

# Permeabilität galvanisch beschichteter Polymerfolien.

## I. Methode zur Messung der Gaspermeabilität

JÜRGEN SPRINGER and HEIDE BRITO, *Institut für Technische Chemie der Technischen Universität, Berlin, West Germany*

### Synopsis

The construction and function of an apparatus for the determination of gas permeability through metallized polymer films is described. The test gases  $N_2$ ,  $O_2$ , and  $CO_2$  penetrate under pressure differences from 100 torr to 20 bar through galvanized ABS films (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer). The metallic layers consist of chemically deposited Ni and a galvanic deposited Cu having a thickness of 2–30  $\mu m$ . The quantity of permeated gases is determined by gas chromatography. The lowest permeability coefficient obtained is  $10^{-17}$  ( $cm^3 cm/cm^2 sec torr$ ). Leak effects can be measured quantitatively. The permeability of gas mixtures (i.e., air) can also be investigated. The apparatus allows the determination of extremely low permeability rates as well as those for conventional polymer systems.

### Zusammenfassung

Es werden Aufbau und Funktion einer Anlage zur Bestimmung der Gaspermeation durch metallisierte Polymerfolien beschrieben. Die Testgase  $N_2$ ,  $O_2$ , und  $CO_2$  permeieren unter Druckdifferenzen von 100 torr 20 bar durch galvanisierte ABS-Folien (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer). Die metallischen Schichten bestehen aus chemisch abgeschiedem Ni und 2–30  $\mu m$  galvanischem Cu. Die Menge des permeierten Gases wird auf gaschromatographischem Wege bestimmt. Der niedrigste erfaßte Permeabilitätskoeffizient liegt bei  $10^{-17}$  ( $cm^3 cm/cm^2 sec torr$ ). Leakeffekte können quantitativ erfaßt werden. Neben der Permeation reiner Gase kann auch die von Mischungen (z.B. Luft) untersucht werden. Die Anlage erlaubt außer der Ermittlung extrem niedriger Permeationsraten auch die üblicher Polymersysteme.

### EINFÜHRUNG

Die Permeation von Gasen und Dämpfen durch Polymerfolien ist von mehreren Autoren untersucht worden. Betrachtet wurden sowohl die Permeabilität als globales Phänomen,<sup>1–5</sup> als auch die Löslichkeit<sup>6–12</sup> und Diffusion<sup>1,3</sup> unabhängig voneinander.

Neben umfangreichen experimentellen Arbeiten über verschiedene Polymer/Gas-Systeme<sup>13–18</sup> liegen der Komplexität des Permeationsproblems entsprechend ebenso umfangreiche theoretische Betrachtungen und Modellberechnungen vor.<sup>11,12</sup> Auch über rein meßtechnische Probleme zur Permeation wurde in Übersichtsartikeln umfassend berichtet.<sup>19</sup> Besonders genaue Messungen sind dann erforderlich, wenn das zu untersuchende Material eine extrem niedrige Gaspermeabilität besitzt, denn die Aussage über die "Gasundurchlässigkeit" kann nur so gut und weitreichend wie die Erfassungsgrenze der Permeationsapparatur sein.

Für den Nachweis permeierter Gase hat sich bereits verschiedentlich die gaschromatographische Methode bewährt.<sup>14–17</sup> Durch geeignete Kombination

von Permeationssystem und Gaschromatograph ist die Erfassungsgrenze der gesamten Apparatur nicht allein durch die Detektorempfindlichkeit limitiert, vielmehr führt eine gezielte Einflußnahme auf alle in die Berechnung des Permeabilitätskoeffizienten eingehenden Parameter zu einer erheblichen Erweiterung.

Mit dem Ziel der Erniedrigung bzw. Einstellung einer bestimmten Gasdurchlässigkeit werden beispielsweise Papier mit Polymerfilmen überzogen,<sup>14</sup> Polymerfolien aus Schichten verschiedener<sup>20</sup> oder verschieden orientierter Polymere gebildet, sowie Polymerfilme metallisch beschichtet.<sup>21-23</sup> Eine Möglichkeit zur Herstellung von Polymer/Metall-Folien stellt die galvanische Metallabscheidung<sup>24</sup> auf entsprechenden Polymerfilmen dar. In der vorliegenden Arbeit wird eine Apparatur zur Messung der Gaspermeabilität beschrieben und ihre Leistungsfähigkeit am Beispiel der Gasdurchlässigkeit (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd) galvanisierter (Kupfer) ABS-Folien (Acrylnitril/Butadien/Styrol) nachgewiesen.

