

**Titel****Entwicklung von Permeationsmodellen für mehrlagige, dispersionsbeschichtete Verpackungspapiere zur Berechnung der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit**

M. Kleebauer

**Inhalt**

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Grundlagen der Permeation von Gasen durch Barrierschichten</b>	<b>5</b>
4.1	Homogene Polymerschichten	6
4.2	Poröse anorganische Schichten	7
4.3	Mehrschichtige Materialien	9
<b>5</b>	<b>Zielsetzung und Vorgehen</b>	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>Experimentelle Phase</b>	<b>10</b>
6.1	Verwendete Rohpapiere, Rohstoffe und Hilfsmittel	10
6.2	Herstellen von Mustern	12
6.3	Prüfungen	14
6.4	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	15
<b>7</b>	<b>Phase der Modellentwicklung</b>	<b>17</b>
7.1	Modellierung der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten	17
7.1.1	Polymeres Beschichtungsmittel.....	17
7.1.2	Vorstriche.....	18
7.1.3	Rohpapier (Faserschichten).....	22
7.2	Austesten der Modelle und Modellrechnungen	23
7.2.1	Ermittlung der kritischen Pigmentvolumenkonzentration (kPVK) .....	23
7.2.2	Modellrechnungen für vorgestrichene Papiere .....	25
7.2.3	Modellrechnungen für Dreischichtsysteme .....	29
7.3	Verfeinerungsansatz	32
7.4	Zusammenfassung der Modellentwicklung	35

## 1 Zusammenfassung

---

<b>Thema</b>	Entwicklung von Permeationsmodellen für mehrlagige, dispersionsbeschichtete Verpackungspapiere zur Berechnung der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit.
<b>Ziel des Projektes</b>	Ziel des Projektes war die Entwicklung von einfachen und praxistauglichen Modellen zur Vorhersage der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten gestrichener und beschichteter Verpackungspapiere und –kartons. Die Berechnungsverfahren sollten anhand von beschichteten Mustern auf ihre Tauglichkeit geprüft und weiter verfeinert werden.
<b>Ergebnisse</b>	<p>Das Projekt beinhaltete eine experimentelle Phase und eine Phase der Modellentwicklung.</p> <p>In der experimentellen Phase wurden Muster von beschichteten Verpackungspapieren hergestellt und auf ihre Gasdurchlässigkeiten hin untersucht. Dabei wurden Vorstriche unterschiedlicher Zusammensetzung und Porosität auf mehrere Rohpapiere aufgetragen, die abschließend mit einem wässrigen Barrieremittel beschichtet wurden. Es wurde festgestellt, dass der Anteil, den Rohpapiere und Vorstriche zu den Gasdurchlässigkeiten leisten, von deren Dicken, Massendichten und Porositäten abhängen. Des Weiteren wurde ersichtlich, dass Vorstriche relativ unabhängig von ihrer Zusammensetzung die Ausbildung eines nachträglich aufgebrachtten Barrierefilms positiv beeinflussen. Die erzielte Barrierewirkung hing hauptsächlich von der Art des Barrieremittels und von vorhandenen Defekten ab.</p> <p>Für die Modellentwicklung wurden zunächst die Gasdurchlässigkeiten von den drei Schichten getrennt betrachtet. Die Sauerstoffdurchlässigkeiten der Rohpapiere waren sehr hoch, so dass sie vernachlässigt werden konnten. Im Falle der Wasserdampfdurchlässigkeit konnte über eine Korrelation des effektiven Diffusionskoeffizienten mit der Papierdichte eine Abschätzung vorgenommen werden. Für Vorstriche wurden verschiedene Möglichkeiten erprobt, wobei für poröse Striche ein Diffusionsansatz mit experimentell bestimmten Effektivitätsfaktoren gute Ergebnisse lieferte. Für weitgehend unporöse Striche erwiesen sich Berechnungen nach Modellen als günstig, die auf der Undurchdringlichkeit von Pigmentteilchen beruhen. Die Barrierschicht wurde als polymere Schicht entsprechend dem Lösungsdiffusionsmodell erfasst. Zusätzlich dazu wurde die Möglichkeit geschaffen, Fehlstellen als offene, nicht abgedeckte Flächen zu berücksichtigen. Insgesamt konnten mit den entwickelten Modellen meist gute bis befriedigende Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten Werten erzielt werden.</p>

