

Beschleunigte Permeationsmessung an Kunststoff-Verpackungen

*Julia Botos¹, Bernd Lallinger², Christoph Kugler¹,
Thomas Hochrein¹, Peter Heidemeyer¹, Martin Bastian¹*

*¹SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Friedrich-Bergius-Ring 22, 97076 Würzburg, Deutschland
(j.botos@skz.de)*

²Brugger Feinmechanik GmbH, Erzgiessereistraße 30, 80335 München, Deutschland

Zusammenfassung

Die Ermittlung der Barriereigenschaften an Folien ist standardisiert und etabliert. Gängige Normen sind z. B. DIN 53380-2, DIN 53380-3 oder ISO 15105-1. In den letzten Jahren wurden Methoden entwickelt, mit denen die üblicherweise sehr lange Messdauer signifikant reduziert werden kann. Die Permeationsmessung an Formkörpern wie Bechern oder Flaschen war hingegen weiterhin eine Herausforderung. Daher wurde ein kompaktes und flexibel einsetzbares Prüfgerät entwickelt, das die Ermittlung der Barriereigenschaften an Folien und Formkörpern aus Kunststoff erlaubt. Das System ist praxistauglich und für den industriellen Einsatz ausgelegt.

Aufgrund der deutlich kürzeren Messzeit ist es nun möglich, die Prüfergebnisse direkt in den Produktionsprozess einfließen zu lassen. D. h., es können zeitnah Optimierungen am Prozess vorgenommen werden. Auf diese Weise können neue Materialrezepturen mit geringerem Ressourceneinsatz entwickelt werden. Darüber hinaus kann diese Schnelltestmethode bei bekannten Rezepturen in der Qualitätskontrolle eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang ist jedoch die Korrelation der Schnelltestmethode mit den Normverfahren von großer Bedeutung. Dies wurde für Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Sauerstoff (O₂) detaillierter untersucht.

Keywords: Permeation, Folien, Formkörper, Helium, Verpackung

Einführung

Waren und Lebensmittel vor Gasen wie O₂ zu schützen, stellt eine große Herausforderung dar. Ebenso wichtig ist die geregelte Abfuhr von CO₂ aus Verpackungen, um die Inhalte vor dem Verderb zu bewahren.

Um diese Anwendungen zu realisieren, werden immer häufiger spezielle Barrierematerialien entwickelt. Hierbei handelt es sich in der Regel um mit Additiven gefüllte Verpackungsmaterialien oder Mehrschichtverpackungen.

Bis heute werden Gasdurchlässigkeitsmessungen an Kunststoffverpackungen nach DIN 53380-2 und ISO 15105-1 (manometrische Verfahren oder DIN 53380-3 (Trägergasverfahren) durchgeführt [1,2,3], deren Grundkonzept auf die 1960er Jahre zurückgeht. Mit diesen Methoden dauert eine O₂-Durchlässigkeitsmessung von Barrierefolien je nach Verbundaufbau mehrere Tage oder sogar Wochen, wenn es sich um Folien für den technischen Bereich handelt [4,5].

Alternative Prüfgase wie z. B. Helium (He) ermöglichen aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten eine Reduzierung der Messzeit. In diesem Fall erfolgt die Bestimmung des Gasflusses mit einem He-Lecksuchgerät.

Für die Messung des He-Gasflusses werden Massenspektrometer eingesetzt. Diese Geräte werden z. B. für die Untersuchung von Undichtigkeiten in Mess- oder Produktionssystemen verwendet [6]. Mapes et al. untersuchten bereits die Durchlässigkeit von He bei Fenstern aus Polyethylenterephthalat [7]. Gerlach et al. prüften z. B. die Qualität der Klebnaht von Klebstoffen auf Epoxidharzbasis bei verpackten Mikrokomponenten, indem sie mit einem Massenspektrometer die He-Leckrate bestimmten [8].

Grundlagen Permeationsmesstechnik

Ablauf der Permeation

Der Stofftransport durch polymere Festkörper ist ein komplexer Vorgang, der von vielen Faktoren beeinflusst wird.

Der Transport von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten auf molekularer Ebene kann in vier Einzelprozesse unterteilt werden [9]:

- Adsorption
- Absorption
- Diffusion
- Desorption

Bei der folgenden Betrachtung wird das Gas gegenüber dem Polymer als inert angenommen und es wird von einem polymeren Festkörper ohne Fehlstellen ausgegangen.