## EXPERIMENTELLES

### Apparatur

Der Aufbau der Anlage erfolgte in Anlehnung an Konstruktionen, die in oben zitierten Arbeiten beschrieben sind. Die Menge des permeierten Gases wird mit einem Gaschromatographen (GC) bestimmt. Die Apparatur zeichnet sich dadurch aus, daß sie einerseits in der Lage ist, geringste Gasdurchlässigkeiten zu ermitteln, andererseits aber auch Permeabilitätskoeffizienten  $>10^{-9}$  ( $\text{cm}^3 \text{ cm/cm}^2 \text{ sec torr}$ ) zu erfassen erlaubt. Sie ermöglicht ferner ein Arbeiten in Druckbereichen zwischen  $5 \times 10^{-3}$  torr und 20 bar. Damit können von Fremdgasen unbeeinflusste Permeabilitäten gemessen werden, es können zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten "time-lag" Ermittlungen erfolgen, und es kann die Druckabhängigkeit der Permeation bestimmt werden.

### Aufbau

Der Aufbau der Anlage ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Permeationszelle (1)<sup>15-17,25</sup> und die Verbindungsrohre (Außen- $\phi$   $\frac{1}{8}$  in.) bestehen aus Edelstahl. Die Zelle wird durch die zu vermessende Folie in einen oberen (a) und unteren (b) Bereich geteilt. Außer der Folie befindet sich zwischen den beiden Zellbereichen ein chemisch geätztes Metallsieb, das ein stärkeres Durchbiegen der Folie bei großen Druckunterschieden verhindern soll. Zelle, Folie und Metallsieb werden jeweils mit Dichtungsmanschetten aus Perbunan gegeneinander abgedichtet. Die im ungepressten Zustand ca. 5 mm breiten Manschetten haben gegenüber Dichtungsringen den Vorteil, daß die Querdiffusion niedrig ist und auf Grund ihrer geringen Stärke (0.2 mm) das Volumen der Permeationszelle kaum vergrößert wird.

Permeations- und Detektionsteil sind über eine Gasprobenschleife (GSL) (2) miteinander verbunden. Alle Verbindungs- und T-Stücke sind SWAGE-LOG-Erzeugnisse. Der Meßbereich der Feinmeßmanometer (19 und 20) liegt zwischen -1 und 3 bzw. -1 und 5 bar. Zur Bestimmung höherer Drücke (bis zu 20 bar) im oberen Zellbereich wird das Sekundärdruckmanometer des Druckminderers (6a) verwendet.