---

---

**Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)**

Durch Nutzung von Modellansätzen zur Vorhersage der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten von beschichteten Verpackungspapieren lassen sich Entwicklungsarbeiten für Verpackungen und Verpackungsmaterialien verkürzen und entsprechende Produkte schneller in den Markt einführen. Die Ergebnisse des Vorhabens füllen damit eine wichtige Wissenslücke im Bereich gestrichener und beschichteter Verpackungspapiere und Verbundmaterialien.

---

**Danksagung**

Das Forschungsvorhaben IGF 14702 BG der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

---

**2 Abstract**

---

**Theme**

Development of permeation models for the calculation of water vapour and oxygen transmission rates of multilayered dispersion coated packaging papers.

---

**Project objective**

The aim of the project was the development of easily applicable models for the prediction of water vapour and oxygen transmission rates of coated and up-graded packaging papers and boards. The results of different ways of calculation should be verified for suitability and improved further on.

---

**Results**

The project comprised an experimental part and a part for model development. Within the experimental part samples of coated packaging papers were produced and tested for their gas transitions. For this purpose pre-coatings of different composition and porosity were applied on several base papers which were than coated with a water based barrier agent. It was observed that the proportion of the gas transmission rate coming from the base papers and pre-coatings were dependent on their thicknesses, mass densities and porosities. Additionally it was evident that pre-coatings affect relatively independent from their composition the formation of a subsequently applied barrier film in a positive way. The achieved barrier effects were mainly dependent on the nature of the barrier agent and existing defects in the films.

First of all for model development the gas permeabilities of the three layers were examined separately. The oxygen transmission rates of the base papers were so high, that they can be neglected. In the case of water vapour transmission rates estimations were made via a correlation between the effective diffusion coefficient and the mass density of papers. For pre-coatings several methods were tested whereas for porous pigment coatings a normal diffusion approach with experimentally determined “effectiveness factors” gave the best results. For largely non porous coatings calculation were advantageous which were based on models with impermeable pigment particles. The barrier layers were comprised as polymer layers in accordance with the well known solution-diffusion model. Additionally a procedure was provided to take pinholes as open not covered areas into account. Altogether with the developed models in most cases good up

---

to satisfactory consistency between measured and calculated values could be achieved.

---

**Economic relevance of this research subject for small and medium enterprises (SME)**

Application of model calculations for the prediction of water vapour and oxygen transmission rates of coated and upgraded packaging papers shortens the development times for packaging materials and put new products into the market quite earlier. The results of the project will fill a important gap in the knowledge about permeation properties of coated and upgraded packaging papers and composite materials.

---

**Acknowledgement**

The IGF 14702 BG research project of the research association PTS was funded within the program of promoting “pre-competitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.

---

### 3 Einleitung

**Verbesserung der Barriere-wirkung durch Polymere**

Von Papier, Karton und Pappe sowie den daraus hergestellten Erzeugnissen werden oft Eigenschaften verlangt, die diese von Natur aus nicht oder nur in geringem Umfang besitzen. Dies trifft insbesondere auf Verpackungspapiere und –kartons zu und bezieht sich dort häufig auf die Barriere-wirkung gegenüber Wasser, Wasserdampf, Fett und Öl sowie den Sauerstoff aus der Luft. Zur Verbesserung der Barriere-wirkung gegenüber den genannten Stoffen werden die Papiere mit anderen Materialien, vorzugsweise Kunststoffen, kombiniert [1, 2].

---

**Polymer-dispersionen**

Aus ökologischen und ökonomischen Gründen werden bei Verpackungspapieren und -kartons Lösungen begünstigt, mit denen hohe Barriere-wirkungen mit sehr kleinen Anteilen an Kunststoffbeschichtungen erzielt werden können. Einen guten Ansatz, um Barriere-eigenschaften mit geringen Polymermengen zu erzielen, bieten Dispersionen [3, 4, 5], deren Wirkung mit vorbehandelten oder vorgestrichenen Papieren noch gesteigert werden kann.

