (19) kann folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$\frac{P_x}{d_x} \cdot (p_1 - p_4) = \frac{P_1}{d_1} \cdot (p_1 - p_2) = \frac{P_2}{d_2} \cdot (p_2 - p_3) = \frac{P_3}{d_3} \cdot (p_3 - p_4) \quad (20)$$

Aus der Betrachtung der Druckverhältnisse ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$(p_1 - p_4) = (p_1 - p_2) + (p_2 - p_3) + (p_3 - p_4) \quad (21)$$

Der Diffusionsfluss ist in diesem einfachen Fall direkt proportional zu den Konzentrationsunterschieden und umgekehrt proportional zu der Dicke des Polymers [3].

Von den Gleichungen (19), (20) und (21) kann die Gleichung (22) abgeleitet werden:

$$\frac{F_x \cdot d_x}{P_x} = F_x \cdot \left(\frac{d_1}{P_1} + \frac{d_2}{P_2} + \frac{d_3}{P_3} \right) \quad (22)$$

Oder in einer allgemeinen Form:

$$\frac{1}{Q_{gesamt}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_i} \quad (23)$$

Tabelle 3 zeigt die in der technischen Praxis verwendeten Einheiten für die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit zusammen mit den Umrechnungsfaktoren zu den SI-Einheiten.

Tabelle 3: Einheiten für die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit

	Durchlässigkeit Q	Umrechnungsfaktoren
SI Einheiten	$mol / m^2 \cdot s \cdot Pa$	1
Sauerstoffdurchlässigkeit (Q_{O_2})	$cm^3(STP) / m^2 \cdot Tag \cdot bar$	$1,9629 \cdot 10^{14}$
Wasserdampfdurchlässigkeit (Q_{H_2O})	$g / m^2 \cdot Tag$	$3,53357 \cdot 10^9$

Q_{H_2O} : bei 23 °C; und einem Feuchtgefälle von 85 % → 0 % relative Feuchte, was eine Druckdifferenz für Wasserdampf von 22,7 mbar bedeutet (Bild 5, [21]) Die genauen Messbedingungen sind im Kapitel 3.3.1.2 beschrieben.

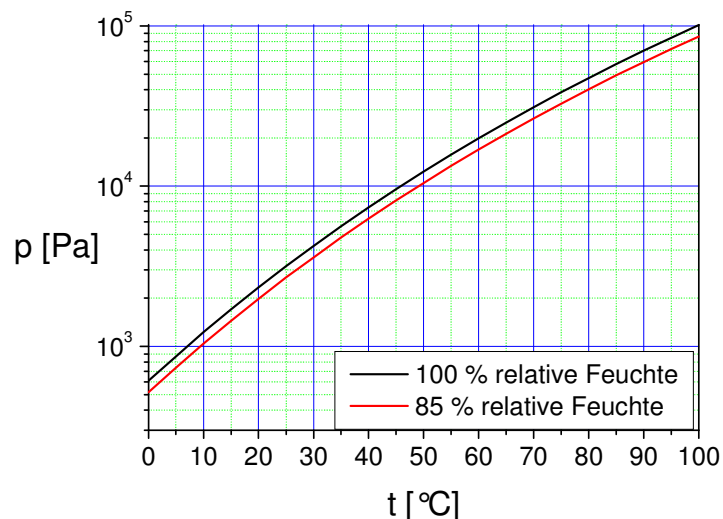


Bild 5: Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfdrucks beim verschiedenen relativen Feuchten

Daraus ergeben sich auch folgende Umrechnungsfaktoren, welche in dieser Arbeit verwendet wurden:

Sauerstoffdurchlässigkeit: $1 \text{ cm}^3(\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar} = 5,0945 \cdot 10^{-15} \text{ mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

Wasserdampfdurchlässigkeit: $1 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{Tag} = 2,83 \cdot 10^{-10} \text{ mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$; und einem Feuchtgefälle von $85 \% \rightarrow 0 \% \text{ relative Feuchte (r. F.)}$.

In der Tabelle 4 sind die typischen auf $100 \text{ }\mu\text{m}$ normierten Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der in dieser Arbeit verwendeten PET- und ETFE-Polymerfolien zusammengefasst.

Tabelle 4: Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der PET- und ETFE-Polymerfolien

Polymer	Sauerstoffdurchlässigkeit		Wasserdampfdurchlässigkeit	
	Q_{O_2} $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	Q_{O_2} $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	Q_{H_2O} $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$	Q_{H_2O} $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$
Polyethylen-terephthalat PET	13,5	$6,88 \cdot 10^{-14}$	3,16	$8,94 \cdot 10^{-10}$
Ethylen-Tetrafluoroethylen Copolymer; ETFE	726	$3,7 \cdot 10^{-12}$	1,34	$3,87 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 4 zeigt, dass mengenmäßig und bei gleichen Druckunterschieden viel mehr Wasserdampf als Sauerstoff durch ein Polymer durchdiffundiert, wobei dieser Unterschied in der Praxis mehrere Größenordnungen beträgt. Dabei gilt, dass in polaren Polymeren (PET) die Permeation der polaren Substanzen, wie zum Beispiel Wasserdampf, und bei unpolaren Polymeren die Permeation der unpolaren Substanzen, wie zum Beispiel Sauerstoff, überwiegt.

In dieser Arbeit wird für die Sauerstoffdurchlässigkeit das Symbol Q_{O_2} und für die Wasserdampfdurchlässigkeit das Symbol Q_{H_2O} verwendet.

2.2 Permeation durch anorganische Schichten

In homogenen Kunststoffen ist die Permeation über die Löslichkeit und die Diffusion gut beschreibbar und liefert vorhersagbare Ergebnisse für verschiedene Gase und viele Materialkombinationen. Dagegen sind bei der Permeation durch dünne anorganische Schichten verschiedene, zum Teil gleichzeitig auftretende Mechanismen wirksam. Die in Frage kommenden Mechanismen sind im Bild 6 dargestellt.

	Diffusion im Festkörper	Kapillarkondensation (in Poren)	Oberflächen-diffusion (in Poren)	Molekularströmung (in größeren Poren)	Makroskopische Defekte
Modell					
Struktur-dimension	~ 0,1 nm	~ nm	~ nm	~ 10 nm = 100 nm	>100 nm ~ μm

Bild 6: Denkbare Permeationsmechanismen durch eine dünne anorganische Schicht mit Defekten unterschiedlicher Größenordnungen [25].

Die Diffusion im Festkörper wurde nur an ausgewählten Systemen bei höheren Temperaturen festgestellt [10, 22-24]. Die Extrapolationen für die realen, packstoffrelevanten Verhältnisse zeigen, dass permeierende Stoffmengen um 5 bis 7 Größenordnungen unter den real beobachteten liegen [25]. Daher ist dieser Permeationsmechanismus zu vernachlässigen.

Kapillarkondensation kann immer dann auftreten, wenn die permeierenden Gase und Dämpfe unterhalb der kritischen Temperatur liegen. Deswegen spielt die Kapillarkondensation keine Rolle bei der Sauerstoffpermeation, ist aber möglicherweise ein wichtiger Beitrag zur Wasserdampfpermeation. Nach der Kelvin-Formel (nähere Erklärung in [3]) ist der Sättigungsdruck eines Dampfes oberhalb einer gekrümmten Oberfläche immer niedriger im Vergleich zum Sättigungsdruck oberhalb einer glatten Oberfläche. Die Kapillarkondensation erhöht deswegen die Menge des sorbierten Dampfes an

porenhaltigen Oberflächen. Beim niedrigen Partialdrücken des sorbierten Dampfes findet bei Porengrößen unterhalb von 2,5 nm eine monomolekulare Adsorption statt. Oberhalb dieser Porengröße findet eine mehrlagige Adsorption statt [3].

Der Dampf kondensiert in den Poren so lange, bis sich der Partialdruck des Dampfes in den Poren mit dem Partialdruck des Dampfes außerhalb der Poren ausgleicht. Das bedeutet, dass mit steigendem Partialdruck des Dampfes immer größere Poren an der Kapillarkondensation teilnehmen [3].

Oberflächendiffusion und Molekularströmung kann bei der Permeation von Gasen vernachlässigt werden, weil sich in diesen Fällen der gesamte Stofftransport durch makroskopische Defekte mit ausreichender Genauigkeit beschreiben lässt [6, 17].

Die Strömung durch makroskopische Defekte ist für Gase der wichtigste Beitrag zur Permeation durch anorganische Schichten [26]. Das bedampfte Polymer verhält sich an dieser Stelle so, als wäre es unbeschichtet. Defekte dieser Größenordnung entstehen durch Antiblockpartikel (Näheres in Kap. 3.1.1.1), Verunreinigungen in der Substratoberfläche oder durch die Bildung von größeren Spannungsrissen. Nach heutigem Stand der Technik ist eine vollständig defektfreie anorganische Schicht auf einem polymeren Substrat nicht zu produzieren [27].

Wenn eine anorganische Schicht auf das Polymer aufgebracht wird, konzentriert sich der Stoffübergang im Wesentlichen auf die Bereiche, in denen die Schicht durch Defekte unterbrochen ist. Der Konzentrationsgradient des permeierenden Gases ist in unmittelbarer Nähe des Defekts am größten, in größeren Abständen wird er sehr klein, was im Bild 7 graphisch dargestellt ist.

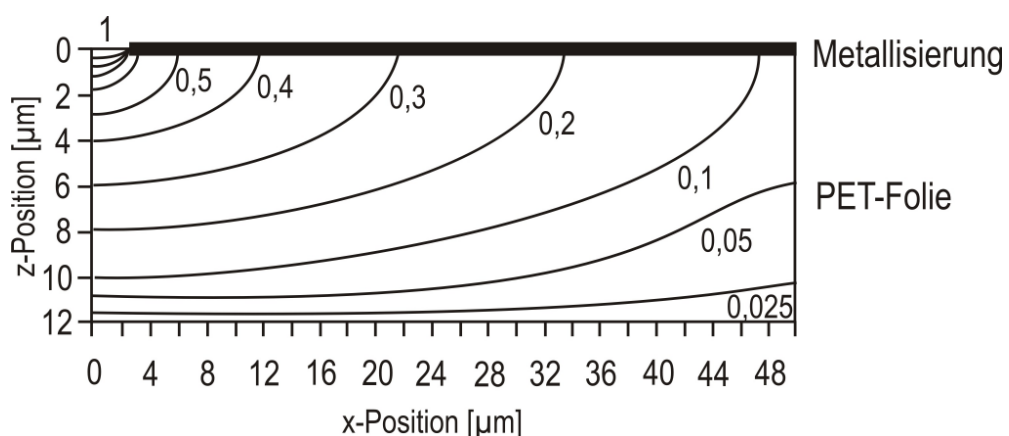


Bild 7: Konzentrationsprofil der Permeation eines Gases durch eine beschichtete PET Folie mit einer anorganischen Schicht [28].

Die numerische Berechnung der Permeation eines Gases durch ein Polymer mit aufgedampfter anorganischer Schicht wurde erstmals durch *Prins und Hermanns* [29] untersucht. Seit dieser Zeit sind viele experimentelle, sowie theoretische Arbeiten entstanden [15, 30 - 36], die die numerische Berechnung der Gasdurchlässigkeit durch defektbehaftete anorganische Schichten auf polymeren Substraten zum Thema haben. Alle Modelle gehen von einem defektkontrollierten Permeationsmechanismus aus. Für die Beschreibung der Wasserdampfpermeation durch defektbehaftete anorganische Schichten gibt es zur Zeit noch keine zuverlässigen Modelle.

Mit der Gaspermeation durch dünne anorganische Schichten hat sich auch *Hanika* [6, 28, 37] befasst. In seiner Arbeit führte er numerische Berechnungen durch, welche den Gastransport durch aluminiumbedampfte PET-Folien beschreiben. In den Berechnungen wurden folgende Parameter variiert:

- Größe und Form der Defekte
- der Abstand der Defekte voneinander
- die Dicke des polymeren Trägermaterials

Die Ergebnisse zeigen, dass oberhalb einer bestimmten Dicke des beschichteten Substrates die Durchlässigkeit nahezu konstant bleibt, auch wenn man diese Dicke vergrößert. Diese Dicke wird als „kritische Substratdicke“ d_k bezeichnet. Sie ist in diesem Modell nur von der Defektgröße abhängig und entspricht dabei ungefähr dem 2 bis 2,5-fachen des Defektdurchmessers.

Diese Abhängigkeit stellt scheinbar einen Widerspruch zu dem Verhalten einer einfachen Polymerfolie mit einer $1/d$ -Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Foliendicke auf. Im Falle einer bedampften Folie ist der Konzentrationsgradient weder über die Foliendicke noch über die Foliensfläche konstant (siehe Bild 7). Entscheidend für die Durchlässigkeit der bedampften Folie ist das unmittelbar an die Defekte angrenzende Polymermaterial, in dem der Konzentrationsgradient am höchsten ist.

Ein Vergleich der Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von der Polymerschichtdicke einer unbedampften und einer mit anorganischen Schicht bedampften Polymerfolie ist im Bild 8 dargestellt.

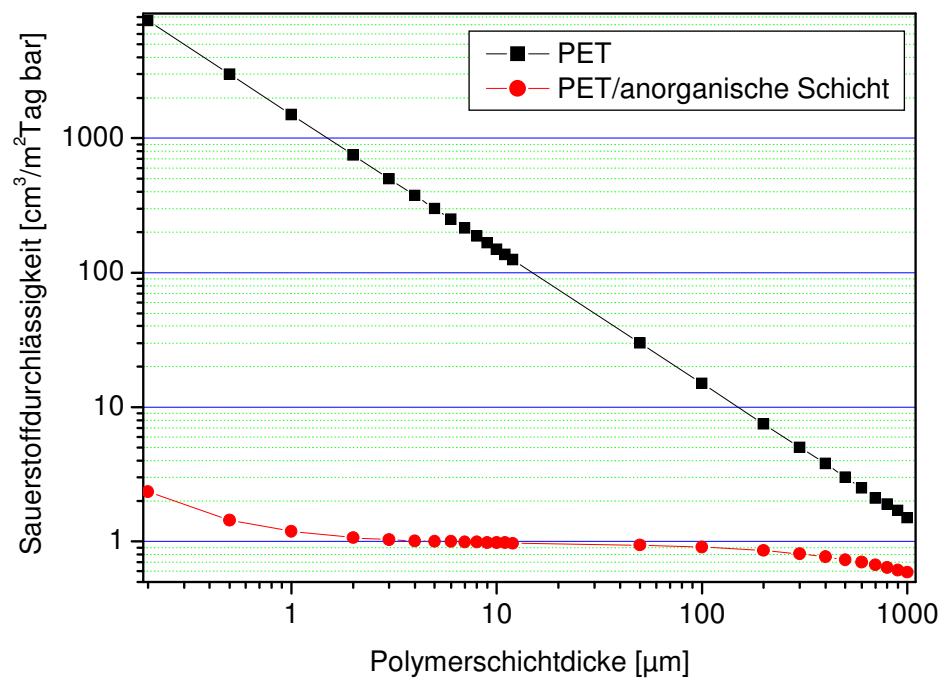


Bild 8: Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von der Polymerschichtdicke einer unbedampften und einer mit anorganischen Schicht bedampften PET-Folie. Daten wurden aus [38] übernommen. (Annahmen: mittlere Defektgröße: $1 \mu\text{m}^2$, mittlerer Defektabstand: $60 \mu\text{m}$)

Für die in der Arbeit [6] untersuchten Materialien ($12\text{-}\mu\text{m}$ -PET-Folie mit 35 nm dicken Al-Beschichtung) wurden mittels Lichtmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronmikroskopie folgende Werte ermittelt:

- Die Defektgrößenverteilung hat ein Maximum bei $0,5 \mu\text{m}$ und einen quadratischen Mittelwert der Defektgrößen von $2 \mu\text{m}$. Defekte über $10 \mu\text{m}$ Größe sind sehr selten.
- Die Defekthäufigkeit liegt zwischen 5000 cm^{-2} und 40000 cm^{-2} , was einem mittleren Defektabstand von 140 bis $50 \mu\text{m}$ entspricht.

Für die meisten Industriemuster liegt damit die kritische Substratdicke unterhalb von $4 \mu\text{m}$, meistens jedoch im Bereich von einem μm .

Fast alle Arbeiten über die Defektverteilung in anorganischen Schichten wurden mit Al-aufgedampften Schichten durchgeführt. Mit der Defektverteilung in SiO_x -Schichten hat sich *da Silva* [39, 40] befasst. In diesen Arbeiten wurden die SiO_x -bedampften PET-Folien mit Ionen in Sauerstoffplasma geätzt. Diese Ätzung soll die SiO_x -Schichten nicht schädigen, ätzt

aber die PET-Folie unterhalb der Defekte in der SiO_x -Schicht. Da diese Folie auch seitlich geätzt wird, kann mit der Ätzzeit die Größe der weggeätzten Bereiche in der PET-Folie gesteuert werden. Durch anschließende Visualisierung durch Jod-Dämpfe sind die weggeätzten Regionen in der PET-Folie auch unter dem Lichtmikroskop sichtbar. Diese Arbeiten sind allerdings sehr arbeitsaufwendig und es gibt keine Garantie dafür, dass die SiO_x -Schicht während der Untersuchungen intakt bleibt. Die Untersuchungen von *da Silva* zeigen bei einer SiO_2 -Schicht eine Defekthäufigkeit um 8000 cm^{-2} (Defekte größer als 50 nm) und einen mittleren Defektdurchmesser von $0,6 \text{ }\mu\text{m}$. Diese Werte entsprechen in der Größenordnung den Untersuchungen von *Hanika* [6] und ergeben einen mittleren Defektabstand von ca. $110 \text{ }\mu\text{m}$.

Aus den numerischen Berechnungen lassen sich Näherungsformeln ableiten, welche den Einfluss von Defekten auf die Gasdurchlässigkeit durch Polymerfolien mit aufgedampften anorganischen Schichten beschreiben. *Hanika* [6] hat in seiner Dissertation einen Vergleich mehrerer Modelle durchgeführt, in dem er die Abhängigkeit der dimensionslosen Durchlässigkeit vom Defektflächenanteil einer bedampften PET-Folie mit einem Defektabstand von $100 \text{ }\mu\text{m}$ berechnet hat. Dieser Vergleich ist im Bild 9 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Modelle.

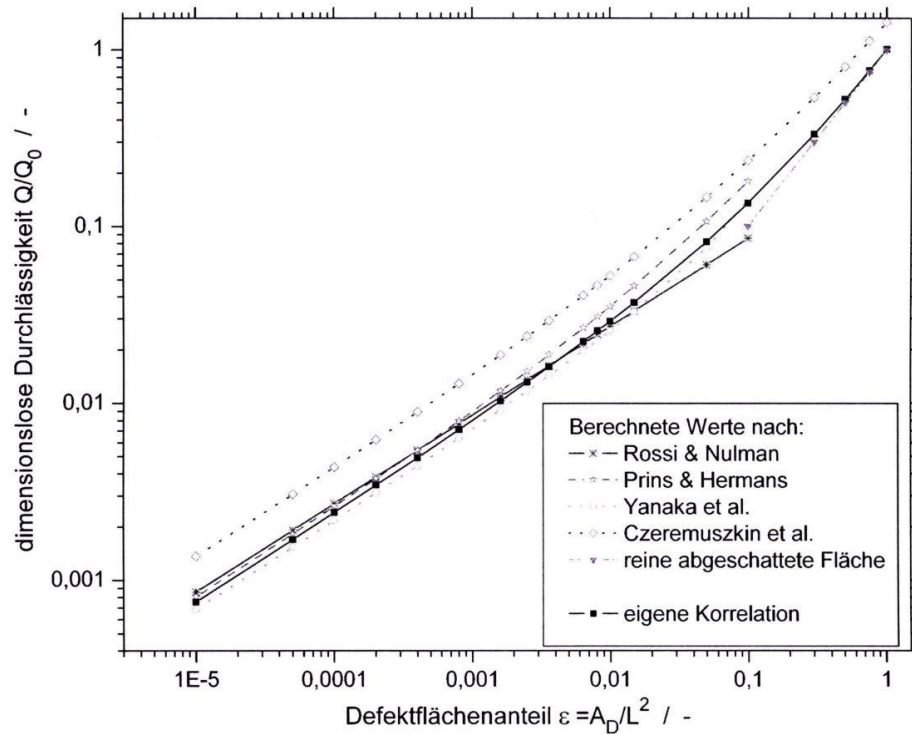


Bild 9. Vergleich der numerischen Berechnungen durchgeführt nach verschiedenen Modellen (aus [6]). $A_D = 0,1 \mu\text{m}^2 - 10^4 \mu\text{m}^2$, $L = 100 \mu\text{m}$, $d = 12 \mu\text{m}$
dargestellte Modelle: Prins und Hermans [39], Rossi und Nulman [31], Czeremuskin [35], Yanaka [36] und Hanika [6] (Im Bild als „eigene Korrelation“ bezeichnet)

Für die numerischen Berechnungen in dieser Arbeit wurde die Näherungsformel von *Hanika* [6] übernommen:

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\frac{A_D}{L^2}}{1 - e^{(-0,507 \cdot \frac{\sqrt{A_D}}{d})} + 0,01 \cdot \frac{A_D}{L^2}} \quad (24)$$

wobei Q die zu erwartende Durchlässigkeit der bedampften Folie und Q_0 die Durchlässigkeit der unbedampften Polymerfolie ist. A_D ist die Fläche eines Defektes, L der Defektabstand und d die Dicke des Polymers. Diese dimensionslose Formel beschreibt die real zu erwartende Durchlässigkeit in Abhängigkeit von Defektgröße, Defekthäufigkeit, Foliendicke und Substratmaterial und ist das Ergebnis einer mehrdimensionalen nichtlinearen Regression in der Arbeit von *Hanika* [6] nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen. Es handelt sich dabei um eine empirische Formel, wobei die Faktoren

-0,507 und 0,01 die Anpassungsparameter sind. Die Formel ist gültig für $\sqrt{A_D}/d$ von 10^{-2} bis 10 und für A_D/L^2 von 10^{-5} bis 0,1. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,9972.

Mit dieser Formel wurden mit den Werten der Defektverteilung der SiO_x -Schichten aus [39, 40] die kritischen Substratdicken abgeschätzt. Die graphische Darstellung dieser Abschätzung ist im Bild 10 gezeigt.

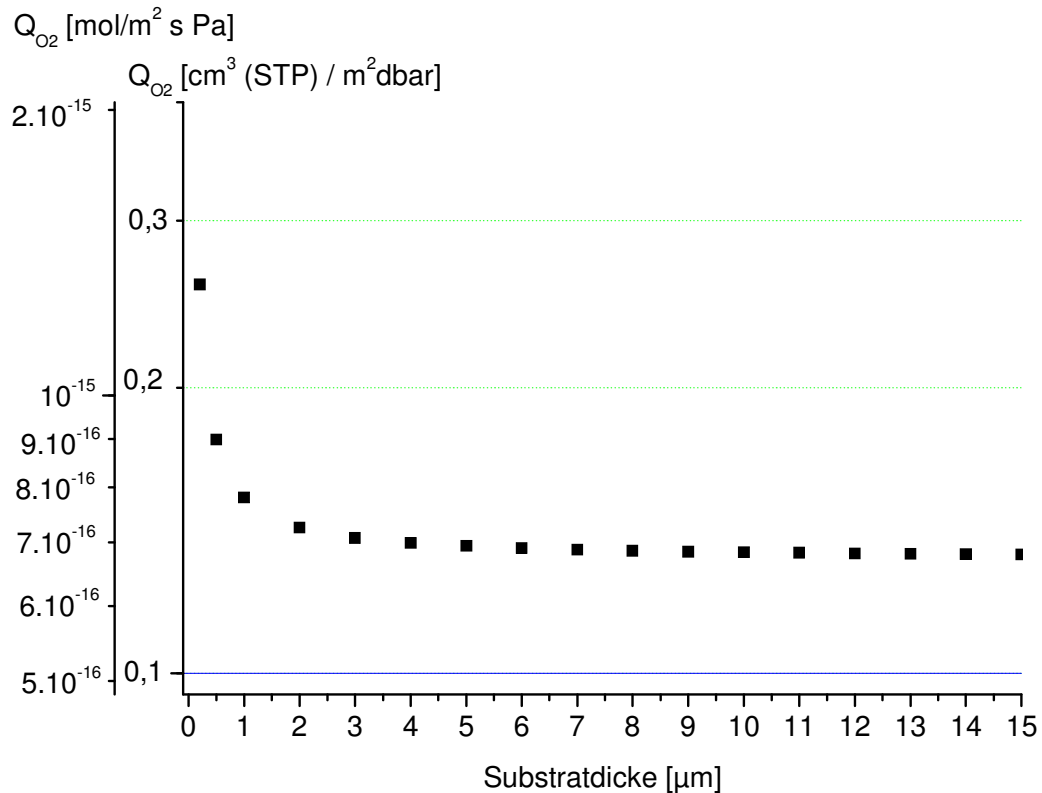


Bild 10: Berechnung der Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit (Q_{O_2}) von der Schichtdicke für eine SiO_x -bedampfte PET-Folie mit den Defekthäufigkeiten aus der Literatur [39, 40]

Die Ergebnisse dieser Abschätzung zeigt, dass die Durchlässigkeit oberhalb der kritischen Schichtdicke weitgehend unabhängig von der Substratdicke ist. Die kritische Schichtdicke beträgt in diesem Fall ca. 2 μm , wobei schon ab einer Schichtdicke von 1 μm keine wesentliche Änderungen der Durchlässigkeit zu erwarten sind.

Die Barrierewirkung einer anorganischen Schicht kann man mit dem Konzept des Barriereverbesserungsfaktors (Barrier Improvement Factor, BIF) [29, 41] beschreiben. Der BIF

für die entsprechende Substanz lässt sich aus dem Verhältnis der Durchlässigkeit Q_0 des unbeschichteten Substrats zur Durchlässigkeit Q_1 des beschichteten Substrats ermitteln.

$$BIF = \frac{Q_0}{Q_1} \quad (25)$$

Nach der Gleichung (25) hängt der Verbesserungsfaktor noch von der Substratdicke ab. Aufgrund der theoretisch und experimentell abgeleiteten Tatsache, dass die Durchlässigkeit beschichteter Substratfolien von der Schichtdicke der Folien oberhalb der kritischen Schichtdicke unabhängig ist, kann man eine Vereinfachung benutzen. Man kann einen Verbesserungsfaktor BIF_{100} einführen, den man bei der Beschichtung einer 100 μm dicken Substratfolie bekommen würde.

$$BIF_{100} \approx \frac{Q_{0,100\mu\text{m}}}{Q_1} \quad (26)$$

wobei $Q_{0,100\mu\text{m}}$ die Durchlässigkeit einer 100 μm dicken Polymerfolie darstellt [41].

Damit wird der Verbesserungsfaktor von der Substratdicke unabhängig und gestattet den Vergleich von Beschichtungen auf unterschiedlich dicken Substratfolien.

Die BIF-Werte für Sauerstoff sind in der Regel auf derselben bedampften Folie höher, als die BIF-Werte für Wasserdampf. Diese Tatsache zeigt, dass die Wasserdampfpermeation nicht nur durch makroskopische Defekte stattfindet. Es müssen neben den makroskopischen Defekten noch zusätzliche Permeationsmöglichkeiten für Wasserdampf vorhanden sein, wie die Kapillarkondensation an den Korngrenzen der anorganischen Schicht [42] sowie Permeation durch Poren in der Größenordnung von wenigen Nanometern. Zudem ist der gaskinetische Moleküldurchmesser von Wasserdampf mit 0,26 nm kleiner als der von Sauerstoff mit 0,35 nm [43].

2.3 Permeation durch eine Kombination der Barrierschichten

Um die Anforderungen vieler Produkte hinsichtlich der Barriere zu erfüllen, reicht es oft nicht, das Polymersubstrat mit einer anorganischen Schicht zu bedampfen. Das Aufdampfen mehrerer anorganischen Barrierschichten übereinander bringt in den meisten Fällen auch keine weitere Verbesserung der Barriereigenschaften, weil sich die Defekte aus der ersten Schicht in den weiteren Schichten wiederholen. Zusätzlich würde sich mit steigender Anzahl der aufgedampften Schichten die gesamte Schichtdicke der anorganischen Schicht erhöhen. Da die anorganischen Schichten mit steigender Schichtdicke immer spröder werden, würde diese Vorgehensweise die Entstehung weiterer Defekte begünstigen.

Ein möglicher Weg, Systeme mit hohen Barriereigenschaften herzustellen, ist eine Kombination aus anorganischen und organischen Schichten, wie zum Beispiel eine anorganische Schicht auf einem Substrat, die anschließend mit einem Lack lackiert wurde.

Um die Barriereigenschaften dieser Strukturen berechnen zu können, kann man diese Systeme theoretisch als zwei Zweischichtsysteme betrachten. Die anorganische Schicht ist dabei in der Mitte getrennt [41]. So entstehen folgende zwei Systeme:

1. Substratfolie bedeckt mit anorganischer Schicht
2. Lackschicht, bedeckt mit anorganischer Schicht mit exakt der gleichen Defektanzahl und Geometrie.

Für diese Struktur kann man die Durchlässigkeit in guter Näherung wie folgt beschreiben:

$$Q_{gesamt}^{-1} \approx \frac{BIF_{100}}{Q_{1,100}} + \frac{BIF_{100}}{Q_{2,100}} \quad (27)$$

wobei $Q_{1,100}$ die Durchlässigkeit der auf 100 µm Dicke hochgerechneten Substratfolie und $Q_{2,100}$ die Durchlässigkeit der auf 100 µm Dicke hochgerechneten Lackschicht ist [41]. Die Gleichung (27) gilt nur dann, wenn die Schichtdicken beider Polymere oberhalb der kritischen Schichtdicke liegen (Bild 11). Hanika hat diese Vorgehensweise in seiner Arbeit [6] mit Hilfe von Modellrechnungen verifiziert.

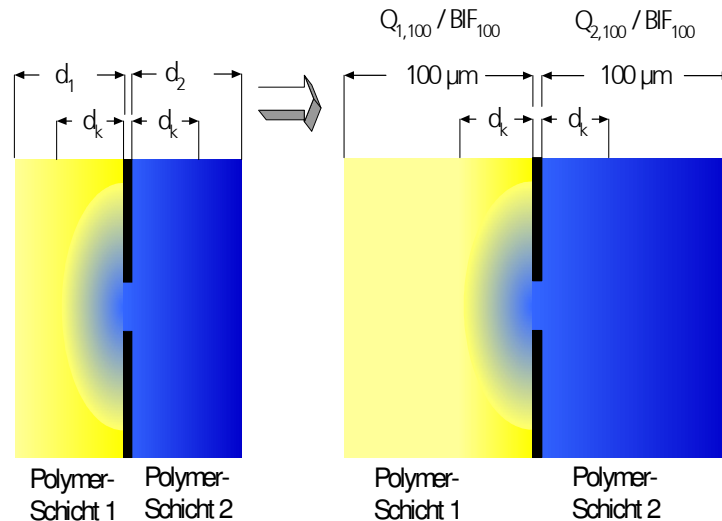


Bild 11: Kombination eines Substrats mit einer anorganischen Schicht und einer weiteren polymeren Schicht (links) sowie Ersatzdarstellung einer äquivalenten Kombination aus zwei dickeren polymeren Schichten, jeweils in Kontakt mit der anorganischen Schicht (rechts) [37]

Wenn man die auf der Substratfolie aufgedampfte anorganische Schicht mit einem Barriere Lack überdeckt, können sich die Barriere werte des fertigen Verbundes oft mehr als erwartet verbessern. Es wird vermutet, dass in diesem Fall der beim Auftragen flüssiger Lack in die Löcher der anorganischen Schicht eindringt und damit die effektive Fläche der Defekte verringert. Zusätzlich, bei geeigneter chemischer Zusammensetzung des Lackes und der anorganischen Schicht, können chemische Bindungen zwischen Lack und der anorganischen Schicht entstehen. Dies wird im Bild 12 am Beispiel eines Barriere lackes auf Basis von Hybridpolymer gezeigt. Die chemischen Bindungen führen zu einer geordneten Grenzschicht mit dichter Struktur, welche die Permeation der Stoffe zusätzlich erschwert. Dadurch verbessern sich die Barriere eigenschaften des gesamten Verbundes signifikant. Dieses Phänomen wird als Synergieeffekt bezeichnet [44]. Die geordnete Grenzschicht kann man theoretisch auch als eine separate Schicht betrachten. Diese Schicht hätte deutlich niedrigere Durchlässigkeit werte als der Rest der Lackschicht.

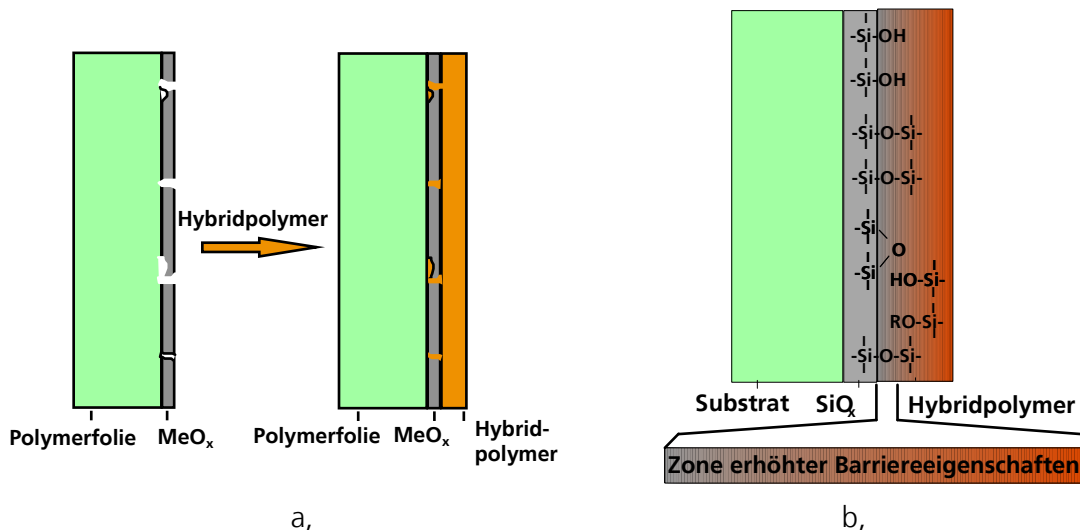


Bild 12:a, Kompensation makroskopischer Defekte in den aufgedampften anorganischen Schichten

b, Schematische Darstellung der Ausbildung einer Wechselwirkung zwischen anorganischer und organischer Schicht (Synergieeffekt) [44]

Oft wird auf einem polymeren Substrat zuerst eine organische Schicht aufgetragen. Diese organische Schicht hat in den meisten Fällen bessere Barriereigenschaften im Vergleich zu dem Substratmaterial. Zusätzlich kann durch diese Schicht die Oberfläche geglättet werden. Anschließend wird auf diese polymere Schicht eine anorganische Schicht aufgetragen. Die Durchlässigkeit durch das gesamte System ist mit der Gleichung (28) beschreibbar:

$$Q_{gesamt}^{-1} \approx \frac{1}{Q_S} + \frac{BIF_{100}}{Q_{1,100}} \quad (28)$$

wobei Q_S die Durchlässigkeit des polymeren Substrates normiert auf 100 μm , und $Q_{1,100}$ die auf 100 μm normierte Durchlässigkeit der aufgetragenen polymeren Schicht darstellt. Die Durchlässigkeit der Substratfolie ist in den meisten Fällen viel höher, als die Durchlässigkeit der bedampften polymeren Schicht, deswegen kann man mit guter Näherung die Gleichung (28) noch vereinfachen:

$$Q_{gesamt}^{-1} \approx \frac{BIF_{100}}{Q_{1,100}} \quad (29)$$

Diese Vorgehensweise ist auch im Bild 13 gezeigt.

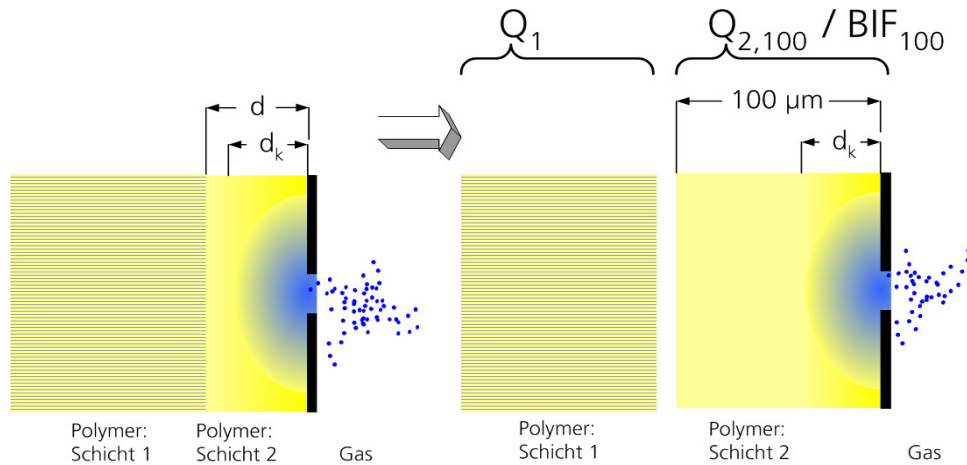


Bild 13: Kombination eines mehrschichtigen Substrats mit einer polymeren Außenschicht (Schicht 2) und anliegender anorganischer Schicht (links) sowie Ersatzdarstellung einer äquivalenten Kombination mit einer dickeren polymeren Außenschicht und der gleichen anorganischen Schicht (rechts) [37]

Analog zu den Gleichungen (26) bis (29) ist es möglich, mit ähnlichen Näherungsformeln die Permeation durch mehrschichtige Systeme mit sich wiederholenden anorganischen und organischen Schichten herzuleiten. Die möglichen Barrierschichtkombinationen, zusammen mit den Näherungsformeln sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Näherungsformeln für die Berechnung der Gesamtdurchlässigkeit durch Mehrschichtsysteme

System	Näherungsformel	Gleichung Nr.
Substrat/anorg. Schicht 1/Polymerschicht 1/anorg. Schicht 2	$\frac{1}{Q_{gesamt}} \approx \frac{BIF_{1,100}}{Q_{S,100}} + \frac{BIF_{1,100}}{Q_{1,100}} + \frac{BIF_{2,100}}{Q_{1,100}}$	(30)
Substrat/anorg. Schicht 1/Polymerschicht 1/anorg. Schicht 2/Polymerschicht 2	$\frac{1}{Q_{gesamt}} \approx \frac{BIF_{1,100}}{Q_{S,100}} + \frac{BIF_{1,100}}{Q_{1,100}} + \frac{BIF_{2,100}}{Q_{1,100}} + \frac{BIF_{2,100}}{Q_{2,100}}$	(31)
Substrat/Polymerschicht 1/anorg. Schicht /Polymerschicht 2	$\frac{1}{Q_{gesamt}} \approx \frac{1}{Q_S} + \frac{BIF_{100}}{Q_{1,100}} + \frac{BIF_{100}}{Q_{2,100}}$	(32)
Substrat/Polymerschicht 1/anorg. Schicht 1 /Polymerschicht 2/anorg. Schicht 2	$\frac{1}{Q_{gesamt}} \approx \frac{1}{Q_S} + \frac{BIF_{1,100}}{Q_{1,100}} + \frac{BIF_{1,100}}{Q_{2,100}} + \frac{BIF_{2,100}}{Q_{2,100}}$	(33)

$BIF_{1,100}$: Barriereverbesserungsfaktor der ersten anorganischen Schicht

$BIF_{2,100}$: Barriereverbesserungsfaktor der zweiten anorganischen Schicht

Q_S : Durchlässigkeit der Substratfolie

$Q_{1,100}$: Auf 100 μm normierten Durchlässigkeit der ersten Lackschicht

$Q_{2,100}$: Auf 100 μm normierten Durchlässigkeit der zweiten Lackschicht

Bei der Herstellung der Mehrschichtsysteme kann es passieren, dass die zuvor produzierten Barrierschichten in den nächsten Produktionsschritten beschädigt werden. Das führt zu einer Verschlechterung der ursprünglichen Barriewerte. Dieser Effekt stellt eine Unsicherheit bei der Berechnung der Barrieeigenschaften von Mehrschichtsystemen dar. Ebenfalls berücksichtigen diese Näherungsformeln nicht die möglichen Synergieeffekte, welche bei der Kombination organischer und anorganischer Schichten entstehen können.

In mehreren wissenschaftlichen Artikeln wird über die Herstellung von Barriereverbunden auf Polymerbasis berichtet [45 - 54]. Es handelt sich dabei immer um eine Kombination von organischen und anorganischen Schichten auf einem polymeren Substrat. Es wird teilweise von sehr hohen Barriewerten berichtet, speziell von Wasserdampfdurchlässigkeiten von bis zu 10^{-6} g/m²·Tag. Jedoch sind diese Systeme noch nicht kommerziell verfügbar. Zurzeit gibt es weltweit nur einen kommerziellen Anbieter für Hochbarriereverbunde auf Polymerbasis: die Firma Vitex Systems, USA [55]. Dieses Barriersystem besteht aus einer Aufeinanderfolge von Acrylschichten und anorganischen Schichten (Al₂O₃ oder Si_xN_y). Die Acrylschicht wird im Vakuum aufgedampft und dann vernetzt. Die anorganische Schicht, die für die Barrieeigenschaften verantwortlich ist, wird mittels Sputterverfahren auf die Acrylschicht aufgebracht. Ein Nachteil von diesen Verfahren ist, dass als organische Schicht eine Acrylschicht mit niedrigen Barrieeigenschaften verwendet wird. Um hohe Barriewirkungen zu erzielen, muss deswegen dieser Doppelschichtaufbau mehrmals wiederholt werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien

Die in dieser Arbeit produzierten und analysierten Barrierematerialien setzen sich aus einem System von anorganischen SiO_x -Schichten und Barrierelacken auf Basis von Hybridpolymeren zusammen, welche in unterschiedlicher Reihenfolge auf einer polymeren Substratfolie aufgetragen wurden. In diesem Teil der Arbeit werden die Substratfolien, Barrierschichten und Beschichtungsverfahren, sowie die analytischen Methoden, welche für die Charakterisierung der hergestellten Proben benutzt worden sind, beschrieben.