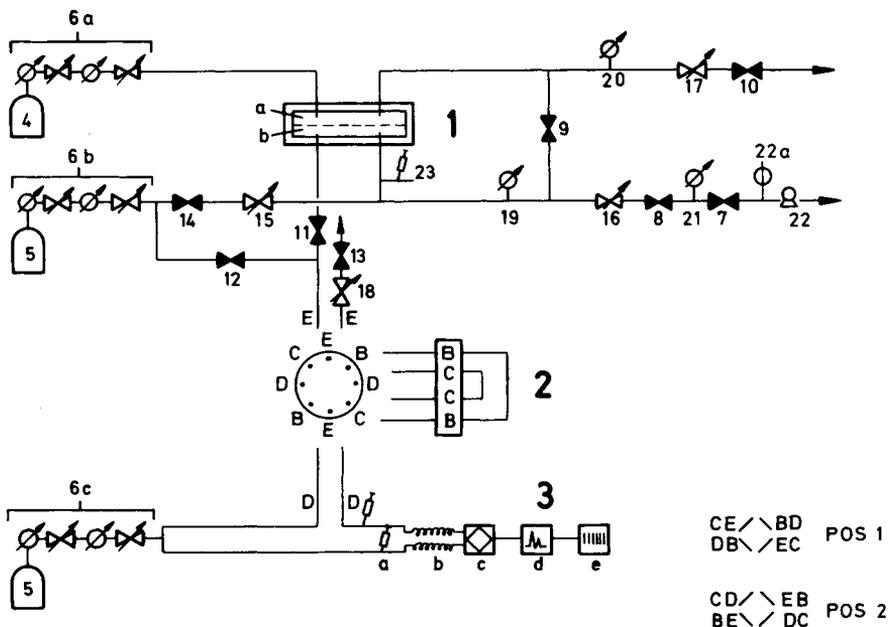


Abb. 1. Aufbau (Schema) der Permeationsanlage: (1a) + (1b) Permeationszelle; (2) Gasprobendoppelschleife (GSL) mit Umschaltblock; (3) Gaschromatograph (GC) (Hewlett-Packard, Nr. HP5730, (a) Injektionsblock, (b) GC-Säulen, (c) Detektor, (d) Schreiber (Hewlett-Packard, Nr. 7130A), (e) Integrator (Hewlett-Packard, Nr. 3370A); (4) Testgas (TG); (5) Inertgas (= GC-Trägergas) (IG); (6a)–(6c) Zweistufige Druckminderer; (7)–(14) Auf-Zu-Hähne (Whitey); (15)–(18) Feinreduzierventile (Nupro); (19), (20) Feinmeßmanometer (Dosch); (21) Thermotron,  $1-10^{-3}$  torr (Leyboldt); (22) Vakuumpumpe (Leyboldt); (22a) Belüftungshahn; (23) Injektionsblock; (B, C) Einzelschleifen der GSL; (E) Übergang Permeationsteil-GSL; (D) Übergang GSL-GC.

In Abb. 1 ist rechts unten der Verlauf des Gasweges zwischen GC, Umschaltblock der GSL, den GSL-Einzelschleifen (B, C) und dem Permeationsteil der Meßanordnung in den beiden möglichen Injektionsstellungen POS 1 und POS 2 angegeben.

Die Testfolien aus ABS (A:B:S = 23:16:61) wurden uns freundlicherweise von der BAYER AG, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

### Funktion

Nach Einlegen der Testfolie und vor Beginn der eigentlichen Permeation werden oberer und unterer Bereich des Permeationsteils evakuiert. Dabei sind (7), (8) und (9) geöffnet, ebenso (15). Alle anderen Hähne und Ventile des Permeationsteiles sind geschlossen; (22) erzeugt einen Unterdruck von  $5 \times 10^{-3}$  torr, der bei (21) ablesbar ist. Evakuiert wird 48 hr bei Raumtemperatur. Der Einbau von (8), (10), (13) und (14) hat sich als notwendig erwiesen, da sonst die Leakraten der vorgeschalteten Feinreduzierventile ( $0.003 \text{ cm}^3/\text{min}$  bei 60 psig) bei den gewählten Arbeitsbedingungen unter Vakuum bzw. Druck zu stark ins Gewicht fallen.

Nach beendetem Evakuieren werden oberer und unterer Zellbereich durch Schließen von (9) voneinander getrennt und durch Schließen von (16) und (8) der Weg zur Vakuumpumpe unterbrochen. Im oberen Zellbereich wird über (6a) das jeweilige Testgas (TG) eingeleitet und der gewünschte Druck über das

Feinreduzierventil von (6a) eingestellt. Soll der untere Zellbereich während der Permeation im vorgelegten Vakuum verbleiben, beginnt die Permeationszeit vom Moment des eingestellten Druckes im oberen Zellbereich an. Wird jedoch ein anderer Druck im unteren Zellbereich benötigt, so kann über (6b) nach Öffnen von (14) mittels des Feinreduzierventiles (15) Inertgas (IG) eingeleitet werden. Dieses IG ist mit dem Trägergas des GC identisch. Der Druck im unteren Zellbereich wird nach Überschreiten von 1 torr bei (19) abgelesen. Nach Einstellen des gewünschten Druckes werden (14) und (15) geschlossen. In dem zuletzt beschriebenen Falle beginnt die Permeationszeit in dem Moment, in dem die geforderte Druckdifferenz zwischen beiden Zellbereichen eingestellt ist.

Bei eventuellem Druckabfall im oberen Zellbereich kann über das Feinreduzierventil von (6a) TG nachdosiert werden.