Der Volumenstrom eines Gases durch einen polymeren Werkstoff kann dann wie folgt definiert werden [10]:

$$\dot{V} = D \cdot S \cdot A \cdot \frac{\Delta p}{l} = P \cdot A \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (1)$$

wobei D für den Diffusionskoeffizienten, S für den Löslichkeitskoeffizienten, A für die Prüffläche, Δp für die Partialdruckdifferenz des Messgases, l für die Foliendicke und P für den Permeationskoeffizienten steht.

Messdauer

Mit den Standard-Methoden dauert eine O_2 -Durchlässigkeitsmessung von Barrierefolien je nach Polymer bzw. Verbundaufbau mehrere Tage oder sogar Wochen, wenn es sich um Verpackungen für den technischen Bereich handelt. Bei der Entwicklung der Schnelltestmethode wurde mit Hilfe von verschiedenen Einflussfaktoren die Messdauer deutlich reduziert.

Die Messdauer t ist abhängig von der Zeit, in der sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, und damit von der dimensionslosen Fourierzahl F_0 [10]:

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

Demzufolge kann die Messdauer t z. B. halbiert werden, wenn der Diffusionskoeffizient verdoppelt wird. Zur deutlichen Beschleunigung der Permeationsmessung können daher Gase mit kleinen Molekülen bzw. Atomen wie z. B. He eingesetzt werden.

Bei He handelt es sich um ein ideales und inertes Gas, welches keine Wechselwirkungen mit der Probe eingeht. Auf diese Weise wird die Messung nicht beeinflusst.

Die He-Atome diffundieren aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten deutlich schneller durch die Barrierschichten [11]. Die Diffusionskoeffizienten von He in unterschiedlichen Kunststoffen sind um den Faktor 15 bis 500 größer als für O_2 [1].

Darüber hinaus hängt die Messdauer von der Messtemperatur T ab. Eine erhöhte Temperatur führt zu einer beschleunigten Diffusion und damit zu einer kürzeren Messdauer.

Der Permeationskoeffizient der jeweiligen Messtemperatur kann über die Arrhenius-Gleichung bestimmt werden, wobei ΔH_s die Lösungsenthalpie, E_D die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante sind [10]:

$$P = D \cdot S = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-(E_D + \Delta H_s)}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\text{mit } P_0 = D_0 \cdot S_0$$

Schnelltestmethode

Um die Prüfdauer einer Permeationsmessung reduzieren zu können, wurde eine Schnelltestmethode für Folien entwickelt und erprobt. Mit einem Demonstrator konnten bereits die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten in der Verpackungsindustrie erfolgreich demonstriert werden [12,13]:

- iterative Prozess- und Materialentwicklung
- Entwicklung neuer Werkstoffe, Verfahrenskonfigurationen und -parameter
- produktionsnahe Prüfung
- Qualitätssicherung oder -überwachung in der Folienproduktion

Dabei wurde die Messzelle eines Gasdurchlässigkeitsgeräts nach ISO 15105-1 mit einem für He selektiven Massenspektrometer gekoppelt. Mit dem verwendeten Massenspektrometer können He-Leckraten von bis zu $5 \cdot 10^{-12}$ mbar·l/s bestimmt werden.

Es war daher naheliegend, den wissenschaftlich ausgelegten Demonstrator für die Industrie zugänglich zu machen. Daher wurde dieser mit Messköpfen für Becher und Flaschen erweitert, wobei diese jederzeit vom Bediener aus flexibel gewechselt werden können. Darüber hinaus wurden Optimierungen für die industrielle Anwendung umgesetzt.

Das Prüfgerät wurde kompakter gestaltet, da die Länge der Gaszu- und -ableitungen einen Einfluss auf die Prüfzeiten haben. Durch die Kürzung der Gasleitungen, konnte die Messzeit nochmals reduziert werden. Zum anderen wurde das manuell betriebene 2-Wege-Ventil durch schaltbare Magnetventile ersetzt. Auf diese Weise ist ein automatisierter Betrieb des Prüfgeräts möglich.

Folien-Messkopf

Die obere Messzelle des neu entwickelten Messkopfs kann durch eine ergonomische Auslegung mit geringem Kraftaufwand geschlossen und geöffnet werden.

In diesem Fall wird die obere und untere Messzelle nicht mehr über eine Schraubverbindung, sondern über einen Einrastmechanismus verschlossen.