3.1.1 Substratfolien

In den technischen Applikationen und in der Verpackungsindustrie werden hauptsächlich Polymere als Substratfolien verwendet. Polymere bestehen aus kleineren Einheiten, Monomeren, welche kettenförmige Makromoleküle mit einer Molmasse zwischen 10^3 und 10^5 g/mol bilden. Diese organischen Polymere bestehen aus einer Vielzahl chemisch gebundener Moleküleinheiten. Es entsteht eine Wechselwirkung untereinander über Van-der-Waals-Kräfte [9]. Die im Vergleich zu niedermolekularen Substanzen höhere Komplexität und Größe dieser Makromoleküle reduzieren oder verhindern deren Kristallisation, so dass je nach Konfiguration und Aufbau der Makromoleküle amorphe oder teilkristalline Polymere entstehen [56]. Die Eigenschaften von Polymeren sind sehr materialspezifisch. Deswegen ist es wichtig, Polymere mit den optimalen Eigenschaften für die geplante Anwendung auszuwählen. Die Auswahl wird meistens nach den mechanischen Eigenschaften, chemischer Beständigkeit sowie nach der Wirtschaftlichkeit getroffen. Je nach Ansatz können noch weitere Auswahlkriterien entscheidend sein, wie zum Beispiel die UV-Beständigkeit für Außenanwendungen oder die Oberflächeneigenschaften für die späteren Schichtaufbauten.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Polymere als Substratfolie benutzt: Polyethylenterephthalat (PET) und Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE). PET-Folie wird neben den biaxial orientierten Polypropylen (BOPP) in der Verpackungsindustrie sehr oft als Substrat für Barrierefolien verwendet. Die thermische Stabilität ermöglicht dazu auch eine thermische Aushärtung eines Barrierelackes. ETFE dagegen ist ein in der Verpackungsindustrie nicht übliches Polymer, hat aber große Vorteile vor allem bei der Einkapselung technischer Produkte wegen seiner guten Witterungsbeständigkeit. Diese

beiden Polymere wurden auch deswegen ausgewählt, um zu untersuchen, wie sich unterschiedliche chemische Strukturen und Oberflächeneigenschaften der Substratfolien auf die Barriereigenschaften der Schichtaufbauten bemerkbar machen. Die meisten Barrierschichten wurden aus Kostengründen auf der PET-Folie als Substrat aufgebaut. Für die Sorptionsmessungen wurde in einigen Fällen eine BOPP-Folie mit einer Dicke von 20 µm verwendet.

3.1.1.1 Polyethylenterephthalat (PET)

PET ist eine der am häufigsten benutzten Folien in der Verpackungsindustrie. Chemisch gehört PET in die Gruppe der Polyester. PET wird aus der Terephthalsäure und Ethylenglykol durch eine Polykondensationsreaktion hergestellt. Schematische Darstellung dieser Reaktion zeigt das Bild 14.

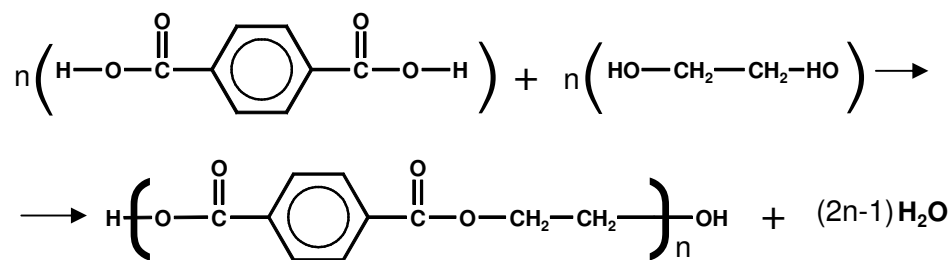


Bild 14: Schematischer Verlauf der Polykondensationsreaktion von Terephthalsäure und Ethylenglykol, welche zum Polyethylenterephthalat (PET) führt.

Diese Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, deswegen ist auch ein Abbau von PET durch eine Rückreaktion durch Hydrolyse oder Alkohololyse möglich.

Das Polymer wird nach der Extrusion abgeschreckt. Damit wird die Kristallisation zunächst verhindert. Danach wird die Folie bei Temperaturen über 80 °C biaxial orientiert (d. h. in zwei Richtungen gestreckt). Dieses Verfahren verbessert die mechanischen und optischen Eigenschaften. Um die Temperaturstabilität zu verbessern, wird die Folie nach der Streckung bei 200 °C getempert („Thermofixierung“). Dieser Schritt verursacht eine partielle Kristallisation des Polymers, ohne die Orientierung zu beeinträchtigen. Die Folie ist nach dieser Behandlung dreidimensional stabil [57].

Die meisten PET-Folien haben eine Mehrschichtstruktur, mit welcher deren Eigenschaften besser einstellbar sind (Bild 15). Oft gibt es eine relativ dicke mittlere Schicht, die von

dünnen Außenschichten umgeben ist. Über diese dünnen Außenschichten können die Oberflächeneigenschaften der Folie eingestellt werden.

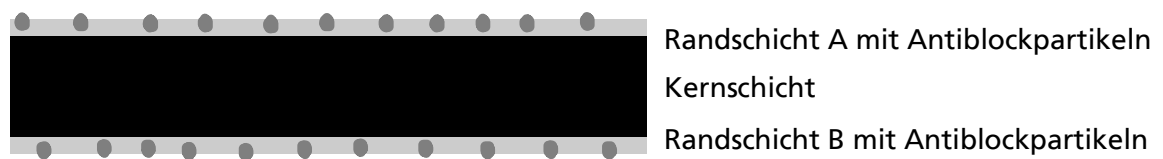


Bild 15: Typischer Folienaufbau einer dreischichtigen PET-Folie

An den Oberflächen der PET-Folien sind sogenannte Antilockpartikel vorhanden. Diese werden in die Polymerfolien, oder in deren oberen Schichten eingearbeitet. Ohne diese Partikel würden die Folien auf der Rolle wegen der Van-der-Waals Kräfte so stark aneinander haften, dass das Abrollen der Folienrolle gar nicht, oder nur sehr schwer möglich wäre. Meistens werden als Antilockpartikel kleine Siliziumoxidpartikel mit einer Größe von wenigen μm verwendet. Abbildung eines Antilockpartikels auf der Oberfläche der PET-Folie ist im Bild 16 gezeigt.

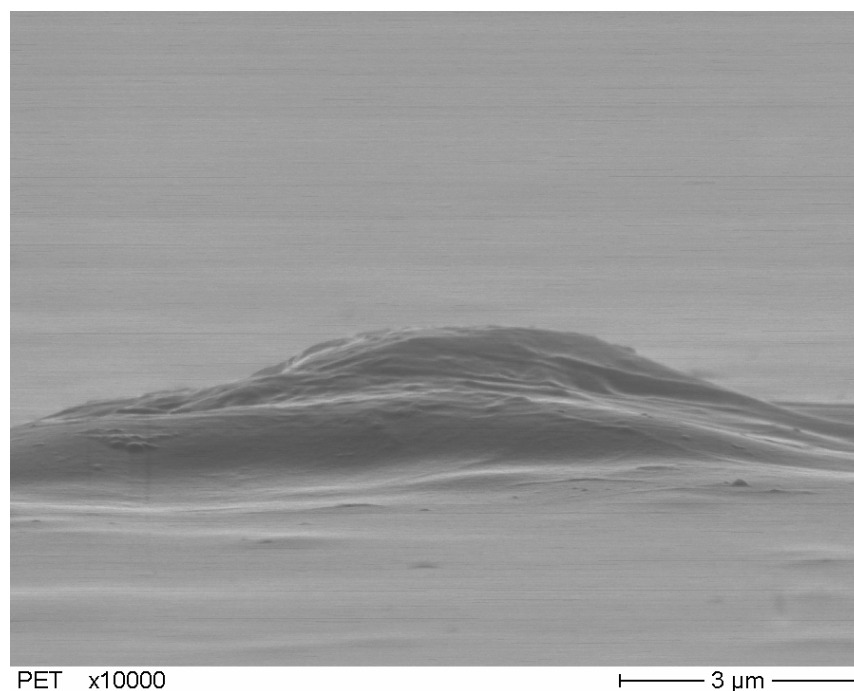


Bild 16: REM-Aufnahme der Oberfläche von PET (Skyrol 36 μm) mit eingebautem Antilockpartikel

Ein wichtiger Parameter für die Qualität einer anorganischen Bedampfung ist die Form und Anzahl der Antiblockpartikel auf der Folienoberfläche. Für die Barriereanwendungen sind diese Partikel grundsätzlich ungünstig, weil dort Defekte in der aufgedampften anorganischen Schicht entstehen können aufgrund des großen Höhenunterschiedes zwischen der Folienoberfläche und den Antiblockpartikel. Es ist aber möglich, die negativen Effekte zu reduzieren durch die Auswahl geeigneter Antiblockpartikel. In manchen Folien werden Antiblockpartikel nur auf der nicht zu bedampfenden Seite benutzt. Hier sind aber auch die Anzahl und die Form der Partikel wichtig, weil diese die aufgedampfte anorganische Schicht nach dem Aufwickeln in der Rolle durch Rückseitenkontakt beschädigen können. Für eine Lackierung sind die auf der Oberfläche vorhandenen Antiblockpartikel weniger entscheidend, weil die Lackschicht diese Partikel oft überdeckt.

PET-Folien besitzen aufgrund ihrer Polarität eine relativ gute Sauerstoffbarriere, aber eine schlechtere Wasserdampfbarriere. Für höhere Anforderungen reichen beide Barrierewerte jedoch nicht aus. In der Verpackungsindustrie werden PET-Folien oft mit Aluminium oder Siliziumoxid bedampft, oder mit Polymeren mit besseren Barriereigenschaften beschichtet, z.B. mit Polyvinylidenchlorid, PVDC.

Für diese Arbeit wurde die PET-Folie SKYROLO von SKC Korea eingesetzt. Es handelt sich um eine 2-schichtige, koextrudierte Folie, wobei die Unterseite Antiblockpartikel besitzt, die obere Seite ist fast ohne Antiblockpartikel. Die Schichtdicke der Folie beträgt 36 µm, was einen guten Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität und Wirtschaftlichkeit darstellt.

Die Oberflächenenergie der PET-Folien ist ausreichend für eine gute Benetzung der nachfolgenden Schicht. Trotzdem wird in vielen Fällen eine Oberflächenvorbehandlung der PET-Folie durchgeführt. Der Grund ist weniger die Erhöhung der Oberflächenenergie, sondern die Zerstörung der für eine Adhäsion ungünstigen kristallinen Bereiche auf der Oberfläche [58]. In dieser Arbeit wurde die PET-Folie mit einem Niederdruckplasma vor der SiO_x-Beschichtung vorbehandelt. Das Plasma besteht aus einem Gemisch von geladenen Teilchen (Elektronen, positiv und negativ geladene Ionen), neutralen Teilchen (Atome, Moleküle, Molekülfragmente) und aus Photonen. Diese angeregten Teilchen führen über Radikalreaktion zur reaktiven Fragmentierung der Folienoberfläche. Da beim Niederdruckplasma geringe Drücke herrschen, haben die Teilchen eine relativ große mittlere freie Weglänge und damit eine geringe Stoßwahrscheinlichkeit. Dabei liegen wenige hochenergetische Elektronen neben vielen niedrigenergetischen Ionen und Neutralteilchen

vor. Makroskopisch liegt deswegen die Temperatur des Niederdruckplasmas nur knapp über der Umgebungstemperatur. Deswegen wird Niederdruckplasma oft als „kaltes Plasma“ bezeichnet [59].

Auf die Vorbehandlung der PET-Folie vor der Lackierung wurde verzichtet, weil der applizierte Lack die Oberfläche der PET-Folie chemisch angreift und somit eine gute Benetzung auch in den kristallinen Bereichen ermöglicht.

In der Tabelle 6 sind die ausgewählten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten PET-Folie SKYROL 36 µm zusammengefasst.

Tabelle 6: Ausgewählten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten PET-Folie SKYROL 36 µm

Glasübergangstemperatur t_g [°C]	67
Schmelztemperatur t_m [°C]	265
Sauerstoffdurchlässigkeit bei 23°C und 50 % r.F. normiert auf 100 µm [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{Tag}\cdot\text{bar}$]	13,5
Wasserdampfdurchlässigkeit bei 23°C und 85% Feuchtgefälle normiert auf 100 µm [$\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{Tag}$]	3,16
Oberflächenrauheit nach AFM R_a/R_q Werte [nm] (näheres in Kap. 3.3.2.2)	0,71 / 0,91

3.1.1.2 Ethylen-Tetrafluorethylen Copolymer (ETFE)

Dieses Material gehört zu den fluorhaltigen Thermoplasten. ETFE ist ein alternierendes Copolymer aus Ethylen und Tetrafluorethylen. ETFE hat exzellente mechanische Eigenschaften, Härte und Reißfestigkeit, kombiniert mit der guten chemischen Beständigkeit und den guten elektrischen und thermischen Eigenschaften anderer Fluorkunststoffe. Im Gegensatz zum Homopolymer PTFE, das nur mit Preß- und Sintertechniken verarbeitbar ist, kann das modifizierte Copolymerisat ETFE thermoplastisch verarbeitet werden. ETFE ist besonders beständig gegen aggressive Chemikalien und Säuren. Die geschätzte Lebensdauer von ETFE-Folien beträgt, je nach Einsatz, 25 bis 30 Jahre. ETFE-Folien sind UV-beständig, die UV-Strahlung wird nicht absorbiert [57]. Bild 17 zeigt die chemische Struktur der ETFE-Folie.

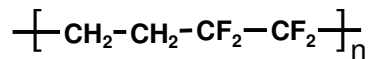


Bild 17: Strukturformel von Ethylen-Tetrafluoroethylen Copolymer, ETFE

Ein Nachteil dieser unpolaren Folie für weitere Beschichtungen ist deren sehr niedrige Oberflächenenergie. Deswegen ist es notwendig, diese Folie vor dem Beschichten vorzubehandeln. In dieser Arbeit wurde die ETFE-Folie vor dem Lackieren mit einer Corona-Entladung [59] vorbehandelt. Bei der Corona-Entladung handelt sich um ein Atmosphärendruckplasma, welches zwischen einer Walze mit Polymerfolie und einer Elektrode erzeugt wird. Die zwischen Walze und Elektrode anliegende Hochspannung erzeugt „schnelle“ Elektronen, welche die Luftmoleküle ionisieren. Die auf die Folie auftretenden Ionen, Elektronen, Photonen und angeregten Teilchen führen über Radikalreaktion zur reaktiven Fragmentierung der Folienoberfläche [60].

Unmittelbar vor dem Aufdampfen der SiO_x-Schicht erfolgte an beiden Folien eine Behandlung mit einem Niederdruckplasma.

Die ETFE-Folie neigt unter Zugspannung aufgrund der geringen Kohäsionskräfte zum kalten Fließen [9]. Dieser Effekt kann zu signifikanten Verarbeitungsproblemen an den Beschichtungsanlagen führen und wird durch höhere Temperaturen zusätzlich verstärkt.

Wegen des unpolaren chemischen Aufbaus besitzt die ETFE-Folie eine hohe Wasserdampfbarriere. Die Sauerstoffbarriere ist dagegen gering.

Die ausgewählten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten ETFE-Folie sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ausgewählten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten ETFE-Folie

Schmelztemperatur t _m [°C]	250 – 270
Sauerstoffdurchlässigkeit bei 23°C und 50 % r.F. normiert auf 100 µm [cm ³ (STP)/ m ² ·Tag·bar]	726
Wasserdampfdurchlässigkeit bei 23°C und 85% Feuchtgefälle normiert auf 100 µm [g/m ² ·Tag]	1,34
Oberflächenrauheit nach AFM R _a /R _q Werte [nm] (näheres in Kap. 3.3.2.2)	5,5 / 10,4

3.1.2 Barrierschichten

Die Barrierschichten fallen unter zwei Kategorien:

- Polymerbarrierschichten, welche durch eine Lackierung auf ein Substrat aufgebracht werden. In dieser Arbeit sind als Barrierschichten organisch-anorganische Hybridpolymere in Form spezieller Lacksysteme (ORMOCER®e) verwendet worden.
- Anorganische Schichten. Diese Schichten werden durch das Aufdampfen im Vakuum auf dem Substrat aufgebracht. In dieser Arbeit wurden SiO_x -Schichten verwendet.

3.1.2.1 Barrierschichten auf Basis organischer Hybridpolymere (ORMOCER®e)

Diese Systeme werden mit Hilfe eines Sol - Gel Verfahrens am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (Fraunhofer ISC) in Würzburg entwickelt und hergestellt. Die Monomere für die Synthese der ORMOCER®e sind bifunktionell. Für die Herstellung des anorganischen Silicatnetzwerkes werden organisch modifizierte Si - Alkoxide ($\text{R}_x\text{Si}(\text{OR})_y$) benützt. Hydrolyse und Kondensationsreaktion starten durch die Zugabe von Wasser und Katalysatoren [62]. Durch diese Reaktionen entsteht eine molekular dispergierte Lösung von organisch modifizierten Oligomeren, das Sol. Zusätzlich zum organisch modifizierten Si-O-Si Netzwerk führt die Zugabe von nicht-modifizierten Alkoxiden von Si, Ti, Zr, Al, usw. zum Einbetten von Heteroelementen in dieses Netzwerk oder, im Fall von Si, zum Anstieg der Si-O-Si Vernetzung. Die Zugabe von Heterometallen erhöht die Steifigkeit des Materials und ist auch nützlich bei der Kontrolle des Brechungsindexes und der Porosität von ORMOCER®en. Die Strukturelemente der hybriden Sol-Gel Schichten sind im Bild 18 dargestellt.

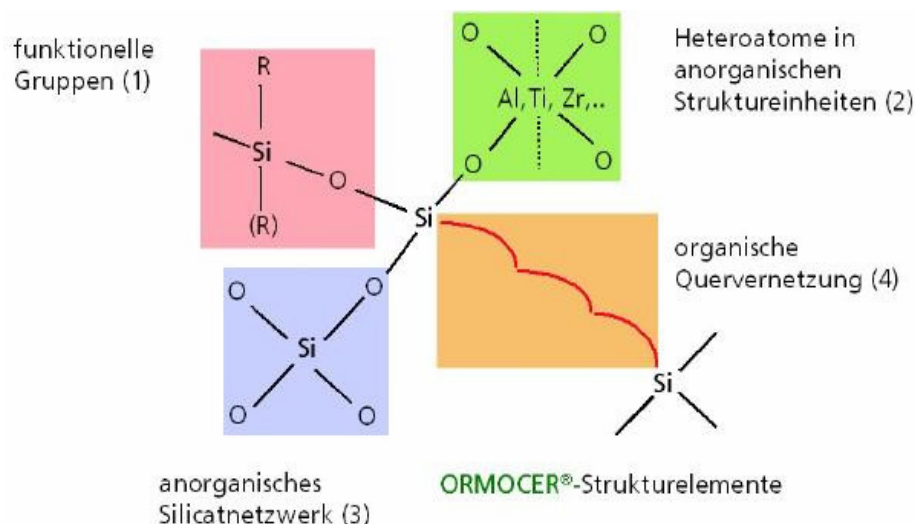


Bild 18: Strukturelemente der hybriden Sol-Gel Schichten [61]

Im zweiten Schritt wird dieses Sol auf das Substrat aufgetragen und thermisch, oder mit Hilfe von UV-Strahlung vernetzt. Die reaktiven Monomere, welche durch kovalente Bindungen an das anorganische Netzwerk gebunden wurden, sind weiterhin durch eine organische Vernetzungsreaktion verknüpft. Die Struktur des organischen Netzwerkes ist abhängig von den verwendeten organischen Gruppen (vinyl-, epoxy-, acryl-, usw.) [61]. Bild 19 zeigt schematisch die Herstellung einer ORMOCER®-Schicht von den Grundchemikalien bis zum fertigen Beschichtung.

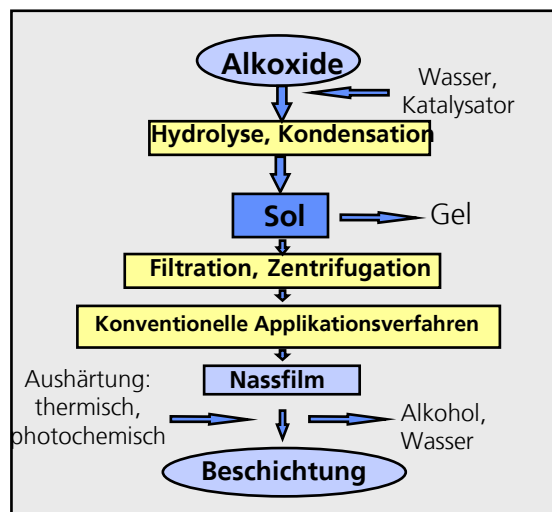


Bild 19: Herstellung von Beschichtungsmaterialien über den Sol-Gel-Prozess [61].

Die Barriereigenschaften der ORMOCER®-Lacke können durch gezielte Einflussnahme auf anorganische und organische Vernetzungsdichten und durch den Einbau von speziellen funktionellen organischen Gruppen zur Veränderung der Polarität der Hybridpolymermatrix gesteuert werden [63]. In dieser Arbeit wurden zwei Lacksysteme benutzt: ORMOCER®01 und ORMOCER®08. In den Teil „Ergebnisse“ dieser Arbeit wird für die ORMOCER®-Lacksysteme die Kurzbezeichnung „OR“ verwendet. Analog wird der ORMOCER®01 - Lack als „OR01“ und der ORMOCER®08 – Lack als „OR08“ bezeichnet. Diese Lacke unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrem Feststoffgehalt (Tab. 8).

Tabelle 8: Zusammensetzung der verwendeten ORMOCER®-Lacksysteme

	ORMOCER®01	ORMOCER®08
Chemische Zusammensetzung	<ul style="list-style-type: none"> - epoximodifiziertes Silan - aminomodifiziertes Silan - Al- und Zr- Alkoholat (nicht komplexiert) - Tetraalkoxisilan 	<ul style="list-style-type: none"> - epoximodifiziertes Silan - Al- und Zr- Alkoholat (komplexiert) - Tetraalkoxisilan
Feststoffgehalt [%]	25 %	38 %
Lösemittel (Hauptbestandteile)	Ethanol, Methanol, sec-Butanol, Wasser	

3.1.2.2 Anorganische Barrierschichten

Für diese Arbeit wurde als anorganische Schicht amorphes Siliziumoxid (SiO_x) mit einem molaren Verhältnis O:Si von 1,7 ($\text{SiO}_{1,7}$) benutzt. Diese Stöchiometrie ist ein Kompromiss zwischen Siliziummonoxid mit guten Barriereigenschaften, aber gelblicher Farbe, und Siliziumdioxid mit hoher Transparenz, aber schlechteren Barriewerten. Die Bedampfung der Substratfolien und der Barriersysteme wurde bei der Firma ALCAN Packaging Services in Neuhausen (Schweiz) durchgeführt auf einer industriellen Elektronenstrahl-Bandbedampfungsanlage. Das Ausgangsmaterial ist eine zusammengepresste Mischung aus Si, SiO und SiO_2 . Das genaue Mischungsverhältnis ist von der Firma ALCAN geschützt.

3.2 Herstellungsprozesse

3.2.1 Lackierung

Das Lackieren von Polymeren ist eine sehr verbreitete Form, die Eigenschaften der Polymere zu verbessern. Die Lackierung von bahnförmigen Materialien erfolgt an Beschichtungsanlagen. Es ist im Gegensatz zum vakuumtechnischen Bedampfen ein Prozess, welcher unter Atmosphärendruck arbeitet. Der Lack ist in der Regel vor dem Auftrag im flüssigen Zustand und wird auf die Folie durch ein Auftragswerk appliziert. Es gibt mehrere Arten von Auftragswerken, die Auswahl richtet sich nach der Viskosität des Lackes. Für niederviskose Lacke, wie ORMOCER®-Lacke, wird eine Rasterwalze benutzt. Höherviskose Lacke und Klebstoffe werden mit Glattwalzenauftrag aufgetragen. Vor dem Aufwickeln der Folie auf die Rolle muss der aufgetragene Lack getrocknet werden. Die Trocknung erfolgt mit Hilfe der Heißluft, IR-Strahlung oder, bei UV-vernetzbaaren Systemen, durch UV-Strahlung.

Bei der Umsetzung in die Produktionspraxis müssen einige Schwierigkeiten gelöst werden. Eine gute Lackierung setzt voraus, dass das bahnförmige Material mit der richtigen Spannung durch das Wickelsystem transportiert wird. Das Trocknungssystem muss so dimensioniert sein, dass es die aufgetragene Schicht optimal trocknet, ohne das Substratpolymer thermisch zu sehr zu belasten. In der Industrie wird mit Geschwindigkeiten bis zu 1500 m/min lackiert. Diese hohen Geschwindigkeiten stellen hohe Anforderungen an den Lackauftrag und die Materialführung in der Lackieranlage. Mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit nehmen die rheologischen Eigenschaften der Lacke stark an Bedeutung zu [64].

Die Lackierungen im Rahmen dieser Arbeit sind auf einer Pilot-Beschichtungsanlage durchgeführt worden, welche im Bild 20 dargestellt ist. Die technischen Parameter dieser Anlage sind in der Tabelle 9 zusammengefasst.

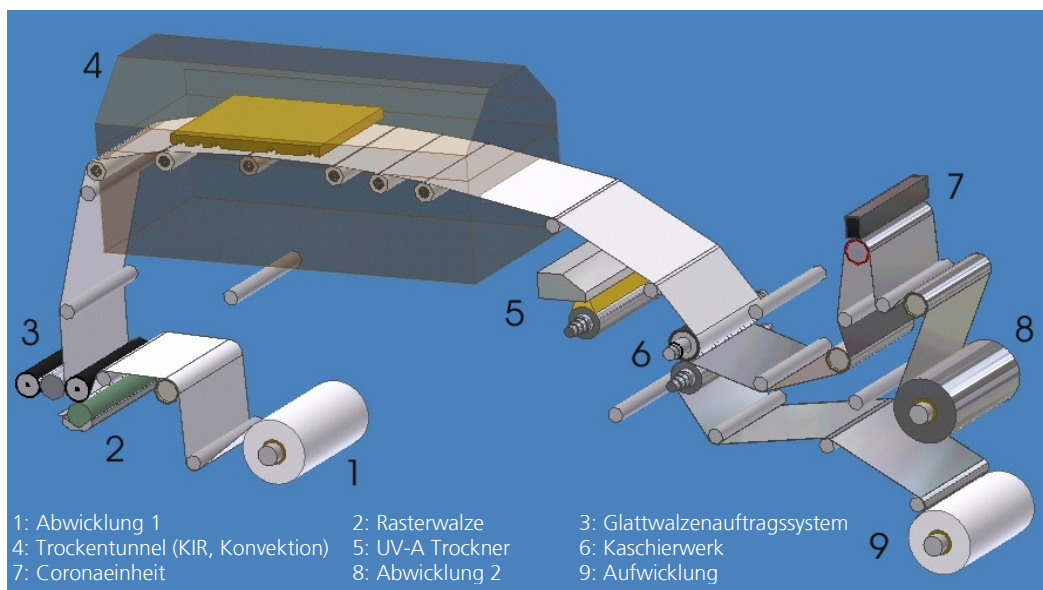


Bild 20: Pilot-Beschichtungsanlage am Fraunhofer IVV.

Tabelle 9: Anlagenparameter der Beschichtungsanlage

	Allgemein	In der Arbeit
Substrat- geometrie	Bandbreite: bis 460 mm Auftragsbreite: bis 420 mm	Bandbreite: 375 mm Auftragsbreite: 335 mm
Auftrags- system	Glattwalzen- oder Rasterwalzen- Auftrag, wahlweise im Gleich- oder Gegenlauf	Rasterwalzenauftrag in Gegenlauf
Coroneinheit	Metall- oder keramische Elektroden; 130 – 1300 W/500 mm	Metallelektroden 230 W/500 mm
Trocknung	Konvektions-Trockentunnel (1,5 m Länge, 2000 m ³ /h; 23 – 110 °C), mit 5 Kurz-Infrarot Strahler (je 2 kW Leistung). UV-Trocknung – 50-300 W/cm (Hg- Spektrum)	Konvektions-Trockentunnel (1,5 m Länge, 2000 m ³ /h; 105 °C), mit 3 Kurz-Infrarot Strahler (je 1,2 kW Leistung).
Bahn-Regelung	Bahngeschwindigkeit: max. 30 m/min Abwicklung und Aufwicklung – stufenlos regelbar	Bahngeschwindigkeit: 3,2 m/min

Für die Lackierungen mit den ORMOCER®-Lacken wurde als Auftragssystem eine Rasterwalze mit einem Schöpfvolumen von 8 g/m² verwendet. Die Rasterwalze läuft im „Reverse“ Betrieb, was bedeutet, dass sich die Rasterwalze in entgegengesetzter Richtung zur Folienlaufrichtung dreht. Die Folie wird dabei über die so genannte „Presseur-Walze“

mit Gummibezug geleitet. Diese Konfiguration ermöglicht auch bei niedrigen Auftragschichtdicken die Herstellung von völlig geschlossenen Lackschichten. Das Funktionsprinzip dieses Auftragsverfahrens ist im Bild 21 dargestellt.

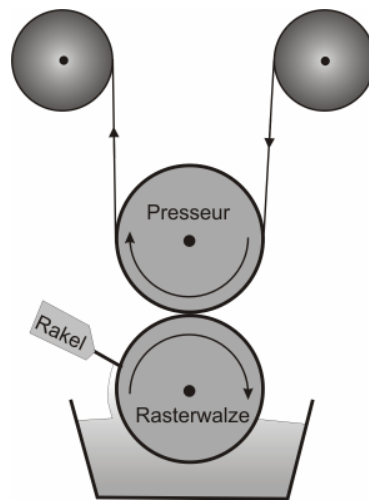


Bild 21: Funktionsprinzip des „Reverse Gravure“ Auftragsverfahrens [65]

In dieser Arbeit verwendeten ORMOCER®-Lacke wurden von Fraunhofer ISC zu Verfügung gestellt. Es handelt sich um thermisch härtende Systeme. Die Härtung erfolgte bei dem Durchlauf der lackierten Folie durch einen Trockentunnel mit Heißluft und angeschlossener IR – Bestrahlung. Die Trocknungsstrecke beträgt 1,5 m, was bei den gefahrenen Geschwindigkeiten von 3,3 Meter/Minute eine Durchlaufzeit von 27 Sekunden bedeutet. Nach der Aufwicklung der lackierten Rolle, wurde diese Rolle noch fünf Tage in einem Klimaschrank bei 60 °C gelagert. Diese Lagerung unterstützt die vollständige Vernetzung des Lackes.

Im Falle von ETFE-Folie wurde die Coronavorbehandlung eingesetzt, weil diese Folie sonst eine zu geringe Oberflächenenergie hätte. In allen anderen Fällen wurde auf die Corona-Vorbehandlung verzichtet. Der Grund war, dass alle anderen Oberflächen (PET und SiO_x-Schichten) eine ausreichende Oberflächenenergie für eine ORMOCER®-Lackierung aufweisen.

Zusätzlich zu den Rolle-zu-Rolle Lackierungen auf der Beschichtungsanlage wurden einige Muster im Handlackierverfahren hergestellt. Diese Arbeiten wurden am Fraunhofer ISC in Würzburg durchgeführt. Bei den Handlackierungen wurde der Lack mit einer Rakel auf ein DIN A4 großes Muster aufgetragen. Anschließend ist das lackierte Muster für zwei Stunden

im 130 °C heißen Ofen getrocknet worden. Für Untersuchungen der Wassersorption der ORMOCER®-Lacke sind beidseitig lackierte BOPP-Muster durch ein Tauchlackierverfahren am Fraunhofer IVV hergestellt worden. Die Trocknung und Aushärtung erfolgte bei 80°C für sieben Tage.

3.2.2 Vakuumtechnische Bandbeschichtung

Um bessere Barriereigenschaften der Polymerfolien zu erzielen, können diese im Vakuum mit anorganischen Schichten bedampft werden. Die Auswahl der Beschichtungsmaterialien und des Beschichtungsverfahrens richten sich nach den Anforderungen, welche das fertige Produkt erfüllen soll. Das gängigste Verfahren für die Erhöhung der Barriereigenschaften von Verpackungsfolien ist die Aluminium-Bedampfung [66 - 68]. Die Al-bedampften Folien haben eine hohe Barriere und zeigen positive visuelle Effekte nach dem Bedrucken dieser Materialien durch die Reflektion des Lichtes an der Al-Schicht [69]. Für Anwendungen, bei denen Transparenz im sichtbaren Spektralbereich gefordert ist, sind die metallisierten Folien jedoch nicht geeignet. Als transparente anorganische Barrierschichten werden Siliziumoxide und Aluminiumoxide angesetzt [70 - 72].

In dieser Arbeit sind alle anorganischen Schichten durch das thermische Verdampfen des anorganischen Materials hergestellt worden. Dieses Verfahren wird als PVD (Physical Vapour Deposition)-Verfahren genannt. Die dazu nötige Energie wurde durch einen Elektronenstrahl dem zu verdampfenden Material zugeführt. Die Erzeugung dünner Schichten unter Vakuum nach dem PVD-Verfahren verläuft grundsätzlich über drei Stadien:

1. Die Überführung des Schichtmaterials in den gasförmigen Zustand
2. den Transport des Dampfes durch die verdünnte Gasatmosphäre zwischen der Quelle und dem Substrat
3. die Kondensation des vor dem Substrat angelangten Dampfes auf dessen Oberfläche, gefolgt von der Ausbildung einer dünnen Schicht.

Bei der Verdampfung treten die Atome mit der relativ geringen kinetischen Energie der Wärmebewegung aus dem flüssigen bzw. bei der Sublimation aus dem festen Körper aus. Die Verdampfungstemperaturen liegen zwischen 1500 K und 2500 K [73].

Für eine erfolgreiche Bedampfung sind auch die Eigenschaften der Substratoberfläche entscheidend. Die Substratoberflächen werden deswegen direkt in der Vakuumkammer mit Plasma vorbehandelt. Diese Vorbehandlung reinigt die Oberfläche und erhöht die

Oberflächenenergie des Substrates. Bei teilkristallinen Polymeren, wie z. B. PET, zerstört die Plasmavorbehandlung kristalline Bereiche, welche für die Adhäsionsausbildung mit der aufgedampften Schicht ungünstig sind [58]. Die Plasmavorbehandlung der Substratfolie wurde standardmäßig bei allen SiO_x -Bedampfungen durchgeführt.

Die in dieser Arbeit verwendeten SiO_x -Schichten wurden bei der Firma ALCAN Packaging Services (Neuhausen/Schweiz) auf einer Elektronenstrahl-Pilotbedampfungsanlage (Bild 22) aufgedampft.

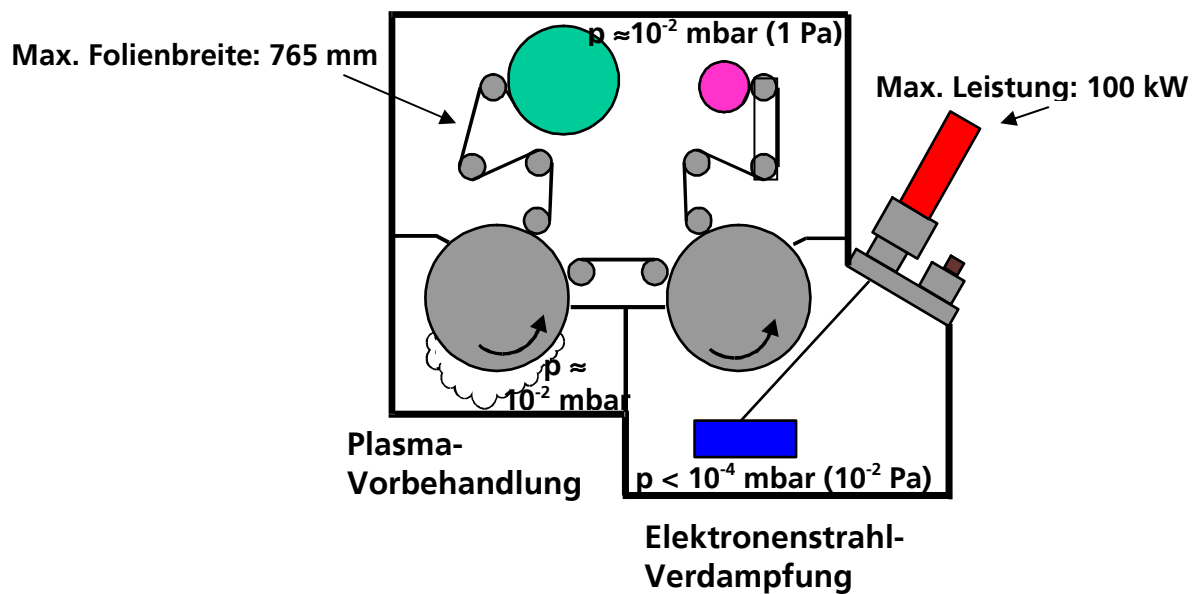


Bild 22: Schematisches Bild der Pilotanlage bei Alcan Packaging Services (Neuhausen, Schweiz). Abbildung mit freundlicher Genehmigung der Fa. ALCAN Packaging Services

3.3 Analytik

3.3.1 Permeationsmessungen

3.3.1.1 Messungen der Sauerstoffdurchlässigkeit

Zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit wird die zu prüfende Folie zwischen zwei Teilen einer Meßzelle eingespannt. Die Messung wird bei 23 °C und 50 % relative Feuchte durchgeführt. Der in den oberen Kammerteil einströmende Sauerstoff permeiert durch die Folie und wird zusammen mit dem durch den unteren Kammerteil einströmenden Trägergas (95 % N₂; 5 % H₂) in den elektrochemischen Sensor geleitet. Das Elektrodensystem des Sensors besteht aus einer Graphit-Kathode und einer porösen Cadmium-Anode. Ein Sauerstoffmolekül erzeugt durch Oxidation von 2 Cadmiumatomen 4 Elektronen, so dass die geflossene Ladung direkt proportional zur Menge des in den Sensor gelangten Sauerstoffs ist [56]. Die Messungen wurden nach der Norm DIN 53380-3 [74] durchgeführt. Die Messergebnisse sind in den in der technischen Praxis üblichen Einheiten [cm³(STP)/m²·Tag·bar] angegeben. Zusätzlich dazu werden in den Grafiken auch die SI-Einheiten [mol/m²·s·Pa] angezeigt. Für ein ideales Gas beträgt der Umrechnungsfaktor: 1 cm³(STP)/m²·Tag·bar = 5,0945 · 10⁻¹⁵ mol/m²·s·Pa. Die Durchlässigkeitsmessungen wurden an zwei Geräten durchgeführt. Für Proben ohne anorganische Schicht und damit mit höheren Durchlässigkeitswerten wurde das Gerät Quadrox genommen (Messgrenze ca. 0,1 cm³(STP)/m²·Tag·bar). Für Proben mit mindestens einer anorganischen Schicht wurde das Gerät Mocon Oxtran 2/20 mit einer niedrigeren Messgrenze (ca. 0,01 cm³(STP)/m²·Tag·bar) verwendet. Die Sauerstoffdurchlässigkeit wird in dieser Arbeit mit dem Symbol Q_{O₂} bezeichnet.

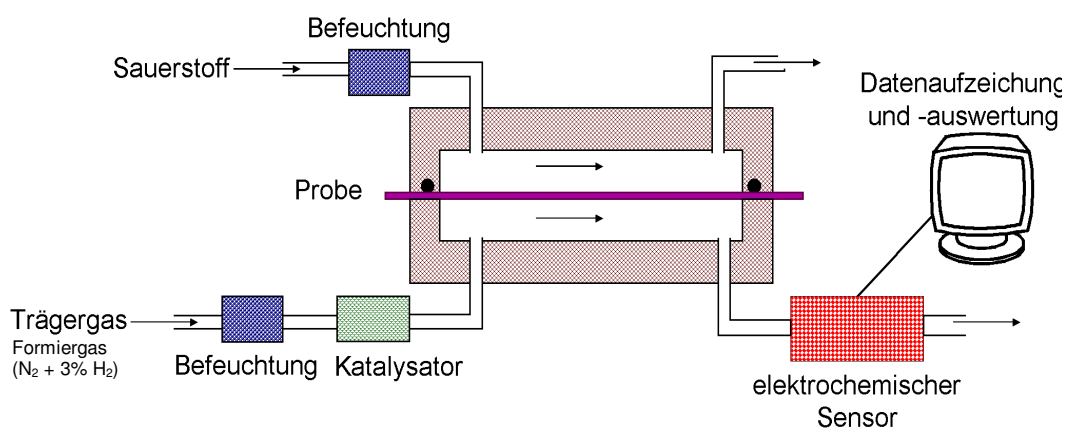


Bild 23: Messprinzip Sauerstoffdurchlässigkeit

3.3.1.2 Messungen der Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit erfolgt ähnlich wie die Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit. In der oberen Kammer wird mit einer befeuchteten Fritte über ein Schwefelsäure-Wasser Gemisch ein vorgegebener Wasserdampf-Partialdruck eingestellt. Durch die untere Hälfte wird vorgetrockneter Stickstoff geleitet, der den permeierenden Wasserdampf abtransportiert. Das Trägergas strömt durch eine Elektrolysezelle, die aus zwei dünnen, kontaktfrei gewickelten Platindrähten besteht, die mit Phosphorpentoxid beschichtet sind. Durch die angelegte Spannung wird das durch Phosphorpentoxid aufgenommene Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt. Der benötigte Strom ist ein direktes Maß für die Menge des permeierten Wasserdampfs [42].

Die Standardmessbedingungen sind 23 °C, das Feuchtegefälle über der Probe beträgt 85 % relative Feuchte. Die Messungen wurden nach der Norm ISO15106-3 [75] durchgeführt. Die Messergebnisse sind in den in der technischen Praxis üblichen Einheiten [$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$] angegeben. Zusätzlich dazu sind in den Grafiken auch die SI-Einheiten [$\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$] angezeigt. Bei 23 °C und einem Feuchtegefälle von 85 % ist der partielle Wasserdampfdruckunterschied 22,7 mbar. Daraus ergibt sich folgender Umrechnungsfaktor: $1 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} = 2,83 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird in dieser Arbeit mit dem Symbol $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ bezeichnet.