Vor dem Messen wird die GSL mit IG gespült. Das Spülen erfolgt durch Einleiten des IG über (6b), wobei (12) und (13) sowie (18) geöffnet sind. Durch Umschalten von GSL-Position 1 in 2 bzw. umgekehrt werden beide Schleifen (B, C) der GSL gespült. Durch möglichst gleichzeitiges Schließen des Feinreguliertventiles von (6b) und von (13) und darauffolgendes Schließen von (12) und (18) verbleibt die GSL unter dem gewünschten Druck. Es ist zweckmäßig, ihn so zu wählen, daß er mit dem für die Gasprobeninjektion erforderlichen Druck an der Stelle D übereinstimmt. Die Bestimmung dieses Injektionsdruckes muß unabhängig von einer Permeationsmessung erfolgen und ist in Kap. "Bestimmung des Injektionsdruckes" beschrieben. Nach dem Spülen der GSL wird im unteren Zellbereich ein Druckausgleich vorgenommen. Ventil (14) wird geöffnet und über (15) der spätere Injektionsdruck eingestellt. Dann werden (14) und (15) geschlossen. Um die Permeation zu beenden, wird nach Öffnen von (10) über (17) überschüssiges Testgas abgeleitet, bis sich der der Injektion entsprechende Druck auch im oberen Zellbereich eingestellt hat. Er ist bei (20) ablesbar. Dieser Druckausgleich ist natürlich nur dann nötig, wenn während der Permeation in der oberen Zelle ein höherer Druck im Vergleich zum GC-Injektionsdruck geherrscht hat. Falls er niedriger als der spätere Injektionsdruck war, so muß vor dem Einstellen des Injektionsdruckes im unteren Zellbereich kurzzeitig der dem Injektionsdruck entsprechende Druck des Testgases im oberen Zellbereich eingestellt werden. Sonst ist durch Überdruck im unteren Zellbereich ein Durchbiegen der Testfolie nach oben bzw. deren Zerstörung möglich. Selbst wenn es auf Grund dieses "Ballon"-Effektes nicht zur Zerstörung käme, könnte eine zeitweilige Gegendiffusion einsetzen und außerdem würde sich das Volumen des unteren Zellbereiches ändern.

Nachdem der beschriebene Druckausgleich im gesamten Permeationsteil erfolgt ist, vollzieht sich nach dem Öffnen von (11) der Konzentrationsausgleich des permeierten Gases im unteren Zellbereich einschließlich einer Schleife der GSL, der nach 10 Minuten (vgl. Kap. "Bestimmung der Dauer des Konzentrationsausgleichs") eingetreten ist.

Durch Umschalten der GSL von POS 1 in POS 2 oder umgekehrt erfolgt die Injektion der Gasprobe in einen Kanal des im Kompensationsverfahren arbeitenden GC. Das aus (3c) austretende Signal wird von (3d) und (3e) registriert. Nach vollendeter Injektion werden beide Schleifen der GSL wie bereits erläutert mit IG gespült.

**Bestimmung des Injektionsdruckes.** Die Gasprobe wird über die GSL unter dem Druck, der an der Verbindungsstelle DC (Abb. 1) zum GC herrscht,

injiziert. Dieser liegt zwischen dem Eingangsdruck des GC (3.5 bar) und dem Ausgangsdruck ( $\geq 1$  bar) und wird folgendermaßen bestimmt: Statt einer Testfolie wird eine 0.5 mm starke Cu-Platte in die Permeationszelle eingelegt. Außer (11) sind alle Hähne und Ventile im Permeationsteil geschlossen. Über (14) und (15) wird IG bis zu einem geschätzten Druck (ca. 2 bar) in den unteren Permeationszellbereich eingeleitet. Dann werden (14) und (15) geschlossen und die Position der GSL gewechselt. Dadurch wird der ursprünglich zum GC-Gasstrom gehörende Teil der GSL in den unteren Permeationszellbereich eingeschaltet und umgekehrt. Wenn der GC-Druck höher war als der im unteren Zellbereich eingestellte, ist ein leichter Druckanstieg bei (19) ablesbar. Falls der GC-Druck niedriger war, beobachtet man einen Druckabfall. Der zu wählende Injektionsdruck ist dann bestimmt, wenn ein Umschalten der Positionen der GSL keine Veränderung bei (19) mehr hervorruft.