Die Probenaufnahme (Prüffläche) erfolgt bei dieser Messzelle über eine gesinterte Filterscheibe mit einem Durchmesser von 89 mm (vgl. Abbildung 1).

Damit eine dichte Einspannung der Folie ermöglicht wird, muss der Probekörper einen Mindestdurchmesser von 110 mm aufweisen.

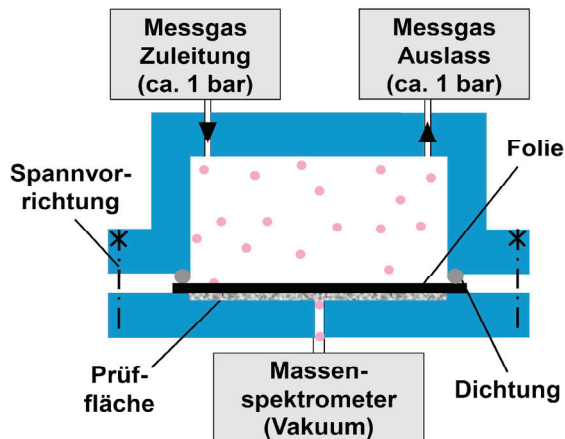


Abb. 1: Prinzipskizze des Folien-Messkopfs: Das Prüf-gas wird in die obere Mess-kammer eingeleitet. Die durch die Probe diffundierten He-Atome können vom Massenspektrometer detektiert werden.

Für die Temperierung der Folien-Messzelle wird ein Peltier-Element mit einem Temperaturbereich von 15 bis 45 °C verwendet.

In der Regel werden die Messungen bei 23 °C und 40 °C durchgeführt.

Das Prüf-gas wird über dem Probekörper in das Volumen der oberen Messzelle eingeleitet und kann durch eine Entlüftungsöffnung wieder entweichen.

Becher-Messkopf

Die obere Messzelle des Messkopfs wurde aus einem dickwandigen Polypropylen (PP) hergestellt. Diese kann ohne Kraftaufwand mit Hilfe eines Nut- und Federsystems auf der unteren Messzelle fixiert werden.

Auch bei diesem Messkopf wird das Prüf-gas über dem Probekörper in das Volumen der oberen Messzelle eingeleitet und kann durch eine Entlüftungsöffnung wieder entweichen (vgl. Abbildung 2).

Aufgrund des Vakuums in der unteren Messzelle kann es zum Kollabieren des dünnwandigen Bechers kommen. Deshalb wurde ein Stützkörper mit dem Laser-Sinter-Verfahren aus PA12 hergestellt (vgl. Abbildung 3).

Hierfür wurde ein Negativmodell des Bechers erstellt, welches zusätzlich mit Löchern versehen wurde, damit die Gase ungehindert zum Massenspektrometer gelangen.

Die Abdichtung erfolgt über die Siegelfläche des Bechers, auf der üblicherweise der Deckel mit dem Becher verschweißt wird (vgl. Abbildung 2).

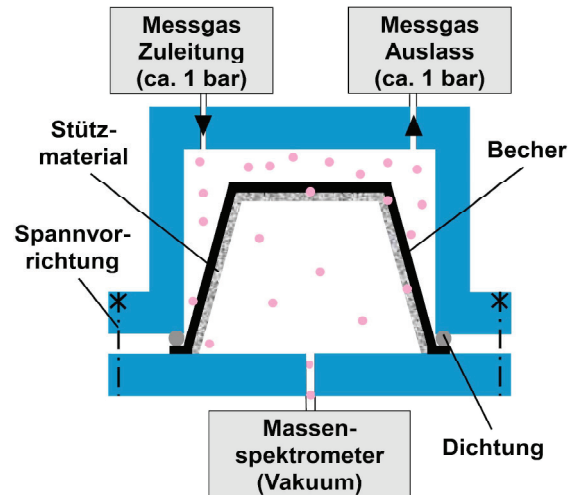


Abb. 2: Prinzipskizze des Becher-Messkopfs: Das Prüf-gas wird in die obere Mess-kammer eingeleitet. Die durch die Probe diffundierten He-Atome können vom Massenspektrometer detektiert werden. Bei den Bechern wird ein Stützkörper benötigt.

Das Laser-Sinter-Verfahren eignet sich besonders für die Stützkörperherstellung, da es sich in der Regel um Einzelanfertigungen handelt. Zudem liegen dem Hersteller die dreidimensionalen Daten des Probekörpers für die Negativstellung vor.