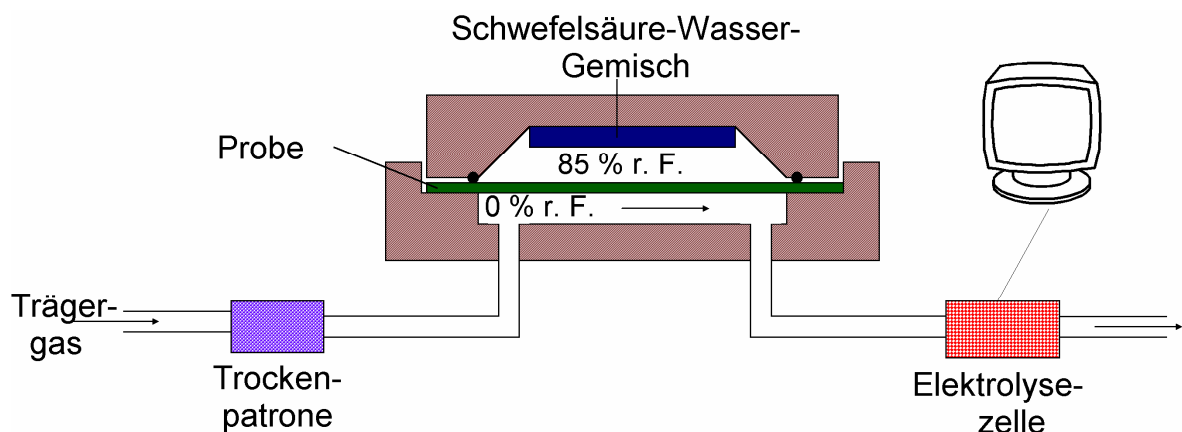


Bild 24: Messprinzip Wasserdampfdurchlässigkeit

3.3.2 Oberflächenanalyse

Die Oberflächeneigenschaften der Substratfolien und der Barrierschichten sind entscheidend für die Barrierewirkung dieser Schichten, haben aber auch einen Einfluss auf die Struktur und daraus resultierende Barriereigenschaften der darauf folgenden Schichten.

Die Oberflächentopographie ist besonders entscheidend für die Qualität und Defekthäufigkeit der anorganischen Schichten. Die Oberflächentopographie wurde mittels Rasterelektronmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie gemessen.

3.3.2.1 Rasterelektronmikroskopie - REM

Das Rasterelektronmikroskop ist das Standardgerät zur Darstellung der Topographie von Oberflächen. Die untersuchte Probe wird mit einem feinen Elektronenstrahl auf der Oberfläche rasterförmig abgetastet. Die zurückgestreuten Elektronen und die Sekundärelektronen werden aufgefangen, verstärkt und zur Helligkeitssteuerung des Bildschirms benutzt. Es entsteht, ähnlich wie in einem Fernsehgerät, ein Bild der Oberfläche. Sein Kontrast wird durch die geometrische Struktur der Probe und die unterschiedliche Wechselwirkung mit chemisch verschiedenen Bereichen erzeugt [76]. Nachteil dieser Methode ist, dass man nur ein Bild als Ergebnis bekommt, eine numerische Bewertung der Oberfläche wird aber durch diese Methode nicht geliefert.

Da die in dieser Arbeit untersuchten polymeren Folien nicht leitfähig sind, war es notwendig die Muster vor der REM-Analyse mit einer ca. 10 nm dicken Goldschicht zu besputtern, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Besputterung erfolgte auf einem Sputtergerät Hummer JR unter Argon-Schutzgas bei 14 Pa und 5 kV anliegenden Spannung. Nach 4 Minuten wurde eine ca. 10 nm dicke Goldschicht auf die Proben aufgebracht.

Für die in dieser Arbeit dargestellten REM-Aufnahmen wurde ein Rasterelektronmikroskop HITACHI S4000 vom Institut für Festkörperphysik und Technische Physik der TU München in Garching zu Verfügung gestellt. Die Aufnahmen wurden bei 20 kV Beschleunigungsspannung und 10 μ A Emissionsstrom durchgeführt. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronmikroskops ist im Bild 25 dargestellt, eine typische Abbildung der PET-Oberfläche mit einem Rasterelektronmikroskop ist im Bild 26 gezeigt.

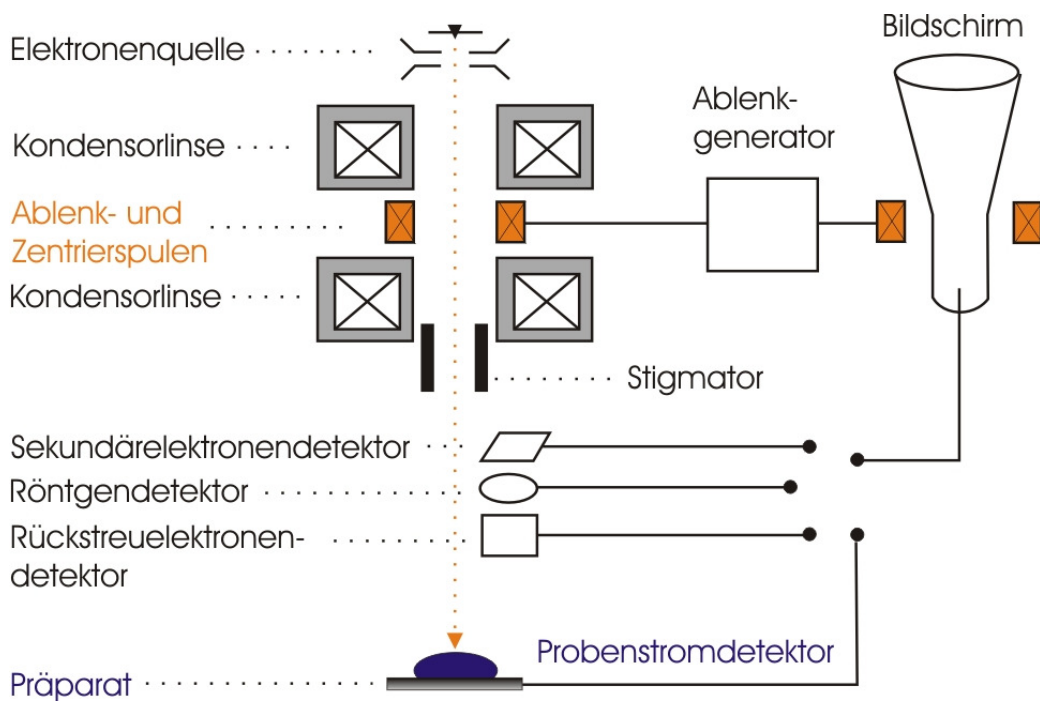


Bild 25: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronmikroskops [77]

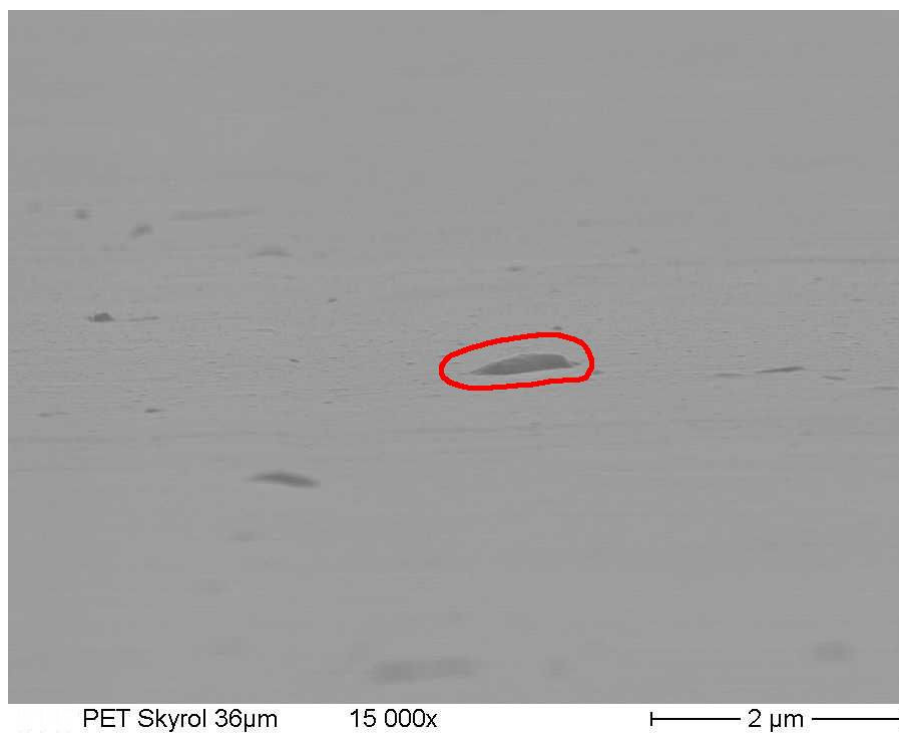


Bild 26: PET-Folienoberfläche (Skyrol 36 µm) mit Antiblockpartikel (rot gekennzeichnet, Kippwinkel ca. 85 °)

3.3.2.2 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM)

Bei der AFM werden Wechselwirkungskräfte zur Abbildung ausgenutzt: Einerseits die anziehenden van-der-Waals-Kräfte und andererseits die abstoßenden Coulomb'schen Wechselwirkungskräfte.

Es existieren bei der Kraftmikroskopie zwei verschiedene Betriebsarten. Während die ersten Rasterkraftmikroskope ausschließlich im Contact-Modus arbeiteten, ist mittlerweile der Non-Contact-Modus ebenfalls etabliert. Die Wechselwirkungskräfte wirken auf eine an einem Federbalken aufgehängte Spitze, was eine Verschiebung des Federbalkens zur Folge hat - optisch nachweisbar mittels des Lichtzeiger-Prinzips: ein Laserstrahl trifft auf die Rückseite des Balkens und wird an einer segmentierten Photodiode reflektiert. Da die Kraft zwischen Probe und Spitze – und somit die Verbiegung des Cantilevers – per Mechanismus konstant gehalten wird, kann die z-Position der Spitze registriert werden. Die Probe wird in x, y-Richtung unter Zuhilfenahme von Piezoelementen gerastert, so dass aus den Bewegungen in x, y,- und z-Richtung die Oberflächenstruktur abgelesen werden kann. Beim Contact-Modus – auch bezeichnet als statische AFM, befindet sich die Spitze in mechanischem Kontakt zur Probenoberfläche; beim Non-Contact-Modus (dynamische AFM) hingegen schwebt die Spitze lediglich über der Probe ohne dass sich die Elektronenhüllen der Atome von Spitze und Probe durchdringen. Ein Hybrid von beiden stellt der sogenannte Tapping-Mode dar, bei welchem die Spitze während jeder Schwingungsperiode einmal kurz die Oberfläche berührt (Diese Beschreibung wurde [78] entnommen).

Im Gegensatz zu klassischen Tastschnittverfahren zur Ermittlung von Oberflächenprofilen [79] sind bei Rasterkraftmikroskopie die Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche wesentlich kleiner. Dadurch werden Artefakte vermieden, die sonst bei Kunststoffoberflächen häufig auftreten, indem durch die hohen wirksamen Kräfte die Probenoberfläche durch die Messung selbst verändert wird.

Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist im Bild 27 gezeigt.

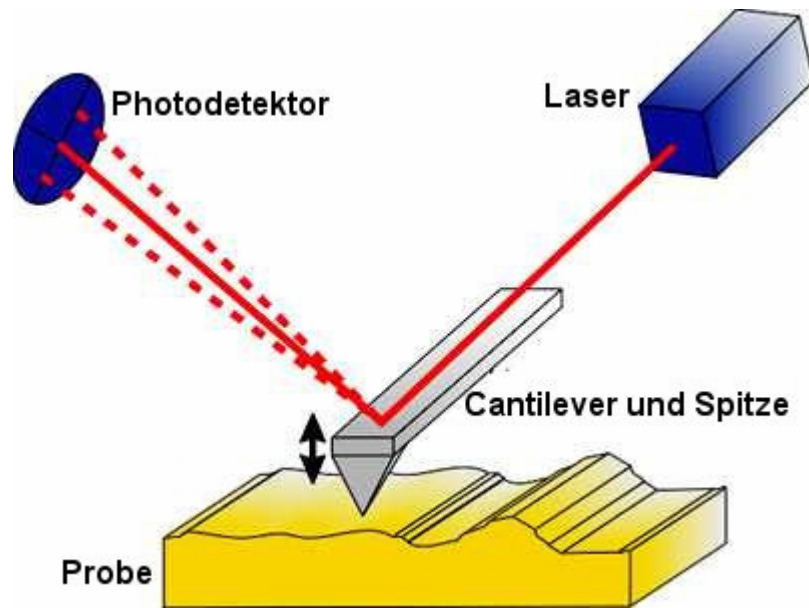


Bild 27: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [80]

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird zuerst ein topographisches Oberflächenbild über eine Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}$ aufgezeichnet. Nachdem dieses Bild erstellt wurde, kann man durch dieses Bild einen Schnitt legen und die Parameter, wie quadratische Rauheit R_q und arithmetische Rauheit R_a errechnen.

Zur Auswertung der arithmetisch und quadratisch gemittelten Oberflächenrauheiten [56] muss die mittlere Höhe h_0 aller gemessenen Höhen $h(x,y)$ bei n Datenpunkten über

$$h_0 = \frac{1}{n} \sum_{x,y=1}^n h(x,y) \quad (34)$$

ermittelt werden.

Die arithmetische Rauheit R_a ist definiert als Mittelwert der Höhenabweichung von der mittleren Höhe über

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{x,y=1}^n |h(x,y) - h_0| \quad (35)$$

Die quadratische Rauheit R_q ist definiert als Mittelwert der quadratischen Höhenabweichungen von der mittleren Höhe über

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{x,y=1}^n \{h(x,y) - h_0\}^2} \quad (36)$$

Die AFM-Untersuchungen für diese Arbeit wurden zu einem Teil an dem Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (Fraunhofer IZM) mit dem Gerät Veeco/Digital Instruments D5000 von Herrn Dr. Merkel durchgeführt. Der andere Teil wurde an der Technischen Universität Bratislava gemessen.

Auf den Bildern 28-30 sind Beispiele von AFM-Aufnahmen gezeigt. Bild 28 zeigt eine dreidimensionale graphische Darstellung, Bild 29 eine zweidimensionale Darstellung. Bild 30 zeigt eine Profil-Aufnahme, welche als Grundlage für die Berechnung der Rauheitswerte dient.

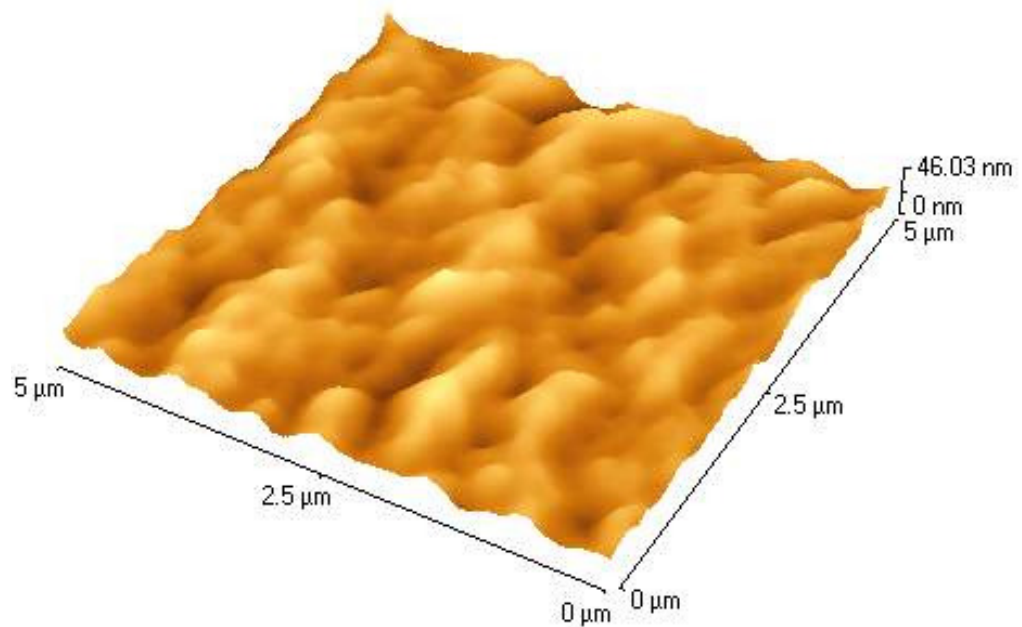


Bild 28: Dreidimensionale AFM-Aufnahme der in dieser Arbeit verwendeten ETFE-Folie

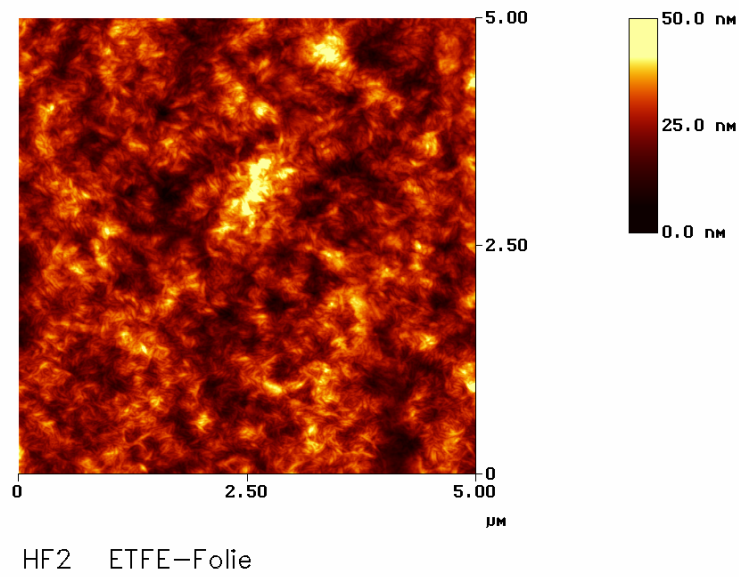


Bild 29: Zweidimensionale AFM-Aufnahme der in dieser Arbeit verwendeten ETFE-Folie (andere Stelle als im Bild 28)

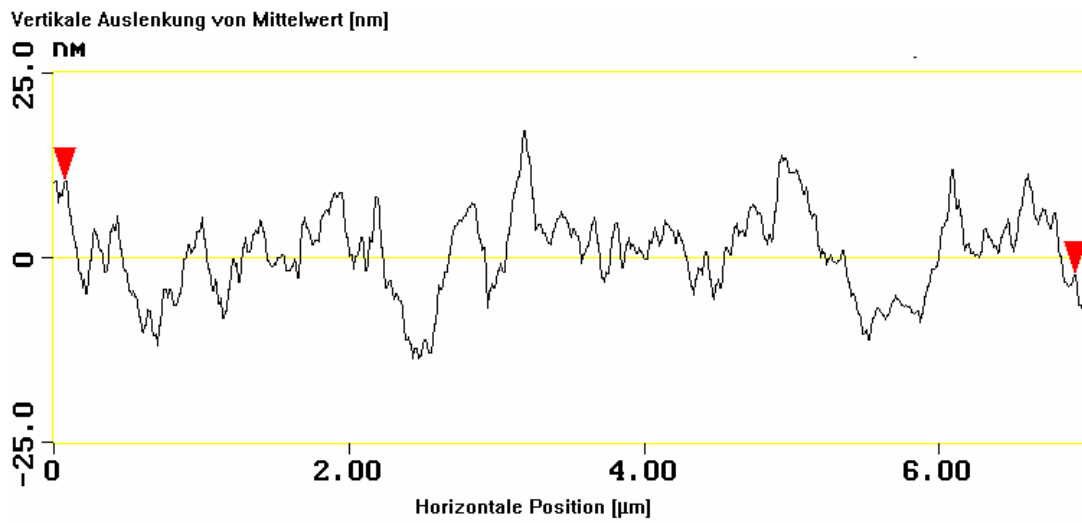


Bild 30: Profil-Aufnahme der in dieser Arbeit verwendeten ETFE-Folie (Grundlage für die Berechnungen der Rauheitswerte)

3.3.3 Schichtdickenmessungen

Schichtdickenmessungen der Barrierschichten dienen zur Produktionskontrolle, aber auch als Grundlage für die Berechnungen der ORMOCER®-Durchlässigkeiten in den Systemen ohne aufgedampfte anorganische Schicht sowie als Grundlage für die Berechnungen der Defekthäufigkeiten in den SiO_x-Schichten.

Die Schichtdicke der Barrierschichten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie gemessen. Die untersuchten Proben mussten zuerst mechanisch beansprucht werden, um die anorganischen Schichten zu brechen. Die Probe wurde im nächsten Schritt in flüssigem Stickstoff gebrochen. Die Analyse erfolgte an der Bruchkante. Für die Erhöhung der Leitfähigkeit der Proben war es notwendig, die Proben mit Gold zu besputtern (näheres in Kap. 3.3.2.1). Die Schichtdicke der Goldschicht beträgt 10 nm. Deswegen wurden von allen gemessenen Werten 10 nm abgezogen. Die Schichtdicken wurden mittels eines graphischen Programms ermittelt, welches in der Bildbearbeitungssoftware des Rasterelektronenmikroskops integriert ist. Die Abweichungen der Schichtdickenbestimmung werden auf ± 10% geschätzt. Diese Abweichungen kommen zu Stande wegen der Positionierung der gemessenen Kante. Wenn diese Kante nicht im 90° Winkel zu der Beobachtungsebene steht, entspricht die ermittelte Schichtdicke nicht exakt der Realität. Bilder 31 und 32 zeigen die Schichtdickenbestimmung einer ORMOCER®-Schicht sowie einer anorganischen SiO_x-Schicht.

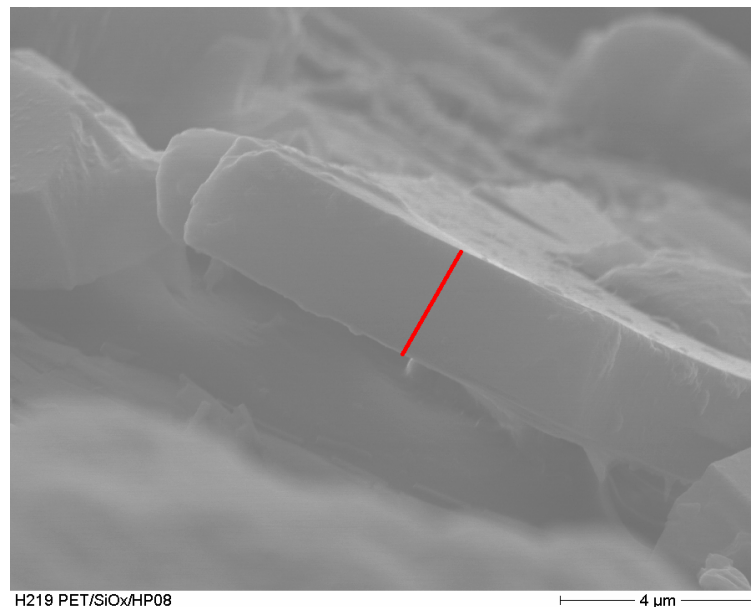


Bild 31: Schichtdickenbestimmung des ORMOCER®-Lackes (Schichtdicke ca. 1,8 μm, Kippwinkel ca. 90°)

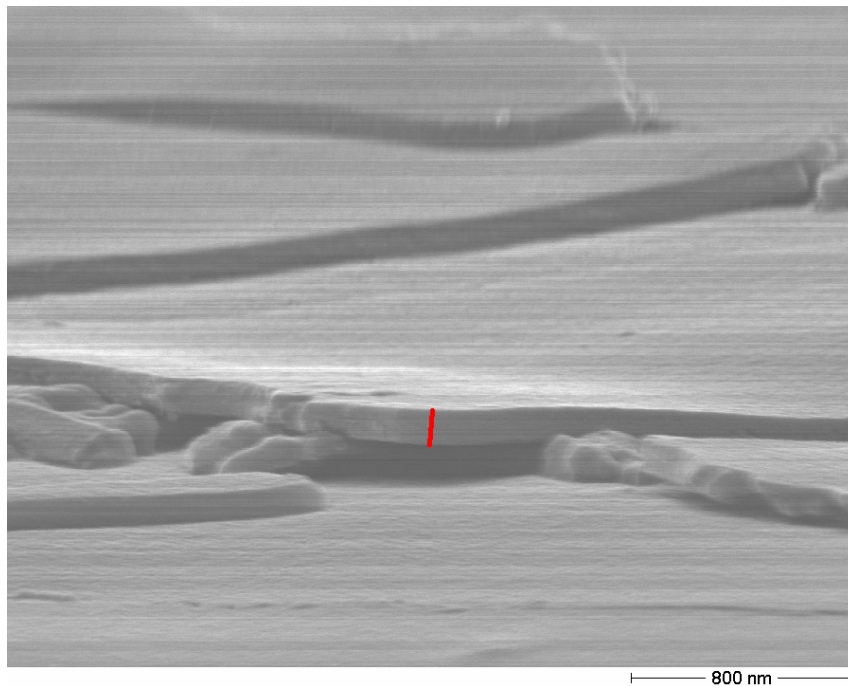


Bild 32: Schichtdickenbestimmung der SiO_x-Schicht (Schichtdicke ca. 0,1 µm, Kippwinkel ca. 88°)

3.3.4 Wassersorptionsisothermen der Barriersysteme

Die Wasserdampfaufnahmefähigkeit und somit die Sorptionsisothermen der Proben wurden mit McBain-Waagen ermittelt [79, 81]. Die McBain-Waagen sind ein Eigenbau des Lehrstuhls für Drucktechnik und Photochemie in Bratislava, der schematische Aufbau dieser Apparatur ist im Bild 33 dargestellt. Die Probe mit einer Fläche von ca. 25 cm² wird auf eine sehr feine Spirale aus Quarzglas mit einem Durchmesser von 0,2 mm gehängt. Die relative Feuchte der umliegenden Atmosphäre wird kontinuierlich geändert. Gemessen wird die Bewegung der Spirale bei Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur von 30 °C (303,16 K). Aus diesen Änderungen wird der Gewichtszuwachs und damit die Menge des sorbierten Wasser berechnet. Nach mehreren Durchläufen erhält man die Adsorptions/Desorptions-Kurven für die Schichtsysteme. Aus dem Verlauf der Kurven ist abzuleiten, wie viel Wasser das Schichtsystem sorbieren, bzw. desorbieren kann und wie viel Wasser irreversibel in der Probe verbleibt.

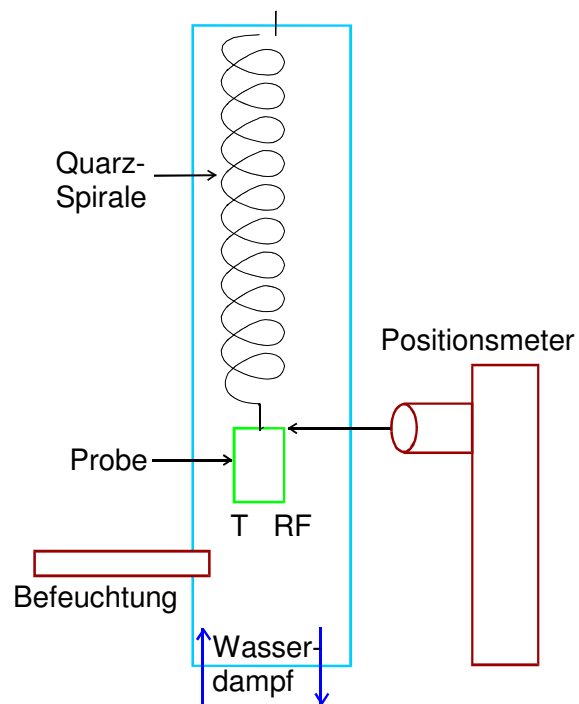


Bild 33: Schematischer Aufbau der McBain-Waagen am Lehrstuhl für Drucktechnik und Photochemie in Bratislava

4 Ergebnisse

In diesem Teil sind die Ergebnisse der Untersuchungen an den hergestellten Barriersystemen zusammengestellt.

Auf die Substratfolien wurden Barrierschichten so aufgebaut, dass sich immer eine anorganische Schicht und eine ORMOCER® (OR) - Schicht abwechselten. Es wurden zwei Arten von Schichtkombinationen produziert, zum einem beginnend mit einer SiO_x-Schicht zum anderem beginnend mit einer OR-Schicht, was am Schluss zu folgenden Schichtaufbauten führte:

1. Substratfolie-SiO_x-OR-SiO_x-OR
2. Substratfolie-OR-SiO_x-OR-SiO_x

Der gesamte Überblick aller hergestellten und analysierten Systeme ist in der Tabelle 10 dargestellt:

Tabelle 10: Übersicht der hergestellten Barriersysteme

Serie	Substrat	Schritt				Bemerkung
		1	2	3	4	
A	ETFE	ETFE/SiO _x	ETFE/SiO _x /OR01	ETFE/SiO _x /OR01/SiO _x		R2R
B			ETFE/SiO _x /OR08	ETFE/SiO _x /OR08/SiO _x		R2R
C	PET	PET/SiO _x	PET/SiO _x /OR01	PET/SiO _x /OR01/SiO _x		R2R
D			PET/SiO _x /OR01	PET/SiO _x /OR01/SiO _x	PET/SiO _x /OR01/SiO _x /OR01	R2R
E			PET/SiO _x /OR01	PET/SiO _x /OR01/SiO _x		Hand
F			PET/SiO _x /OR08	PET/SiO _x /OR08/SiO _x	PET/SiO _x /OR08/SiO _x /OR08	R2R
G			PET/SiO _x /OR08	PET/SiO _x /OR08/SiO _x		R2R
H			PET/SiO _x /OR08	PET/SiO _x /OR08/SiO _x	PET/SiO _x /OR08/SiO _x /OR08	R2R
I			PET/SiO _x /OR08	PET/SiO _x /OR08/SiO _x		Hand
J	ETFE	ETFE/OR01	ETFE/OR01/SiO _x	ETFE/OR01/SiO _x /OR01		R2R
K		ETFE/OR08	ETFE/OR08/SiO _x	ETFE/OR08/SiO _x /OR08		R2R
L	PET	PET/OR01	PET/OR01/SiO _x	PET/OR01/SiO _x /OR01		R2R
M		PET/OR01	PET/OR01/SiO _x	PET/OR01/SiO _x /OR01		Hand
N		PET/OR08	PET/OR08/SiO _x	PET/OR08/SiO _x /OR08	PET/OR08/SiO _x /OR08/SiO _x	R2R
O		PET/OR08	PET/OR08/SiO _x	PET/OR08/SiO _x /OR08		R2R
P		PET/OR08	PET/OR08/SiO _x	PET/OR08/SiO _x /OR08		Hand

Erklärung: Probe B2 bedeutet ETFE/SiO_x/OR08 aus der Serie B
 Probe D3 bedeutet PET/SiO_x/OR01/SiO_x aus der Serie D
 Proben C1 – I1 sind identisch (PET/SiO_x)
 R2R: Rolle-zu-Rolle Versuche; Hand: Handlackierungen (näheres in Teil 3)

Die Bestimmung der Durchlässigkeitswerte der hergestellten Proben erwies sich als problematisch aus mehreren Gründen:

Die Messungen dauern physikalisch bedingt sehr lange Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands. Die Messzeiten verlängern sich bei den Proben mit hohen Barriereigenschaften (unterhalb $0,1 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{Tag}\cdot\text{bar}$ bzw. $0,1 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{Tag}$) um bis zu mehrere Tage. Da die Kapazität des Messlabors nicht mehrere Messungen zuließ, konnten keine Mehrfachbestimmungen der Proben mit statistischer Auswertung durchgeführt werden. Standardmäßig wurde deswegen bei jeder Probe eine Doppelbestimmung durchgeführt. Wenn bei den Messergebnissen die Unterschiede größer als 10 % waren, wurde eine Nachmessung gemacht. Bei allen Proben ohne anorganische Schicht wurde als Barrierewert der arithmetische Durchschnitt der zwei Messungen angegeben, welche innerhalb einer Toleranzgrenze von 10 % lagen. Bei den Proben mit anorganischer Schicht wurde als Messergebnis immer der niedrigste gemessene Wert angenommen. Der Grund dafür ist die Vermutung, dass alle höheren Messwerte durch eine zusätzliche Beschädigung der anorganischen Schicht bei der Probenvorbereitung verursacht sind.

Das zweite Problem, besonders bei den Systemen mit mehreren Barrierschichten, ist die untere Messgrenze der Geräte von $0,01 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{Tag}\cdot\text{bar}$ bzw. $0,01 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{Tag}$. Diese Messgrenze wurde besonders häufig bei der Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit unterschritten. In mehreren Fällen war auch die Wasserdampfdurchlässigkeit der Proben im Bereich der Messgrenze von $0,01 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{Tag}$ gemessen worden. Diese Messgrenze ist nur bedingt ausreichend für die Charakterisierung der Barriereigenschaften der Hochbarriersysteme.

Zurzeit wird deswegen an verschiedenen Stellen an neuen Messverfahren gearbeitet, welche die Messgrenzen um mehrere Größenordnungen nach unten verschiebt. Physikalisch bedingt bleibt aber immer noch das Problem der sehr langen Messzeiten bei Hochbarriereverbunden.

Der zeitliche Verlauf der Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung einer Probe mit relativ hoher Durchlässigkeit und damit einer kurzen Messzeit ist im Bild 34 dargestellt. Bild 35 zeigt die Messung einer Probe mit sehr niedriger Sauerstoffdurchlässigkeit, welche mehrere Tage dauert.

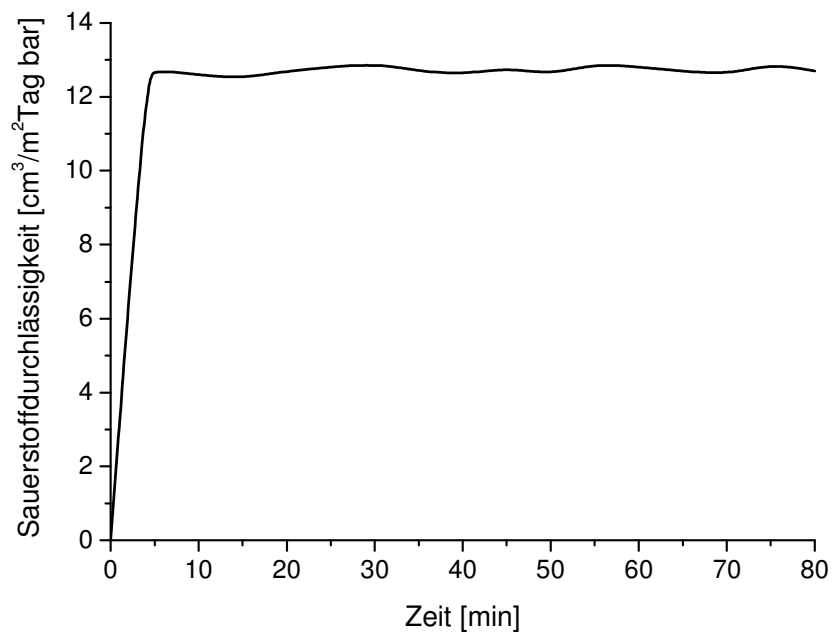


Bild 34: Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung an der Probe O1 (PET/OR08), gemessen an dem Quadrox-Gerät.

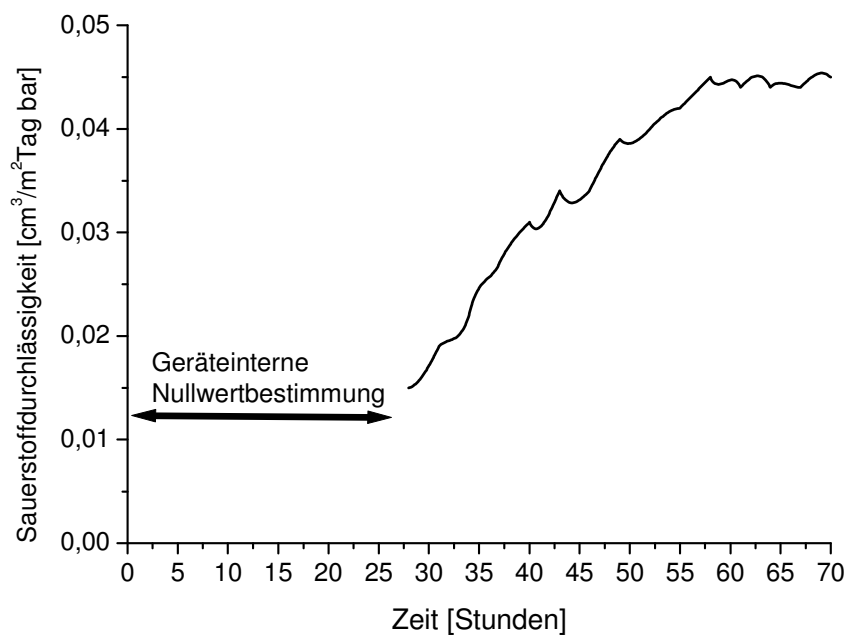


Bild 35: Zeitlicher Verlauf der Sauerstoffdurchlässigkeitsmessung an der Probe D3 (PET/SiO_x/OR08/SiO_x), gemessen an dem Oxtran-Gerät.

4.1 Substratfolien

Im ersten Schritt wurden die Barriereigenschaften der beiden Substratfolien bestimmt. Die gemessene Durchlässigkeit der Substratfolien für Sauerstoff und Wasserdampf zusammen mit der Normierung auf 100 µm Substratschichtdicke sind in der Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Barriereigenschaften der Substratfolien

Folie	Q_{O_2} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar} \right]$	Q_{H_2O} (23 °C, 85%-0% r. F.) $\left[\frac{g}{m^2 \cdot Tag} \right]$
PET 36 µm	37,6	8,79
PET normiert auf 100 µm	13,53	3,16
ETFE 150 µm	484	0,89
ETFE normiert auf 100 µm	726	1,34

Die PET-Folie hat aufgrund ihrer polaren Struktur eine relativ geringe Sauerstoffdurchlässigkeit und relativ hohe Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei der unpolaren ETFE-Folie ist die Wasserdampfdurchlässigkeit niedriger, die Sauerstoffdurchlässigkeit dagegen signifikant höher im Vergleich zu der PET-Folie.

Für die Qualität der aufgetragenen Barrierschichten sind die Oberflächeneigenschaften der Substratfolien entscheidend. Auf den Bildern 36 und 37 sind die REM-Aufnahmen der Substratoberflächen abgebildet. Die Oberfläche der PET-Folie auf dem Bild 36 ist glatt, störend wirken nur die eingebauten Antiblockpartikel. Auf der Oberfläche der ETFE-Folie auf dem Bild 37 sind keine Antiblockpartikel vorhanden, die Rauheit dieser Folie ist aber um eine Größenordnung höher in Vergleich zu der PET-Folie.

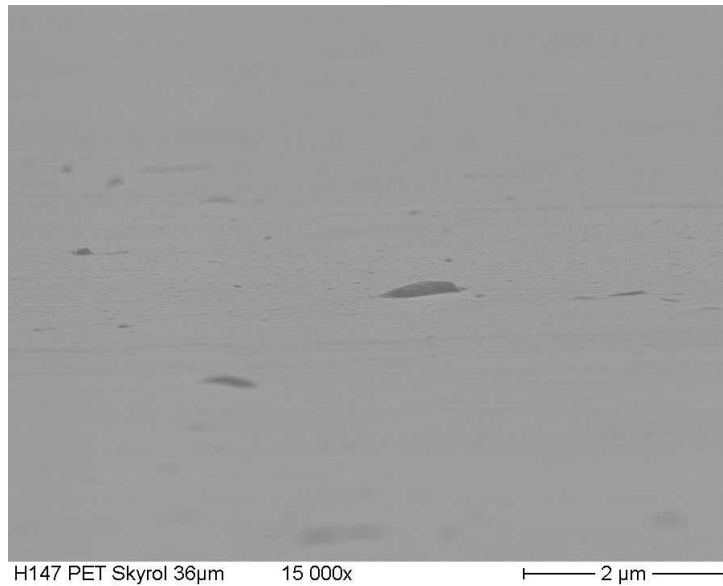


Bild 36: PET-Folienoberfläche (Skyrol 36 µm) mit Antiblockpartikel (Kippwinkel ca. 85 °)

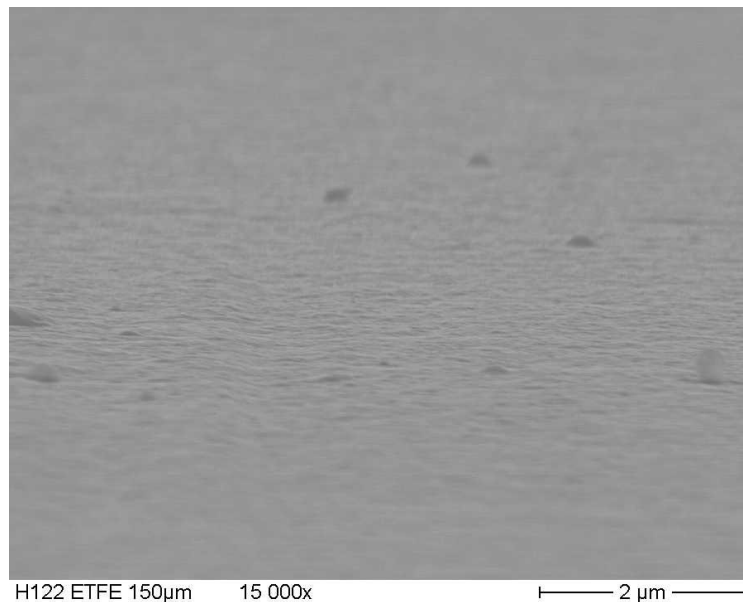


Bild 37: ETFE-Folienoberfläche Oberfläche (Kippwinkel ca. 85 °)

Da REM nur eine visuelle Information bietet, wurden diese Messungen um AFM-Untersuchungen ergänzt. Auf dem Bild 38 ist die AFM-Abbildung der PET-Folie dargestellt, die AFM Abbildungen der ETFE-Folie sind im Kapitel 3.3.2.2 auf den Seiten 53 und 54 gezeigt. Die aus den AFM-Messungen ermittelten Rauheitswerte sind in der Tabelle 12 zusammengefasst.