**Bestimmung der Dauer des Konzentrationsausgleichs.** Nach beendeter Permeation erfolgen Spülen der GSL und Druckausgleich im unteren Zellbereich und durch Öffnen von (11) der Konzentrationsausgleich des permeierten Gases im Trägergas. Um die Zeit zu ermitteln, die erforderlich ist, damit die Konzentration des permeierten Gases im gesamten unteren Zellbereich einschließlich der mit diesem verbundenen Schleife der GSL gleich ist, wird mit einer Mikrospritze bei (23) eine definierte Testgasmenge injiziert. Nach einer Zeit  $t_1$  wird durch Umschalten der GSL-Position die in einer GSL-Schleife befindliche Gasmenge in den GC injiziert. Dann wird der untere Permeationszellbereich nochmals gespült. Daraufhin wird erneut eine Testgasmenge an der Stelle (23) injiziert und nach einer Zeit  $t_2$  ( $t_1 \neq t_2$ ) wieder eine Probe des Gasraumes über die GSL in den GC gegeben. Die Zeit des beendeten Konzentrationsausgleichs  $t_x$  ist bestimmt, wenn sich das nach einer Injektion (23) erhaltene GC-Signal zu dem einer Injektion bei (3a), wie das Volumen einer GSC-Schleife zum Gesamtvolumen des unteren Zellbereichs verhält. Das Volumen beider GSL-Schleifen beträgt  $0.5 \text{ cm}^3 \pm 0.1\%$ .

Während der Bestimmung der Zeit zum Konzentrationsausgleich müssen bei der Bestimmung des Injektionsdruckes unterer und oberer Zellbereich voneinander getrennt sein.

### *Diskussion*

Bei der beschriebenen Permeationsanlage handelt es sich im Vergleich zu anderen Meßanordnungen um eine relativ aufwendige Apparatur. Die Meßwerte werden diskontinuierlich mit entsprechendem Zeitaufwand erhalten. Messungen zur Beeinflussung der Permeation durch Wasserdampf können nicht durchgeführt werden, jedoch ermöglicht das dabei störende Vakuum eine Reihe anderer Untersuchungen.

Durch Evakuieren beider Zellbereiche unter Bedingungen, wie sie bei Löslichkeitsbestimmungen von Gasen in polymeren Werkstoffen üblich sind ( $10^{-3}$  torr, 48 hr)<sup>8,25</sup> werden die Polymerfolie und das Leitungssystem weitgehend von gelösten Gasen befreit und damit bei genügender Dicke der Polymerfolie die Voraussetzung zur Bestimmung des "time-lag" und somit des Diffusionskoeffizienten geschaffen. Verbleibende Restgase in der Folie beeinflussen durch ihre aktivierende oder inaktivierende Wirkung die Diffusion und würden einen "time-lag"-Effekt verfälschen. Die gleiche Folie kann durch Wiederholung aller

Operationen mehrmals vermessen werden, und mögliche Materialfehler werden dadurch zu systematischen Fehlern. Ebenso sind Permeationsmessungen verschiedener Gase an der gleichen Folie möglich, und aus Meßreihen können diffusionsbedingte Veränderungen im Folienmaterial festgestellt werden.

Die Werte des Permeabilitätskoeffizienten  $P$  und des Diffusionskoeffizienten  $D$  steigen mit zunehmender Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen den beiden Bereichen der Permeationszelle an, und zwar bei inerten Polymer/Gas-Systemen bis ca. 1 bar annähernd linear.<sup>8,9,20,26</sup> Je ausgeprägter die Polymer/Gas-Wechselwirkungen sind, um so stärker weichen die  $D/\Delta p$ -Kurven von der Linearität ab. Druckdifferenzen, die zwischen 10 torr und 21 bar eingestellt werden können, ermöglichen deshalb aussagekräftige Untersuchungen zur Druckabhängigkeit.

Durch eine Erhöhung der Druckdifferenz kann in gewissen Grenzen die Meßzeit herabgesetzt werden, was bei Probenmaterial mit geringer Gasdurchlässigkeit von Vorteil ist.