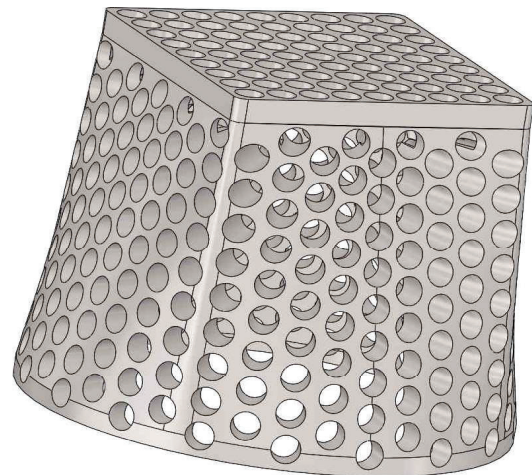


Abb. 3: Schematische Darstellung des Stützkörpers für die Permeationsmessung an Bechern

Flaschen-Messkopf

Mit dem entwickelten Flaschen-Messkopf können die He-Permeationseigenschaften von Flaschen mit einem Volumen bis 1 l geprüft werden (vgl. Abbildung 4). Durch die flexible Gestaltung der oberen Messzelle können nach entsprechender Anpassung auch Flaschen mit größeren Volumina vermessen werden.

Die obere Messzelle kann analog zum Becher-Messkopf mit einem Nut- und Federsystem mit der unteren Messzelle verbunden werden.

Der Adapter zur Flaschenfixierung ist ebenfalls variabel nutzbar. Zum einen besteht die Möglichkeit, die Flasche mit den in der Anwendung genutzten Deckelverschlüssen zu prüfen. Zum anderen kann auch nur die Flasche geprüft werden, indem das Innengewinde direkt in den Adapter eingebracht wird.

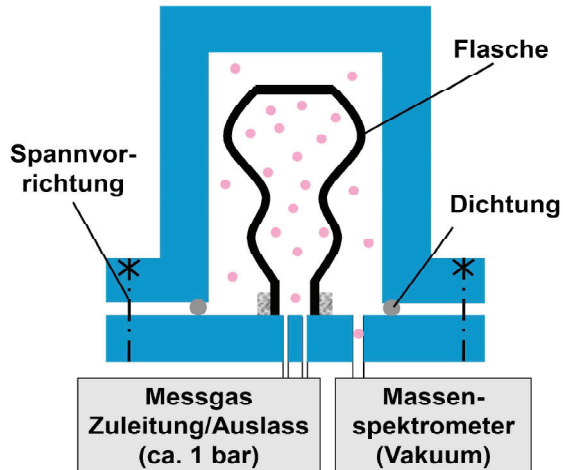


Abb. 4: Prinzipskizze des Flaschen-Messkopfs: Das Prüfgas wird in die Flasche eingeleitet. Die durch die Wandung diffundierten He-Atome können vom Massenspektrometer detektiert werden.

Im Gegensatz zu den anderen Adaptern erfolgt in diesem Fall die Zuleitung sowie der Auslass des Prüfgas nicht über die obere Messzelle, sondern direkt in der Flasche. Das Massenspektrometer detektiert die durch die Wandung diffundierten He-Atome auf der Außenseite der Flasche.

Messablauf

Der schematische Ablauf einer Messung mit der Schnelltestmethode ist in Abbildung 5 dargestellt. Die Messung kann in zwei Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt wird das Volumen der oberen Messzelle (vgl. Abbildung 1 und 2) bzw. das Flascheninnere (vgl. Abbildung 4) mit Stickstoff (N_2) gespült. Hierdurch werden He-Atome desorbiert, die sich noch im Polymer oder auf der Oberfläche von der Probe und Prüfkammer befinden. Es wird so lange gespült, bis sich ein niedriger stationärer He-Fluss einstellt (vgl. Abbildung 5). Im Allgemeinen ist ein geringer He-Fluss vorhanden, da eine He aus der Umgebung in die Messkammer diffundieren kann.

Dieser Wert Q_A (mbar·l/s) dient als Nullwertmessung. Die Spüldauer ist abhängig vom Polymer, der Foliendicke und der Oberflächenbeschaffenheit. Im Anschluss wird der Gasfluss auf He umgestellt.