---

**Voraussetzungen für eine optimale Wirkung**

Im Gegensatz zu anderen bahnförmigen Substraten, wie beispielsweise Kunststoff- oder Aluminiumfolien, handelt es sich bei Papieren um saugfähige und poröse Substrate. Ohne entsprechende Ausstattung oder Vorbehandlung der Papieroberflächen ist es sehr schwierig, eine geschlossene Filmbildung der Dispersion zu erreichen. Bei der Vorbereitung einer Papier- oder Kartonoberfläche für die Beschichtung mit einem wässrigen Beschichtungsmittel kann man drei Möglichkeiten unterscheiden.

---

**Schaffung einer Oberfläche mit sehr niedriger Porosität**

Durch entsprechende Mahlung und Faservorbehandlung können hochverdichtete Papiere erzeugt werden, deren Porosität sehr gering ist [6]. Auf solchen Papieren kann häufig eine gute Filmbildung der Dispersionsbeschichtung ohne weitere Hilfsmittel erreicht werden.

**Pigmentfreie Hydrophobierung der Oberfläche:****Leimung**

Die Eindringgeschwindigkeit von wässrigen Dispersionen in die Papieroberfläche kann über den Grad der Leimung gesteuert werden [7]. Diese Möglichkeit hat allerdings ihre Grenzen. Wird der Hydrophobierungsgrad zu hoch gewählt, kann es zu Haftungsproblemen der Barrierebeschichtung kommen. Zudem bleibt die Papieroberfläche dabei relativ rau, da die Füllwirkung von Leimungsmitteln gering ist.

**Aufbringen von pigmenthaltigen Vorstrichen**

Mit dieser Möglichkeit hat man eine äußerst variable Methode an der Hand, die Porosität, Rauheit und Oberflächenspannung des Rohpapiers zu beeinflussen [8]. Ein Vorstrich besteht aus mehreren Komponenten, deren hauptsächliche Funktionen sich wie folgt erklären lassen:

Mit Hilfe der Pigmente können die von den Fasern gebildeten Poren aufgefüllt und damit der mittlere Porendurchmesser an der Papieroberfläche um circa eine Zehnerpotenz verringert werden. Zwischen den entstandenen feineren Poren befindet sich das Bindemittel als Füllsubstanz. Mit dem Anteil des Bindemittels im Vorstrich kann festgelegt werden, in welchem Umfang ein Auffüllen auch dieser feineren Poren erfolgt. Mit Additiven kann die Oberflächenspannung und damit die Haftung der Barrierschicht gesteuert werden.

**Hilfsmittel für die Suche nach optimalen Lösungen**

Wie bereits angedeutet, ist die letzte der drei genannten Möglichkeiten, die effektivste. Somit kommt der Abstimmung des Vorstrichs bei der Entwicklung von Verpackungspapieren eine wichtige Rolle zu. Sie bleibt aber ebenso wie die Suche nach dem optimalen Beschichtungsmittel sehr zeitintensiv. Die Gründe sind leicht nachvollziehbar: Die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten bleibt auch bei Nutzung der momentan verfügbaren Daten und der nur in empirischer Form vorliegenden Auswahlkriterien sehr hoch. Hinzu kommt die Abstimmung der Auftragsgewichte, die eine Vielzahl weiterer Untersuchungen an den Versuchsmustern nach sich ziehen kann. Dieser hohe Aufwand ist aber letztlich unverzichtbar, wenn eine möglichst effektive und gleichzeitig kostengünstige Lösung erreicht werden soll. Eine Verbesserung dieser Situation kann durch praxistaugliche Modelle erreicht werden, die zur Vorausberechnung der Barriereigenschaften verwendet werden können.