Der Einsatz eines GC zum Nachweis der permeierten Gase erlaubt deren qualitative und quantitative Bestimmung einzeln und im Gemisch. Auf diesem Wege können auch bevorzugte Permeationen von Komponenten festgestellt werden.

Leakraten, wie sie bei Arbeiten unter Vakuum von  $10^{-3}$  torr unvermeidlich sind, z.B. betragen sie bei der GSL  $0.005 \text{ cm}^3/\text{min}$  bei 60 ppgis, können im GC selbst quantitativ ermittelt werden. Auf diese Weise lassen sich durch das Leak verfälschte Permeationswerte korrigieren. Auch dies ist besonders für die Untersuchung von Folien mit geringen Permeabilitäten und daraus folgenden langen Meßzeiten von Bedeutung, denn hier kann der durch das Leak verursachte Effekt sogar um Größenordnungen über dem eigentlichen Meßeffect liegen. Allerdings werden die Messungen dann sehr fragwürdig, weil eine Beeinflussung der Gaspermeation durch die durch das Leak vorhandene Luft nicht mehr zu vernachlässigen ist.<sup>27</sup> In diesem Fall kann der Einfluß der Leakrate nur noch durch Veränderungen am Schaltsystem und Arbeitsablauf verringert werden (s.u.).

In GC-Permeationssystemen anderer Autoren erfüllt durch den geschickten Einbau von 4- bzw. 6-Wegehähnen praktisch der gesamte untere Permeationszellbereich die Funktion der Gasprobenschleife. Das hat den Vorteil, daß bei einer Messung die gesamte permeierte Gasmenge in den GC injiziert werden kann. Bei Arbeiten unter Normaldruck bzw. sehr geringem Unterdruck hat sich dieses Schaltsystem bewährt. Da die Leakraten der Mehrweghähne jedoch in der gleichen Größenordnung wie die der GC-GSL liegen, ist eine solche Schaltung, wie die nachstehende Abschätzung zeigt, schon bei einem Unterdruck von  $10^{-2}$  torr nicht mehr möglich. Die Leakrate der genannten Schaltelemente beträgt  $0.005 \text{ cm}^3/\text{min}$  bei 60 psig. Bei Annahme einer linearen Druckabhängigkeit der Leakrate beträgt sie bei einem Unterdruck von  $10^{-3}$  torr und einem Außendruck von 1 atm  $1.25 \mu\text{l}/\text{min}$ . Für eine Meßzeit von drei Stunden ergeben sich  $225 \mu\text{l}/3 \text{ hr}$ . Dieser Wert ist  $100\times$  größer als die durch eine ABS-Folie bei unseren Bedingungen permeierende Gasmenge.

Um den Einfluß der unvermeidlichen Leakrate auf die Ergebnisse der Permeationsmessungen möglichst gering zu halten, bleibt bei unseren Messungen die GSL während der gesamten Permeationszeit vom übrigen Meßsystem isoliert (Abb. 1). Sie wird nur während der Probeninjektion bzw. dem unmittelbar

vorher erfolgenden Spülen in den Gasweg einbezogen. Die bei dieser Arbeitsweise noch vom GC erfaßten Leakraten rühren von anderen Verbindungselementen her und liegen um Größenordnungen niedriger als die der GSL bzw. Mehrweghähne.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Berechnung des Permeabilitätskoeffizienten erfolgte nach der bekannten Beziehung

$$P = \frac{Qd}{Ft\Delta p} \quad \left( \frac{\text{cm}^3 \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ sec torr}} \right)$$

mit  $Q$  = permeierte Gasmenge,  $d$  = Dicke der Folie,  $F$  = Permeationsfläche,  $t$  = Meßzeit, und  $\Delta p$  = Druckdifferenz zwischen oberer und unterer Permeationszelle.