Die He-Atome können nun durch das Polymer diffundieren und auf der unteren Seite der Folienprobe, des Bechers bzw. auf der Außenseite der Flasche desorbieren.

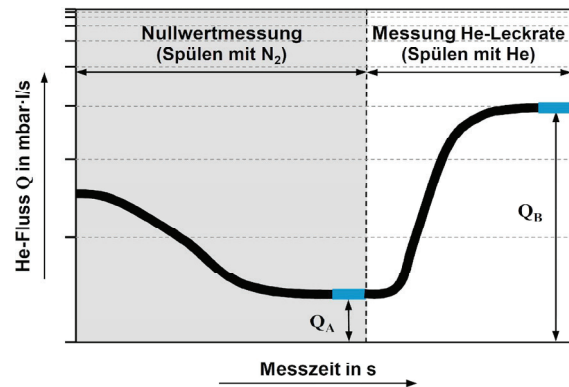


Abb. 5: Schematische Darstellung des Ablaufs der Schnelltestmethode: Spülen mit N_2 bis zu einem stationären He-Fluss (Nullwertmessung, Q_A): Nach dem Umstellen auf das Prüfgas (He) stellt sich ebenfalls ein stationärer Zustand ein (He-Leckrate, Q_B). Der He-Fluss Q ist logarithmisch dargestellt. Bei ausgewählten Materialien kann auf die Nullwertmessung (graue Markierung) verzichtet werden.

Das Massenspektrometer detektiert diese He-Atome. Der He-Fluss steigt an, bis ein stationärer Zustand erreicht wird (vgl. Abbildung 5). Der hier ermittelte Wert Q_B wird für die Berechnung der korrigierten He-Leckrate Q_{kor} herangezogen:

$$Q_{\text{kor}} = Q_B - Q_A \quad (4)$$

Bei dem weiterentwickelten Prüfgerät ist das Spülen mit N_2 bei den meisten Materialien aufgrund des kompakten Aufbaus nicht mehr erforderlich. Dies muss jedoch im Vorfeld jeder Anwendungen überprüft werden. Auf diese Weise kann Zeit sowie Spülgas eingespart werden.

Mit der korrigierten He-Leckrate Q_{kor} und vorgegebenen Gerätekosten kann die He-Permeationsrate Q_{He} und der He-Permeationskoeffizient P_{He} berechnet werden:

$$Q_{\text{He}} = \frac{Q_{\text{kor}}}{A \cdot \Delta p} \quad (5)$$

$$P_{\text{He}} = \frac{Q_{\text{kor}} \cdot l}{A \cdot \Delta p} \quad (6)$$

Zum Nachweis der Reproduzierbarkeit wurden Messungen an Kunststofffolien durchgeführt. Hierbei erfolgten jeweils an der gleichen Folienprobe Mehrfachmessungen. Dabei konnte eine Messgenauigkeit von ca. $\pm 5\%$ ermittelt werden, was mit dem Normverfahren vergleichbar ist.

Die beschleunigte Gasdurchlässigkeitsmessung weist jedoch gegenüber den Standardmethoden eine deutlich kürzere Messzeit auf.

Korrelation der Schnelltestmethode mit dem Normverfahren

Der Zeitgewinn der Schnelltestmethode soll beispielhaft anhand der Messzeiten für eine 100 µm dicke Polyethylenterephthalat (PET)-Folie verdeutlicht werden. Die reine Messzeit der He-Permeationsmessung ohne Proben-vorbereitung nimmt insgesamt etwa sieben Minuten in Anspruch, davon etwa drei Minuten für die Nullwertmessung und vier Minuten für die Bestimmung der He-Leckrate.

Die Messdauer der gleichen Folienprobe für die O₂-Durchlässigkeitsbestimmung gemäß ISO15105-1 beträgt insgesamt 48 Stunden. Für die reine Messzeit benötigt damit die He-Schnelltestmethode nur den 360-sten Teil der herkömmlichen Messdauer.

Um die Zeitersparnis in der Qualitätssicherung und bei der Entwicklung neuer Verpackungen zu nutzen, kann die Gasdurchlässigkeit verschiedener Prüfgase (Normverfahren) mit He (Schnelltest) korreliert werden.

Permselektivität

Die Permselektivität Φ ist für den Vergleich zweier Gase von großer Bedeutung.

Ein Material bzw. in diesem Fall Polymer oder Compound weist für verschiedene Gase unterschiedliche Permeationseigenschaften auf.