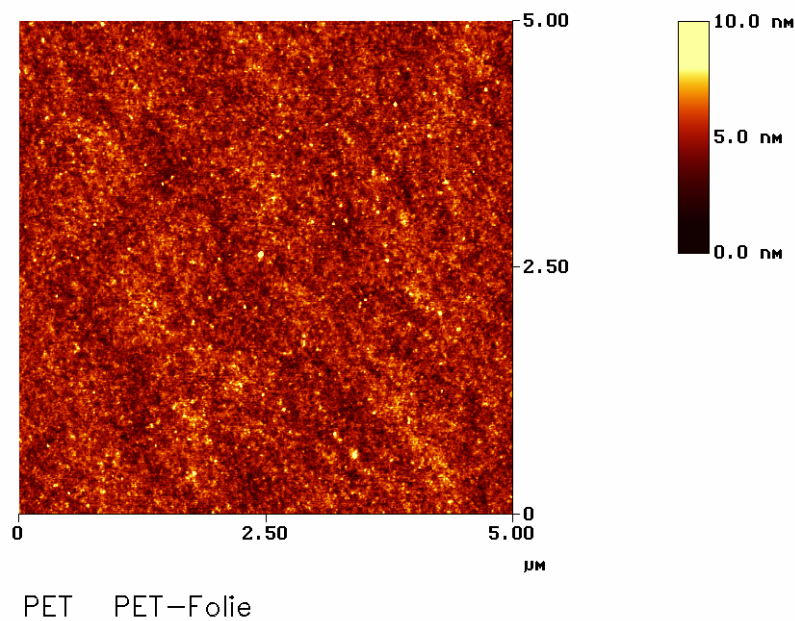


Bild 38: AFM-Aufnahme der zu beschichteten Oberfläche der in dieser Arbeit verwendeten PET-Folie (Skyrol 36 μm).

Tabelle 12: Oberflächenrauheiten der Substratfolien gemessen mit Rasterkraftmikroskopie

Folie	Ra [nm]	Rq [nm]
PET	0,71	0,91
ETFE	5,5	10,4

Die PET Folie hat eine, für weitere Beschichtungen ausreichende Oberflächenenergie von 41 mJ/m^2 . Vom Gesichtspunkt der Oberflächenenergie ist es nicht notwendig, diese Folie vorzubehandeln. Aufgrund der kristallinen Anteile an der Oberfläche von PET-Folie wurde diese Folie unmittelbar vor den Bedampfungen mit einem Niederdruckplasmaverfahren (näheres Kap. 3.1.1.1) vorbehandelt. Die ETFE-Folie hat eine sehr niedrige Oberflächenenergie von 24 mJ/m^2 , was aber typisch für Fluorpolymere ist. Für weitere Beschichtungen musste diese Folie immer vorbehandelt werden. Die Vorbehandlung erfolgte durch Niederdruckplasma vor der SiO_x -Beschichtung und mittels einer Corona-Entladung (näheres in Kap. 3.1.1.2) vor dem Lackieren. Bei der Corona-Vorbehandlung wurde die Oberflächenenergie der ETFE-Folienoberfläche auf ca. 40 mJ/m^2 erhöht. Die Bestimmung der Oberflächenenergie der mit Niederdruckplasma vorbehandelten Proben war nicht möglich gewesen, weil diese in demselben Arbeitsschritt bedampft wurden.

4.2 Schichtaufbauten

4.2.1 Substratfolie-SiO_x-ORMOCER®-SiO_x-ORMOCER®

4.2.1.1 Schritt 1: Substratfolie-SiO_x

Als erster Arbeitsschritt wurden die Substratfolien mit einer 100 nm dicken SiO_x-Schicht bedampft. Die hergestellten Muster wurden auf ihre Oberflächen- und Barriereigenschaften untersucht.

Die Oberflächenanalyse der bedampften Substratfolien (Tab.13; Bilder 39 und 40) zeigte, dass sich durch die SiO_x-Bedampfung die Oberflächenrauheit geringfügig erhöht.

Tabelle 13: Oberflächenrauheiten der Proben gemessen mit Rasterkraftmikroskopie

Folie	Ra [nm]	Rq [nm]
PET 36 µm	0,71	0,91
PET/SiO _x	0,86	1,10
ETFE 150 µm	5,5	8,1
ETFE/SiO _x	6,4	10,4

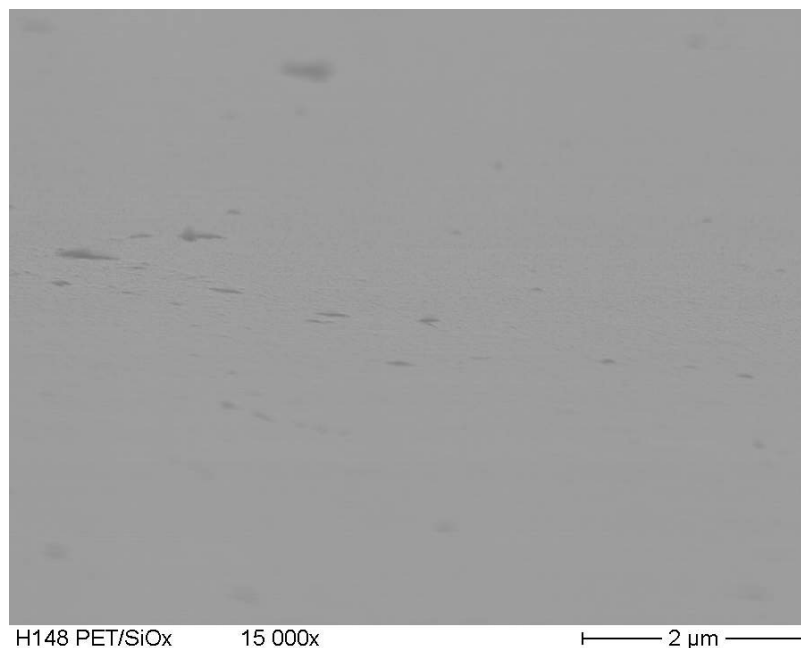


Bild 39: PET/SiO_x (Probe C1) – Abbildung der Folienoberfläche (Kippwinkel ca.85°)

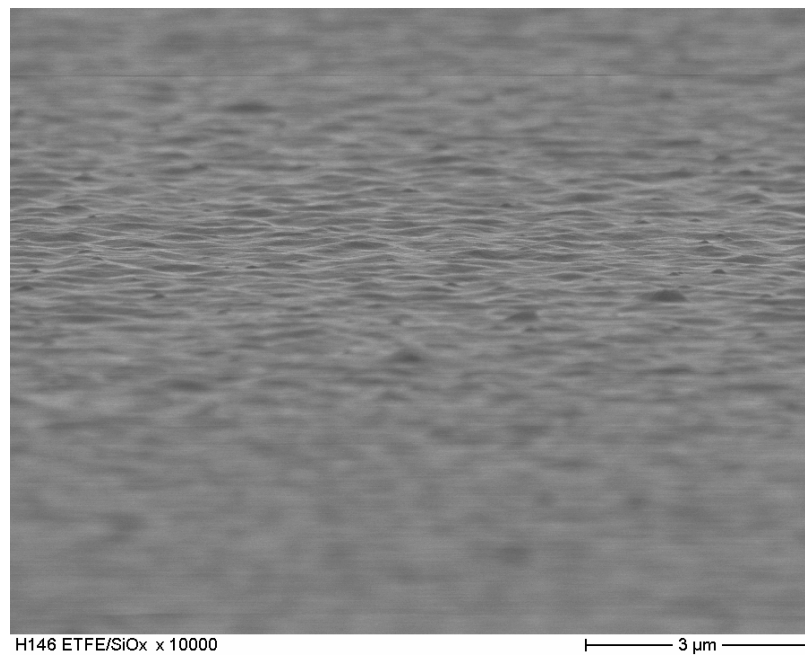


Bild 40: ETFE/SiO_x (Probe A1) - Abbildung der Folienoberfläche (Kippwinkel ca. 85 °)

Die Ergebnisse der Barrieremessungen sind in der Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Barriereigenschaften der SiO_x-bedampften Substratfolien

System	Dicke der Barrierschicht [nm]	Q _{O₂} (23°C, 50% r. F.) [$\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar}$]	Q _{H₂O} (23 °C, 85%→0% r. F.) [$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$]
ETFE/SiO _x	100 ± 10	36,6	0,31
PET/SiO _x	100 ± 10	0,86	0,36

Die Sperrwirkung der anorganischen Schicht wird durch den Barriereverbesserungsfaktor (BIF, näheres Kap. 2.2) beschrieben:

$$BIF = \frac{Q_0}{Q_1} \quad (\text{Gl. 25 von Kap. 2.2})$$

wobei Q₀ die Durchlässigkeit der Substratfolie vor der Beschichtung und Q₁ die Durchlässigkeit der beschichteten Folie ist.

Oberhalb der kritischen Schichtdicke des Polymers spielt die Dicke des Polymers keine Rolle, deswegen ist eine Normierung auf 100 µm Polymerschichtdicke möglich (näheres Kap. 2.2):

$$BIF_{100} \approx \frac{Q_{0,100\mu m}}{Q_1} \quad (\text{Gl. 26 von Kap. 2.2})$$

Die berechneten Barriereverbesserungsfaktoren BIF und BIF_{100} der bedampften ETFE- und PET-Folien sind in der Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Barriereverbesserungsfaktoren (BIF) der bedampften ETFE- und PET-Folien

Probe	Dicke der Barrierschicht [nm]	Sauerstoff-durchlässigkeit		Wasserdampf-durchlässigkeit	
		BIF_{O_2}	$BIF_{O_2,100}$	BIF_{H_2O}	$BIF_{H_2O,100}$
ETFE/SiO _x	100 ± 10	13	20	3	4
PET/SiOx	100 ± 10	44	16	24	9

Die SiO_x-Schicht hat die Sperreigenschaften der beiden Substratfolien signifikant verbessert, weil ein Stofftransport im Wesentlichen nur durch die Defekte in der anorganischen Schicht möglich ist (näheres Kap. 2.2).

Die Verbesserung der Wasserdampfbarriere ist bei beiden Substratfolien kleiner als die der Sauerstoffbarriere. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass für Wasserdampf neben der Permeation durch makroskopische Defekte auch andere Permeationsmechanismen in Frage kommen.

Die Unterschiede in der Oberflächenrauheit der Substratfolien haben offenbar keinen Einfluss auf die Barriereverbesserungsfaktoren der SiO_x-Schichten für Sauerstoff. Die Unterschiede in den Barriereverbesserungsfaktoren bei Wasserdampf können entweder durch die verschiedenen Oberflächenrauheiten, aber auch durch andere Wachstumsmechanismen auf den zwei unterschiedlichen Polymeroberflächen zustande kommen. Eine Auflösung der mikroskopischen Schichtstrukturen in dem dazu notwendigen Größenmaßstab ist zurzeit noch nicht mit vertretbarem Aufwand möglich.

Anhand der erreichten Barrierewerte wurde eine Berechnung der Verteilung der makroskopischen Defekte nach der Gleichung (24) (Kap.2.2) durchgeführt. Da sich mit vertretbarem Aufwand die reale mittlere Defektgröße in der transparenten anorganischen Schicht nicht bestimmen lässt, wurde die mittlere Defektgröße auf 1 µm abgeschätzt und anhand der real gemessenen Durchlässigkeit wurde der Defektabstand ermittelt. Die

Ergebnisse dieser Berechnungen ergeben bei der PET/SiO_x einen mittleren Defektabstand von 55 µm. Dieser Wert entspricht einer Defekthäufigkeit von ca. 32000 Defekte/cm². Bei der ETFE/SiO_x-Folie wurde ein mittlerer Defektabstand von 63 µm ermittelt, was einer Defekthäufigkeit von ca. 24500 Defekte/cm² entspricht. Beide Werte liegen innerhalb der üblichen Grenzen für Defekthäufigkeiten der anorganischen Schichten auf geeigneten Polymerfolien [6], sind aber größer, als die in den Arbeiten [39, 40] ermittelten Defekthäufigkeiten für die SiO_x-Schichten. Die Ergebnisse der numerischen Berechnungen sind auf den Bildern 41 und 42 dargestellt.

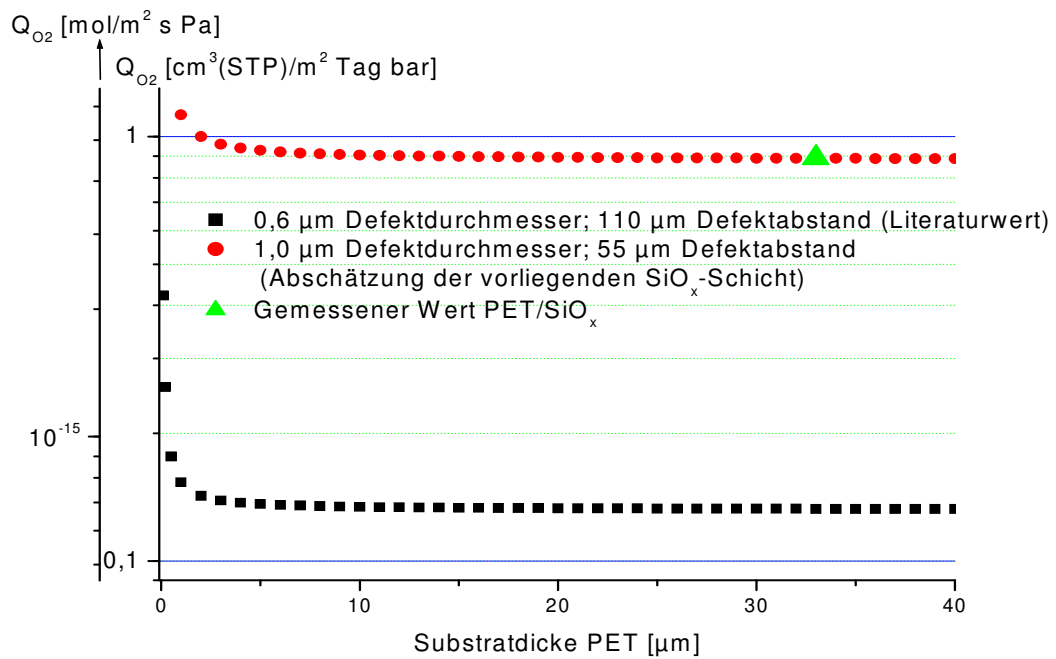


Bild 41: Berechnung der Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von der Substratfoliendicke (PET) nach der Gleichung (24) anhand eines gemessenen Durchlässigkeitswertes. Im Vergleich zu einer defektärmeren SiO_x-Schicht nach [39, 40].

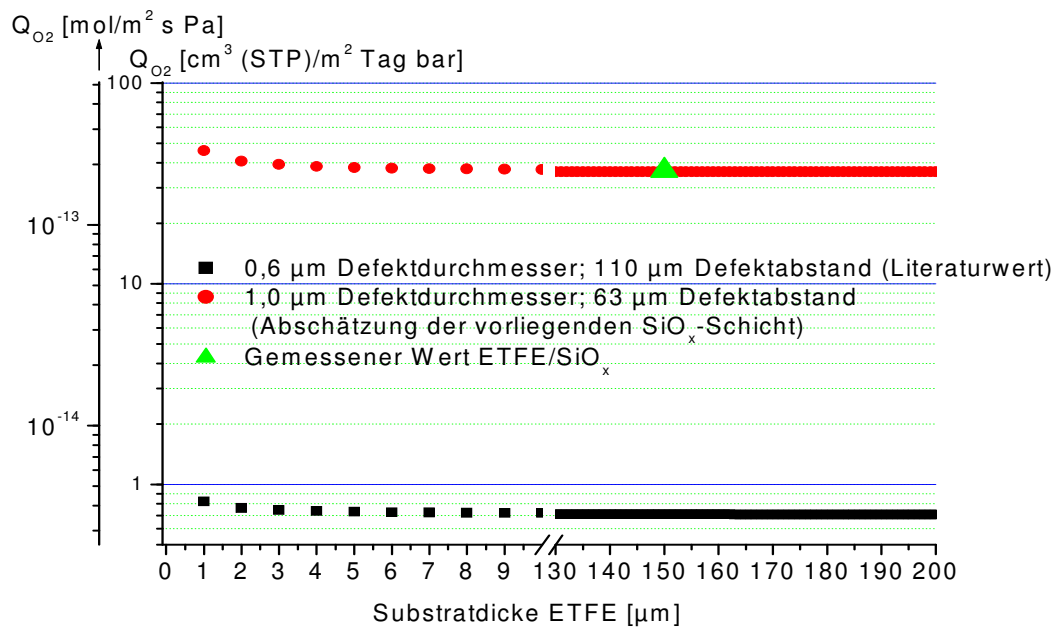


Bild 42: Berechnung der Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von der Substratfoliendicke (ETFE) nach der Gleichung (24) anhand eines gemessenen Durchlässigkeitswertes. Im Vergleich zu einer defektarmeren SiO_x-Schicht nach [39, 40].

Wenn Sauerstoff und Wasserdampf nur durch dieselben Defekte diffundieren könnten, müssten die Barriereverbesserungsfaktoren für Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit gleich sein. Der Unterschied zwischen den beiden Barriereverbesserungsfaktoren sollte deswegen die Permeationsmöglichkeiten abbilden, welche nur für Wasserdampf in Frage kommen, nämlich die zusätzliche Permeation durch Nanodefekte und durch die Kapillarkondensation. Die möglichen Permeationswege für Wasserdampf sind auch im Grundlagenteil diskutiert worden. Die Permeation durch Nanoporen und Kapillarkondensation wird in dieser Arbeit mit dem Symbol $Q_{H_2O,2}$ beschrieben und stellt den Unterschied zwischen der tatsächlich gemessenen Wasserdampfdurchlässigkeit Q_{H_2O} der Probe und der theoretischen Wasserdampfdurchlässigkeit $Q_{H_2O, theor}$ der Probe im Falle, wenn Wasserdampf nur durch makroskopische Defekte diffundieren konnte.

$$Q_{H_2O,2} = Q_{H_2O} - Q_{H_2O,theor} \quad (37)$$

Für $Q_{H_2O,theor}$ gilt:

$$Q_{H_2O,theor} = \frac{Q_{H_2O,S,100}}{BIF_{O_2,100}} \quad (38)$$

$Q_{H_2O, s, 100}$ ist die Wasserdampfdurchlässigkeit des Substrates normiert auf 100 μm .

$BIF_{O_2, 100}$ ist der Barriereverbesserungsfaktor für die Sauerstoffdurchlässigkeit der bedampften Probe normiert auf 100 μm Substratschichtdicke.

Die berechneten Werte von $Q_{H_2O, 2}$ und der prozentuelle Anteil der zusätzlichen Permeation für Wasserdampf außerhalb der für Sauerstoff zugänglichen Poren sind in der Tab. 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Anteil des Wasserdampfpermeation durch Nanoporen und Kapillarkondensation an der gesamten Wasserdampfpermeation durch eine Probe

Probe	$Q_{H_2O, \text{real}}$ $\left[\frac{g}{m^2 \cdot \text{Tag}} \right]$	$Q_{H_2O, \text{theor}}$ $\left[\frac{g}{m^2 \cdot \text{Tag}} \right]$	$Q_{H_2O, 100, 2}$ $\left[\frac{g}{m^2 \cdot \text{Tag}} \right]$	%-Anteil $Q_{H_2O, 100, 2}$ an $Q_{H_2O, 100}$
ETFE/SiO _x	0,31	0,07	0,24	78 %
PET/SiO _x	0,36	0,2	0,16	44 %

Bei der ETFE/SiO_x-Folie bildet die zusätzliche Permeation für Wasserdampf 78 % der gesamten Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei PET/SiO_x ist dieser Anteil 44 %. Das bedeutet auch, der Anteil der Wasserdampfpermeation durch makroskopische Defekte bei der ETFE/SiO_x-Probe nur 22% beträgt, bei der PET/SiO_x-Probe sind es 56%.

Auf den Bildern 43 und 44 sind die Barriereigenschaften der Substratfolien mit und ohne SiO_x-Beschichtung graphisch dargestellt:

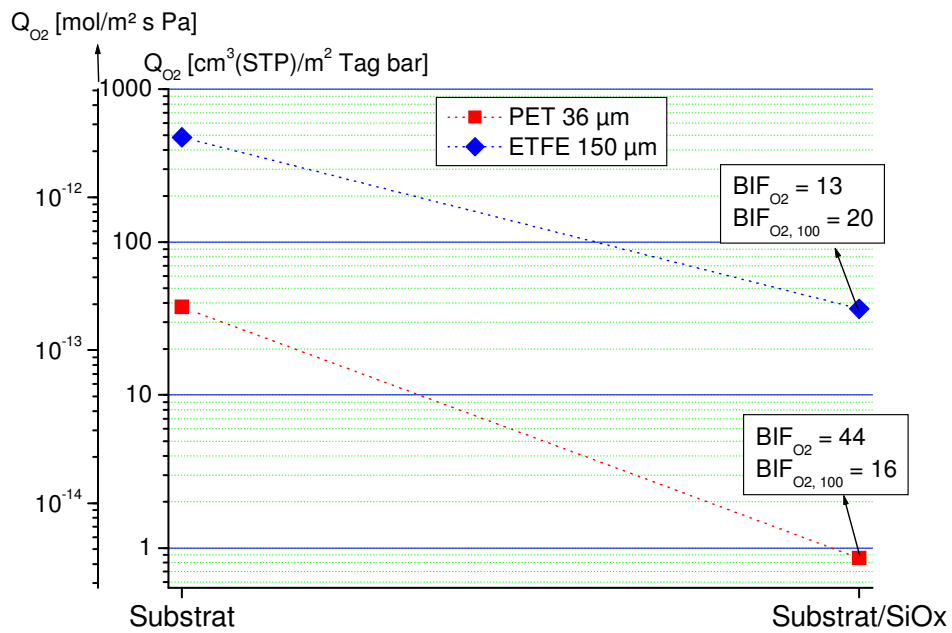


Bild 43: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der Substratfolien vor und nach der Bedampfung zusammen mit den abgeleiteten BIF-Faktoren der aufgedampften SiO_x -Schichten

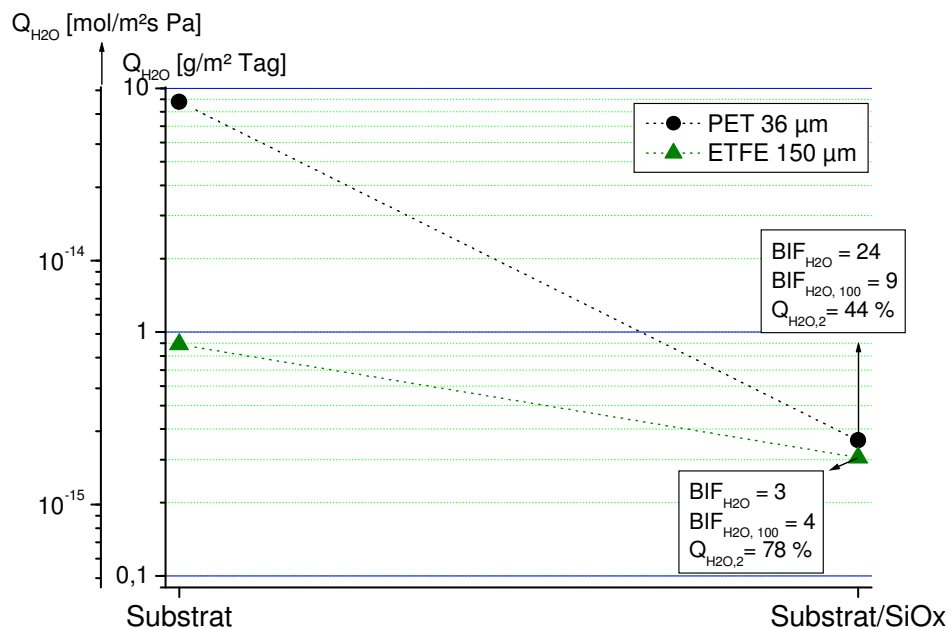


Bild 44: Gemessene Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der Substratfolien vor und nach der Bedampfung zusammen mit den abgeleiteten BIF-Faktoren der aufgedampften SiO_x -Schichten

4.2.1.2 Schritt 2: Substratfolie-SiO_x-ORMOCER®

Die mit einer SiO_x-Schicht bedampften Substratfolien wurden im nächsten Schritt mit den ORMOCER® (im weiteren Text als OR bezeichnet) Lacken beschichtet und an den fertigen Systemen wurden die Oberflächen- und Barriereigenschaften untersucht.

Auf dem Bild 45 ist die Oberfläche einer OR-Schicht abgebildet. Diese OR-Schicht hat im Gegensatz zur SiO_x-Schicht einen Glättungseffekt. Dafür gibt es zwei Gründe:

1. Die OR-Schicht ist mit einer Dicke von 1 – 2 µm um eine Größenordnung dicker als die SiO_x-Schicht. Damit ist diese Schicht dicker, als die meisten Unebenheiten und Antiblockpartikel, welche mit der OR-Schicht überdeckt werden können.
2. Die OR-Schicht wird in flüssigen Zustand appliziert, und hat somit nach dem Auftrag eine gewisse Beweglichkeit, mit welcher sie zerfließen und eine ebene Oberfläche bilden kann. Voraussetzung ist, dass sie die Oberfläche benetzt.

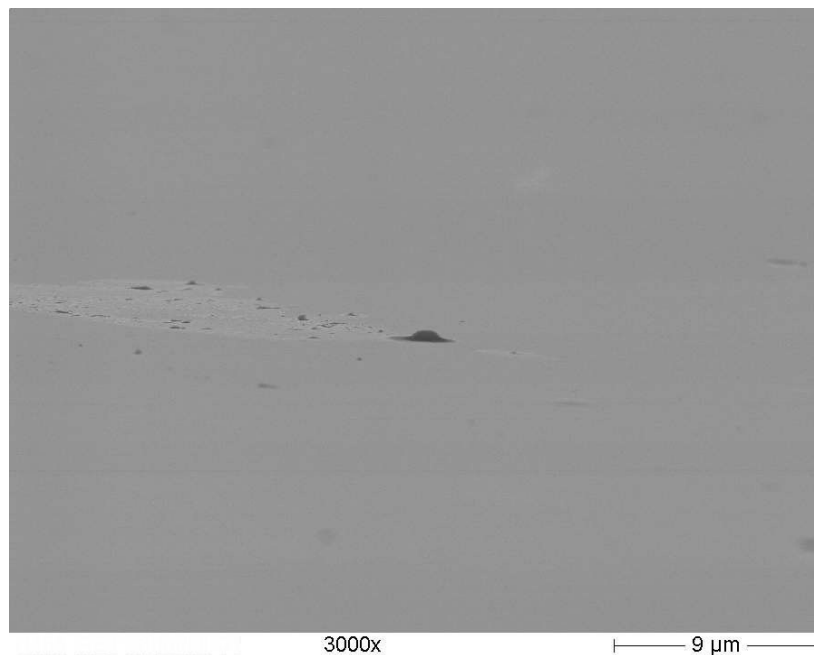


Bild 45: Typische Verteilung der Unebenheiten an einer ORMOCER®-Oberfläche (Im Bild OR01).

Die OR-Schichten sind aber auch nicht ideal glatt. Auf einigen im Rahmen dieser Arbeit produzierten OR-Schichten sind Unebenheiten zu beobachten wegen sogenannter Gel-Teilchen oder größeren Antiblockpartikeln im Substrat, welche aufgrund ihrer Größe nicht ganz überdeckt sein konnten. Deswegen sinkt tendenziell die Anzahl der Unebenheiten an

der OR-Oberfläche mit steigender Schichtdicke. Die Gel-Teilchen können in sehr reaktiven Lacken durch anorganische Vernetzung entstehen, und die Anzahl der Gel-Teilchen kann durch eine Filterung des Lackes vor dem Auftrag reduziert werden. Die Verteilung dieser Gel-Teilchen auf der Oberfläche ist sehr unregelmäßig. Auf dem Bild 46 ist eine Stelle mit besonders vielen Gel-Teilchen abgebildet. Die Anzahl der Gel-Teilchen in der Schicht steigt mit der Lagerungsdauer der OR-Lacke an.



Bild 46: ORMOCER® 01 Oberfläche (PET/SiO_x/ORMOCER® 01)

In einigen Fällen wurden in den OR-Schichten Fehlstellen beobachtet, die durch die Antiblockpartikel an der Unterseite der PET-Folie verursacht wurden (Bild 47). Diese Fehlstellen entstehen dann, wenn die lackierte Seite mit zuviel Zugspannung auf die Rolle gewickelt wird. Der Lack ist in dieser Zeit noch nicht vollständig vernetzt, deswegen können sich die Antiblockpartikel aus der Unterseite in den Lack „einpressen“.

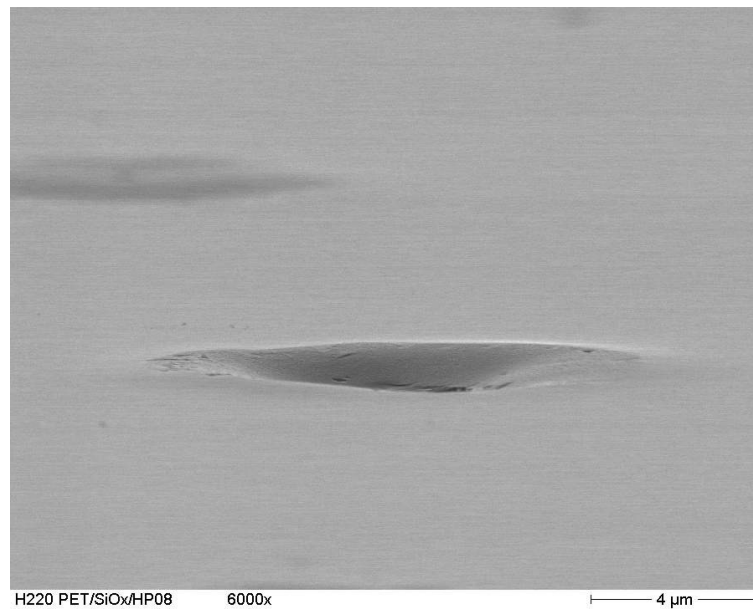


Bild 47: ORMOCER® 08: Oberfläche, beschädigt durch die Antiblockpartikel auf der Unterseite der PET-Folie.

Alle hier erwähnten Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche der Barrierschichten beeinflussen die Qualität der nächsten Schichten und damit auch die Barriereigenschaften der Verbunde.

Zusätzlich zu den REM-Aufnahmen wurde bei den ETFE-basierten Proben eine AFM-Analyse durchgeführt (Tabelle 17). Die AFM-Analyse bestätigte den glättenden Effekt der OR-Lackierung auf die Oberfläche.

Tabelle 17: Oberflächenrauheiten einiger Proben gemessen mit AFM

Folie	Ra [nm]	Rq [nm]
ETFE 150 μm	5,5	8,1
ETFE/SiO _x	6,4	10,4
ETFE/SiO _x /OR01	0,59	0,83
ETFE/SiO _x /OR08	0,3	0,85

Die gemessenen Durchlässigkeitswerte der Barriersysteme Substrat/SiO_x/OR sind in der Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Durchlässigkeitswerte der Systeme Substrat/SiO_x/OR

System	Probe	Bemerkung	Dicke der Schichten [µm] SiO _x / OR	Q _{O2} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	Q _{H2O} (23 °C, 85% → 0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$
ETFE/SiO _x /OR01	A2	R2R	0,1 / 1,1	<i>2,94</i>	<i>0,48</i>
ETFE/SiO _x /OR08	B2	R2R	0,1 / 1,6	<i>54,6</i>	<i>1,18</i>
PET/SiO _x /OR01	C2	R2R	0,1 / 1,1	0,08	0,16
PET/SiO _x /OR01	D2	R2R	0,1 / 1,0	0,07	0,20
PET/SiO _x /OR01	E2	Hand	0,1 / 3,1	0,01	<i>0,58</i>
PET/SiO _x /OR08	F2	R2R	0,1 / 1,9	0,04	0,08
PET/SiO _x /OR08	G2	R2R	0,1 / 1,8	0,02	0,08
PET/SiO _x /OR08	H2	R2R	0,1 / 1,8	0,04	0,08
PET/SiO _x /OR08	I2	Hand	0,1 / 5,6	0,04	0,06

(Bemerkung: Werte in *Kursiv* werden in den weiteren Berechnungen nicht verwendet)

Bei allen PET-basierten Proben hat sich die OR-Lackierung sehr positiv auf die Durchlässigkeitswerte ausgewirkt. Wiederholte Versuche zeigen auch eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (F2, G2 und H2 für OR08 und C2 und D2 für OR01). Im Falle von dem handlackierten Muster E2 ist die Wasserdampfdurchlässigkeit gegenüber PET/SiO_x (0,36 g/m²·Tag) schlechter geworden, was auf eine Beschädigung der SiO_x-Schicht während der Lackierung oder bei der Probenpräparation hindeutet. An den Proben mit dem OR08-Lack wurden niedrigere Durchlässigkeiten gemessen, als an den Proben mit dem OR01-Lack.

Bei der Probe B2 (ETFE/SiO_x/OR08) haben sich die Durchlässigkeitswerte signifikant verschlechtert gegenüber ETFE/SiO_x (Q_{O2}: 36,6 cm³(STP)/m²·Tag·bar; Q_{H2O}: 0,31 g/m²·Tag). Die Ursache liegt in der thermischen Instabilität der ETFE-Folie. Während der Trocknung der Lackschicht in dem Umlufttrockner der Beschichtungsanlage wurde diese Folie hohen Temperaturen und Zugspannung ausgesetzt, was eine Streckung der Folie um ca. 3 % verursacht hat. Bei dieser Streckung wurde die SiO_x-Schicht beschädigt. Für die Beschichtung mit dem OR01-Lack wurde deswegen die Trocknungstemperatur von 105 °C auf 95 °C reduziert. Nach dieser Temperaturreduzierung war keine Dimensionsänderung der ETFE-Folie messbar. Die Durchlässigkeitswerte für Sauerstoff zeigen auch deutliche Verbesserungen gegenüber der ETFE/SiO_x-Folie (Tabelle 14), die Barrierewerte für Wasserdampf haben sich allerdings leicht verschlechtert.

Die erreichten Durchlässigkeitswerte zeigen, dass bei optimalen Beschichtungsbedingungen hohe Barrieren schon mit zwei Barrierschichten zu erreichen sind. Dabei sind die Werte von $0,02 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}$ für die Sauerstoffdurchlässigkeit und $0,06 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$ für die Wasserdampfdurchlässigkeit bei der beschichteten PET-Substratfolie erreicht worden.

Entsprechend der Gleichung (27) (Kap. 2.3) wurden die Durchlässigkeitswerte der isolierten OR-Schichten normiert auf $100 \mu\text{m}$ Schichtdicke im Verbund Substrat/SiO_x/OR berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 19 zusammengefasst.

$$Q_{OR,100} \approx \frac{BIF_{100}}{1 - \frac{BIF_{100}}{Q_{gesamt}}} \cdot Q_{s,100} \quad (\text{abgeleitet von Gl. 27 von Kap. 2.3})$$

mit

Q_{gesamt} : Durchlässigkeit des ganzen Verbundes

BIF_{100} : Barriereverbesserungsfaktor der anorganischen Schicht, welcher auf der Substratfolie erreicht wurde (normiert auf $100 \mu\text{m}$ Schichtdicke der Substratfolie)

$Q_{s,100}$: Durchlässigkeit des Substrates, normiert auf $100 \mu\text{m}$

$Q_{OR,100}$: Durchlässigkeit der OR-Schicht, normiert auf $100 \mu\text{m}$

Tabelle 19: Berechnete Durchlässigkeitswerte der OR-Schichten normiert auf $100 \mu\text{m}$ Schichtdicke in dem System Substrat/SiO_x/OR

System	Probe	Bemerkung	$Q_{O_2,OR,100}$ (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	$Q_{H_2O,OR,100}$ (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$
ETFE/SiO _x /OR01	A2	R2R	63,43	k.a.
ETFE/SiO _x /OR08	B2	R2R	k.a.	k.a.
PET/SiO _x /OR01	C2	R2R	1,29	2,58
PET/SiO _x /OR01	D2	R2R	1,13	3,73
PET/SiO _x /OR01	E2	Hand	0,21	k.a.
PET/SiO _x /OR08	F2	R2R	0,61	0,95
PET/SiO _x /OR08	G2	R2R	0,31	0,96
PET/SiO _x /OR08	H2	R2R	0,61	0,90
PET/SiO _x /OR08	I2	Hand	0,66	0,63

k.a.: Keine Berechnung möglich, Durchlässigkeit vor der Lackierung niedriger als danach
Werte mit Schattierung: beste berechnete Werte für den OR-Lack aufgetragenen im R2R-Verfahren.

Für die ETFE-basierten Proben (A2; B2) war die Berechnung der normierten Durchlässigkeit der isolierten OR-Schicht nicht möglich, weil die Durchlässigkeit des Systems ETFE/SiO_x/OR aufgrund der Beschädigung der anorganischen Schicht bei der Lackierung anstieg. Es ist aber möglich, die theoretisch erreichbare Durchlässigkeitswerte des Systems zu berechnen unter der Annahme, dass die anorganische Schicht während des Lackierprozesses nicht beschädigt wäre und der Lackauftrag und die Lacktrocknung optimal verliefen. In diesem Fall gelten die niedrigsten erreichten Durchlässigkeitswerte der OR-Lacke, welche in der Tabelle 19 Grau hinterlegt sind. Weiterhin gelten die BIF₁₀₀-Werte der ETFE/SiO_x-Folie aus der Tabelle 15. Die Berechnung findet nach der Gleichung (27) (Kap. 2.3) statt. Die berechneten Durchlässigkeitswerte für diesen theoretischen Fall sind in der Tabelle 20 zusammengefasst.

Die anorganische Schicht wurde offenbar auch im Falle der Probe E2 beschädigt. Wenn diese Schicht nicht beschädigt worden wäre und die Trocknung optimal verlaufen würde, sollte der gemessene Wert für die Wasserdampfdurchlässigkeit höchstens bei 0,16 g/m²·Tag liegen, wie bei der Probe C2. In diesem Fall reduziert sich aufgrund der Beschädigung der ursprüngliche BIF₁₀₀-Faktor für die Wasserdampfdurchlässigkeit der SiO_x-Schicht auf der PET-Folie von 9 (Tabelle 15) auf 2. Dieser reduzierter BIF₁₀₀-Faktor (Bezeichnung: BIF_{H₂O,100, red}) ist ebenfalls in der Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Berechnete theoretisch erreichbare Durchlässigkeitswerte für die beschädigten Systeme bei der theoretischen Annahme, dass diese Systeme bei dem Lackiervorgang nicht beschädigt wären

System	Probe	Bemerkung	BIF _{O₂,100, red}	theor. Q _{O₂} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$ (Bei BIF ₁₀₀ und den besten Q _{O₂,OR,100})	BIF _{H₂O,100, red}	theor. Q _{H₂O} (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$ (Bei BIF ₁₀₀ und den besten Q _{H₂O,OR,100})
ETFE/SiO _x /OR01	A2	R2R	k.a.	0,06	1,8	0,20
ETFE/SiO _x /OR08	B2	R2R	k.a.	0,02	k.a.	0,14
PET/SiO _x /OR01	E2	Hand	16 (realer Wert)	0,01 (realer Wert)	2	0,16

k.a. :keine Berechnung möglich, die Q_{100, OR} sind niedriger, als Q_{gesamt}

Auf den Bildern 48 und 49 sind die gemessenen und theoretisch möglichen Durchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten dargestellt.

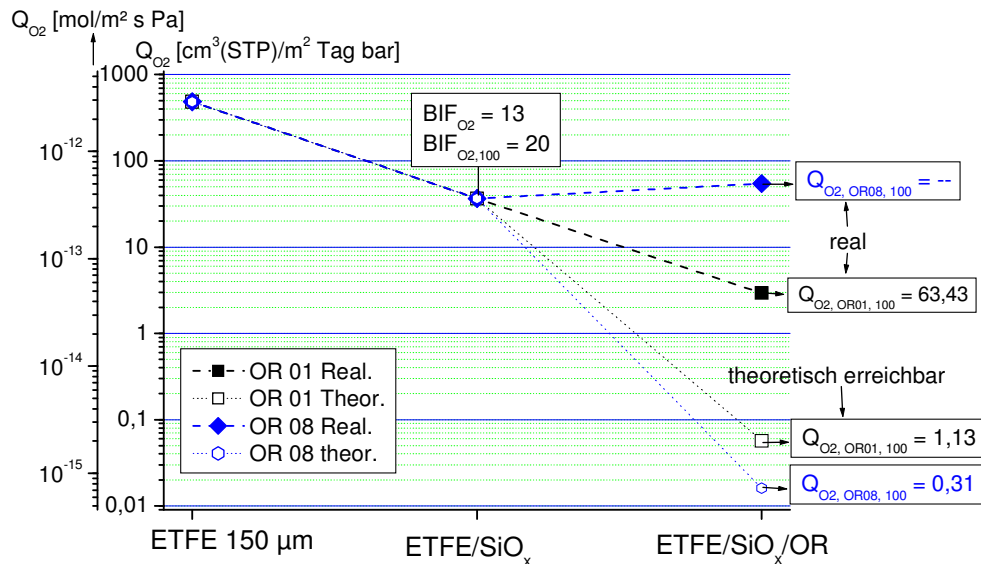


Bild 48: Gemessene und theoretisch mögliche Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [cm³(STP)/m²·Tag·bar]). Die theoretisch möglichen Durchlässigkeitswerte sind mit offenen Symbolen gezeigt.