Im vorliegenden Fall gilt bei Angabe der permeierten Gasmenge in Integratoreinheiten

$$P = \frac{JE_{\text{gem}}xa}{JE_{\text{eich}}} \frac{d}{Ft\Delta p} \quad \left( \frac{\text{cm}^3 \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ sec torr}} \right)$$

mit  $JE_{\text{gem}}$  = gemessene Integratoreinheit,  $JE_{\text{eich}}$  = geeichte Integratoreinheit, z.B. 1  $\mu\text{l}$  Testgas  $\hat{=}$  360 $JE$ ,  $x$  = injizierte Gasmenge zur Bestimmung von  $JE_{\text{eich}}$  (1  $\mu\text{l}$ ),  $a$  = Volumenfaktor (= 244) = Verhältnis von Gesamtvolumen des unteren Permeationszellbereichs zum Injektionsvolumen der GSL (Volumen der GSL = 0.5 ml, Gesamtvolumen = 122 ml),  $F$  = 60.38  $\text{cm}^2$ ,  $t$  = Permeationszeit zwischen 10 und 1440 min,  $\Delta p$  = Druckdifferenz zwischen 10 torr und 21 bar und  $d$  = 200  $\mu\text{m}$ .

Die Permeationskoeffizienten der Systeme ABS/O<sub>2</sub>, ABS/N<sub>2</sub> und ABS/CO<sub>2</sub> wurden in Abhängigkeit von der Dicke einer galvanisch aufgetragenen Kupferschicht ermittelt. Über die Probenbehandlung und Galvanisierung wird in einer weiteren Mitteilung ausführlich berichtet. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 1 angegeben und in Abb. 2 dargestellt.

Die unbehandelten Polymerfolien zeigen die für ABS typische Abnahme der Permeabilitätskoeffizienten vom CO<sub>2</sub> über O<sub>2</sub> zum N<sub>2</sub>.<sup>28,29</sup> Zum Teil abweichende numerische Werte sind auf die Komplexität des 3-Komponenten-2-Phasen-Systems des ABS zurückzuführen.

Die Permeabilitätskoeffizienten nehmen mit zunehmender Stärke der Metallschicht zunächst nur sehr langsam ab. Die durch die unterschiedlichen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten der jeweiligen ABS/Gas-Systeme bedingten Größenunterschiede der Permeabilitätskoeffizienten bleiben bis zu Cu-Schichtdicken von ca. 7  $\mu\text{m}$  noch erhalten. Wir bezeichnen deshalb die Permeation in diesem Bereich als löslichkeits- und diffusionsbestimmt. Bei galvanischen Schichtdicken über ca. 8  $\mu\text{m}$  ändern sich die Verhältnisse der Permeabilitätskoeffizienten zueinander und kehren sich teilweise sogar um. Wir erklären diese Erscheinung mit dem Mechanismus der Permeation in der galvanischen Metallschicht, der sich grundlegend von dem in der Polymerfolie unterscheidet. Die Tatsache, daß im Vergleich zu Metallüberzügen entsprechender Schichtdicke, die durch Vakuumbedampfung erzeugt werden, immer noch recht große Gas Mengen permeieren, wird auf die Struktur der galvanisch

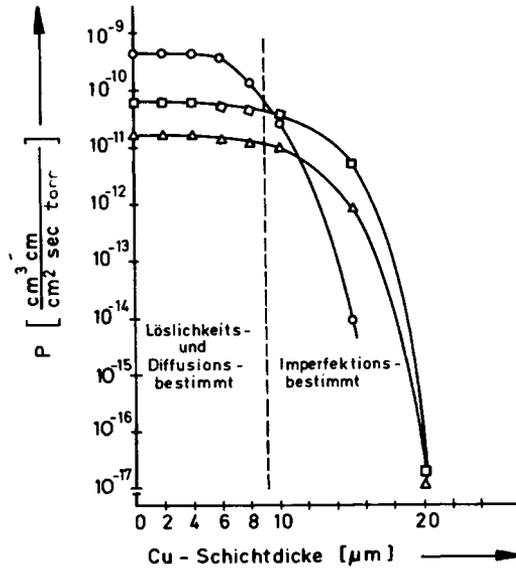


Abb. 2. Abhängigkeit des Permeabilitätskoeffizienten von der Cu-Schichtdicke: (O) CO<sub>2</sub>, (□) O<sub>2</sub>, (Δ) N<sub>2</sub>.