Die Permselektivität ist wie folgt definiert:

$$\Phi = \frac{P_{\text{Prüfgas}}}{P_{\text{He}}} \quad (7)$$

In diesem Fall steht $P_{\text{Prüfgas}}$ für den Permeationskoeffizienten des zu vergleichenden Gases und P_{He} für den Permeationskoeffizienten für He.

Abbildung 7 zeigt die Korrelation zwischen den $P(\text{O}_2)$ bzw. $P(\text{CO}_2)$ und $P(\text{He})$ von Talkum additiven HDPE-Compounds. $P(\text{O}_2)$ und $P(\text{CO}_2)$ wurden nach ISO 15105-1 gemessen. $P(\text{He})$ wurde mit dem Schnelltest der vorhergehenden Generation gemessen. Alle Messungen erfolgten mit einem auf 23 °C temperierten Messkopf.

Bei mit Talkum additiven HDPE-Compounds korrelieren $P(\text{O}_2)$ und $P(\text{He})$ sehr gut. Deutlich wird dies durch das Bestimmtheitsmaß von 0,99. Die berechnete Permselektivität $P(\text{O}_2)/P(\text{He})$ von 0,41, kann durch Literaturwerte bestätigt werden [4]. Die Permselektivität $P(\text{CO}_2)/P(\text{He})$ liegt bei 1,29. Der lineare Fit hat in diesem Fall ein Bestimmtheitsmaß von 0,91. In beiden Fällen handelt es sich um eine Ursprungsgerade.

Die Probendicke betrug bei allen Folienproben ca. 250 µm. Diese Dicke führt insbesondere bei der manometrischen CO₂-Permeationsmessung zu einer verlängerten Messzeit. Aus diesem Grund ergeben sich zusätzliche Fehlerquellen wie z. B. Querdiffusion aus der Umgebungsluft.

Dies führt zu einer höheren CO₂-Durchlässigkeit im Vergleich zu He.

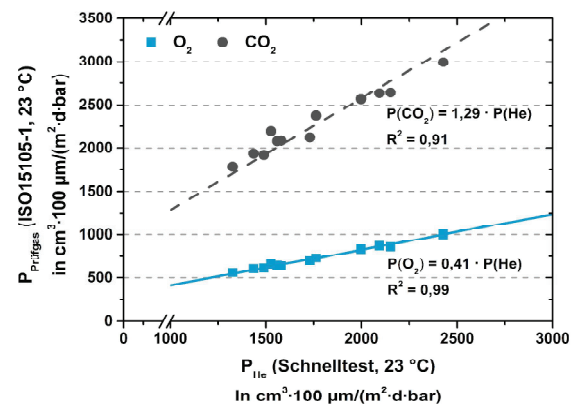


Abb. 6: Korrelation zwischen dem He-Schnelltest und dem genormten Standardverfahren (O₂ und CO₂) jeweils bei 23 °C gemessen. Aufgetragen sind Talkum additierte HDPE-Compounds.

Entscheidend für die Eignung der He-Permeationsmessung als Schnelltestmethode ist die Permselektivität. Die Permselektivität $P(\text{O}_2)/P(\text{He})$ von unpolaren Polyolefinen wie Polyethylen hoher Dichte (HDPE) liegt bei 0,39, wohingegen die Permselektivität von polaren Polymeren wie PET mit 0,02 deutlich niedriger liegt (vgl. Tabelle 1).

Folglich kann die He-Permeationsmessung nicht als Vorhersagemethode für die O₂-Durchlässigkeit über die ganze Bandbreite an Kunststoffen eingesetzt werden, sondern immer nur innerhalb einer Kunststoffgruppe.

Polymere wie z. B. Polyamid (PA) neigen dazu, O₂ einzulagern. Dies kann zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Eine Korrelation mit He ist in solchen Fällen nur bedingt möglich.

Tab. 1: Gegenüberstellung der Permeationskoeffizienten von O₂ und He von verschiedenen Polymeren sowie deren Permselektivitäten

Poly- mer	Dicke	P(O ₂)	P(He)	P(O ₂)/ P(He)
	(µm)	(cm ³ ·100 µm/ (m ² ·d·bar))		
LDPE	76	1.718	3.610	0,48
HDPE	317	663	1.686	0,39
PS	175	1.509	10.745	0,14
PLA	49	176	6.370	0,03
PET	101	12	582	0,02

Durch die unterschiedlichen Polaritäten und somit variierenden Wechselwirkungsmechanismen mit dem Polymer und He bzw. Wasserdampf wird eine Korrelation nicht empfohlen. Im Allgemeinen ist auf die Atom- bzw. Molekülgrößendifferenz der Prüfgase und He zu achten.