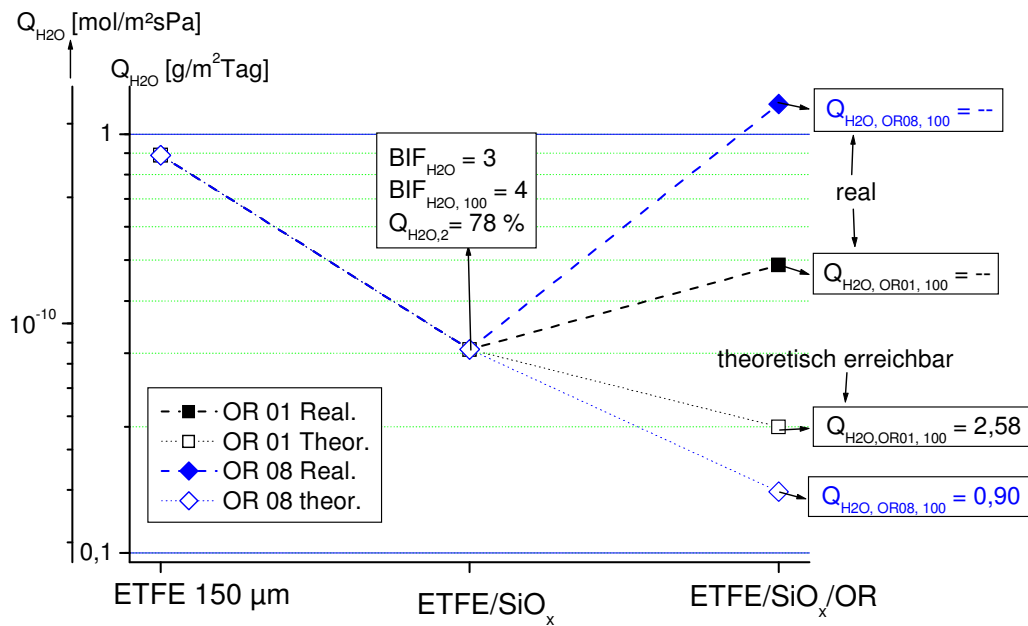


Bild 49: Gemessene und theoretisch mögliche Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [g/m²·Tag]). Die theoretisch möglichen Durchlässigkeitswerte sind mit offenen Symbolen gezeigt.

Bild 50 zeigt graphisch die Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR08-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten. Im Anhang befinden sich die graphischen Darstellungen der Durchlässigkeitswerte über einzelne Stufen auch für alle anderen hergestellten und analysierten Systeme.

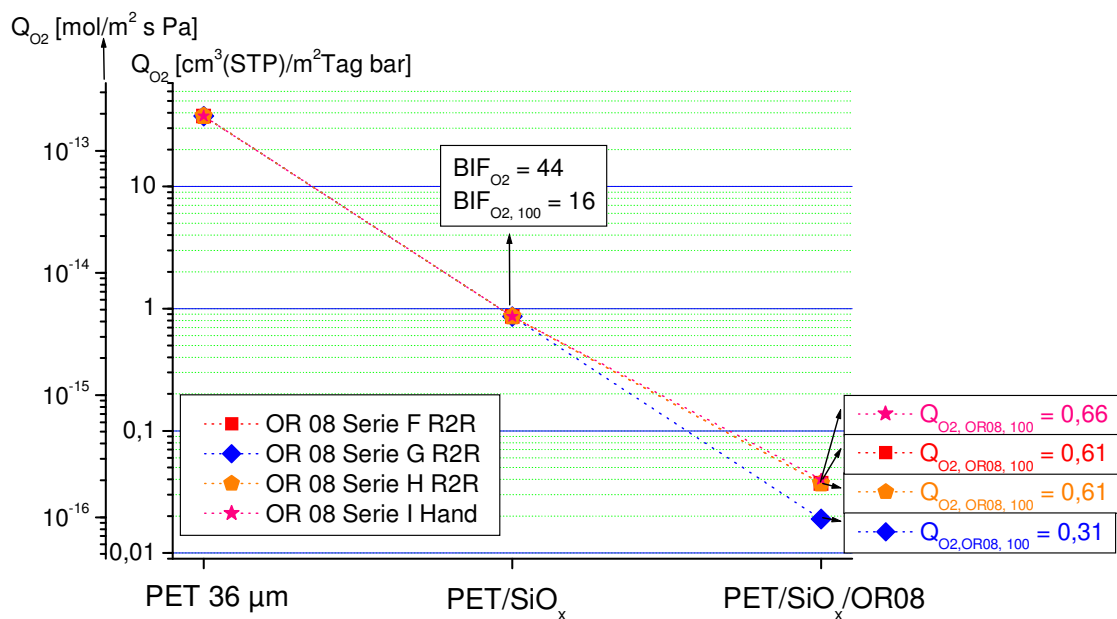


Bild 50: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR01-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [cm³(STP)/m²·Tag·bar]).

4.2.1.3 Schritt 3: Substratfolie-SiO_x-ORMOCER®-SiO_x-(ORMOCER®)

Auf die Barriersysteme Substratfolie-SiO_x-OR aus dem zweiten Produktionsschritt wurden weitere Barrierschichten aufgebracht. Zuerst wurden alle Systeme mit einer zweiten anorganischen SiO_x-Schicht beschichtet. Drei dieser Barriersysteme wurden in den nächsten Schritt mit einer zweiten OR-Schicht lackiert. Die Durchlässigkeitswerte aller Systeme sind in der Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Gemessene Durchlässigkeitswerte der Barriersysteme Substratfolie/SiO_x/OR/SiO_x(/OR)

System	Probe	Bemerkung	Q _{O2} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	Q _{H2O} (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$
ETFE/SiO _x /OR01/SiO _x	A3	R2R	0,28	0,04
ETFE/SiO _x /OR08/SiO _x	B3	R2R	0,02	0,18
PET/SiO _x /OR01/SiO _x	C3	R2R	0,01	0,07
PET/SiO _x /OR01/SiO _x	D3	R2R	0,05	0,08
PET/SiO _x /OR01/SiO _x	E3	Hand	≤ 0,01*	0,24
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	F3	R2R	≤ 0,01*	0,05
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	G3	R2R	0,01	0,06
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	H3	R2R	0,02	0,06
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	I3	Hand	≤ 0,01*	0,02
PET/SiO _x /OR01/SiO _x / OR01	D4	R2R	≤ 0,01*	0,02
PET/SiO _x /OR08/SiO _x /OR08	F4	R2R	≤ 0,01*	0,01
PET/SiO _x /OR08/SiO _x /OR08	H4	R2R	≤ 0,01*	0,03

*Messgrenze

Die dritte anorganische Barrierschicht hat die Barriewerte signifikant verbessert. Gleichzeitig sind die Differenzen zwischen den Proben größer geworden aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit einer Beschädigung der Barrierschichten (zwei anorganische Schichten) und aufgrund der Tatsache, dass die zweite anorganische Schicht ungeschützt ist. Nach der Aufbringung der vierten Barrierschicht (zweite OR-Schicht) lagen alle Werte der Sauerstoffdurchlässigkeit unterhalb der Messgrenze von 0,01 cm³(STP)/m²·Tag·bar, die Wasserdampfdurchlässigkeit lag im Bereich der Messgrenze von 0,01 g/m²·Tag.

Aus den gemessenen Werten wurden die Barriereverbesserungsfaktoren der zweiten anorganischen Schicht berechnet. Anschließend wurden auch die Durchlässigkeitswerte der zweiten isolierten OR-Schicht abgeleitet.

Der BIF₁₀₀-Wert der zweiten SiO_x-Schicht (BIF_{100,2}) wurde aus der Gleichung (30) (Kap. 2.3) berechnet. Die Berechnung der ETFE-basierten Proben nach der Gleichung (30) war nicht

möglich aufgrund der bereits beim ersten Lackiervorgang erfolgten Beschädigung der ersten SiO_x-Schicht.

Für die zweite anorganische Schicht wurde, genauso wie für die erste anorganische Schicht, der Anteil der Wasserdampfpermeation durch Kapillarkondensation und Nanoporen abgeschätzt (Q_{H2O,2}).

Q_{H2O,theor} wurde nach der Gleichung (39) berechnet:

$$\frac{1}{Q_{H2O,theor}} = \frac{BIF_{H2O,1,100}}{Q_{H2O,s,100}} + \frac{BIF_{H2O,1,100}}{Q_{H2O,100,OR}} + \frac{BIF_{O2,2,100}}{Q_{H2O,100,OR}} \quad (39)$$

$$Q_{H2O,2} = Q_{H2O} - Q_{H2O,theor}$$

BIF_{H2O,1,100}: Barriereverbesserungsfaktor der ersten SiO_x-Schicht für Wasserdampf

BIF_{O2,2,2,100}: Barriereverbesserungsfaktor der zweiten SiO_x-Schicht für Sauerstoff

Q_{H2O,s,100}: Auf 100 µm normierte Wasserdampfdurchlässigkeit der Substratfolie

Q_{H2O,OR,100}: Auf 100 µm normierte Wasserdampfdurchlässigkeit der ORMOCER®-Schicht

Tabelle 22 fasst die Berechnete BIF_{100,2}-Werte des Systems PET/SiO_x/OR/SiO_x und die berechnete Wasserdampfdurchlässigkeit durch die Kapillarkondensation und Nanoporen zusammen mit den prozentuellen Anteil dieser Wasserdampfdurchlässigkeit an der gesamten Wasserdampfdurchlässigkeit zusammen.

Tabelle 22: Berechnete BIF_{100,2}-Werte des Systems PET/SiO_x/OR/SiO_x und die berechnete Wasserdampfdurchlässigkeit durch die Kapillarkondensation und Nanoporen zusammen mit den prozentuellen Anteil dieser Wasserdampfdurchlässigkeit an der gesamten Wasserdampfdurchlässigkeit

System	Probe	Bemerkung	BIF _{O2,2,100}	BIF _{H2O,2,100}	Q _{H2O} [$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$]	Q _{H2O,2} [$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$]	%-Anteil Q _{H2O,2} an Q _{H2O}
PET/SiO _x /OR01/SiO _x	C3	R2R	75	21	0,07	0,04	60 %
PET/SiO _x /OR01/SiO _x	D3	R2R	8	28	0,08	k.a.	k.a.
PET/SiO _x /OR01/SiO _x	E3	Hand	≥ 5	7 ¹	0,24	k.a.	k.a.
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	F3	R2R	≥ 45	7	0,05	≥ 0,03	≤ 67 %
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	G3	R2R	8	5	0,06	0,01	17 %
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	H3	R2R	24	5	0,06	0,03	56 %
PET/SiO _x /OR08/SiO _x	I3	Hand	≥ 50	32	0,02	≥ 0,01	≤ 67 %

¹: Berechnung mit BIF_{100, red.} = 2 und Q_{100, OR} = 2,58 g/m²d durchgeführt

k.a. Berechnung nicht möglich, BIF₁₀₀ für Wasserdampf höher als für Sauerstoff

Die BIF₁₀₀-Werte zeigen eine große Streuung, wobei bei einigen Proben sehr hohe Verbesserungsfaktoren berechnet wurden. Nur sehr geringe Verbesserungen bei anderen Proben sind höchstwahrscheinlich durch mechanische Beschädigung entstanden. Die BIF₁₀₀-Werte für Wasserdampf sind dagegen reproduzierbar. Die „Hand“-Muster zeigen ein anderes Verhalten im Vergleich zum Rolle-zu-Rolle Muster. Besonders bei den Proben C3 und D3 wurden sehr hohe BIF₁₀₀-Werte erreicht.

Der Anteil der Wasserdampfdurchlässigkeit durch Nanoporen und Kapillarkondensation an der gesamten Wasserdampfdurchlässigkeit liegt oberhalb von 50 % bis auf einige Ausnahmen, bei welchen mit hoher Wahrscheinlichkeit die anorganische Schicht beschädigt wurde. Damit sind diese Werte vergleichbar mit der ersten SiO_x-Schicht mit einem Q_{H₂O,2} Anteil von 44,4 %.

Die Durchlässigkeitswerte der zweiten OR-Schicht wurden nach Gleichung (31) berechnet und sind in der Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Berechnete Barrierewerte der zweiten OR-Schicht normiert auf 100 µm Schichtdicke in dem System Substrat/SiO_x/OR/SiO_x/OR

System	Probe	Bemerkung	Q _{O₂,OR2,100} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	Q _{H₂O,OR2,100} (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$
PET/SiO _x /OR01/SiO _x / OR01	D4	R2R	≤ 0,1	0,86
PET/SiO _x /OR08/SiO _x / OR08	F4	R2R	k.a. ¹	0,10
PET/SiO _x /OR08/SiO _x / OR08	H4	R2R	≤ 0,34	0,24

k.a.¹: Wert nicht bestimmbar, Messwert hat schon bei 3 Barrierschichten die Messgrenze erreicht.

Bild 51 zeigt graphisch die Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR08-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten. Im Anhang befinden sich die graphischen Darstellungen der Durchlässigkeitswerte über einzelne Stufen auch für alle anderen Systeme.

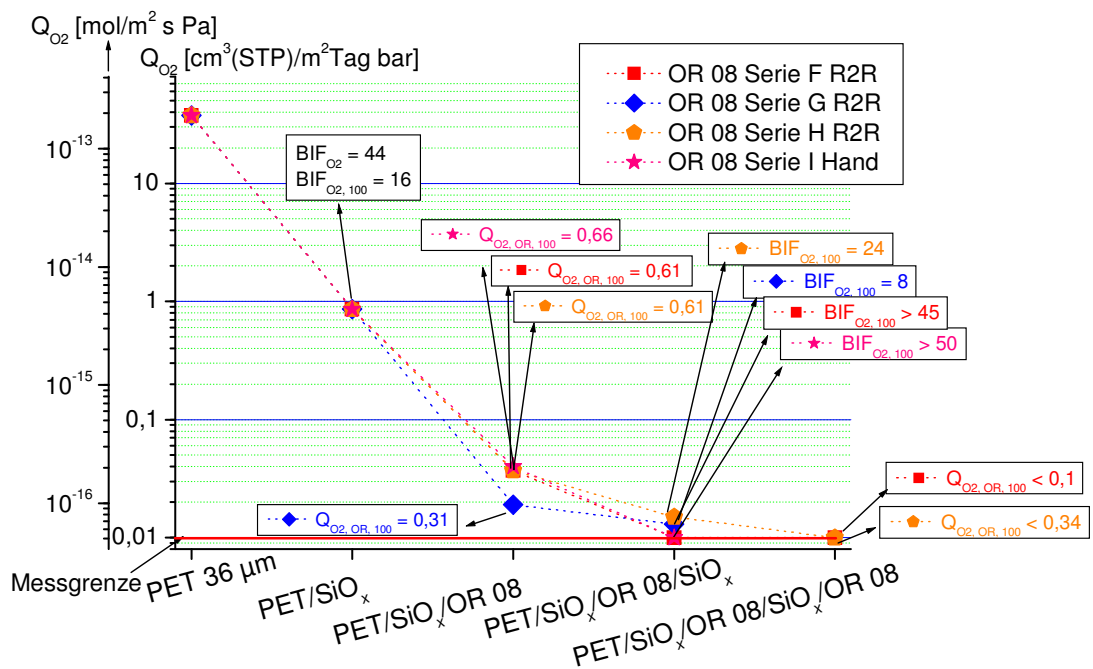


Bild 51: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR01-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [cm³(STP)/m²·Tag·bar]).

4.2.2 Substratfolie-ORMOCER[®]-SiO_x-ORMOCER[®]-SiO_x

4.2.2.1 Schritt 1: Substratfolie-ORMOCER[®]

Mit der Lackierung der Substratfolien mit dem OR-Lack wurde eine Unterlage für das spätere Aufbringen der anorganischen Schicht geschaffen. Die Lackschicht hat einen bedeutenden Glättungseffekt, was die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen in der Tabelle 24 beweisen.

Tabelle 24: Oberflächenrauheiten der ETFE-Folie ohne und mit OR-Lackierung

Folie	Dicke der OR-Schicht [µm]	Ra [nm]	Rq [nm]
ETFE 150 µm		5,5	10,4
ETFE/OR01	1,0	0,28	0,70
ETFE/OR08	1,8	0,21	0,55

Die Durchlässigkeitswerte der lackierten Substratfolien sind in der Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Gemessene Durchlässigkeitswerte des Aufbaus Substratfolie/OR

System	Probe	Bemerkung	Dicke der OR-Schicht [μm]	Q_{O_2} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (23 °C, 85% \rightarrow 0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$
ETFE/OR01	J1	R2R	1,1 \pm 0,1	119	1,1
ETFE/OR08	K1	R2R	1,8 \pm 0,1	28,3	0,9
PET/OR01	L1	R2R	0,9 \pm 0,1	32,1	6,37
PET/OR01	M1	Hand	3,0 \pm 0,1	23,1	6,3
PET/OR08	N1	R2R	1,7 \pm 0,1	21,47	4,06
PET/OR08	O1	R2R	1,8 \pm 0,1	12,7	5,59
PET/OR08	P1	Hand	6,1 \pm 0,1	17,6	6,05

Gegenüber den Durchlässigkeitswerten der Substratfolien (ETFE: $Q_{\text{O}_2} = 484 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}$; $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 0,89 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$; PET: $Q_{\text{O}_2} = 37,6 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}$; $Q_{\text{H}_2\text{O}} = 8,79 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$) ist mit der OR-Schicht eine gewisse Verbesserung der Durchlässigkeitswerte erreicht worden. Diese Verbesserung hängt mit den gegenüber üblichen Polymeren sehr guten intrinsischen Sperreigenschaften der ORMOCER[®]e zusammen. An den beiden Folien sind die Verbesserungen in der Sauerstoffdurchlässigkeit höher, als in der Wasserdampfdurchlässigkeit.

Aufgrund der fehlenden anorganischen Schicht kann man diesen Aufbau generell nicht als Hochbarriereverbund betrachten, sondern nur als eine Zwischenstufe für die folgenden Schichtaufbauten.

Die berechneten Durchlässigkeitswerte der isolierten OR-Lacke sind in der Tabelle 26 zusammengefasst. Die Berechnung wurde nach der Gleichung (23) (Kap. 2.1.3) durchgeführt. Nach der Gleichung (23) berechnete Werte sind allerdings gültig für die tatsächliche Schichtdicke des OR-Lackes. Um die Barriereigenschaften besser miteinander vergleichen zu können, aber auch für die Berechnungen die Barriereigenschaften der einzelnen Barrierschichten im Falle, wenn in den Barriereverbund auch anorganische Schichten vorhanden sind, ist eine die Normierung der Barrierewerte der OR-Schichten auf 100 μm Lackschichtdicke notwendig. Diese wurde nach der Gleichung (17) (Kap. 2.1.3) durchgeführt.

Tabelle 26: Berechnete Durchlässigkeitswerte der isolierten OR-Schichten in der aufgetragenen Schichtdicke und normiert auf 100 µm in dem System Substrat/OR

System	Probe	Dicke der OR-Schicht [µm]	$Q_{O_2,OR}$ (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar} \right]$	$Q_{O_2,OR,100}$ (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar} \right]$	$Q_{H_2O,OR}$ (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{g}{m^2 \cdot Tag} \right]$	$Q_{H_2O,OR,100}$ (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{g}{m^2 \cdot Tag} \right]$
ETFE/OR01	J1	1,1 ± 0,1	157,8	1,73	k.a.	k.a.
ETFE/OR08	K1	1,8 ± 0,1	30,05	0,54	k.a.	k.a.
PET/OR01	L1	0,9 ± 0,1	219,45	1,98	23,13	0,21
PET/OR01	M1	3,0 ± 0,1	59,9	1,80	22,24	0,67
PET/OR08	N1	1,7 ± 0,1	50,05	0,85	7,55	0,13
PET/OR08	O1	1,8 ± 0,1	19,2	0,35	15,36	0,28
PET/OR08	P1	6,1 ± 0,1	33,09	2,02	19,4	1,18

k.a: Keine Berechnung möglich, Durchlässigkeit vor der Lackierung gleich, bzw. niedriger als danach

Im Vergleich zu den OR-Lacken auf den SiO_x-Schichten wurden bei den OR-Lacken auf dem polymeren Substrat höhere Wasserdampfsperreigenschaften beobachtet. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der OR-Lacke ist wenig abhängig von der Schicht unterhalb der Lackierung. Die Sauerstoffdurchlässigkeiten der OR-Lacke direkt auf dem Substrat sind vergleichbar mit den Werten, welche auf der SiO_x-Schicht berechnet wurden (Tabelle 19).

Auf den Bildern 52 – 54 sind die Durchlässigkeitswerte der Substratfolien vor und nach der Lackierung zusammen mit den berechneten Durchlässigkeiten der OR-Lacke graphisch dargestellt.

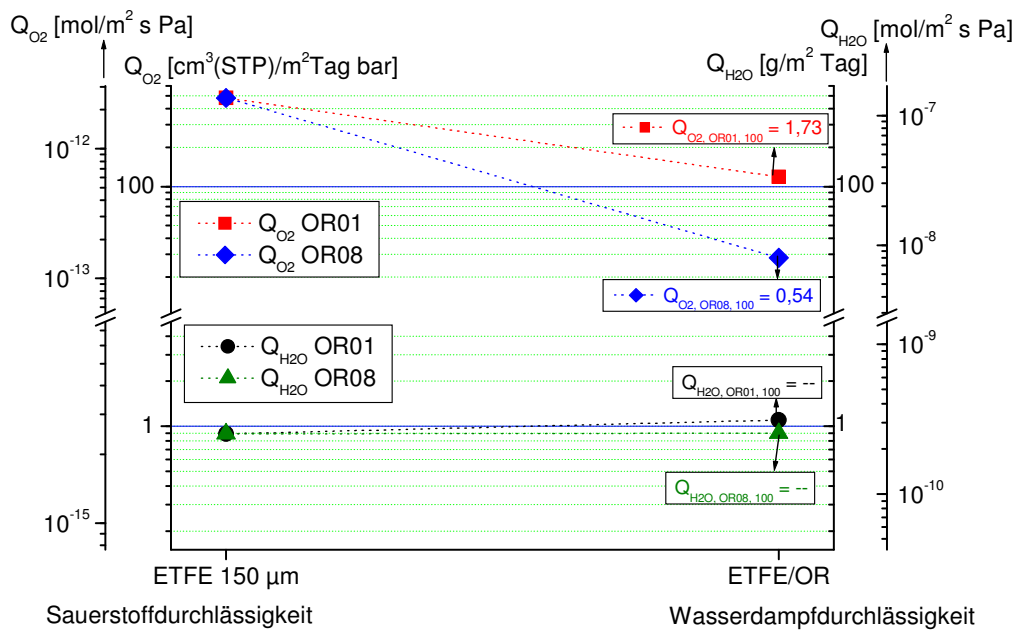


Bild 52: Gemessene Durchlässigkeitswerte der ETFE-Folie vor und nach der ORMOCER[®]-Lackierung zusammen mit den auf 100 μm normierten Durchlässigkeiten für die isolierten OR-Schichten ($Q_{O_2, OR, 100}$ in $[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\text{Tag}\cdot\text{bar}]$ und $Q_{H_2O, OR, 100}$ in $[\text{g}/\text{m}^2\text{Tag}]$)

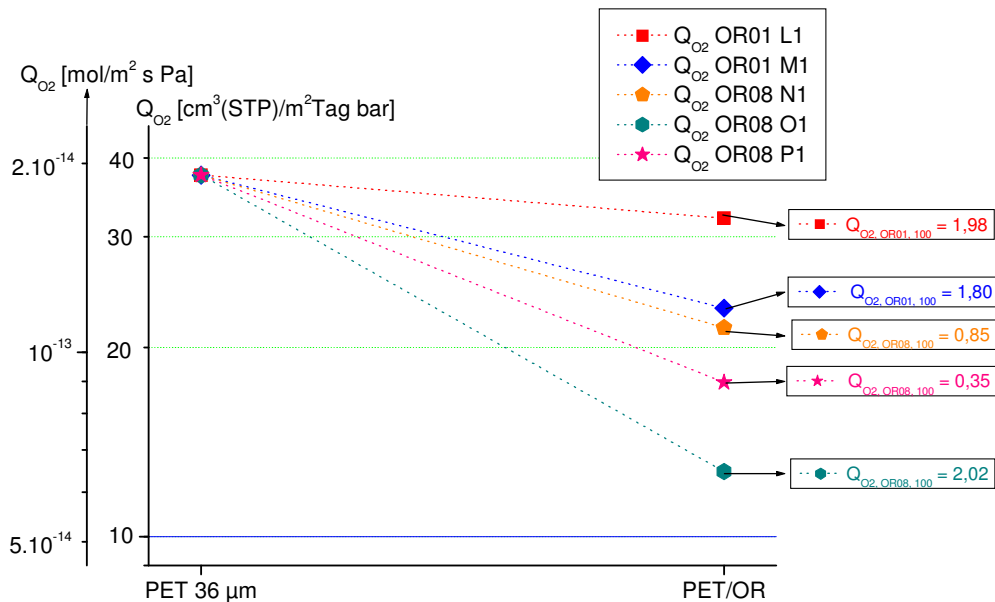


Bild 53: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-Folie vor und nach der ORMOCER[®]-Lackierung zusammen mit den auf 100 μm normierten Durchlässigkeiten für die isolierten OR-Schichten ($Q_{O_2, OR, 100}$ in $[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\text{Tag}\cdot\text{bar}]$)

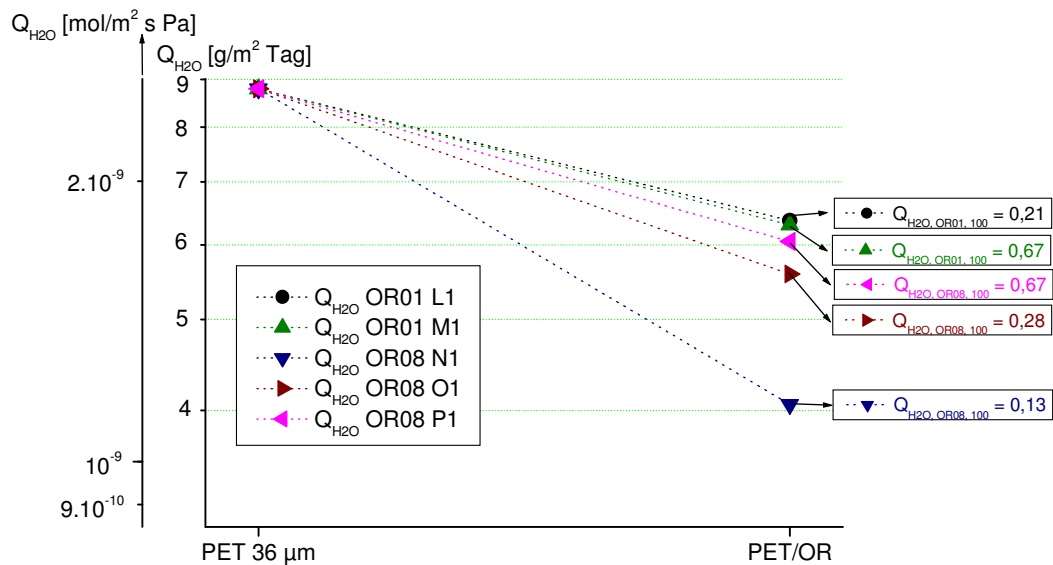


Bild 54: Gemessene Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der PET-Folie vor und nach der ORMOCER®-Lackierung zusammen mit den auf 100 µm normierten Wasserdampfdurchlässigkeiten für die isolierten OR-Schichten ($Q_{H_2O,OR,100}$ in $[g/m^2 \cdot Tag]$)

4.2.2.2 Schritt 2: Substratfolie-ORMOCER®-SiO_x

Im nächsten Schritt wurde auf die mit dem OR-Lack lackierte Substratfolie eine anorganische SiO_x-Schicht aufgedampft und die Durchlässigkeitswerte der fertigen Verbunde wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: Durchlässigkeitswerte der Systeme Substrat/ORMOCER®/SiO_x

System	Probe	Bemerkung	Dicke der Barriere-schichten [µm]	Q_{O_2}	Q_{H_2O}
				(23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar} \right]$	(23 °C, 85% → 0% r. F.) $\left[\frac{g}{m^2 \cdot Tag} \right]$
ETFE/OR01/SiO _x	J2	R2R	1,1 / 0,1	0,85	0,36
ETFE/OR08/SiO _x	K2	R2R	1,8 / 0,1	0,82	0,48
PET/OR01/SiO _x	L2	R2R	0,9 / 0,1	0,65	0,80
PET/OR01/SiO _x	M2	Hand	3,0 / 0,1	0,09	1,12
PET/OR08/SiO _x	N2	R2R	1,7 / 0,1	0,03	0,68
PET/OR08/SiO _x	O2	R2R	1,8 / 0,1	0,34	0,44
PET/OR08/SiO _x	P2	Hand	6,1 / 0,1	0,05	0,52

Die gemessenen Werte, besonders bei der Sauerstoffdurchlässigkeit, zeigen eine große Streuung, gleichzeitig konnten aber auch sehr niedrige Sauerstoffdurchlässigkeiten erreicht werden, wie zum Beispiel bei der Probe N2 mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit von 0,03 cm³(STP)/m²·Tag·bar. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Proben ist schlechter, als wenn nur das Substrat bedampft wäre (Q_{H2O} für PET/SiO_x 0,36 g/m²·Tag; für ETFE/SiO_x: 0,31 g/m²·Tag).

Die Barriereverbesserungsfaktoren (BIF₁₀₀) wurden nach der Gleichung (28) berechnet und sind in der Tabelle 28 dargestellt.

Für die anorganische Schicht wurde auch in diesem Fall der Anteil der Wasserdampfpermeation durch Kapillarkondensation und andere Mechanismen zusätzlich zu der Permeation durch makroskopische Defekte abgeschätzt (Q_{H2O,2} nach Gleichung (37)).

Q_{H2O,theor} wurde nach Gleichung (40) berechnet:

$$\frac{1}{Q_{H2O,theor.}} = \frac{1}{Q_{H2O,S}} + \frac{BIF_{O2,100}}{Q_{H2O,OR,100}} \quad (40)$$

Q_{H2O,s}: Wasserdampfdurchlässigkeit der Substratfolie

BIF_{O2,100}: Barriereverbesserungsfaktor der SiO_x-Schicht für Sauerstoff

Q_{H2O,OR,100}: Auf 100 µm normierte Wasserdampfdurchlässigkeit der OR-Schicht

Tabelle 28: Barriereverbesserungsfaktoren BIF₁₀₀ der SiO_x-Schicht auf dem System Substrat/ORMOCER[®] und die berechnete Wasserdampfdurchlässigkeit durch die Nanoporen und Kapillarkondensation

System	Probe	Bemerkung	BIF _{O2,100,2}	BIF _{H2O,100,2}	Q _{H2O} [$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$]	Q _{H2O,2} [$\frac{g}{m^2 \cdot Tag}$]	%-Anteil Q _{H2O,2} an Q _{H2O}
ETFE/OR01/SiO _x	J2	R2R	2	k.a.	0,36	k.a.	k.a.
ETFE/OR08/SiO _x	K2	R2R	< 1	k.a.	0,48	k.a.	k.a.
PET/OR01/SiO _x	L2	R2R	3	< 1	0,80	0,73	92 %
PET/OR01/SiO _x	M2	Hand	20	< 1	1,12	1,09	97 %
PET/OR08/SiO _x	N2	R2R	27	< 1	0,68	0,68	99 %
PET/OR08/SiO _x	O2	R2R	1	< 1	0,44	0,19	44 %
PET/OR08/SiO _x	P2	Hand	44	2	0,52	0,50	95 %

Die berechneten BIF_{100} -Werte zeigen eine große Streuung, wobei die BIF_{100} -Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit sogar unterhalb 1 liegen, was bedeutet, dass nur mit einer 100 μm dicken OR-Schicht alleine die Durchlässigkeitswerte der Barriersysteme niedrigere Werte gehabt hätten. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass in diesen Fällen die kritische Schichtdicke der OR-Lackierung für die Wasserdampfdurchlässigkeit nicht erreicht worden ist. Die einzige Ausnahme ist die handlackierte Probe P2 mit einer OR-Schichtdicke von 6,1 μm . Diese Schichtdicke scheint auch für die Wasserdampfdurchlässigkeit oberhalb der kritischen Dicke zu sein. Dieses Phänomen zeigt, dass die in dieser Arbeit ermittelten kritischen Schichtdicken der OR-Schichten im Bereich um 1 μm nur für defektkontrollierten Permeationsmechanismen gültig sind, nicht aber für die Wasserdampfpermeation, welche von großen Teil durch Permeation durch Nanoporen und Kapillarkondensation bestimmt ist. In dieser Schicht-Konfiguration beträgt der abgeschätzte Anteil der Kapillarkondensation an der Wasserdampfdurchlässigkeit in vier Fällen (L2, M2, N2, P2) mehr als 90 %. Nur bei der Probe O2 ist der berechnete Anteil der Kapillarkondensation nur 43 %. Dieser Anteil kommt wahrscheinlich deswegen zu stande, weil die Probe O2 stark beschädigt wurde und somit der Anteil der Permeation durch makroskopische Defekte größer ist, als durch unbeschädigte Proben.

Auf dem Bild 55 sind die Durchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme mit dem über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten dargestellt.

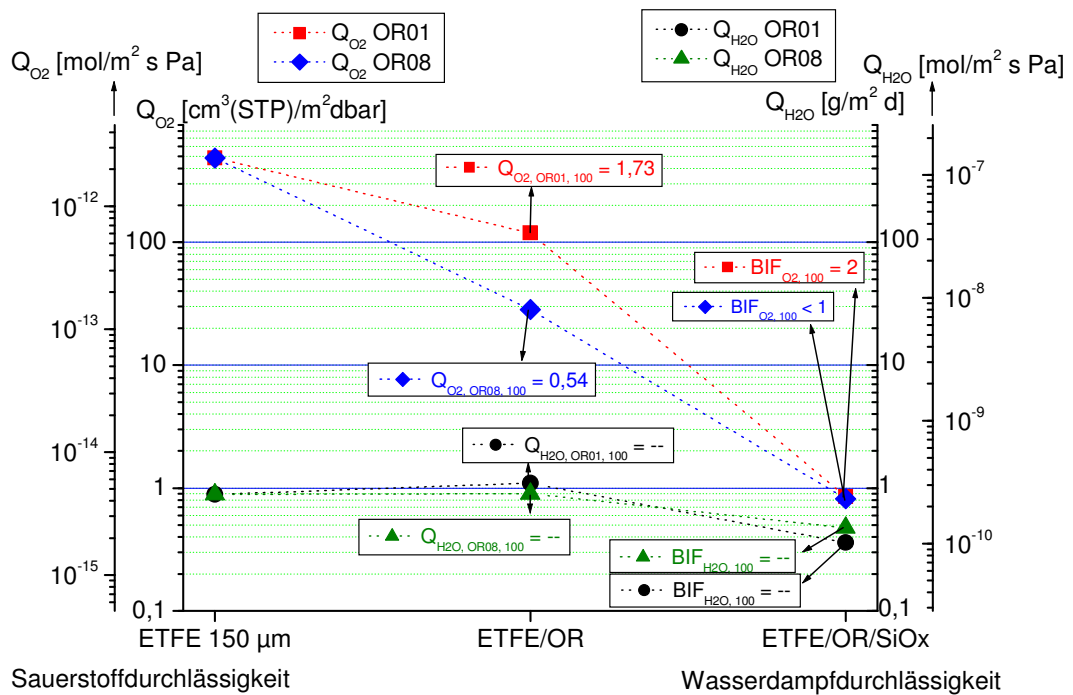


Bild 55: Gemessene Durchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten (in $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}$) für $Q_{O_2,OR,100}$ und in $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$) für $Q_{H_2O,OR,100}$).

Auf dem Bild 56 sind die Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten dargestellt. Im Anhang befinden sich die graphischen Darstellungen der Durchlässigkeitswerte über einzelne Stufen auch für alle anderen Systeme.

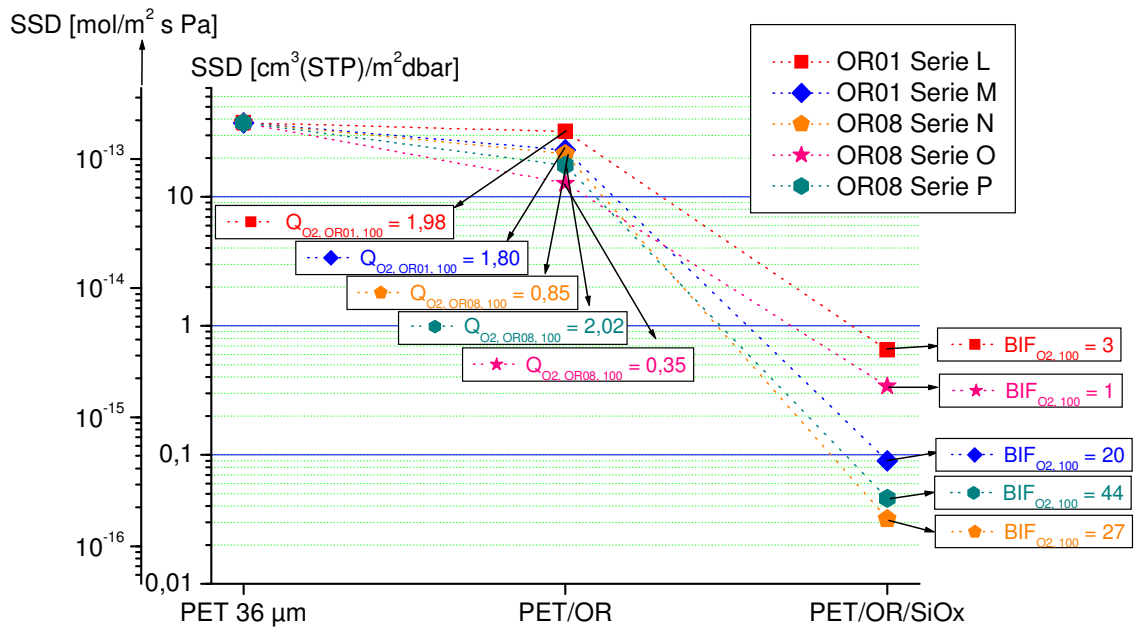


Bild 56: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten (in [cm³(STP)/m²·Tag·bar])

Für die Abschätzung der Defekthäufigkeit in der anorganischen Schicht wurden Berechnungen nach der Gleichung (24) durchgeführt. Um die Durchführung möglich zu machen, wurde der Einfluss der Substratfolie auf die Sauerstoffdurchlässigkeit vernachlässigt. Diese Vereinfachung ist deswegen möglich gewesen, weil die Substratfolie nur einen sehr geringen Anteil an der Barriere des Verbundes Substrat/OR/SiO_x hat (näheres Kap. 2.3). Der Defektdurchmesser wurde bei den Berechnungen auf 1 µm festgelegt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der Tabelle 29 zusammengefasst und im Bild 57 graphisch dargestellt.

Tab. 29: Defektabstand und daraus resultierende Defekthäufigkeit der SiO_x-Schichten in den Verbunden Substratfolie/OR/SiO_x
 (Annahmen: kein Einfluss der Substratfolie, Defektdurchmesser: 1 μm)

System	Probe	Bemerkung	Defektabstand [μm]	Defekthäufigkeit [cm ⁻²]
ETFE/OR01/SiO _x	J2	R2R	22,5	181000
ETFE/OR08/SiO _x	K2	R2R	12,2	574000
PET/OR01/SiO _x	L2	R2R	29,8	105000
PET/OR01/SiO _x	M2	Hand	65	23000
PET/OR08/SiO _x	N2	R2R	78	16000
PET/OR08/SiO _x	O2	R2R	15,2	380000
PET/OR08/SiO _x	P2	Hand	95	11000

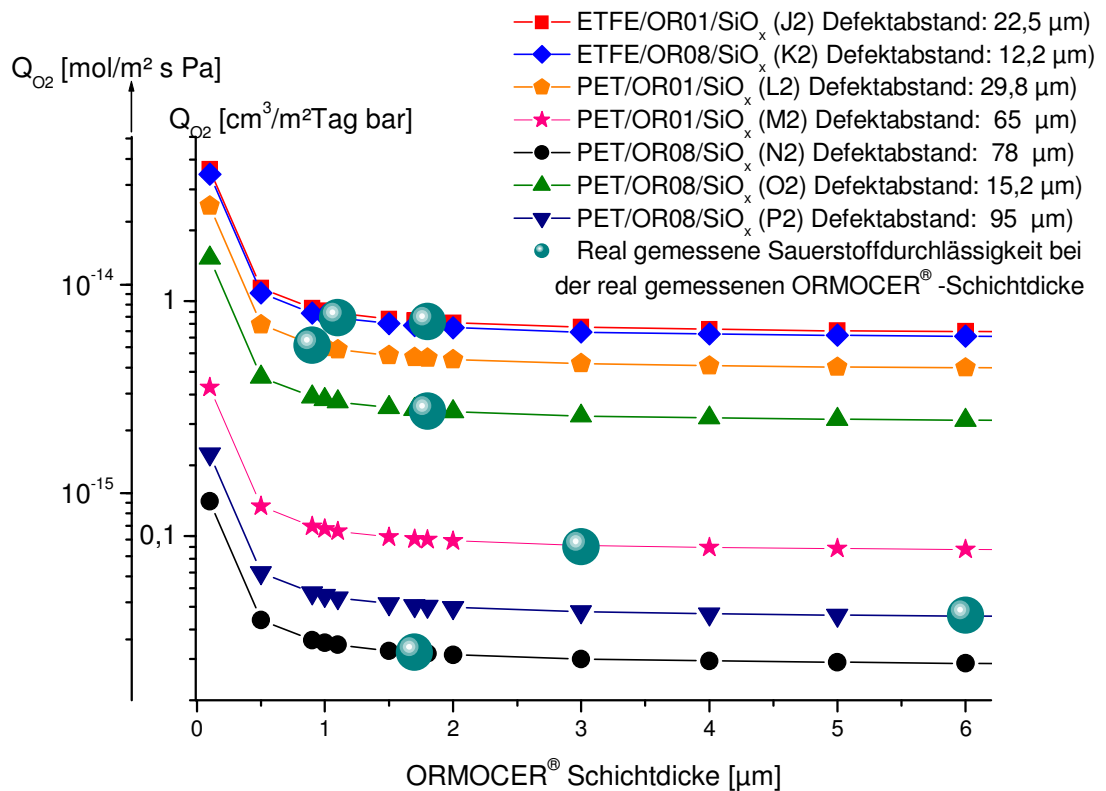


Bild 57: Berechnung der Defekthäufigkeit der SiO_x Schicht
 (Annahmen: kein Einfluss der Substratfolie, Defektdurchmesser: 1 μm)

Die Berechnungen zeigen eine große Streubreite der Ergebnisse. Unter der Annahme eines 1 μm^2 großen Defektes liegen die berechneten Defekthäufigkeiten zwischen 11000 und 574000 Defekte/cm². Diese Berechnungen beweisen, dass es auf der glatten OR-Oberfläche möglich ist, besonders defektarme SiO_x-Schichten zu produzieren, aber auch, dass diese Schichten besonders anfällig für mechanische Beschädigungen sind. Mechanisch beschädigte Schichten können bei der Annahme einer Defektgröße von 1 μm^2 bis zu 600.000 Defekte/cm² haben. Die Berechnungen zeigen auch, dass bei der Annahme eines 1 μm^2 großen quadratischen Defektes in der SiO_x-Schicht alle OR-Schichten oberhalb der kritischen Schichtdicke für die Sauerstoffdurchlässigkeit liegen. Weiter wird gezeigt, dass schon ab einer OR-Schichtdicke von 1 μm keine signifikante Verbesserung der Sauerstoffdurchlässigkeit des Systems OR/SiO_x zu erwarten sind.