TABELLE 1

Permeabilitätskoeffizienten galvanisierter ABS-Folien bei Raumtemperatur

Probe, Polymer + μm Cu	10 <sup>12</sup> P, cm <sup>3</sup> cm/cm <sup>2</sup> sec torr		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
ABS (unbehandelt)	65.1	15.0	450
ABS + chemisch Ni	65.0	15.0	448
ABS + chemisch Ni + 2	64.8	15.3	450
ABS + chemisch Ni + 4	62.0	15.0	451
ABS + chemisch Ni + 6	52.5	12.0	375
ABS + chemisch Ni + 10	41.8	9.9	26
ABS + chemisch Ni + 15	5.3	0.92	0.0098
ABS + chemisch Ni + 20	0.000015	0.000012	a
ABS + chemisch Ni + 25	a	a	a
ABS + chemisch Ni + 30	a	a	a

<sup>a</sup>  $P < 10^{-17}$  cm<sup>3</sup> cm/cm<sup>2</sup> sec torr.

abgeschiedenen Metallschicht zurückgeführt. Sie weist durch den Prozess der galvanischen Metallabscheidung an sich Unregelmäßigkeiten (Imperfektionen) auf, zu denen Störungen auf Grund der Oberflächenstruktur der Polymerfolie, wie sie zur Metallabscheidung erzeugt werden, hinzukommen. Auch hierzu sind Untersuchungen im Gange, über die später berichtet wird.

Dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin danken wir für die finanzielle Förderung der Arbeit aus den Mitteln des ERP-Sondervermögens. Den Mitarbeitern der Schering AG Berlin, ganz besonders Herrn Mahiko und Herrn Dr. Riedel, danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung der Galvanisierungsarbeiten und wertvolle Hinweise.

## References

1. H. A. Daynes, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **97**, 286 (1920).
2. G. J. van Amerongen, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 1065 (1958).
3. R. M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*, Cambridge University, London, 1941.
4. V. Stannett, M. Swarc, R. L. Bhargava, J. A. Meyer, A. W. Myers, and C. E. Rogers, *TAPPI*, **23**, (1962).
5. C. E. Rogers, J. R. Semancik, and S. Kapur, *The Structure and Properties of Polymer Films*, Plenum, New York, 1973, pp. 293-320.
6. S. A. Stern and A. H. De Meringo, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 735 (1978).
7. D. Machin and C. E. Rogers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1535 (1973).
8. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1903 (1976).
9. W. J. Koros and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687 (1976).
10. S. M. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H. B. Hopfenberg, and J. L. Williams, *J. Membr. Sci.*, **2**, 153 (1977).
11. W. J. Koros, A. H. Chan, and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **2**, 165 (1977).
12. W. R. Vieth, J. M. Howell, and J. H. Hsieh, *J. Membr. Sci.*, **1**, 177 (1976).
13. J. Crank and G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic, London, 1968.
14. V. V. Kapanini, O. B. Lemanik, and S. A. Reitlinger, *Vysokomol. Soedin.*, **A16** (4), 911 (1974).
15. H. Niebergall, *Kunststoffe*, **58**(3), 242 (1968).
16. H. L. Fricke, *Package Eng.*, **7**, 51 (1962).
17. J. M. Gautheret, *Plast. Mod. Elast.*, **4**, 107 (1969).
18. N. N. Li and R. B. Long, *AIChE J.*, **15**, 1, 73 (1969).
19. W. L. H. Moll, *Kolloid. Z.* **195**, 1 (1963).
20. C. E. Rogers, V. Stannett, and M. Swarc, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1933 (1957).
21. A. V. Korynukin, A. JA. Korolev, S. A. Reitlinger, and M. M. Gudimov, *Fiz. Khim. Mekh. Mater.*, **9**(6), 53 (1973).
22. H. J. Huldy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2833 (1964).
23. P. Jardini, *Tech. Imballagio*, **12**(7) 1243 (1976).
24. H. Ebneth and K. Heymann u.a., *Kunststoffgalvanisierung*, Eugen G. Leuze Verlag, Saalgau/Württ., 1973.
25. W. J. Koros, D. R. Paul, and A. A. Rocha, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687 (1969).
26. Eigene unveröffentl. Arbeiten.
27. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976).
28. J. J. Shur and B. Rånby; *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3121 (1976).
29. G. Garske, *DECHEMA Monogr.*, (1966).

Received August 8, 1978

Revised October 2, 1978