Zusammenfassung

Mit der Schnelltestmethode konnten im Vergleich zu den Normverfahren deutlich schnellere Messzeiten realisiert werden. Besonders die Möglichkeit mit dem erweiterten Prüfgerät auch Formkörper wie Flaschen oder Becher messen zu können, erweitert das Einsatzspektrum.

In der Regel ist eine einfache Korrelation zwischen der He-Durchlässigkeit und der Durchlässigkeit anderer Gase wie z. B. O₂ oder CO₂ vorhanden. Eine Absolutwertermittlung ist ohne vorherige Korrelation mit Normprüfungen anderer Gase nicht möglich.

Bei Materialkombinationen mit annähernd der gleichen Permselektivität können z. B. die O₂- oder CO₂- (Normverfahren) mit der He-Durchlässigkeit (Schnelltest) verglichen werden. Auch innerhalb eines Kunststofftyps können Vergleiche zwischen den Durchlässigkeiten erfolgen.

Der Einsatz des weiterentwickelten Schnelltests erfordert jedoch die Beachtung einiger Randbedingungen. So müssen etwa bei einer Korrelation zwischen den verwendeten Prüfgasen und He im Vorfeld die Polaritäten berücksichtigt werden.

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15968 N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das SKZ wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert.

Die Entwicklung des Prüfgeräts wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung des zentralen Innovationsprogramms Mittelstand (ZIM) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert (KF2012539BN2). Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung.

Literaturnachweis

- [1] DIN 53380-2: Prüfung von Kunststoffen – Bestimmung der Gasdurchlässigkeit, Teil 2: Manometrisches Verfahren zur Messung an Kunststofffolien, November 2006
- [2] ISO 15105-1: Kunststoffe – Folien und Flächengebilde – Bestimmung der Gasdurchlässigkeit, Teil 1: Differentialdruck-Verfahren, Oktober 2010
- [3] DIN 53380-3: Prüfung von Kunststoffen – Bestimmung der Gasdurchlässigkeit, Teil 3: Sauerstoffspezifisches Trägergas-Verfahren zur Messung an Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen, Juli 1998
- [4] S. Pauly, „Permeability and Diffusion Data“ in Polymer Handbook, J. Brandrup, E.H. Immergut (Hrsg.), Wiley Interscience Publication, New York, S. 435-449 (1989)
- [5] J. Comyn, „Polymer Permeability“, Chapman & Hall, London, 1985, DOI: 10.1007/978-94-009-4858-7
- [6] D.G. Mahoney, „Expanded range, sealed parts leak testing technology for helium mass spectrometer leak detection“, Journal of Vacuum Science & Technology 12, S. 1740-1743 (1994), DOI: 10.1116/1.579047
- [7] M. Mapes, H.C. Hseuh, W.S. Jiang, „Permeation of argon, carbon dioxide, helium, nitrogen and oxygen through Mylar windows“, Journal of Vacuum Science & Technology A 12, S. 1699-1704 (1994), DOI: 10.1116/1.579039
- [8] A. Gerlach, W. Keller, J. Schulz, K. Schumacher, „Gas permeability of adhesives and their application for hermetic packaging of microcomponents“, Microsystem Technology 7, S. 17-22 (2001), DOI: 10.1007/s005420000056
- [9] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, „Werkstoffkunde Kunststoffe“, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2002
- [10] W.R. Vieth, „Diffusion In and Through Polymers“, Carl Hanser Verlag, München, 1991
- [11] J. Crank und G.S. Park, „Diffusion in Polymers“, Academic Press, London and New York, 1968
- [12] J. Botos; M. Bastian; P. Heidemeyer; T. Hochrein; K. Müller, „Rapid Permeation Measurement System for the Gas Permeability of Films“, ANTEC 70 Conference Proceedings, Orlando, 2012
- [13] J. Botos, K. Müller, P. Heidemeyer, K. Kretschmer, M. Bastian, T. Hochrein, Proceedings of the 29th International Conference of the PPS, Germany, Nuremberg, July 15-19, 2013, DOI: 10.1063/1.4873735