4.2.2.3 Schritt 3: Substratfolie-ORMOCER®-SiO_x-ORMOCER®(-SiO_x)

Auf die Systeme Substratfolie/OR/SiO_x wurden in weiteren Verlauf die nächste OR-Schicht aufgetragen und die Durchlässigkeiten dieser Systeme wurden gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Durchlässigkeitswerte des Systems Substratfolie/OR/SiO_x/OR

System	Probe	Bemerkung	Q _{O₂} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	Q _{H₂O} (23 °C, 85% → 0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$
ETFE/HP01/SiO _x /HP01	J3	R2R	0,06	0,03
ETFE/HP08/SiO _x /HP08	K3	R2R	0,07	0,29
PET/HP01/SiO _x /HP01	L3	R2R	≤ 0,01*	0,11
PET/HP01/SiO _x /HP01	M3	Hand	≤ 0,01*	0,20
PET/HP08/SiO _x /HP08	N3	R2R	≤ 0,01*	0,02
PET/HP08/SiO _x /HP08	O3	R2R	≤ 0,01*	≤ 0,01*
PET/HP08/SiO _x /HP08	P3	Hand	≤ 0,01*	0,10

*: Messgrenze

Die zweite OR-Schicht hatte einen positiven Einfluss auf die Durchlässigkeitswerte der hergestellten Muster. Die Messungen haben, im Gegensatz zu dem System Substrat/OR/SiO_x, eine gute Reproduzierbarkeit gezeigt. Bei der Wasserdampfdurchlässigkeit

konnten mit dem OR08-Lack auch sehr geringe Werte erreicht werden. Bei der Probe O3 wurde sogar die Messgrenze von 0,01 g/m²·Tag erreicht.

Die Barrierewerte der zweiten OR-Schicht wurden nach der Gleichung (33) berechnet.

Aufgrund dessen, dass die Barriereverbesserungsfaktoren BIF₁₀₀ der SiO_x-Schicht (berechnet im Kap. 4.2.2.2, Tab. 28) keine verlässlichen Daten liefern, wurden für die Berechnungen folgende BIF-Faktoren angenommen:

Sauerstoffdurchlässigkeit: SiO_x auf OR01: BIF_{O₂,100} = 8

SiO_x auf OR08: BIF_{O₂,100} = 25

Wasserdampfdurchlässigkeit: SiO_x auf OR01: BIF_{H₂O,100} = 1

SiO_x auf OR08: BIF_{H₂O,100} = 5

Diese BIF₁₀₀-Werte stammen aus dem System PET/SiO_x/OR/SiO_x und beschreiben auch eine SiO_x-Schicht auf der OR-Schicht. Durch diese Werte wurde versucht, den Einfluss des Synergieeffekts zwischen der OR- und SiO_x-Schicht in die Berechnungen einfließen zu lassen. Ebenfalls wurde versucht den Einfluss der Beschädigung der SiO_x-Schicht bei den Durchlässigkeitsmessungen zu eliminieren. Die Werte wurden so ausgewählt, dass diese innerhalb der berechneten Wertestreuung liegen und sollen so weit wie es bei der vorhandenen Wertestreuung möglich war, einen „Mittelwert“ darstellen.

Für die ETFE-basierte Proben wurden niedrigere BIF₁₀₀-Werte angenommen, welche die Beschädigung der anorganischen Schicht bei dem Durchgang und der thermische Beanspruchung während der Lackaushärtung in der Beschichtungsanlage widerspiegeln:

Sauerstoffdurchlässigkeit: SiO_x auf OR01: BIF_{O₂,100} = 2

SiO_x auf OR08: BIF_{O₂,100} = 6

Wasserdampfdurchlässigkeit: SiO_x auf OR01: BIF_{H₂O,100} = 1

SiO_x auf OR08: BIF_{H₂O,100} = 1

Zusätzlich dazu wurde für diese Berechnung auch die Wasserdampfdurchlässigkeit der OR-Lacke auf dem ETFE-Substrat abgeschätzt:

OR01: Q_{H₂O,OR,100} = 2,5 g/m²·Tag

OR08: Q_{H₂O,OR,100} = 0,9 g/m²·Tag

Die mit diesen Daten berechneten Durchlässigkeiten der isolierten OR-Schichten normiert auf 100 µm Schichtdicke sind in der Tabelle 31 dargestellt:

Tabelle 31: Durchlässigkeitswerte der dritten OR-Schicht berechnet aus den abgeschätzten BIF₁₀₀-Werten für die SiO_x-Schicht. Die Barrierewerte der ersten OR-Schicht für ETFE-basierte Systeme wurden ebenfalls abgeschätzt.

System	Probe	Bemerkung	$Q_{O_2,OR,100}$ (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar} \right]$	$Q_{H_2O,OR,100}$ (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{g}{m^2 \cdot Tag} \right]$
ETFE/OR01/SiO _x /OR01	J3	R2R	0,58	0,03
ETFE/OR08/SiO _x /OR08	K3	R2R	0,15	0,8
PET/OR01/SiO _x /OR01	L3	R2R	≤ 0,08	0,23
PET/OR01/SiO _x /OR01	M3	Hand	≤ 0,08	0,28
PET/OR08/SiO _x /OR08	N3	R2R	≤ 0,35	0,19
PET/OR08/SiO _x /OR08	O3	R2R	≤ 0,88	0,05
PET/OR08/SiO _x /OR08	P3	Hand	≤ 0,29	0,7

Auf eines der hergestellten Dreischichtsysteme (N3) wurde zusätzlich eine vierte Barrierschicht (SiO_x) aufgetragen. Mit dem entstandenen Barriersystem PET/OR08/SiO_x/OR08/SiO_x wurden Durchlässigkeitsmessungen durchgeführt (Tab. 32).

Tabelle 32: Barrierewerte des Systems PET/OR08/SiO_x/OR08/SiO_x:

Folie	Probe	Dicke der Barrierschichten [µm] (OR/SiO _x /OR/SiO _x)	Q_{O_2} (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{cm^3(STP)}{m^2 \cdot Tag \cdot bar} \right]$	Q_{H_2O} (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{g}{m^2 \cdot Tag} \right]$
PET/OR08/SiO _x /OR08/SiO _x	N4	1,6 / 0,1 / 1,7 / 0,1	≤ 0,01	0,02

Es ist somit keine weitere Verbesserung der Barriereigenschaften messbar. Für die Sauerstoffdurchlässigkeit liegt der Grund daran, dass die Messgrenze schon bei dem 3-Schicht Verbund erreicht worden ist. Die Wasserdampfdurchlässigkeit hat exakt denselben Wert, wie bei dem 3-Barrierschicht-Verbund. Die BIF₁₀₀-Werte dieser zweiten anorganischen Schicht konnten deswegen nicht bestimmt werden.

Auf dem Bild 58 sind die Durchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten dargestellt.

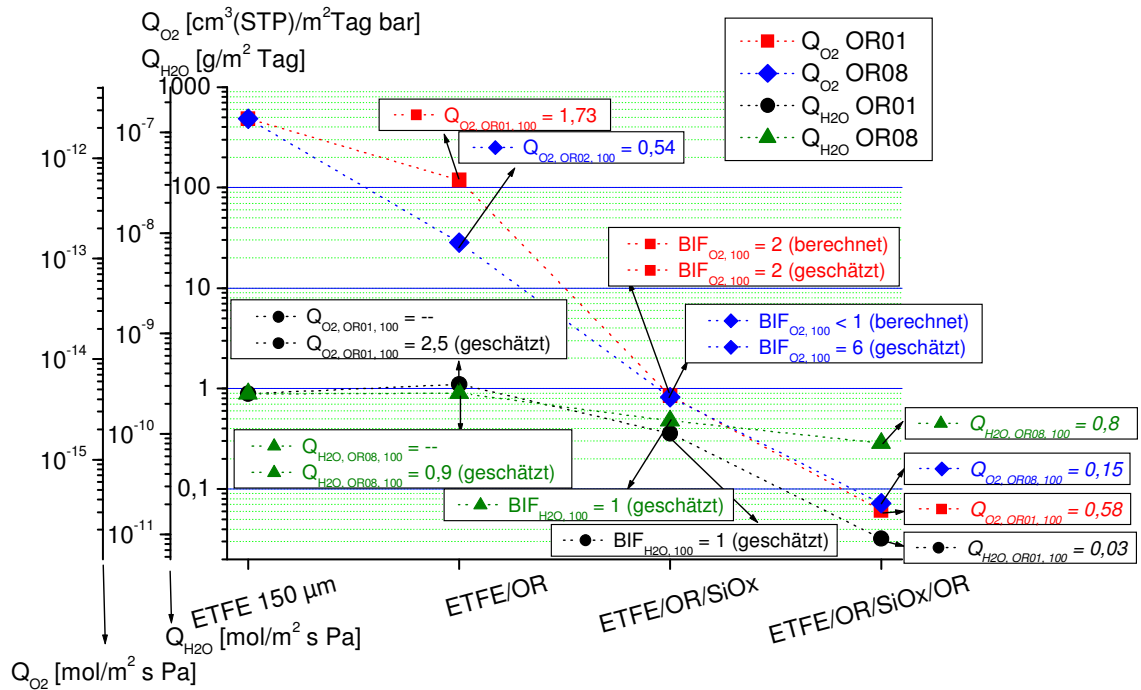


Bild 58: Gemessene Durchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 μm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [cm³(STP)/m²·Tag·bar] für Q_{O₂,OR,100} und in [g/m²·Tag] für Q_{H₂O,OR,100}).

Auf dem Bild 59 sind die Durchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten dargestellt. Im Anhang befinden sich die graphischen Darstellungen der Durchlässigkeitswerte über einzelne Stufen auch für alle anderen Systeme.

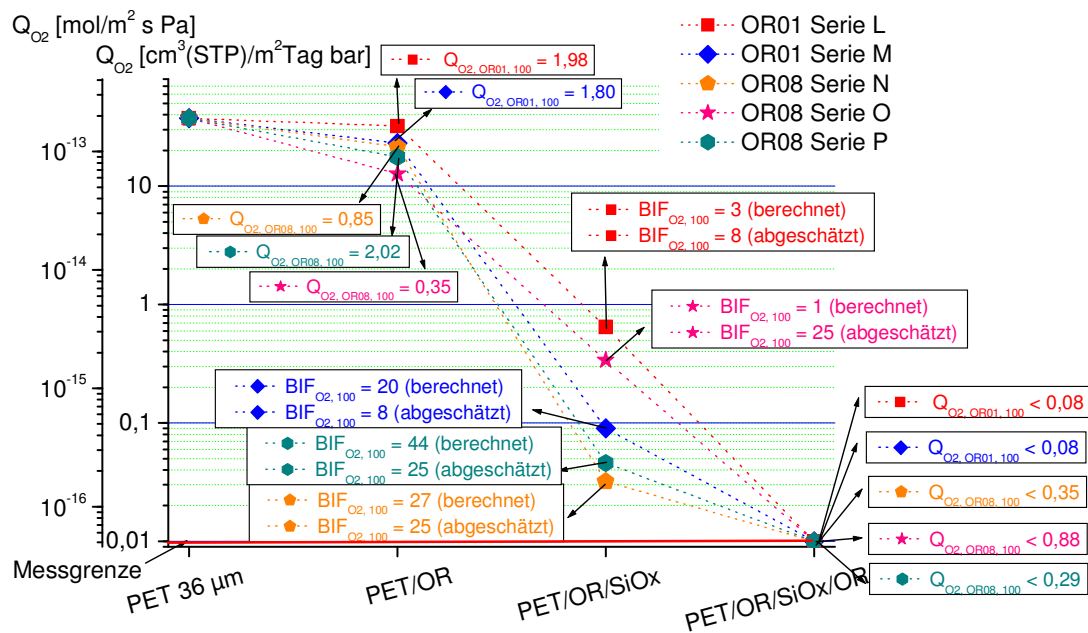


Bild 59: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 μm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in $[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}]$)

4.3 Wassersorptionsisothermen der Barriersysteme

Eine Methode zur Untersuchung der Wasseraufnahme der hergestellten Muster ist die gravimetrische Bestimmung der aufgenommenen Wassermenge mittels McBain-Waagen. Da diese Methode mit verschiedenen Luftfeuchtigkeiten bei gleicher Temperatur arbeitet, handelt es sich bei dieser Methode um Aufnahme der Sorptionsisothermen. Mit dieser Methode wurden mehrere im Rolle-zu-Rolle Verfahren hergestellte Muster, aber auch speziell für diese Messungen vorbereitete, beidseitig mit OR-Lack beschichteten BOPP-Folien, gemessen. Aus technischen Gründen ist es bei der verwendeten Apparatur nicht möglich geringe Luftfeuchtigkeiten unterhalb von ca. 10 % einzustellen. Deswegen war auch nicht möglich unterhalb dieser Grenzen die Wasserzunahme zu bestimmen. Es war auch nicht möglich, die Sorptionsisothermen der ETFE-basierten Proben zu bestimmen aufgrund dessen, dass das Gewichtsverhältnis Folie/Lack wegen der dicken Folie (150 μm) zu ungünstig war.

Die hier gezeigten Sorptionsisothermen sind auf das Lackgewicht normiert und zeigen die prozentuelle Gewichtszunahme des Lackes bei Änderung der relativen Feuchte.

Aus den Sorptionsisothermen wurden die Löslichkeitskoeffizienten für die Substratfolien und die aufgetragenen Lacke bestimmt. Die Permeationskoeffizienten wurden aus den Durchlässigkeitswerten durch die Gleichung (16) berechnet. Anschließend wurden die Diffusionskoeffizienten durch die Gleichung (12) ermittelt. Es ist zu erwähnen, dass aus messtechnischen Gründen die Permeationskoeffizienten bei 23°C und die Löslichkeitskoeffizienten bei 30 °C bestimmt wurden. Weil für die Umrechnung der Permeationskoeffizienten auf 30 °C, oder der Löslichkeitskoeffizienten auf 23 °C, viele weitere Messungen notwendig wären, wurde auf diese Umrechnungen verzichtet. Die dargestellten Diffusionskoeffizienten sind deswegen nur Abschätzungen welche den Unterschied bei den Diffusionskoeffizienten der Polymerfolien zu den OR-Schichten gestatten, können aber nicht als absolute Werte angenommen werden.

An jeder gemessenen Probe zwei bis fünf Sorptionszyklen durchgeführt worden. Bei dem ersten Zyklus konnten die Reste der statischen Aufladung der Proben die Messung beeinflusst haben.

Zuerst wurden die Sorptionsmessungen der PET- und BOPP-Folien ohne Beschichtung durchgeführt (Bild 60 und 61).

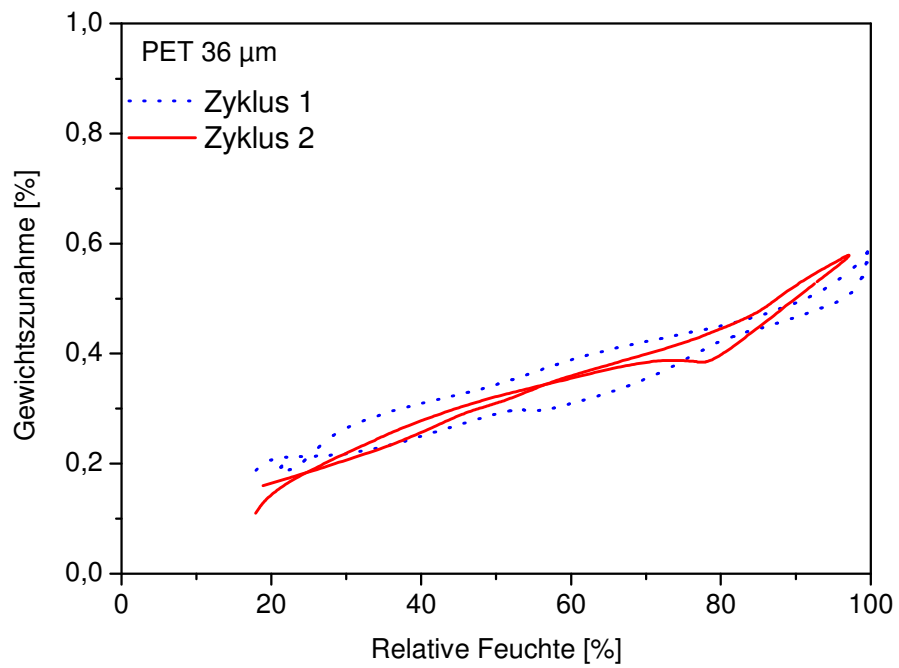


Bild 60: Sorptionsisotherme der PET-Substratfolie bei Änderung der relativen Feuchte.

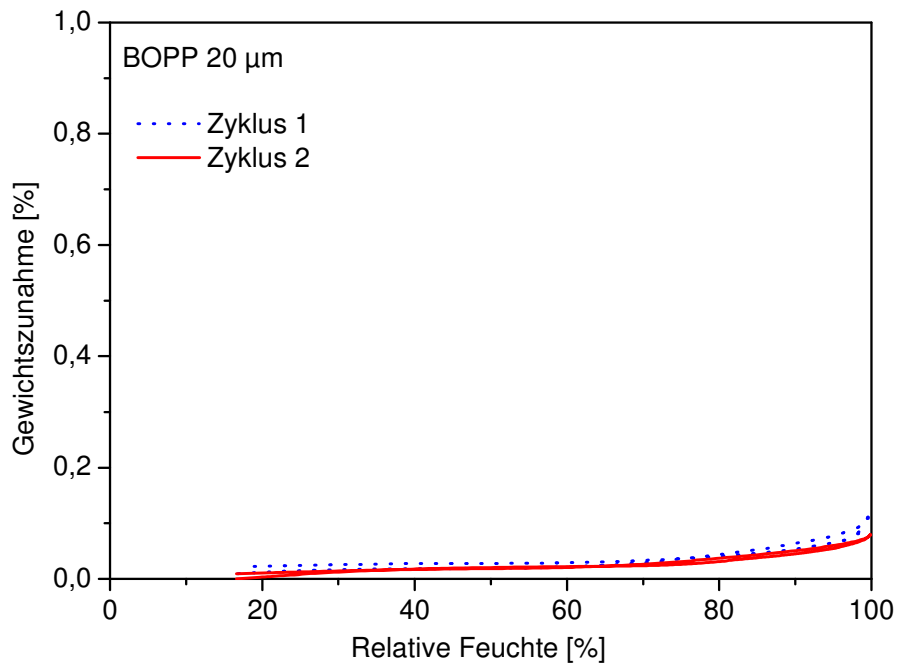


Bild 61: Sorptionsisotherme der BOPP-Substratfolie bei Änderung der relativen Feuchte.

Die Sorptionsisothermen der beiden Polymerfolien zeigen ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten. In der polaren PET-Folie kann wesentlich mehr Wasser sorbiert werden im Gegensatz zu der unpolaren BOPP-Folie.

In der Tabelle 33 sind die Löslichkeits-, Permeations- und Diffusionskoeffizienten der beiden Folien dargestellt.

Tabelle 33: Löslichkeits-, Permeations- und Diffusionskoeffizienten der PET- und BOPP-Folien

Folie	Löslichkeitskoeffizient $\frac{mol}{cm^3 \cdot Pa}$	$Q_{H_2O, 100 \mu m}$ $\left[\frac{g}{m^2 \cdot Tag} \right]$	Permeationskoeffizient $\left[\frac{mol \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot Pa} \right]$	Diffusionskoeffizient $\left[\frac{cm^2}{s} \right]$
PET	$6,7 \cdot 10^{-8}$	3,16	$8,9 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
BOPP	$6,2 \cdot 10^{-9}$	0,5	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$

Die BOPP-Folie hat einen um eine Größenordnung niedrigeren Löslichkeitskoeffizienten im Vergleich zu der PET-Folie. Der Diffusionskoeffizient der BOPP-Folie ist dagegen höher.

Die Substratfolien wurden in weiteren Verlauf beim Fraunhofer ISC mit einer sehr dünnen OR-Schicht mit einer Dicke von 0,6 μm beidseitig lackiert. Die Sorptionsisothermen sind auf den Bildern 62 – 65 dargestellt. Auf der die BOPP-Folie wurden zusätzlich sehr dicke Schichten (8 - 11 μm) mit einem Tauchlackierverfahren aufgetragen. Die Sorptionsisothermen dieser Systeme sind auf den Bildern 66 und 67 dargestellt.

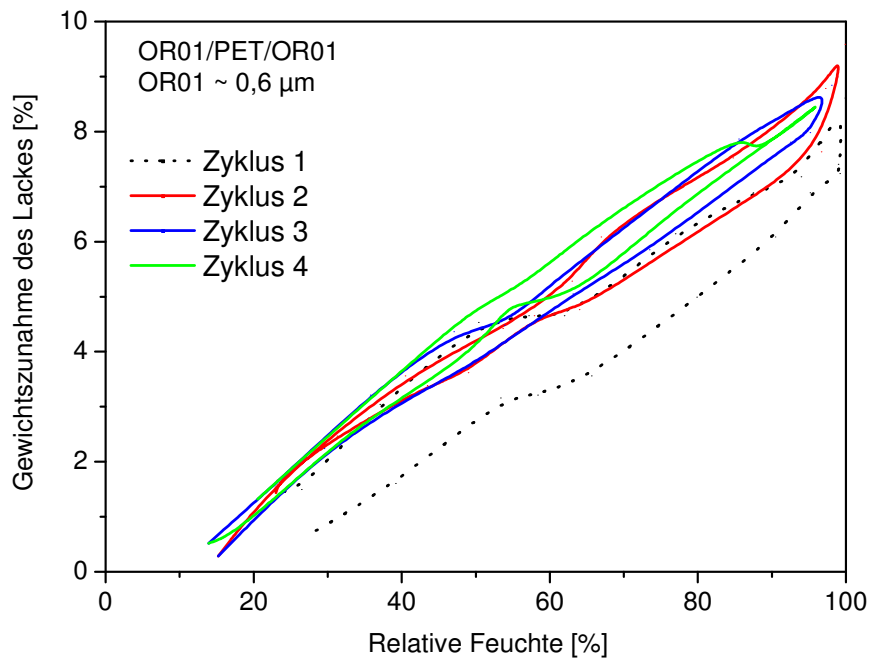


Bild 62: Sorptionsisotherme der Probe OR01/PP/OR01 bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 0,6 μm .

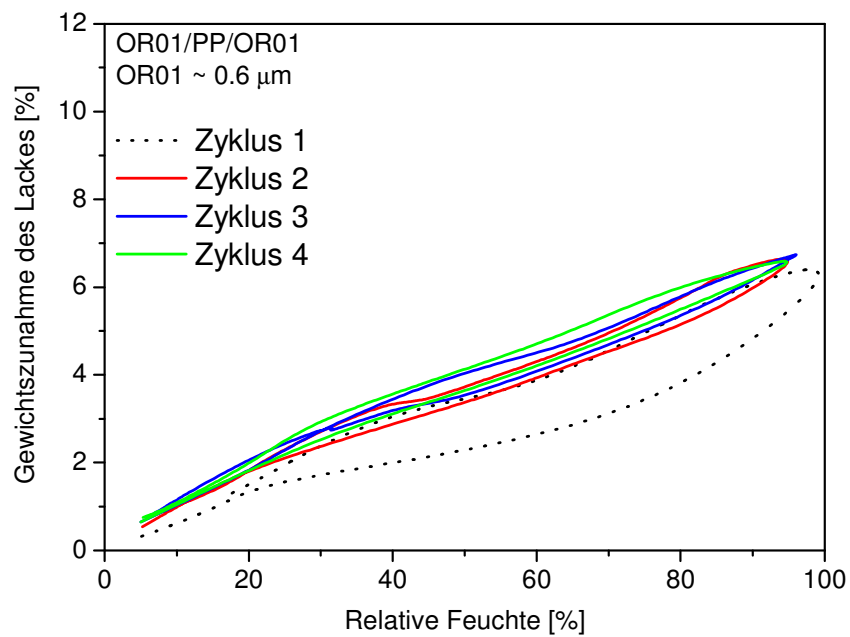


Bild 63: Sorptionsisotherme der Probe OR01/PP/OR01 bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 0,6 μm .

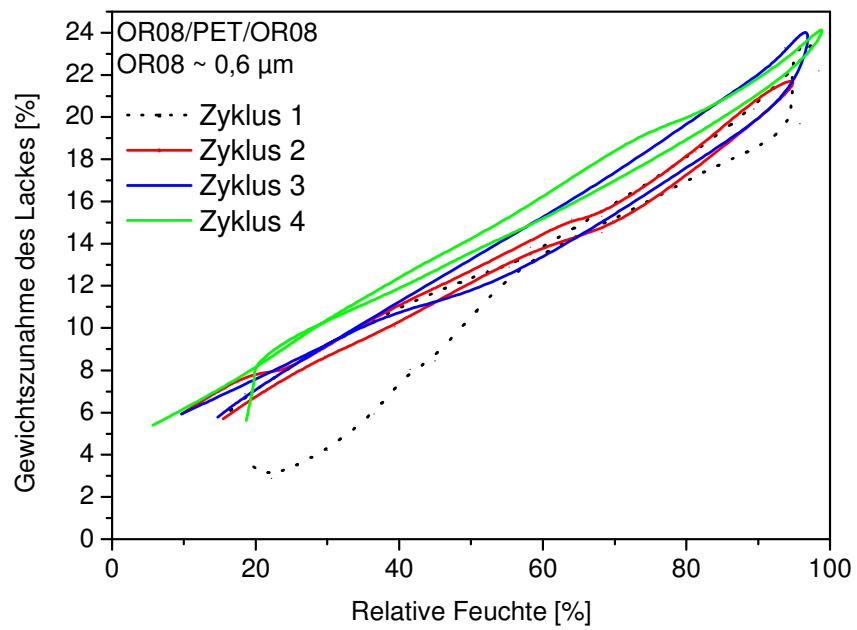


Bild 64: Sorptionsisotherme der Probe OR08/PET/OR08 bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 0,6 µm.

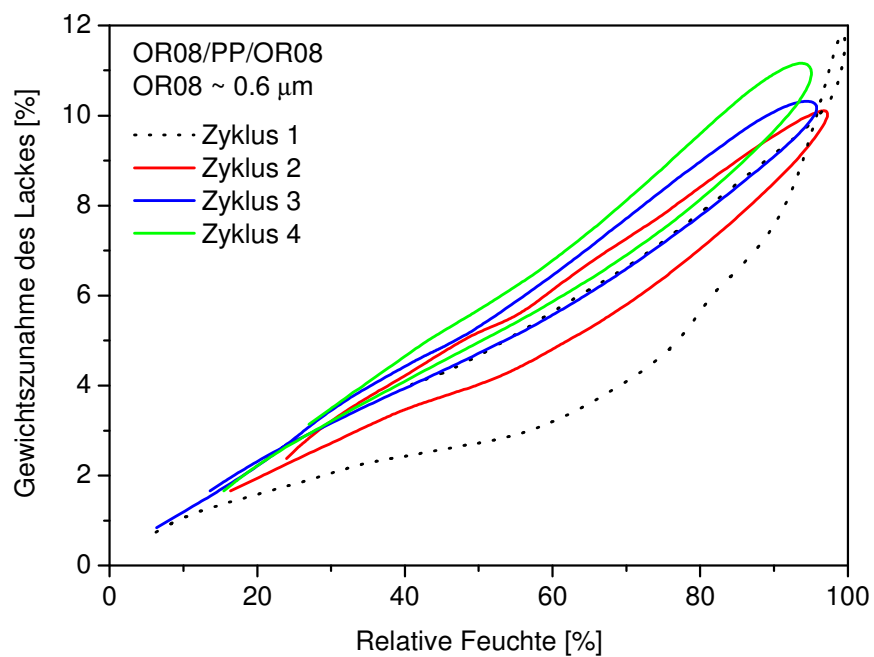


Bild 65: Sorptionsisotherme der Probe OR08/PP/OR08 bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 0,6 µm.

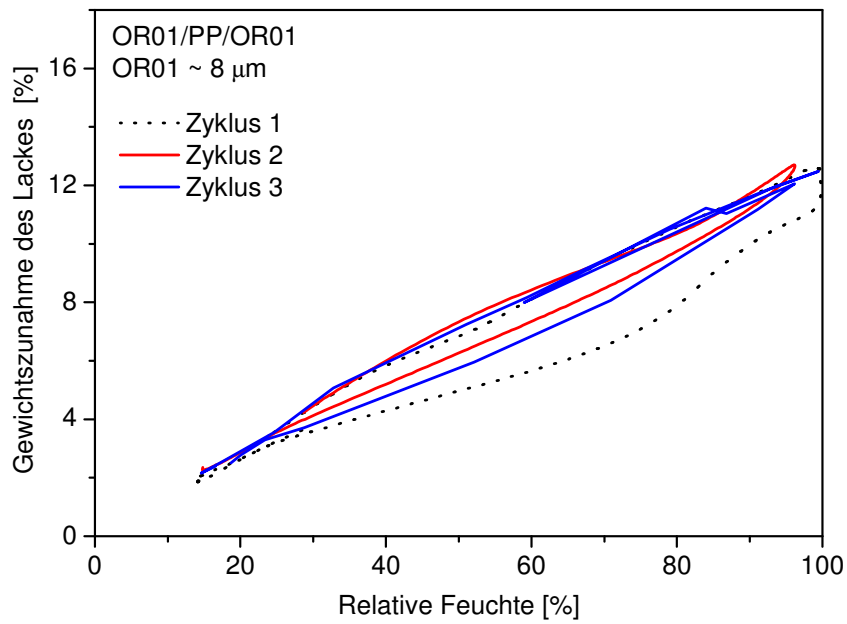


Bild 66: Sorptionsisotherme der Probe OR01/PP/OR01 bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 8 μm .

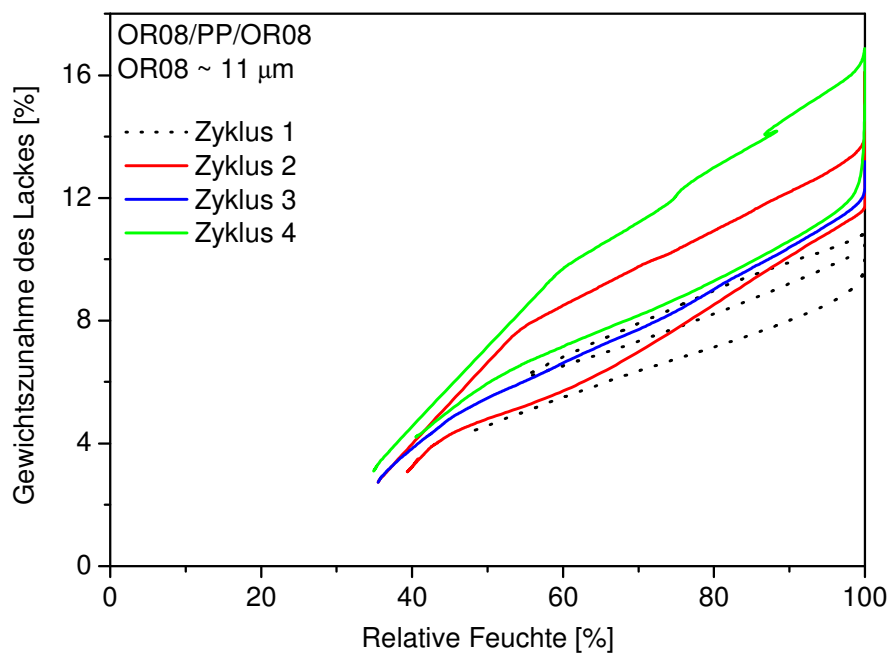


Bild 67: Sorptionsisotherme der Probe OR08/PP/OR08 bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 11 μm .

Das Sorptionsverhalten der dünnen Lackschichten zeigt eine Abhängigkeit von dem Substrat. Die Schichten auf der PET-Folie nehmen mehr Wasser auf im Vergleich zu den Schichten auf der BOPP-Folie. Dabei zeigt der OR08-Lack stärkere Wassersorption und auch eine stärkere Abhängigkeit von dem Substrat als der OR01-Lack. Die „dicken“ OR-Schichten zeigen höhere Wassersorption im Vergleich zu den „dünnen“ Schichten. Die Neigung zur Hysterese ist bei dem OR08-Lack ausgeprägter im Vergleich zum OR01-Lack. Eine starke Hysterese wurde bei der „dicken“ OR-Schicht auf der BOPP-Folie beobachtet.

Bei den Proben wurden die Diffusionskoeffizienten analog zu den Berechnungen auf Substratfolien bestimmt. Bei den Proben, welche nur für die Sorptionsmessungen hergestellt wurden, konnten aufgrund der kleinen Mengen keine Durchlässigkeitsmessungen durchgeführt werden. Deswegen wurden für die Berechnung des Permeationskoeffizienten die Durchlässigkeitswerte der handlackierten OR-Schichten auf dem PET-Substrat (M1 und P1) angenommen.

Tabelle 34: Löslichkeits-, Permeations- und Diffusionskoeffizienten der OR-Schichten

Lackschicht	Löslichkeitskoeffizient $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}} \right]$	$Q_{\text{H}_2\text{O,OR},100 \mu\text{m}}$ $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$	Permeationskoeffizient $\left[\frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	Diffusionskoeffizient $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
OR01 (OR01-PET-OR01; 0,6 μm)	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,7	$2 \cdot 10^{-16}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
OR01 (OR01-PP-OR01; 0,6 μm)	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,7	$2 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-10}$
OR01 (OR01-PP-OR01; 8 μm)	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,7	$2 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
OR08 (OR08-PET-OR08; 0,6 μm)	$3,2 \cdot 10^{-6}$	1,2	$3,4 \cdot 10^{-16}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
OR08 (OR08-PP-OR08; 0,6 μm)	$1,6 \cdot 10^{-6}$	1,2	$3,4 \cdot 10^{-16}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$
OR08 (OR08-PP-OR08; 11 μm)	$2,2 \cdot 10^{-6}$	1,2	$3,4 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$

Der OR08-Lack hat tendenziell höhere Löslichkeitskoeffizienten als der OR01-Lack. Die Diffusionskoeffizienten der beiden Lacke unterscheiden sich nur sehr wenig. Der Vergleich mit den Werten für Polymerfolien in der Tabelle 33 zeigt deutlich, dass die OR-Lacke zwei bis drei Größenordnungen höhere Löslichkeitskoeffizienten und zwei Größenordnungen niedrigere Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den Polymerfolien aufweisen.

Die Sorptionsmessungen wurden auch an zwei Rolle-zu-Rolle Proben durchgeführt (D4 und H4). Die Sorptionsisothermen dieser Proben sind auf den Bildern 68 und 69 dargestellt.

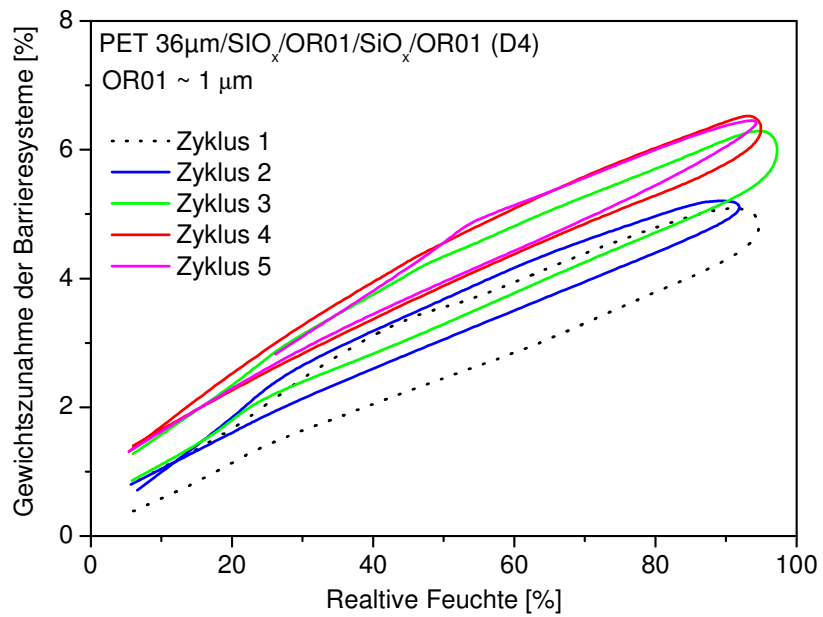


Bild 68: Sorptionsisotherme der Probe PET/OR01/SiO_x/OR01 (D4) bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 1,0 µm.

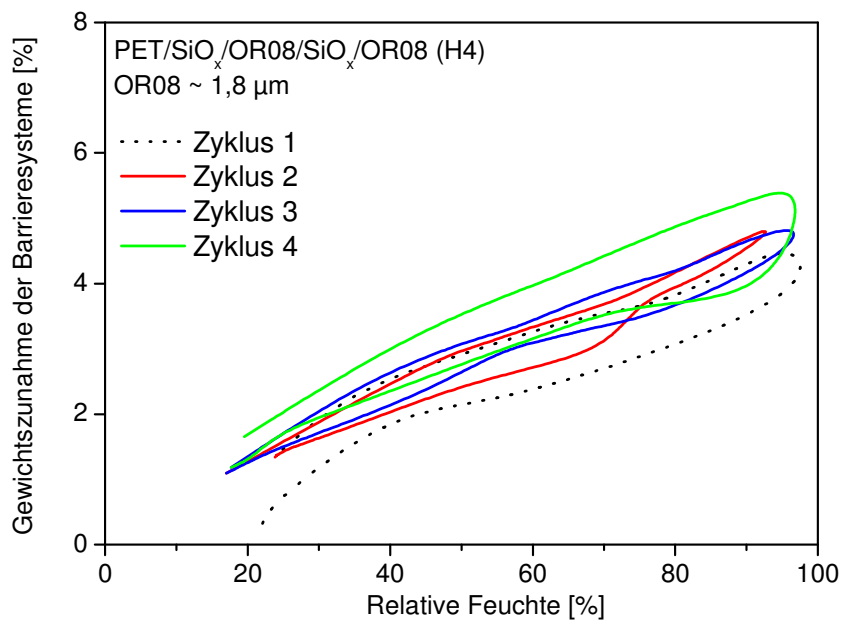


Bild 69: Sorptionsisotherme der Probe PET/SiO_x/OR08/SiO_x/OR08 (H4) bei Änderung der relativen Luftfeuchte. Dicke der einzelnen OR-Schichten beträgt ca. 1,8 µm.

Die Gewichtszunahme bei den Proben D4 und H4 kann nur auf das ganze Barriersystem zusammen mit den SiO_x-Schichten normiert werden. Aufgrund dessen, dass diese anorganischen Schichten im Vergleich zu den OR-Schichten um eine Größenordnung dünner sind, und dort theoretisch keine Sorption in den defektfreien Bereichen stattfindet, wurde davon ausgegangen, dass das Wasser nur in den OR-Schichten sorbiert. Für weitere Betrachtungen wird deswegen der mögliche Einfluss der SiO_x-Schichten vernachlässigt.

Die OR01-Schichten aus den Rolle-zu-Rolle-Prozessen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten im Vergleich zu den OR01-Schichten, welche durch das Handlackier- bzw. Tauchlackierverfahren hergestellt wurden. Die im Rolle-zu-Rolle Prozess hergestellten OR08-Schichten zeigen dagegen eine viel geringere Wassersorption, welche sogar geringer ist, als bei der Probe D4 mit OR01-Schichten.

Auch bei den im Rolle-zu-Rolle Verfahren hergestellten Proben wurden die Löslichkeits-, Permeations- und Diffusionskoeffizienten berechnet. Für die Berechnung des Permeationskoeffizienten wurden die berechneten Durchlässigkeiten der ersten OR-Schichten (C2, H2) angenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 35 dargestellt.

Tabelle 35: Löslichkeits-, Permeations- und Diffusionskoeffizienten der OR-Schichten aus den Rolle-zu-Rolle Versuchen

Probe	Löslichkeitskoeffizient $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}} \right]$	$Q_{\text{H}_2\text{O,OR},100}$ μm $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$	Permeationskoeffizient $\left[\frac{\text{mol} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	Diffusionskoeffizient $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
OR01-Schichten aus PET/SiO _x /OR01/SiO _x /OR01 (D4)	$0,9 \cdot 10^{-6}$	2,6	$4,6 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-10}$
OR08-Schichten aus PET/SiO _x /OR08/SiO _x /OR08 (H4)	$0,8 \cdot 10^{-6}$	0,9	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-10}$

Die in dem Rolle-zu-Rolle-Verfahren produzierten OR-Schichten zeigen geringere Löslichkeitskoeffizienten im Vergleich zu den handlackierten Proben. Der Diffusionskoeffizient für den OR08-Lack aufgetragen im Rolle-zu-Rolle Verfahren ist vergleichbar mit den Diffusionskoeffizienten für diesen Lack aus der Tabelle 34, der Diffusionskoeffizient für den OR01-Lack ist etwa dreimal höher im Vergleich zu den ermittelten Diffusionskoeffizient der tauchlackierten Proben.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Berechnungen der Barriereigenschaften einzelner Schichten

Näherungsformeln, welche die Permeation durch Barrierschichten beschreiben sind anwendbar, wenn die Voraussetzungen für die Nutzung dieser Formeln gegeben sind. Mit steigender Anzahl der Barrierschichten steigen aber auch die Unsicherheiten, welche in die Berechnungen einfließen. Diese Unsicherheiten sind vor allem mit den Änderungen der Defektkonzentration und Defektgröße bei den anorganischen Schichten bedingt durch weitere Beschichtungen verbunden. Bei der Wasserdampfdurchlässigkeit ist es auch schwierig die kritische Schichtdicke des Polymers zu ermitteln, weil die Wasserdampfpermeation nicht nur durch makroskopische Defekte kontrolliert wird. Eine Vorhersage der Barriereigenschaften von Mehrschichtverbunden durch eine Berechnung mit den Barrieredaten der einzelnen Schichten ist möglich, allerdings sind in der Praxis oft viel bessere Barriereigenschaften der Verbunde aufgrund von Synergieeffekten zu erwarten.

Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Barrierschichten (Synergieeffekte) wurden die OR-Durchlässigkeiten der zweiten OR-Schicht, etwa bei den Verbund PET/SiO_x/OR/SiO_x/OR niedriger berechnet, als es zu erwarten war. Bei der Annahme, dass eine OR-Schicht auf einer SiO_x-Schicht immer dieselben Barriereigenschaften besitzt, müssten die berechneten Durchlässigkeitswerte höher sein, als die real gemessenen Durchlässigkeitswerte. Der Unterschied zwischen den berechneten und den tatsächlich erreichten Durchlässigkeitswerte wird durch den Synergieeffekt zwischen anorganischen Schichten und den OR-Schichten bedingt (Tab. 36). Der Synergieeffekt bedeutet, dass der flüssige OR-Lack beim Auftrag in die Defekte der anorganischen Schicht einfließen kann. Damit wird die effektive Defektfläche reduziert. Zusätzlich wird eine chemische Anbindung der OR-Schicht an die SiO_x-Schicht vermutet (Bild 12), was für eine dichte Grenzfläche sorgt.

Tabelle 36: Vergleich der realen und berechneten Barrierewerte der 4-Barrierschichtsysteme. Als Berechnungsgrundlage wurden die berechneten Werte der einzelnen Barrierschichten genommen. Für die zweite ORMOCER® Schicht wurde derselbe Wert wie für die erste Barrierschicht genommen.

System	Serie	Q _{O₂} real (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	Q _{O₂} berechnet (23°C, 50% r. F.) $\left[\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}} \right]$	Q _{H₂O} real (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$	Q _{H₂O} berechnet (23 °C, 85%→0% r. F.) $\left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{Tag}} \right]$
PET/SiO _x /OR01/SiO _x /OR01	D4	< 0,01	0,03	0,02	0,05
PET/SiO _x /OR08/SiO _x /OR08	F4	< 0,01	< 0,01	0,01	0,04
PET/SiO _x /OR08/SiO _x /OR08	H4	< 0,01	0,01	0,03	0,04

Der Vergleich der gemessenen und berechneten Werte ist bei der Sauerstoffdurchlässigkeit nicht möglich aufgrund der zu hohen Messgrenze der Durchlässigkeitsmessungen. Nur bei der Probe D4 ist zu sehen, dass die Synergieeffekte die Barriere um mindestens Faktor drei verbessert haben. Bei der Wasserdampfdurchlässigkeit ist ein Verbesserungsfaktor aufgrund der Synergieeffekte zwischen zwei bis drei beobachtet worden.

5.2 Vergleich der Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf

Die Permeation von Sauerstoff konnte einfacher reduziert werden, als die Permeation von Wasserdampf. Diese Tatsache bestätigt die Hypothese, dass beim Wasserdampf andere Permeationsmechanismen vorhanden sind. Es handelt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Diffusion durch Nanoporen und Kapillaren. Da es sich dabei um Strukturen in Nanometer-Bereich handelt, ist es sehr schwierig, diese Hypothese direkt zu bestätigen.

Einen Hinweis auf zusätzliche Mechanismen der Wasserdampfdurchlässigkeit bieten auch die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen. Diese zeigen, dass der Anteil der zusätzlichen Durchlässigkeit beim Wasserdampf im Vergleich zum Sauerstoff relativ groß ist. In den meisten Fällen permeiert durch die hergestellten Systeme mindestens doppelt so viel Wasserdampf, als man aus den Ergebnissen der Sauerstoffdurchlässigkeitsmessungen erwartet hätte. Bei der Kombination Substrat/OR/SiO_x ist dieser Anteil in mehreren Fällen sogar über 90 %. Das zeigt auch, dass eine makroskopisch defektfreie anorganische Schicht noch nicht ausreicht, um die Wasserdampfdurchlässigkeit signifikant zu unterdrücken.

5.3 Oberflächentopographie

5.3.1 Einfluss der Beschichtungen auf die Oberflächentopographie

Die Oberflächenanalyse der bedampften Substratfolien zeigte, dass die SiO_x-Bedampfung die Oberflächenrauheit geringfügig erhöht hat. Das bedeutet, dass die kondensierte SiO_x-Schicht die ursprüngliche Oberfläche wiedergibt ohne einen Glättungseffekt zu haben. Der Grund dafür ist, dass diese Schicht nach der Kondensation auf dem Substrat keine Mobilität mehr besitzt, um eine energetisch günstigere Stelle einzunehmen und so die Oberfläche zu glätten.

Die Applikation flüssiger OR-Lacke hat einen sehr positiven Effekt auf die Oberflächenglätte vor allem aus zwei Gründen:

3. Die OR-Schicht ist mit etwa 1 bis 2 µm Schichtdicke um eine Größenordnung dicker als die SiO_x-Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 0,1 µm. Damit ist diese Schicht höher, als die meisten Unebenheiten und Antiblockpartikel, welche mit der OR-Schicht überdeckt werden.
4. Die OR-Schicht wird im flüssigen Zustand appliziert, und hat somit nach dem Auftrag eine gewisse Beweglichkeit, mit welcher sie zerfließen und eine ebene Oberfläche bilden kann. Voraussetzung ist, dass sie die Oberfläche benetzt.

Tabelle 37 zeigt eine Zusammenfassung der Rauheitsmessungen an den Oberflächen verschiedener Proben. Einzelne Messungen sind auch in den Tabellen 12, 13, 17 und 24 im Teil „Ergebnisse“ zu finden.

Tabelle 37: Oberflächenrauheiten einiger Proben gemessen mit Rasterkraftmikroskopie

Folie	Ra [nm]	Rq [nm]
PET 36 µm	0,71	0,91
PET/SiO _x	0,86	1,10
ETFE 150 µm	5,5	10,4
ETFE/SiO _x	6,4	8,1
ETFE/OR01	0,28	0,70
ETFE/OR08	0,21	0,55
ETFE/OR01/SiO _x	0,83	2,27
ETFE/OR08/SiO _x	0,95	1,75
ETFE/SiO _x /OR01	0,59	0,83
ETFE/SiO _x /OR08	0,3	0,85
ETFE/OR01/SiO _x /OR01	0,25	0,64

Die Ergebnisse der Rauheitsmessungen verdeutlichen die Notwendigkeit, anorganische Schichten mit organischen Schichten zu kombinieren. Nur organische Schichten können die Oberflächenstruktur glätten. Diese Kombination ermöglicht, dass sich die Defekte in den anorganischen Schichten nicht wiederholen, wie es der Fall wäre, wenn mehrere anorganische Schichten aufeinander aufgedampft wären.

5.3.2 Einfluss der Oberflächentopographie auf die Barriereigenschaften

Beim Vergleich der Barriereigenschaften der SiO_x -Schicht auf der „glatten“ PET-Oberfläche und auf der „rauen“ ETFE-Oberfläche ist zu sehen, dass die rauere Oberfläche der ETFE-Folie wahrscheinlich keine Mehrzahl an makroskopischen Defekten, sondern viele Defekte im Nanometer-Bereich verursacht. Die durch die SiO_x -Schicht bedingten Barriereverbesserungsfaktoren für Sauerstoff auf beiden Substraten sind vergleichbar. Bei der Wasserdampfpermeation zeigt die SiO_x -Schicht auf der PET-Folie höhere BIF_{100} -Werte. Bei der ETFE-Folie findet 78 % der Wasserdampfpermeation durch Nanoporen und Kapillaren statt. Bei der PET-Folie sind es 44 % der gesamten Wasserdampfpermeation.

Der Einfluss der Oberflächentopographie der „glatten“ OR-Schichten auf die Barrierewirkung der SiO_x -Schicht ist positiv zu werten, allerdings wurden bei mehreren Proben aufgrund der mechanischen Beschädigung der anorganischen Schicht nur niedrige BIF_{100} -Werte erreicht.

Die Oberflächentopographie der darunterliegenden Schicht hat dagegen keinen Einfluss auf die Barriereigenschaften der OR-Schichten. Die OR-Schichten haben eine ausreichende Schichtdicke, um alle Unebenheiten ausgleichen zu können.

5.4 Einfluss der mechanischen Beschädigung auf die Barriereigenschaften

Durch die mechanische Beanspruchung der Barriersysteme entstehen vor allem makroskopische Defekte. Die Permeation durch diese Defekte ist der dominante Permeationsmechanismus für die Sauerstoffpermeation. Deswegen machen sich makroskopische Defekte stark in den Durchlässigkeitsmessungen besonders bei der Sauerstoffdurchlässigkeit bemerkbar. Bei der Wasserdampfdurchlässigkeit haben auch andere Permeationsmechanismen einen signifikanten Beitrag zu der Gesamtdurchlässigkeit. Aus diesen Gründen wird die Wasserdampfpermeation durch die makroskopischen Defekte

weniger beeinflusst. Die OR-Schichten sind aufgrund ihrer organischen Anteile und dünnen Schichtdicken bis zu wenigen μm ausreichend unempfindlich gegenüber mechanischen Beschädigungen. Mit steigender Dicke steigen auch die Eigenspannungen in der OR-Schicht und die Flexibilität dieser Schicht reduziert sich. Damit steigt auch die Anfälligkeit der OR-Schichten auf mechanische Beschädigungen.

Als offensichtlich mechanisch besonders anfällig haben sich auf einer OR-Schicht aufgetragen SiO_x -Schichten erwiesen, weil bei dem System Substrat/OR/ SiO_x sehr große Unterschiede in den gemessenen Sauerstoffdurchlässigkeitswerten zu beobachten waren.

Die thermische Instabilität des Substrates kann die SiO_x -Schicht ebenso beschädigen. Das war der Fall bei der Lackierung der ETFE/ SiO_x -Folie, wo sich aufgrund des Schrumpfens der ETFE/ SiO_x -Folie die Barrierewerte signifikant verschlechtert haben. Mit einer Überlackierung der SiO_x -Schicht werden die gemessenen Barrierewerte reproduzierbarer. Diese Tatsache verdeutlicht, dass eine Überlackierung der anorganischen Schicht eine wichtige Schutzfunktion hat.

5.5 Barrierewirkung der anorganischen Schicht

Die Barrierewirkung der anorganischen Schicht hängt von den Barriereigenschaften des Substrates und von der Anzahl der vorhandenen Defekte ab. Ein gutes Beispiel ist die ETFE-Folie. Auf der ETFE/ SiO_x -Folie ist eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit gemessen worden, trotz eines BIF_{100} -Wertes für Sauerstoff, welcher mit dem BIF_{100} -Wert auf der PET/ SiO_x -Folie vergleichbar ist. Aufgrund der hohen Sauerstoffdurchlässigkeit der ETFE-Folie kann durch die Defekte in der SiO_x -Schicht viel mehr Sauerstoff diffundieren, als durch die Defekte in der SiO_x -Schicht auf dem PET-Substrat welches eine geringere Sauerstoffdurchlässigkeit besitzt. Die Verbesserung in der Wasserdampfbarriere ist bei beiden Substratfolien kleiner als für Sauerstoff. Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese, dass für Wasserdampf neben der Permeation durch makroskopische Defekte auch andere Permeationsmechanismen relevant sind.

Die weitere Bedampfung einer mit dem OR-Lack beschichteten PET-Folie, zeigte in einigen Fällen eine Verbesserung der Sauerstoffbarriere um bis zu 700-mal. Gleichzeitig zeigten die Werte eine große Streuung wegen einer hohen Empfindlichkeit der SiO_x -Schicht gegenüber Beschädigungen bei der Probenpräparation. Die Wasserdampfbarriere konnte dabei nur

geringfügig verbessert werden, wobei die erreichten Werte schlechter waren, als die Werte von PET/SiO_x. Die Ursachen für dieses Verhalten sind noch nicht geklärt. Vermutlich bildet sich auf der OR-Schicht eine poröse SiO_x-Schichtstruktur aus, welche mehr Kapillarkondensation von Wasser ermöglicht, als die SiO_x-Schicht auf dem PET-Substrat. Erst eine weitere OR-Deckschicht brachte in einigen Fällen auch eine signifikante Verbesserung der Wasserdampfbarriere durch einen effektiven Synergieeffekt, bei denen sowohl die Sauerstoffdurchlässigkeit, als auch die Wasserdampfdurchlässigkeit unterhalb der Messegrenze von 0,01 cm³(STP)/m²·Tag·bar bzw. 0,01 g/m²·Tag lag.

Die größten BIF₁₀₀-Werte wurden für die zweite SiO_x-Schicht auf dem System Substrat/SiO_x/OR/SiO_x erreicht. Der Grund dafür liegt darin, dass die Defekte in der zweiten anorganischen Schicht anders verteilt sind, als in der ersten anorganischen Schicht, was schematisch im Bild 70 dargestellt ist.

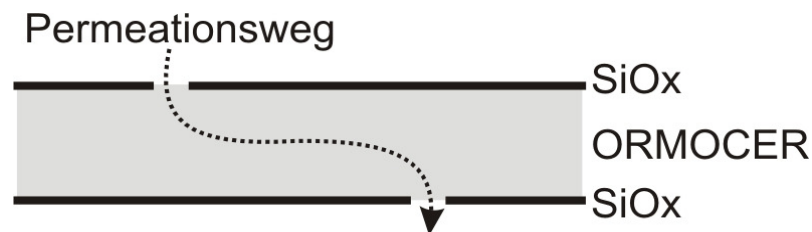


Bild 70: Verteilung der makroskopischen Defekte in zwei anorganischen Schichten getrennt durch eine OR-Schicht.

Diese Anordnung verlängert die Permeationswege für die Substanzen signifikant, was sich in den niedrigeren Permeationsraten widerspiegelt. Deswegen sind diese hohen BIF-Werte der zweiten anorganischen Schicht kein eindeutiger Hinweis auf eine sehr niedrige Defekthäufigkeit, sondern auch ein Ergebnis einer Verlängerung der Permeationswege. Auf dem Bild 71 sind die Bereiche der ermittelten BIF₁₀₀-Werten der SiO_x-Schichten in verschiedenen Schichtkombinationen graphisch dargestellt.

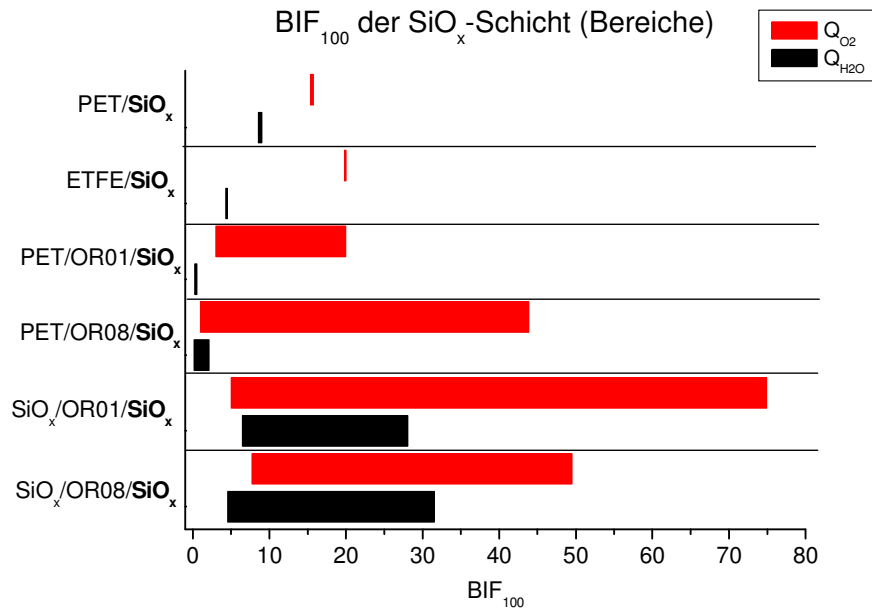


Bild 71: Graphische Darstellung der erreichten BIF₁₀₀ Bereiche der SiO_x-Schicht auf verschiedenen Systemen. (Bei mehreren SiO_x-Schichten sind die Daten für die zweite Schicht angezeigt)

Anhand der Berechnungen nach der Näherungsformel (24) aus [6] konnte die Defekthäufigkeit der anorganischen Schichten ermittelt werden. Dazu war es notwendig, eine mittlere Defektgröße festzulegen. Dieser wurde auf 1 µm festgelegt und ergibt sich aus den Literaturwerten und in dieser Arbeit gemessenen Durchlässigkeiten. Aus der gemessenen Durchlässigkeit und der Dicke der Polymerschicht unterhalb der anorganischen Schicht, wurde in den Berechnungen der Defektabstand abgeschätzt. Die Bandbreite der ermittelten Defektabstände liegt zwischen 11000 und 574000 Defekte/cm². Diese Unterschiede zeigen auf einer Seite, dass es möglich ist, eine defektarme Schicht mit einer Defektanzahl um 10000 Defekte/cm² sogar in Pilotmaßstab herzustellen, aber auch, dass sich die Defektanzahl um Größenordnungen erhöht, wenn die Barrierschichten mechanisch beschädigt werden.

Durch diese Berechnungen wurde ebenfalls gezeigt, dass die kritische Schichtdicke eines Polymers im Kontakt mit einer anorganischen Schicht etwa 2 µm beträgt und dass schon ab einer Schichtdicke von etwa 1 µm keine signifikanten Verbesserungen der Barriere mit steigender Polymerdicke zu erwarten sind.

5.6 Vergleich der benutzten Lacksysteme

Die in dieser Arbeit verwendeten Lacksysteme wurden grundsätzlich auf drei verschiedenen Substraten aufgetragen, zwei Polymerfolien (ETFE, PET), und auf einer SiO_x -Schicht. Anschließend wurden die Barriereigenschaften der isolierten OR-Schichten berechnet.

Im Vergleich zu OR-Lacken auf den SiO_x -Schichten wurde auf den OR-Lacken auf dem polymeren Substrat höhere Wasserdampfbarriere gemessen. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der OR-Lacke ist wenig abhängig von der Schicht unterhalb der Lackierung, die Sauerstoffdurchlässigkeiten der OR-Lacke direkt auf dem Substrat sind etwas höher im Vergleich zu den Werten, welche auf der SiO_x -Schicht berechnet wurden. Insgesamt sind folgende zwei Aussagen möglich:

- Mit dem OR08-Lack sind bessere Barriereigenschaften erzielbar, als mit dem OR01 Lack.
- Bei den Multischichtsystemen verlieren die relativ kleinen Unterschiede in den Barriereigenschaften der OR-Lacke ihre Bedeutung. Viel wichtiger in diesen Fällen ist der Glättungseffekt, welcher es ermöglicht, eine defektarme anorganische Schicht aufzutragen sowie die Fähigkeit der Lacke die schon vorhandenen Defekte in den darunterliegenden anorganischen Schichten durch das Einfließen zu minimieren.

Auf dem Bild 72 sind die berechneten Bereiche der auf 100 μm normierten Durchlässigkeiten der OR-Schichten auf verschiedenen Unterlagen dargestellt.

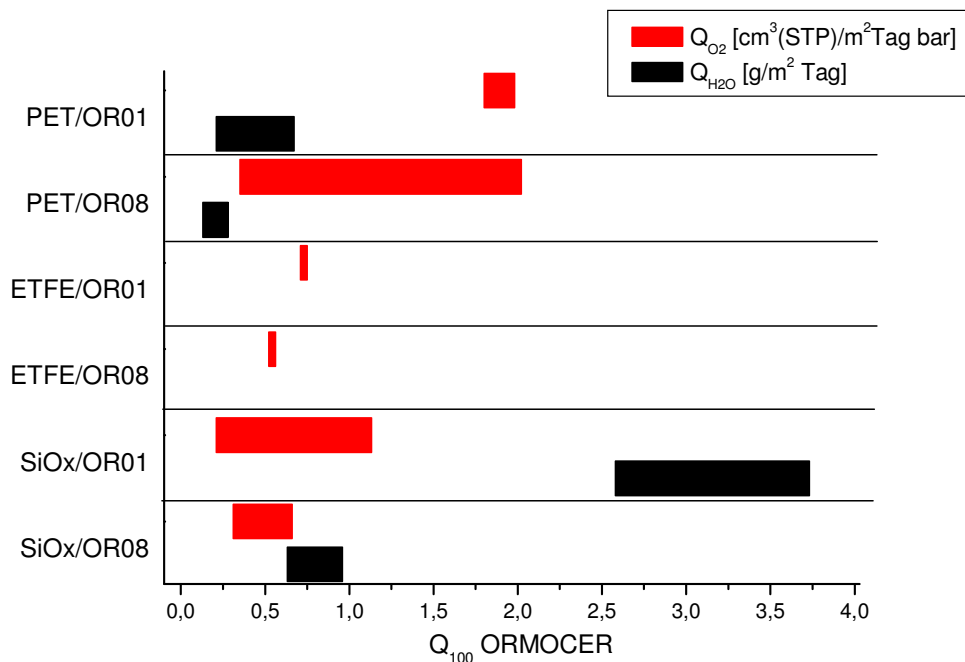


Bild 72: Bereiche der Barriereigenschaften der auf 100 μm normierten ORMO CER[®] Schichten

5.7 Wassersorptionsisothermen der Barriersysteme

Die Sorptionsmessungen haben gezeigt, dass die Applikationsart, sowie die Dicke der OR-Schichten und die Substratfolie einen signifikanten Einfluss auf das Sorptionsverhalten der OR-Schichten haben. Die OR-Schichten auf einer unpolaren BOPP-Substratfolie sorbieren weniger Wasser im Vergleich zu den OR-Schichten auf der polaren PET-Substratfolie. Die Dicke der Schichten hat ebenfalls einen Einfluss auf das Sorptionsverhalten der Lacke. Dünnere Schichten können weniger Wasser aufnehmen im Vergleich zu dicken Schichten. Bei den dünnen Schichten ist das Trocknen und Aushärten des Lackes einfacher und schneller und der Lack kann daher eine stärker vernetzte, dichtere Struktur aufbauen. Es gibt auch weniger niedermolekulare Polykondensationsprodukte (Methanol, Wasser), welche bei der Vernetzung entstehen und beim Ausgasen aus dem Lack Kapillaren bilden können.

OR-Schichten, welche mit dem „Reverse Gravure“ - Auftragsverfahren auf der Beschichtungsanlage aufgetragen wurden, zeigen eine geringere Wasseraufnahme, als Schichten, welche mit der Rakel aufgetragen wurden.

Das Sorptionsverhalten des OR01-Lackes ändert sich viel stärker bei der Änderung der Substratfolie, Dicke der OR-Schicht, oder des Auftragsverfahrens im Vergleich zu dem OR08-Lack. Die Sorptionsmessungen haben damit gezeigt, dass die Struktur und damit auch die Eigenschaften der OR-Lacke von vielen Faktoren abhängig sind.

Alle Messungen der Sorptionsisothermen haben einen Verlauf mit Hysterese gezeigt, was bedeutet, dass bei der Rücktrocknung mehr Wasser im Lack geblieben ist, als bei der Befeuchtung bei gleicher Luftfeuchte sorbiert war. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die sorbierten Wassermoleküle mit dem Lack eine Wechselwirkung eingehen, welche den Gleichgewichtszustand in Richtung höheren Wassergehalts verändern.

Bei mehreren Befeuchtungszyklen konnten bei den meisten Proben steigende Wassermengen sorbiert werden. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass Wasser mit dem Lack Wechselwirkungen eingeht und damit die Struktur des Lackes verändert (z. B. durch Hydrolyse). Denkbar ist, dass bei diesen Vorgängen neue Kapillaren und Hohlräume in der Lackschicht entstehen, in welchen sich Wassermoleküle einlagern können. Diese Tendenz war bei dem OR08-Lack stärker ausgeprägt im Vergleich zu dem OR01-Lack.

Aus den Sorptionsmessungen und der Bestimmungen der Durchlässigkeit der Proben konnten die Diffusionskoeffizienten der OR-Lacke abgeschätzt werden. Die Tabelle 38 zeigt die Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten der OR-Lacke und der Substratfolien. Aufgrund der technisch bedingten Temperaturunterschiede bei den Sorptionsmessungen (Löslichkeitskoeffizient bei 30°C) und den Durchlässigkeitsmessungen (Permeationskoeffizient bei 23 °C), können die ermittelten Diffusionskoeffizienten nicht als absolute Werte, sondern nur als Vergleichswerte angenommen werden.

Tabelle 38: Löslichkeits-, und Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf in OR-Schichten, PET- und BOPP-Folien

System	Löslichkeitskoeffizient $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}} \right]$	Diffusionskoeffizient $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
PET	$6,7 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
BOPP	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
OR01	$0,9 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-10}$
OR08	$0,8 \cdot 10^{-6} - 3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-10} - 2,1 \cdot 10^{-10}$

Die Tabelle 38 zeigt, dass die OR-Lacke im Vergleich zu den Polymeren um zwei bis drei Größenordnungen höhere Löslichkeitskoeffizienten für Wasserdampf aufweisen. Die Diffusionskoeffizienten sind dagegen um zwei Größenordnungen niedriger. Für weitere Verbesserung der Sperreigenschaften der OR-Lacke gegenüber Wasserdampf wird es deswegen notwendig sein, die Löslichkeit des Wassers im OR zu verringern.

Die Spannbreite der ermittelten Löslichkeitswerte ist bei dem OR08-Lack größer im Vergleich zu dem OR01-Lack. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die Sorptionseigenschaften des OR08-Lackes sensibler auf die Beschichtungsbedingungen reagieren.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit hat sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Schichtsystemen für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften auf Polymerbasis befasst. Auf die Polymerfolien wurden dabei Barrierschichten aufgetragen und die produzierten Systeme wurden hinsichtlich ihrer Funktionalitäten charakterisiert.

Die Barriersysteme wurden auf zwei Substratfolien aufgetragen, die meisten davon auf einer Polyethylenterephthalat-Folie (PET). Als zweite Substratfolie wurde eine Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer-Folie (ETFE) verwendet. Diese Folie ist wegen ihrer UV-Beständigkeit und Witterungsstabilität für Außenanwendungen gedacht.

Auf die Substratfolien wurden zwei Arten von Barrierschichten aufgetragen. Die anorganischen SiO_x -Schichten wurden mittels Elektronenstrahlbedampfung im Vakuum aufgebracht. Diese Schichten wurden mit Barriereelacksystemen auf Basis von Hybridpolymeren (ORMOCER®e) kombiniert. Die ORMOCER®e wurden durch Beschichtung mit einem Reverse-Gravure Verfahren und anschließender Trocknung aufgebracht. Neben diesen, in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren hergestellten Mustern, wurden einigen Proben im Handlackierverfahren durch einen Rakelauftrag erzeugt. Anorganische Barrierschichten und ORMOCER®-Lacke wurden abwechselnd auf die Substratfolie aufgebracht. Die dabei entstandenen Barriersysteme sind im Bild 73 dargestellt:

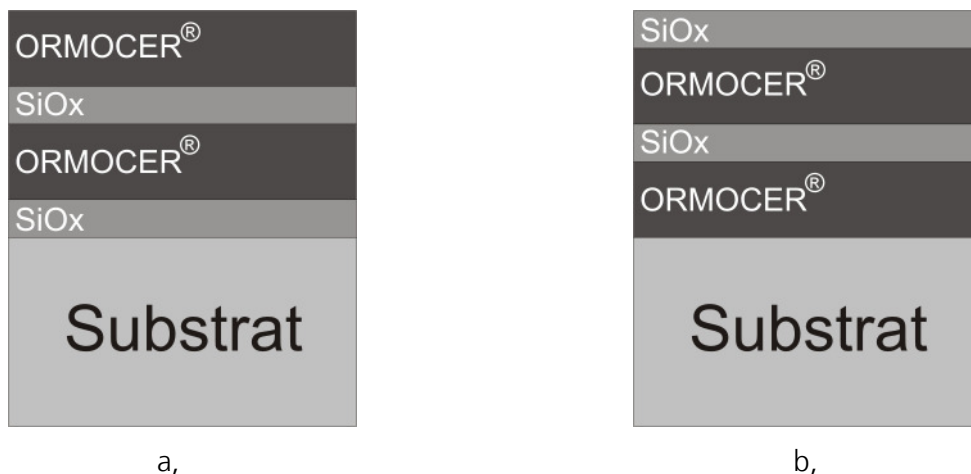


Bild 73: Aufbau der Barriersysteme

Bei dem ersten System wurde auf dem Substrat mit einer anorganischen Schicht angefangen, bei dem zweiten System wurde das Substrat zuerst mit einem ORMOCER®-Lack lackiert.

Jede Aufbaustufe der hergestellten Barriersysteme wurde analysiert. Der Schwerpunkt der Analysen wurde auf die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeitsmessungen der Systeme gelegt. Die gemessene Barriereigenschaften der einzelnen ORMOCER®-Schichten und anorganischen Schichten wurden mit Hilfe der in den theoretischen Teil vorgestellten Berechnungsverfahren aus der Barriereigenschaften der Verbunde berechnet. Zusätzlich wurden die Oberflächen der Systeme mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie bewertet, sowie die Schichtdicken der aufgetragenen Barrierschichten gemessen.

Das Aufbringen einer anorganischen Barrierschicht brachte eine Verbesserung der Barriereigenschaften um etwa eine Größenordnung, wobei die Verbesserung der Sperreigenschaften für Sauerstoff immer höher war, als für Wasserdampf. Anhand der Vergleiche der Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf durch anorganische Schichten wurde abgeleitet, dass ein signifikanter Anteil der Wasserdampfpermeation durch Nanoporen und Kapillarkondensation stattfindet, während bei der Sauerstoffdurchlässigkeit die Permeation durch Makroporen dominiert. Bei den untersuchten Proben lag der Anteil der Wasserdampfdurchlässigkeit durch makroskopische Defekte in der anorganischen Schicht zwischen 10 und 54%. Das zeigt auch, dass die Wasserdampfpermeation nicht nur durch die Reduktion der makroskopischen Defekte zu unterdrücken ist.

Durch die Berechnungen wurde die Defekthäufigkeit der makroskopischen Defekte in der transparenten anorganischen Schicht abgeleitet, die sich direkt über die erforderliche Defektgröße nicht bestimmen lässt. Es hat sich gezeigt, dass die Defekthäufigkeit in den real produzierten Schichten eine große Spannweite haben kann. In dieser Arbeit wurden Defekthäufigkeiten von 11000 Defekte/cm² bei einer defektarmen anorganischen Schicht und bis zu 574000 Defekte/cm² bei einer defektbehafteten Schicht ermittelt. Es wurde dabei von einer mittleren Defektgröße von 1 µm² ausgegangen, die Anhand der Literaturwerte und der real gemessene Durchlässigkeiten festgelegt wurde.

Der Auftrag flüssiger Barrirelacke an eine defektbehaftete anorganische Schicht verursacht einen Synergieeffekt, bei welchen sich die Barriereigenschaften des Systems signifikant verbessern aufgrund des Einfließens des flüssigen Lackes in die Defekte der anorganischen Schicht und der Ausbildung einer dichten Grenzschicht. Aufgrund dieser Synergieeffekte

sind die gemessenen Durchlässigkeitswerte für die Sauerstoffdurchlässigkeit mindestens dreimal kleiner und für die Wasserdampfdurchlässigkeit zwei bis dreimal kleiner, als anhand der Sperreigenschaften der einzelnen Barrierschichten erwartet werden kann.

Es wurde gezeigt, dass man mit einer Kombination anorganischer und organischer Barrierschichten auf einem Polymersubstrat hohe Barriereigenschaften erreichen kann, mit einer Sauerstoffdurchlässigkeit von kleiner $0,01 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}$ und Wasserdampfdurchlässigkeit von kleiner $0,02 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$. Dabei ist die Sauerstoffdurchlässigkeit einfacher zu reduzieren als die Wasserdampfdurchlässigkeit. Durch mechanische Beschädigungen der Barrierschichten wird die Sauerstoffdurchlässigkeit dahingegen anteilig mehr erhöht im Vergleich zu der Wasserdampfdurchlässigkeit.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungsmethoden der Barriereigenschaften der einzelnen Schichten kann man bei Systemen bis zu drei Barrierschichten anwenden. Mit steigender Anzahl der Schichten sind diese Berechnungen jedoch mit zu hohen Unsicherheiten behaftet, die entstehen, weil diese Berechnungen auf geometrischen Überlegungen basieren und nicht die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten, sowie mögliche Beschädigungen der zuvor aufgetragenen Schichten bei der Produktion weiterer Schichten berücksichtigen können.

Es hat sich gezeigt, dass mit steigender Anzahl der Barrierschichten die intrinsische Barrierewirkung der einzelnen ORMOCER®-Schichten an Bedeutung verliert, und die Wechselwirkungen zwischen den ORMOCER®-Schichten und SiO_x -Schichten, sowie eine sorgfältige Herstellung an Bedeutung gewinnen.

Die Bestimmung der Sorptionsisothermen für Wasserdampf der ORMOCER®-Lacke und der Substratfolien wurde an teilweise speziell für diese Messungen hergestellten Mustern durchgeführt. Dabei handelte sich um beidseitig beschichteten PET- und BOPP-Folien, bei denen die Schichtdicke der ORMOCER®-Schicht variiert wurde. Von den Sorptionsisothermen wurden die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten für Wasserdampf der beiden Polymerfolien, sowie der ORMOCER®-Schichten berechnet. Es hat sich gezeigt, dass die ORMOCER®-Schichten im Vergleich zu den Polymerfolien um zwei Größenordnungen niedrigere Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf besitzen. Die Löslichkeitskoeffizienten für Wasserdampf sind dagegen um zwei Größenordnungen höher. Dies ist ein grundsätzliches Problem, welches in späteren Arbeiten, z. B. durch Entwicklung neuer Rezepturen für die Hybridpolymere berücksichtigt werden sollte.

Durch weitere Optimierung der ORMOCER®-Schichten in Hinblick auf deren intrinsischer Barrierewirkung, Verringerung der Wassersorption, sowie der Verbesserung der Wechselwirkung dieser Lacke mit den anorganischen Schichten und der Verbesserung der Planarisierungseigenschaften ist ein großes Entwicklungspotenzial bei den Hochbarriereverbunden auf Polymerbasis vorhanden. Hochbarriereverbunde sollen mindestens zwei defektarme anorganische Schichten enthalten, welche durch eine organische Schicht mit hoher intrinsischer Barriere getrennt wird. Die ORMOCER®-Schichten sind hochwertige organische Barrierschichten mit hoher intrinsischer Barriere, einer starken Wechselwirkung mit anorganischen Oxidschichten, sowie guten Planarisierungseigenschaften. Aufgrund der mechanischen Anfälligkeit der anorganischen Schicht ist es notwendig, diese durch eine Deckschicht zu schützen. Es ist vorteilhaft, die ORMOCER®-Schichten auch als Deckschicht zu benutzen.

Im Laufe dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die mechanische und thermische Stabilität der Substratfolie unentbehrlich für den Erhalt der Barrierewirkung der Schichten während der Schichtaufbauten ist. Diese Stabilität war nicht bei der ETFE-Substratfolie gegeben, was in einigen Fällen zu deutlicher Verschlechterung der Barriereigenschaften geführt hat. Bei der PET-Folie sind in dieser Richtung keine Probleme aufgetreten. Deswegen ist zu empfehlen, bei der Auswahl der Substratfolie für den Aufbau der Barrierschichten auf die mechanische und thermische Stabilität der Substratfolie zu achten.

Auf Basis der in dieser Arbeit gewonnen Kenntnissen wird für ein Hochbarriereverbund der Aufbau aus dem Bild 73a vorgeschlagen. Um signifikante Verbesserungen der Barriereigenschaften zu erzielen, werden folgende Maßnahmen empfohlen:

- Substrate mit hoher Oberflächenrauheit sollten vor der ersten Bedampfung mit einer ORMOCER®-Planarisierungsschicht beschichtet werden.
- Entwicklungen im Bereich der Herstellungstechnik für anorganische Schichten in der Richtung weniger makroskopischen Defekte, aber auch in der Richtung einer dichteren Struktur mit wenigen Nanoporen
- Verwendung von thermisch und mechanisch stabilen Substratfolien mit glatter Oberfläche
- Abgestimmte Herstellungsprozesse mit geringerer Gefahr einer Beschädigung der zuvor aufgetragenen Schichten

7 Literatur

- [1] European Project „NAS-HIPROLOCO“ ENK5-CT-2000-00325, Public Summary, erscheint in 2006
- [2] Stannett, V.: The transport of gases in synthetic polymeric membranes – an historic perspective. *J. Membrane Sci.* 3, 1978, S. 97 – 115
- [3] Kellö, V; Tkáč, A.: *Fyzikálna chémia*. Alfa Bratislava, 1969
- [4] Hala, E.; Reiser, A.: *Fyzikalni Chemie 1*. Nakladatelstvi Ceskoslovenske Akademie Ved, Praha, 1971
- [5] Barrer, R. M.; Barrie, J. A.; Slater, J.: *J. Polym. Sci.* 27 (1958), S. 177
- [6] Hanika M.: Zur permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien, Dissertation. Fakultät für Maschinenwesen, Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik, TU München, 2003
- [7] Stannet, V.: in Crank, J.; Park, G. S. (Ed.): *Diffusion in Polymers*. Academic Press, London, 1968
- [8] Petropoulos, J.H.: Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers. *J. Polym. Sci. A2*, 1970, S.1797 – 1801
- [9] Chrastova, V; Borsig, E.: *Makromolekulová Chémia*. Vydavatelstvo STU, Bratislava, 1995
- [10] Barrer, R.M.: *Diffusion in and through solids*. University Press, Cambridge, 1941
- [11] Comyn, J.: *Polymer Permeability*. Chapman and Hall, London, 1994
- [12] Cohen, M.H.; Turnbull, D.: Molecular transport in liquids and gases. *J. Chem. Phys.* 31 (5), 1959, S. 4155 – 4165
- [13] Niemelä, S.; Leppänen, J.; Sundholm, F.: Structural effects on free volume distribution in glassy polysulfones: molecular modelling of gas permeability. *Polymer* 37 (18), 1996, S. 1 - 12
- [14] Rogers, C. E.: Permeation of gases and vapors in polymers. In: Comyn, J. (Hrsg):, *Polymer permeability*. Elsevier, London, 1986
- [15] Grüniger, A.; von Rohr, R.: Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties. *Thin Solid Films* 459 (2004) 308 – 312
- [16] Brody, Aaron, L.; Marsh, S. Kenneth: *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, Second Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1997; S. 724 -732

- [17] Müller, K: O₂-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung der Stofftransportvorgänge, Dissertation. Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, TU München, 2003
- [18] Pauly, S.: Permeability and diffusion data. In: Branderup, J.; Immergut, E. H.: Polymer Handbook, 4th Edition. John Wiley and Sons, New York, 1999
- [19] Langowski, H.-C.: Barrierefolien – Grundlagen und Herstellungstechnologien. Fachtagung der VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik „Wertschöpfung in der Folienextrusion“. Bad Homburg, September 1999. VDI-Verlag Düsseldorf, 1999, S. 49 – 78
- [20] Decker, W; Henry; B. M.: Basic Principles of Thin Film Barrier Coatings. Proc. of 45th Ann. Tech. Conf, Society of Vacuum Coaters (2002), S. 492 – 502
- [21] Mikulcak, J: Matematicke, fyzikalne a chemicke tabulky pre stredne skoly. Slovenské pedagogicke nakladatelstvo, Bratislava, 1989
- [22] Roth, A.: Vacuum Technology. North Holland, Amsterdam, New York, 1983
- [23] Norton, F.G.: Gas Permeation through the Vacuum Envelope. Trans. 2nd. Int. Vacuum Congress, Pergamon Press, Oxford, 1962
- [24] Roth, A.: Vacuum Sealing Techniques. Pergamon Press, Oxford, 1962
- [25] Langowski, H.-C.; Utz H.: Dünne anorganische Schichten für Barrierepackstoffe. Internationale Zeitschrift für Lebensmittel-Technik, Marketing, Verpackung und Analytik; 9; September 2002; S. 522
- [26] Roberts, A.P.; Henry, B. M.; Sutton, A. P.; Grovenor, C. R. M.; Briggs, G. A. D.; Miyamoto, T.; Kano, M.; Tsukahara, Y.; Yanaka, M.: Gas permeation in silikon oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of oxide lattice, nano-defects and macro-defects. J. of Membrane Science 208 (2002), S. 75 – 88
- [27] Lohwasser, W: Not only for Packaging. Presented at the 43rd Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2000).
- [28] Hanika, M; Langowski, H.-C; Moosheimer, U.: Layer defects and the synergetic effect between inorganic and organic barrier layers. Paper W-17, Proceedings of the 45th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2002).
- [29] Prins, W.; Hermanns J.J.: Theory of permeation through metal coated polymer films. J. Phys. Chem. 63 (5) (1959), S. 716 – 719
- [30] Müller, K.; Weisser, H.: Numerical Simulation of permeation through vacuum-coated laminate films. Packag. Technol. & Sci. 15, 2002, S. 29 – 36
- [31] Rossi, G.; Nulman, M.: Effects of Local flaws in polymeric permeation reducing barriers. J. Appl. Phys. 74 (9), 1993, S. 5471 – 5475