## 4 Grundlagen der Permeation von Gasen durch Barrierschichten

**Permeation bedeutet Stofftransport**

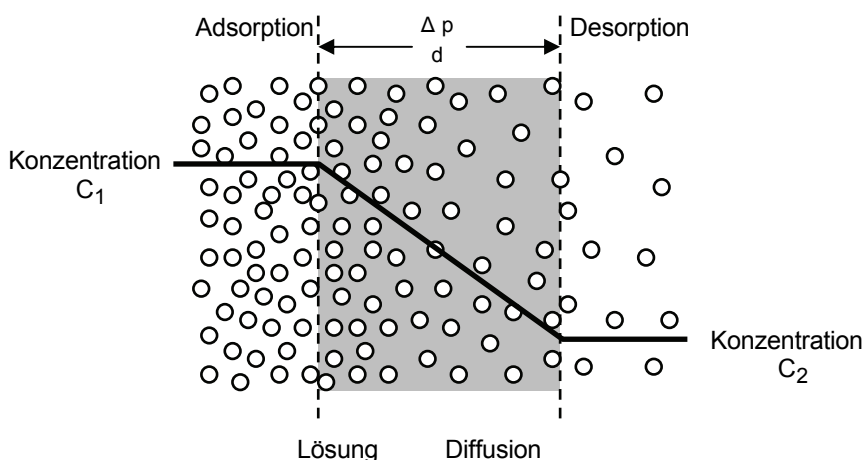
Der molekulare Stofftransport durch eine makroskopische Schicht wird allgemein als Permeation bezeichnet. Durchlässige Materialien wie Papiere, Folien oder Beschichtungen werden dabei von kleineren Molekülen durchdrungen. Um Ansatzmöglichkeiten für die zu entwickelnden Modellvorstellungen bei beschichteten Verpackungspapieren zu finden, ist es erforderlich, sich zunächst mit den Grundlagen der Permeation von Gasen zu beschäftigen.

### 4.1 Homogene Polymerschichten

**Permeationsmechanismus bei polymeren Materialien**

Am häufigsten und umfangreichsten ist der molekulare Stofftransport durch polymere Materialien, wie z.B. Folien, Kunststoffflaschen, Autoreifen etc., beschrieben [9, 10, 11, 12], der auch für die Beschreibung polymerer Papierbeschichtungen verwendet werden kann. Er beruht auf dem Lösungs-Diffusions-Modell (siehe dazu Abb. 1). Die durchgehenden Gase werden zunächst an der Polymeroberfläche adsorbiert und lösen sich schließlich in der Polymermatrix. In Folge des Konzentrationsgefälles diffundieren sie zur gegenüberliegenden Seite, werden dort von der Oberfläche desorbiert und gehen schließlich wieder in die Gasphase über.

**Schematische Darstellung des Lösungs-Diffusions-Modells**



**Abb. 1:** Schematische Darstellung der Permeation eines Gases durch eine Polymerschicht nach dem Lösungs-Diffusionsmodell.

**Beschreibung im stationären Fall**

Zur quantitativen Ermittlung der Permeation eines Gases bei stationären Verhältnissen müssen sowohl die Lösung der Gasmoleküle in der Polymermatrix als auch deren Diffusion berücksichtigt werden. Da die im Verpackungsbereich auftretenden Drücke und Löslichkeiten vergleichsweise klein sind, kann die Löslichkeit des Gases durch das Henry'sche Gesetz beschrieben werden. Es lautet:

$$c = S \cdot p \tag{Gl. 1}$$

Wobei c die Konzentration des Gases, p den Partialdruck und S den Sorptionskoeffizienten symbolisieren. Der Sorptionskoeffizient stellt den reziproken Wert der Henry-Konstante dar.

**Anwendung des ersten Fick'schen Gesetzes**

Ausgangspunkt für die Beschreibung der Gasdiffusion ist das erste Fick'sche Gesetz, welches in seiner allgemeinen, eindimensionalen Form lautet:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \tag{Gl. 2}$$

J ist dabei der Stoffstrom des Gases, c die Konzentration des Gases, x die Ortskoordinate und D der Diffusionskoeffizient. Wegen der nur sehr geringen

Löslichkeiten von Gasen in Packstoffen können dadurch verursachte Strukturänderungen, wie z.B. Quellungen, vernachlässigt werden und D ist damit unabhängig von der Konzentration c.