- [32] Beu, T. A.; Mercea, P.: Gas transport through metallized polymer membranes. *Mat.Chem. Phys.* 26, 1990, S. 309 – 322
- [33] Jamieson, E.H.H.; Windle, A.H.: Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer films. *J. Mat. Sci.* 18, 1983, S. 64 – 80
- [34] Mercea, P.; Muresan, L.; Mecea, V.: Permeation of gases through metalized polymer membranes. *J. Membrane Sci.* 24, 1985, S. 297 – 307
- [35] Czeremuskin, G.; Latreche, M.; Da Silva Sobrinho, A. S.; Wertheimer, M. R.: A simple model of oxygen permeation through defects in transparent coatings. 42th Ann. Tech. Conf. Proc., Society of Vacuum Coaters, 1999
- [36] Yanaka, M.; Henry, B. M.; Roberts, A. P.; Grovenor, C. R. M.; Briggs, G. A. D.; Sutton, A. P.; Miyamoto, T.; Tsukahara Y.; Takeda, N.; Chater, R. J.; How cracks in SiO_x-coated polyester films affect gas permeation. *Thin solid films* 397, 2001, S. 176 – 185
- [37] Langowski, H.-C.: Stofftransport durch polymere und anorganische Schichten. *Vakuum in Forschung und Praxis*; 01/2005; Seiten 6 – 13
- [38] Langowski, H.-C.: Verbundfolien – nur halb so dick bei gleichen funktionellen Eigenschaften, IVV-Jahrestagung - Verpackungen bestreiten neue Wege, Juni 2005, Erding
- [39] da Silva Sobrinho, A. S.; Czeremuszkina, G.; Latreche, M.; Wertheimer, M. R.: Defect-permeation correlation for ultrathin transparent barrier coatings on polymers. *J. Vac. Sci.Technol. A* 18 (1), Jan/Feb. 2000
- [40] A da Silva Sobrinho, A. S.; Czeremuszkina, G.; Latreche, M.; Dennler, G.; Wertheimer, M. R.: A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymers. *Surface and Coatings Technology* 116 – 119 (1999) 1204-1210
- [41] Langowski, H.-C.: Flexible Materialien mit ultrahohen Barriereigenschaften. *Vakuum in Forschung und Praxis* 14 (2002) Nr. 5 297 – 302, Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 2002
- [42] Utz, H.: Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststofffolien, Dissertation. Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, TU Bremen 1995
- [43] Skelland, A.H.P.: *Diffusional Mass Transfer*. J. Wiley Sons, N.Y. 1974
- [44] Amberg-Schwab, S.: Inorganic-organic polymers in combination with vapor deposited inorganic thin films - a new approach to ultra-barrier laminates for technical applications. Proceedings "European Coating Conference, Smart Coatings III", ed.: Vincentz Network (2004) 149-166.
- [45] Erlat, A.G.; Schaepkens, M.; Kim, T.W.; Heller, C.M.; Yan, M.; McConnelee, P.: Ultra-High Barrier Coatings on Polymer Substrates for Flexible Optoelectronics: Water Vapor

- Transport and Measurement Systems. Proc. 47th Ann. Tech. Conf., Dallas, April 2004, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque (2004), S. 654 – 659
- [46] Affinito, J.; Hilliard, D.: A New Class of Ultra-Barrier Materials. Proc. 47th Ann. Tech. Conf., Dallas, April 2004, Society of Vacuum Coaters, Albuquerque (2004), S. 563 – 593
- [47] Langowski, H.-C.: Flexible Materialien mit hohen und ultrahohen Barriereigenschaften – Permeationsmechanismen, Materialien und Herstellungsprozesse. Vakuum in Forschung und Praxis 14 (2002), Nr. 5, S. 297 – 302
- [48] Burrows, P.E.; Graff, G.L.; Gross, M. E.; Martin, P.M.; Hall, M.; Mast, E.; Bonham, C.; Bennet, W.; Michalski, L.; Weaver, M. S.; Brown, J. J.; Fogarty, D.; Sapochak, L. S.: Gas Permeation and Lifetime Tests on Polymer Based Coatings. SPIE Annual Meeting, 4105, 75 (2000)
- [49] Burrows, P.E.; Graff, G.L.; Gross, M. E.; Martin, P.M.; Shi, M. K.; Hall, M.; Mast, E.; Bonham, C.; Bennet, W.; Sullivan, M. B.: Ultra Barrier Flexible Substrates for Flat Panel Displays. Displays 22, 65 (2001)
- [50] Affinito, J.D.; Gross, M. E.; Coronado, C. A.; Graff, G. L.; Greenwell, E. N.; Martin, P. M.: Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers. Proc. of 39th Ann. Tech. Conf, Society of Vacuum Coaters (1996), S. 392 – 397
- [51] Noller K.; Vaško, K.: Flexible Polymer Barrier Films for the Encapsulation of Solar Cells. Proceedings of Photovoltaic Conference 2004, Volume II, Paris, S. 2156 – 2159
- [52] Vaško K.: Obalové materialy s bariérovými vlastnosťami. Seminarbuch "Polygrafia Academica", Seiten 54 – 59, ISBN 80-227-2100-X, 2004, SUT Bratislava
- [53] Vaško K.: Flexible Polymer Barrier Materials for the Encapsulation of the Solar Cells. Proceedings of the SREN 2005 Conference, Firenze, Italy, S. 121 – 130, 2005
- [54] Langowski, H.-C.: Flexible Barrier Materials for Technical Applications. Paper W-02, Proceedings of the 46th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters (2003).
- [55] <http://www.vitexsys.com/new/index.htm> , Jan. 2005
- [56] Moosheimer, U.: Plasmavorbehandlung und Beschichtung von Kunststoffen, Dissertation. Fakultät für Physik, Universität Regensburg, 1997
- [57] Bristol, J.: Advances in Plastics Packaging Technology. Pira International, Leatherhead, 1992
- [58] Niermann, D.; Pauly, G.: Oberflächenvorbehandlung von Kunststoffen. Unterlagen zum Fortbildung zum European Adhesive Engineer; April 2004, Bremen
- [59] Höper, L.; Lommatzsch, U.: Plasma Prozesse. Unterlagen zum Ausbildung zum European Adhesive Engineer, April 2004, Bremen

- [60] Hild, S.; Fuhrmann, J.; Selbstadhäsion von Corona behandelten Polypropylenfolien. *Kunststoffe* 85 (1995), Nr. 7, S. 914 – 919
- [61] Haas, K.-H.; Amberg-Schwab, S.; Rose, K.; Schottner, G.: Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER®s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) S.72 – 79
- [62] Brinker, C. J.; Scherer, G. W.: *Sol-Gel Science*. Academic Press, San Diego, 1990
- [63] Amberg-Schwab, S.; Katschorek, H.; Weber, U.; Hoffmann, M.; Burger, A.: Barrier Properties of Inorganic-Organic Polymers, Influence of Starting Compounds, Curing Conditions and Storage. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1/2/3, 125, 2000.
- [64] Pfau, A.; Aydin, O.; Dragon, A.; Willenbacher, N.: Beschichtung bei hohen Geschwindigkeiten – Optimierung von Auftrags – und Klebstoff – Systemen. Tagungsband 28. Münchener Klebstoff- und Veredelungssymposium 2003, S. 16 – 34
- [65] Vaško, K.; Noller, K. : Pilot-Beschichtungsanlage am Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung. *Coating 2-2005*, S. 118 – 120
- [66] Moosheimer U.: AIMCAL 96. In: *VR 48* (1997), Nr. 1, S. 38
- [67] Hartwig, E. K.: High Vacuum roll coating. In: Van Nostrand, R.: *Web Processing and Converting Technology and Equipment*, 1984
- [68] Frey, H.; Kienel, G.: *Dünnschichttechnologie*. VDI Düsseldorf, 1987
- [69] Mikula, M.; Ceppan, M.; Vasko, K.: Gloss and goniochromimetry of printed materials. *Color Research and Application*; 28 (5), 2003; S. 335 – 342
- [70] Lohwasser W.: Elektronenstrahlverdampfung von Oxiden auf Kunststoffen. OTTI Profitforum, Neue Oberflächen für Kunststoffe – Vorbehandlung und Beschichtung. 09-10.09.2003 Regensburg, S. 161 - 181
- [71] Schiller, S.; Neumann, M.; Morgner, N.; Schiller, N.: Al₂O₃ Layers on Plastic Films – Ways to get High Deposition Rates. 8th International Conference on Vacuum Web Coating, Las Vegas; 1994, S. 26
- [72] Stramm, C.: Transparente anorganische Barrierschichten für Kunststoffverpackungen, *Coating 7/2005*; S. 263 - 265
- [73] Pulkert, Hans. K.: Aufdampf- und Sputter-Prozesse und deren reaktiven Varianten zur Herstellung dünner Schichten auf Kunststoffen. OTTI Profitforum, Neue Oberflächen für Kunststoffe – Vorbehandlung und Beschichtung, 09-10.09.2003 Regensburg
- [74] DIN 53380, Teil 3: Prüfung von Kunststoff – Folien; Bestimmung der Gasdurchlässigkeit; Sauerstoffspezifisches Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen

- [75] ISO 15106-3 Plastics – Film and sheeting Determination of Water vapour transmission rate – Part 3: Electrolytic detection sensor method
- [76] Madelung, Otto W.: Oberflächenanalyse – Verfahren, Anwendung, Adressen. VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1989
- [77] <http://www.ch.tum.de/em/emzentrum/methoden/rem-funktion.htm> , Januar 2006
- [78] <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/rtm> , Januar 2005
- [79] Mikula M.: Technológia povrchových vrstiev. Scriptum, STU Bratislava, 1997
- [80] <http://www.tu-darmstadt.de/fb/ms/fg/ofl/methoden/AFM/afmtheorie.htm#grundlagen>
Januar 2005
- [81] Adamson A. W.: Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley and Sons, 5th edition, N.Y. 1990, p. 607.

8 Anhang

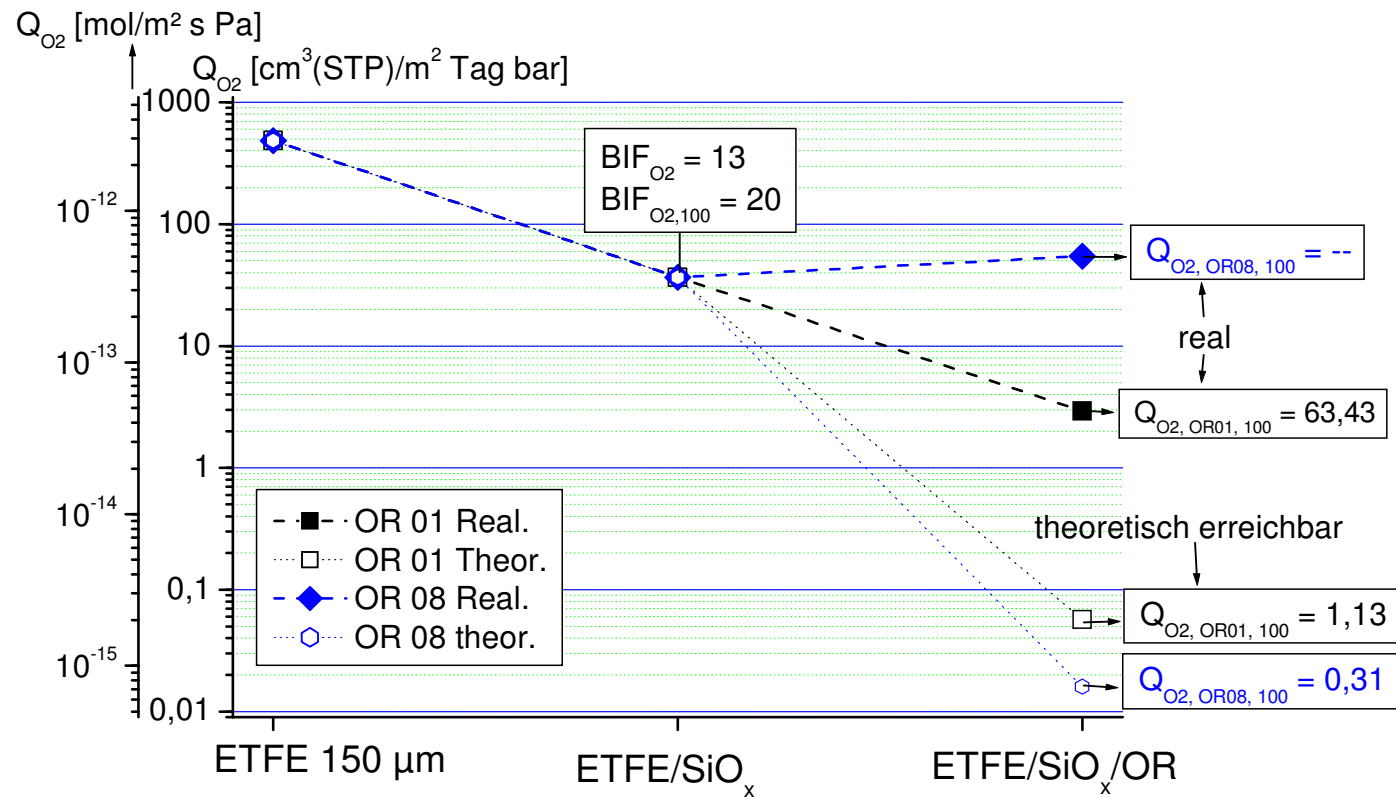


Bild 1: Gemessene und theoretisch mögliche Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 μm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in $[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{bar}]$). Die theoretisch möglichen Durchlässigkeitswerte sind mit offenen Symbolen gezeigt.

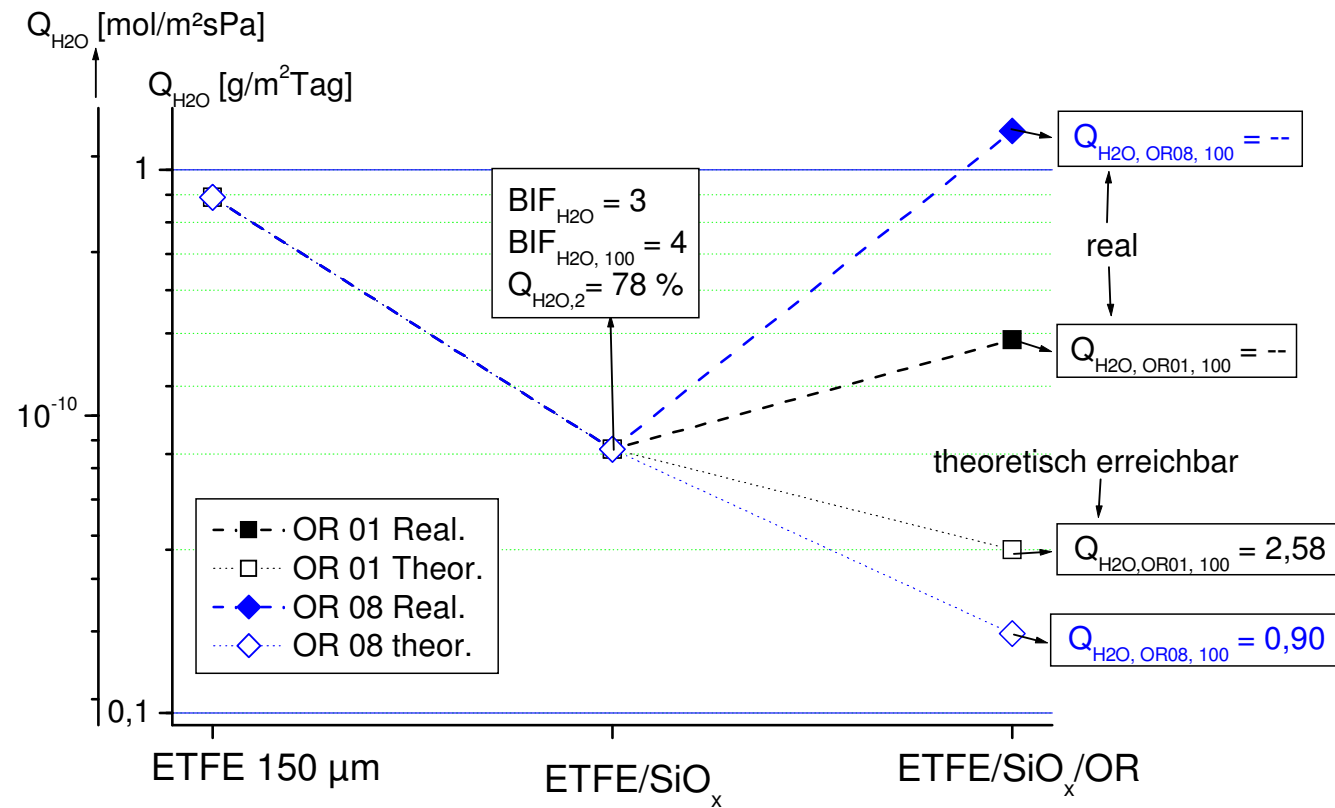


Bild 2: Gemessene und theoretisch mögliche Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [g/m²·Tag]). Die theoretisch möglichen Durchlässigkeitswerte sind mit offenen Symbolen gezeigt.

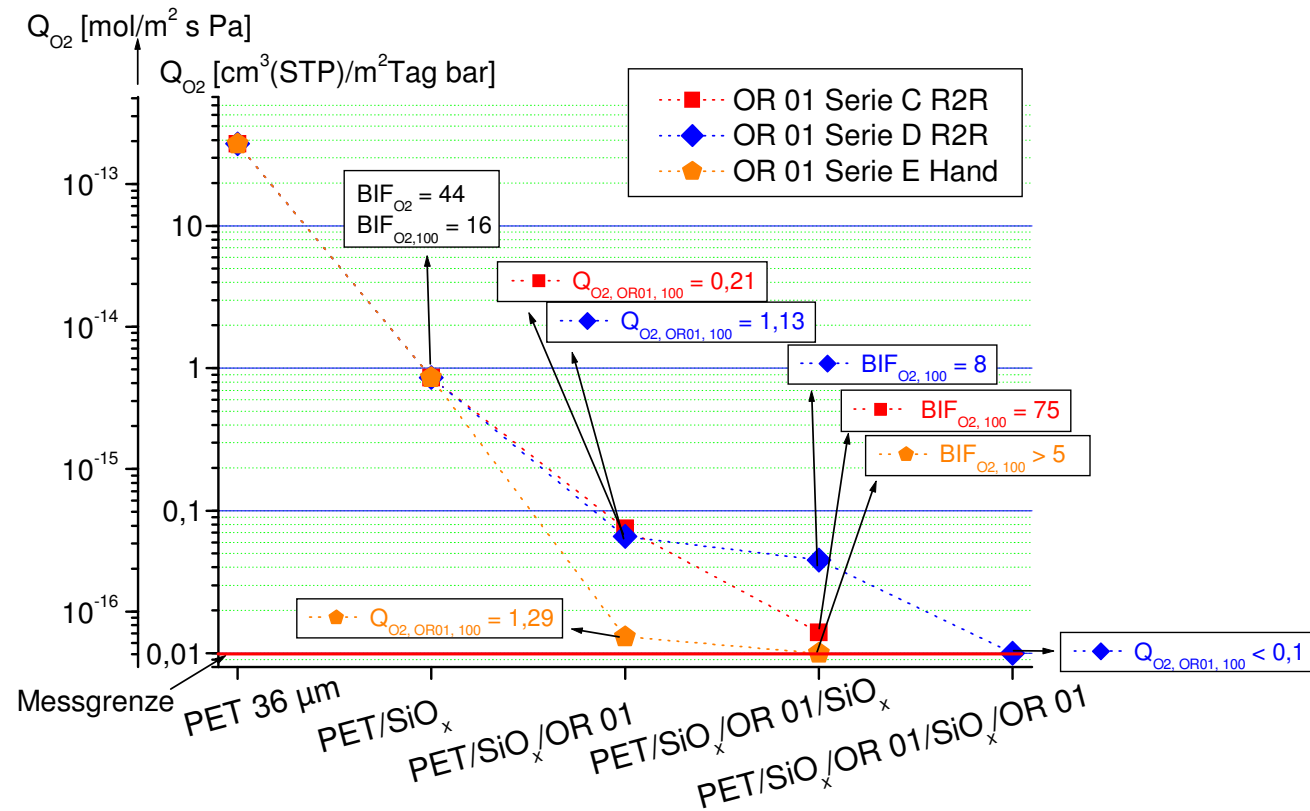


Bild 3: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR01-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 μm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [cm³(STP)/m²Tag·bar]).

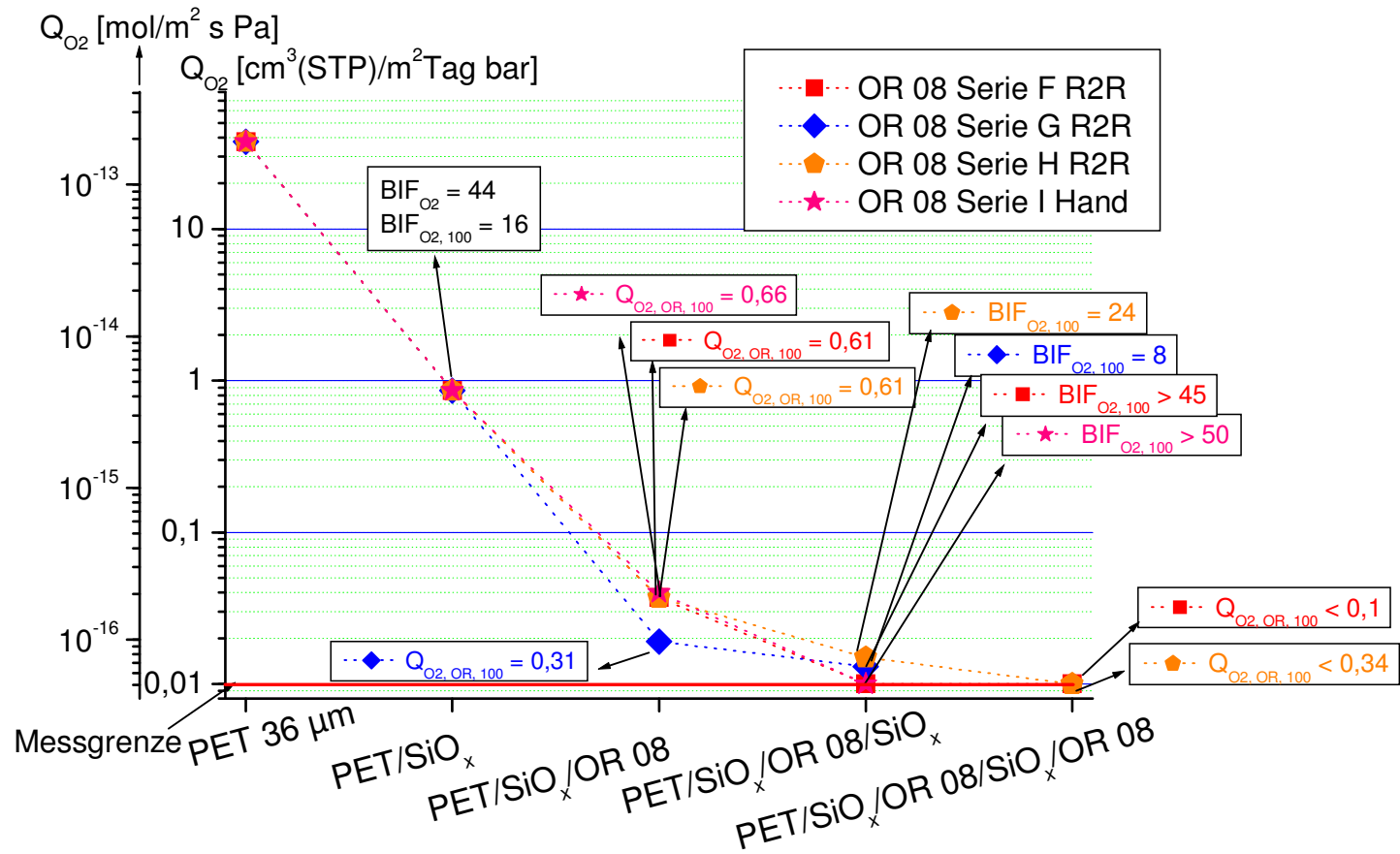


Bild 4: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR08-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 μm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [$cm^3(STP)/m^2 \cdot Tag \cdot bar$]).

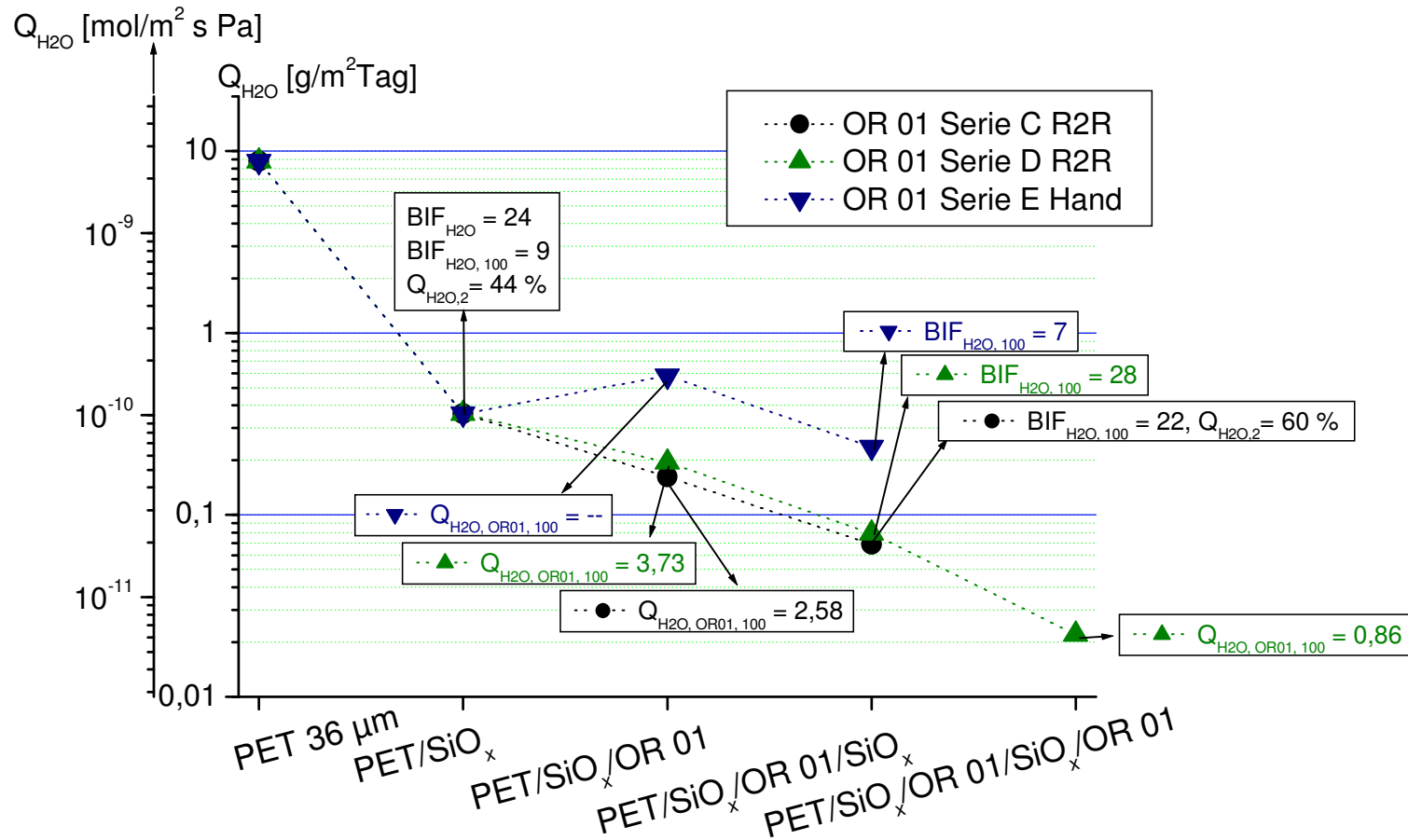


Bild 5: Gemessene Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR01-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 μm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in $\text{g/m}^2 \cdot \text{Tag}$)).

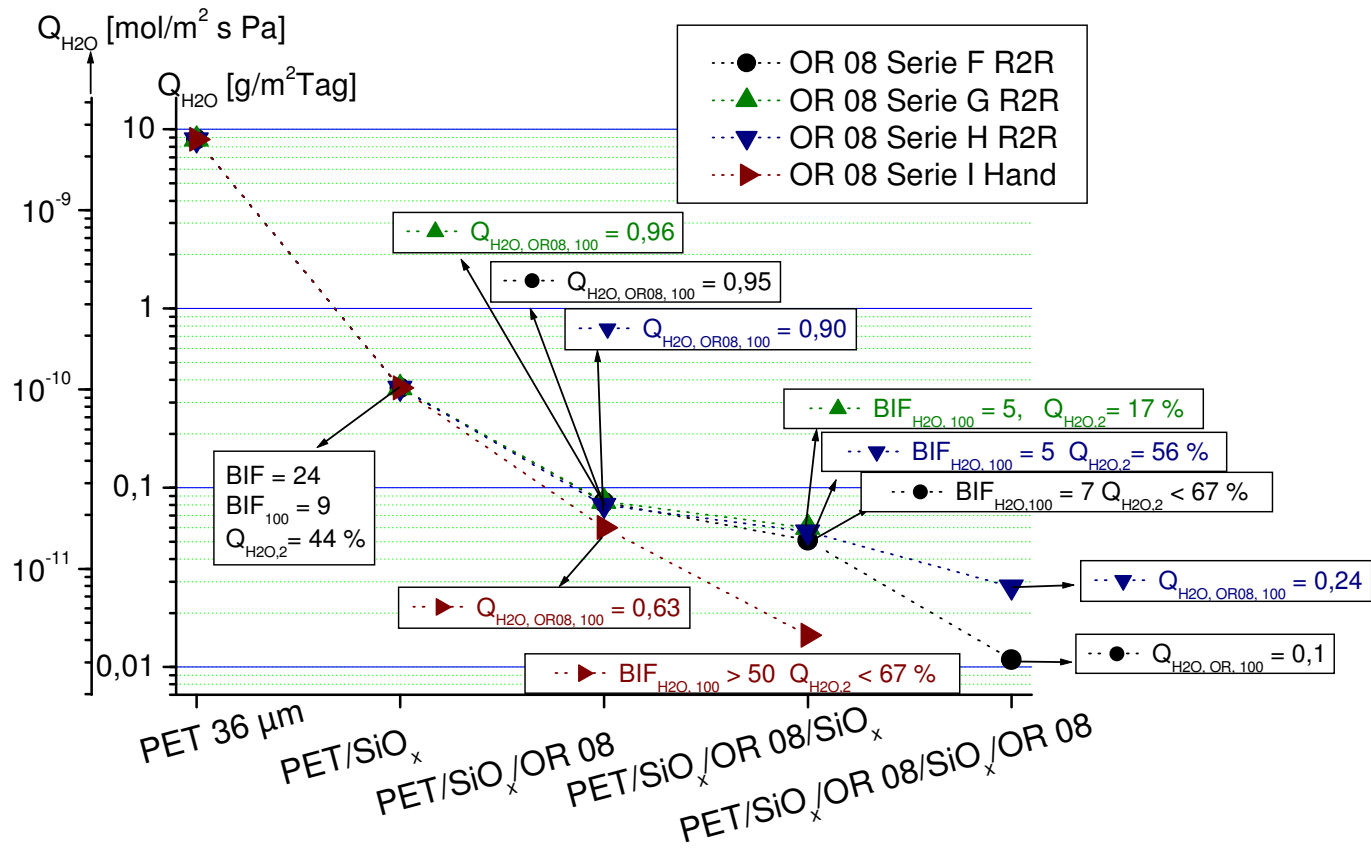


Bild 6: Gemessene Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme mit dem OR08-Lack über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 μm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [g/m²·Tag]).

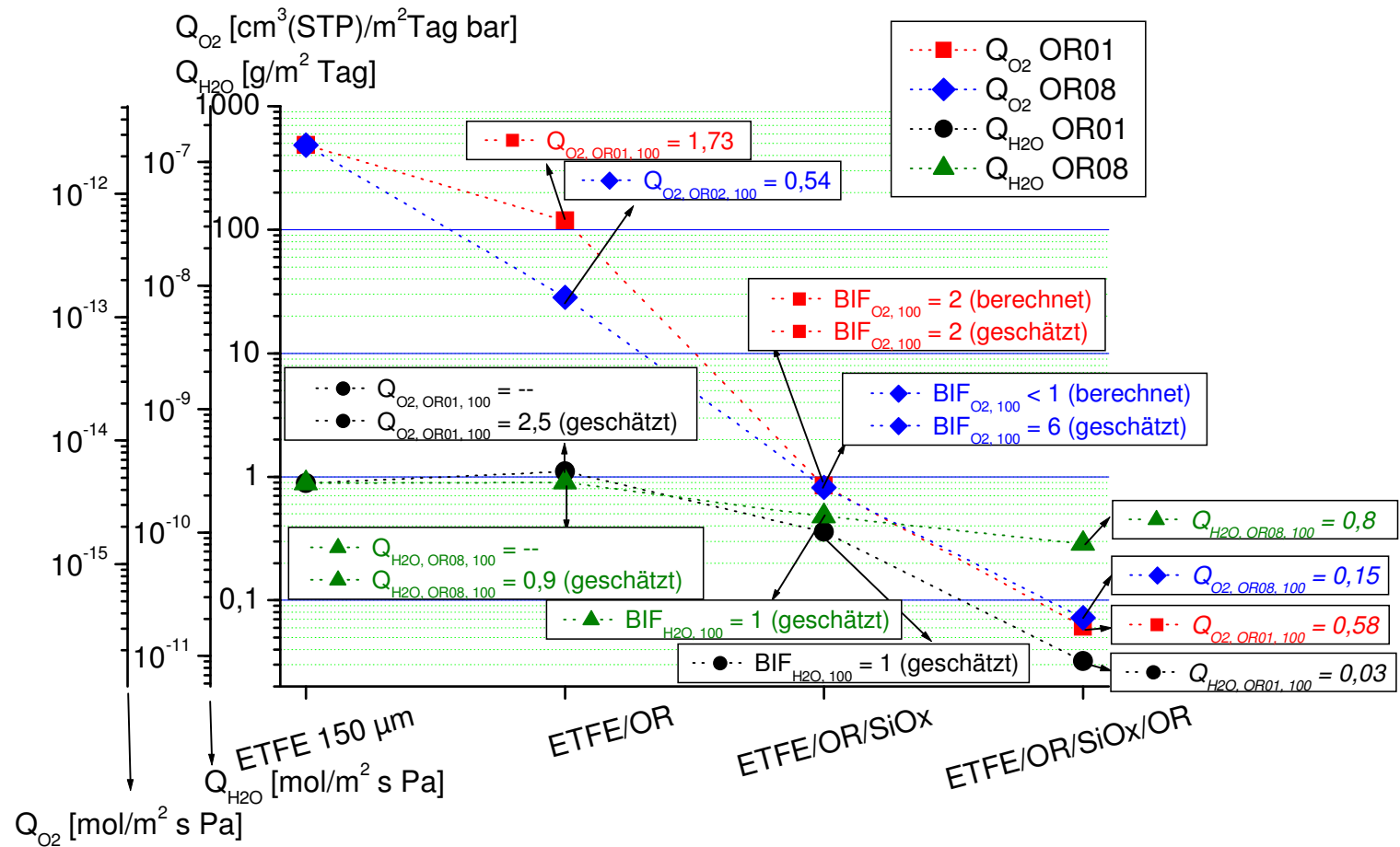


Bild 7: Gemessene Durchlässigkeitswerte der ETFE-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [cm³(STP)/m²·Tag·bar] für $Q_{O_2,OR,100}$ und in [g/m²·Tag] für $Q_{H_2O,OR,100}$).

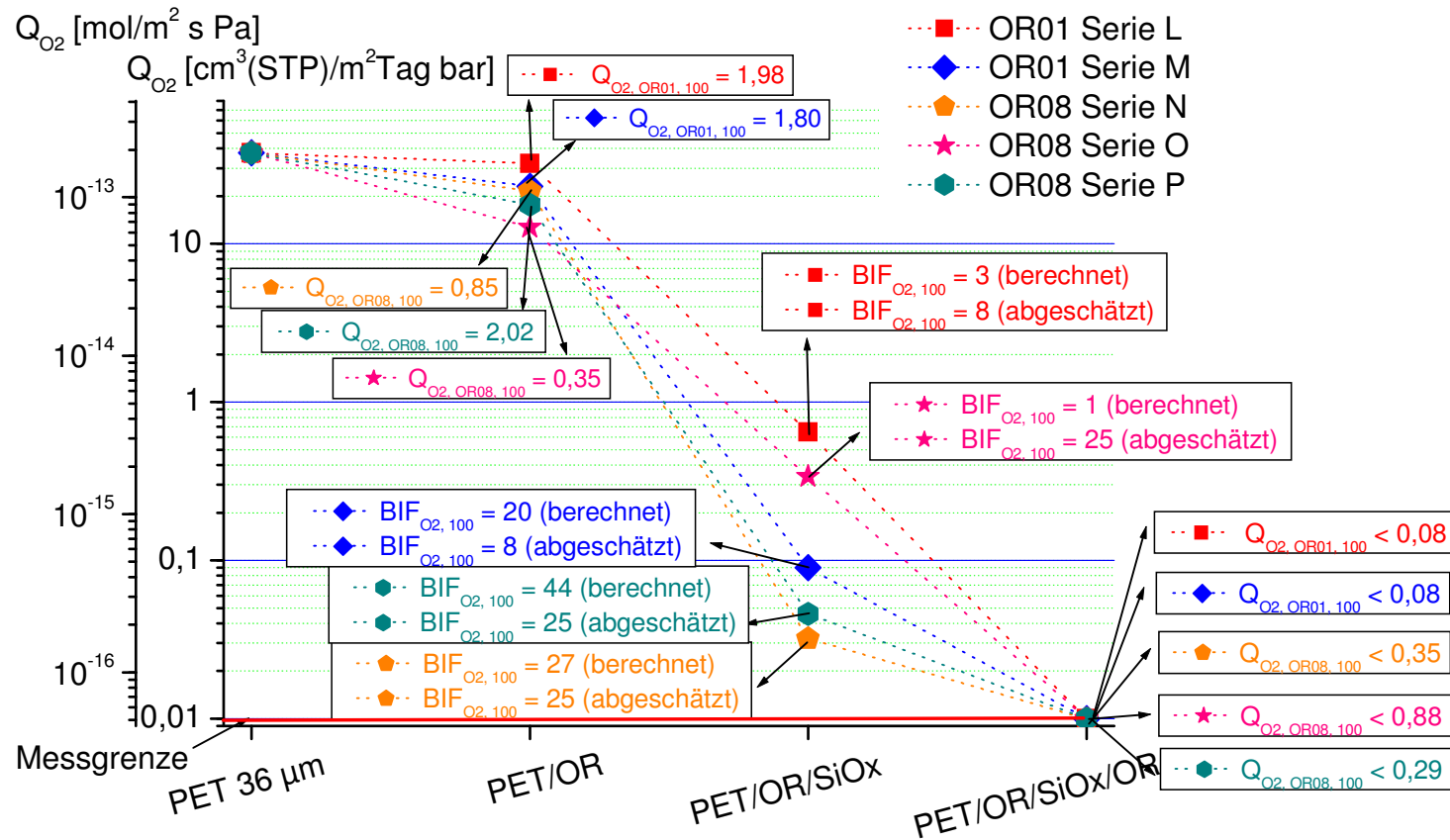


Bild 8: Gemessene Sauerstoffdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [cm³(STP)/m²·Tag·bar])

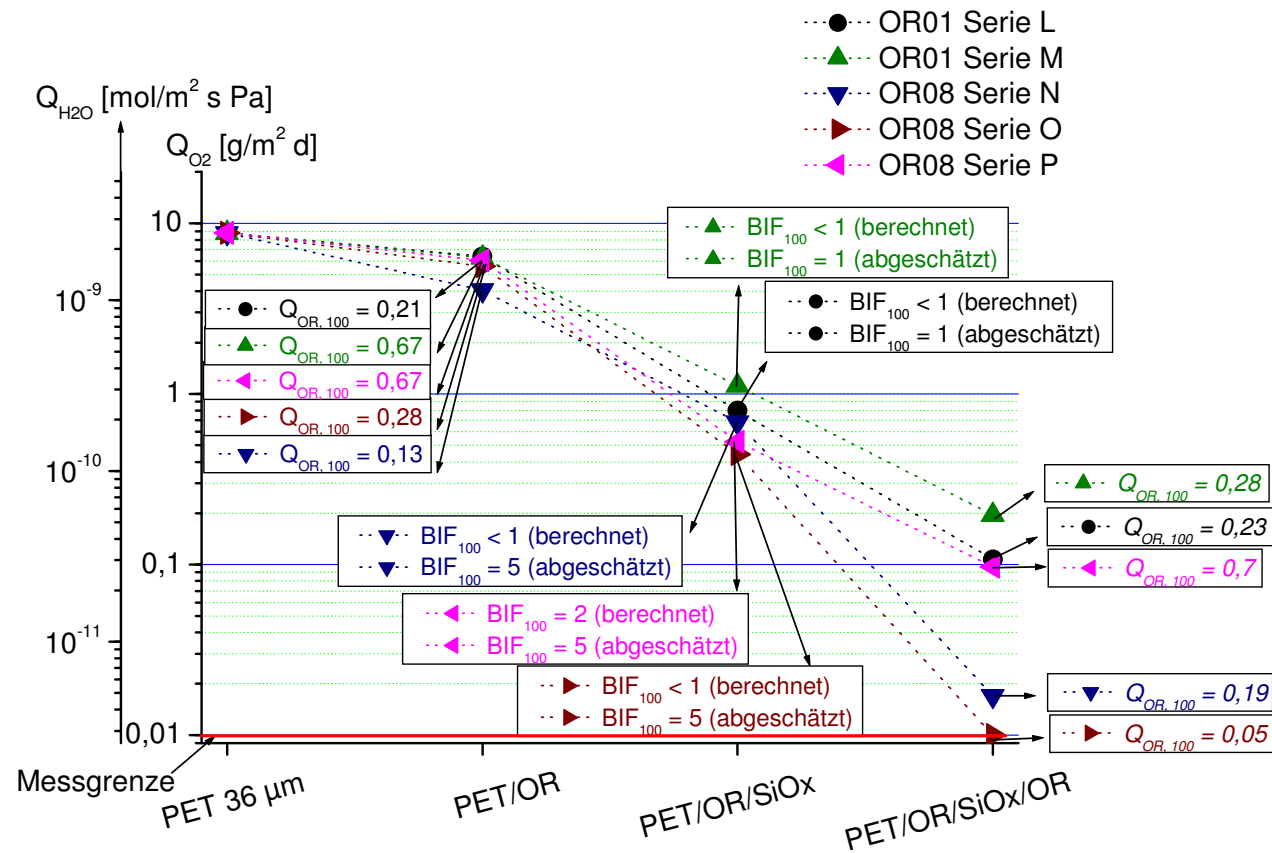


Bild 9: Gemessene Wasserdampfdurchlässigkeitswerte der PET-basierten Barriersysteme (Wasserdampfdurchlässigkeit) über die einzelnen Stufen zusammen mit den abgeleiteten charakteristischen Größen der einzelnen Schichten (BIF für anorganische Schichten, auf 100 µm normierte Durchlässigkeiten für OR-Schichten in [g/m²·Tag])