**Berücksichtigung der Randbedingungen**

Berücksichtigt man nun die in Abb. 1 gezeigten stationären Verhältnisse nimmt Gl. 2 folgende Form an:

$$J = D \frac{c_2 - c_1}{d} = D \frac{\Delta c}{d} \tag{Gl. 3}$$

Schließlich erhält man unter Berücksichtigung des Henry'schen Gesetzes:

$$J = D \cdot S \frac{\Delta p}{d} \tag{Gl. 4}$$

**Einführung des Permeabilitätskoeffizienten**

Das Produkt aus Sorptions- und Diffusionskoeffizient beschreibt den material-spezifischen Anteil des Gasdurchgangs durch die Polymerschicht und wird daher als Permeabilitätskoeffizient bezeichnet. Es gilt folglich:

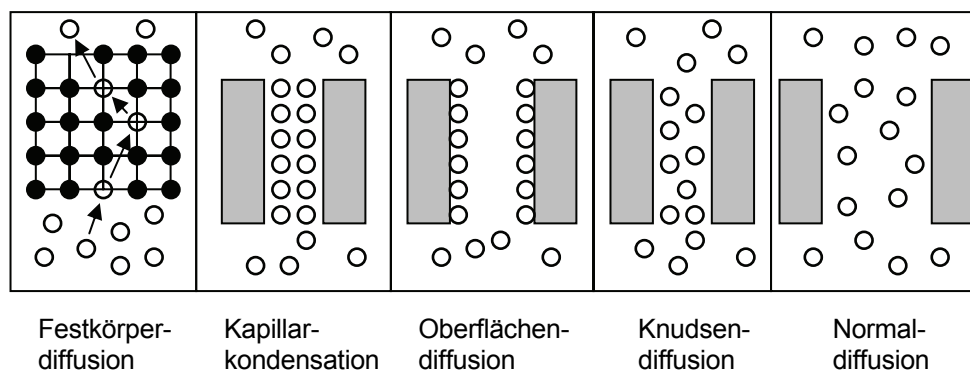
$$P = D \cdot S \tag{Gl. 5}$$

Der Permeabilitätskoeffizient P kennzeichnet die Durchlässigkeit eines flächenförmigen, polymeren Werkstoffs für ein bestimmtes Gas. Er wird nach standardisierten Verfahren bestimmt und ist in der Literatur für eine ganze Reihe von Werkstoffen und Gasen tabelliert.

**4.2 Poröse anorganische Schichten**

**Überblick**

Bei Kunststofffolien ist die Permeation über die Löslichkeit und die Diffusion der Gase gut beschreibbar. Dagegen sind bei der Permeation durch anorganische Schichten gleichzeitig oft mehrere Mechanismen wirksam [13, 14, 15, 16]. Die Verhältnisse gewinnen zudem an Komplexität, wenn Poren, Kapillaren und Defekte unterschiedlicher Größenordnung vorhanden sind. Abb. 2 gibt anschaulich einen Überblick über die vorhandenen Möglichkeiten.



**Abb. 2:** Permeationsmechanismen durch poröse anorganische Schichten

**Festkörperdiffusion**

Die Diffusionskoeffizienten der meisten Gase in kristallinen, anorganischen Festkörpern sind extrem gering (vgl. dazu [17]). Dieser Mechanismus kann daher für die in der Papierindustrie üblichen Pigmentstriche vernachlässigt werden.

**Kapillarkondensation**

Kapillarkondensation kann immer dann auftreten, wenn die permeierenden Gase unterhalb der kritischen Temperatur vorliegen. Deswegen spielt die Kapillarkondensation keine Rolle bei der Sauerstoffpermeation, muss aber für die Wasserdampfpermeation gelegentlich in Betracht gezogen werden. Die quantitative Beschreibung ist mit Hilfe der Kelvin-Gleichung [18] möglich:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\sigma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_C} \quad (\text{Gl. 6})$$

In Gl. 6 bedeutet  $p$  den Dampfdruck des Gases bei der Adsorption,  $p_0$  den Sättigungsdampfdruck des Gases über einer ebenen Oberfläche,  $V_L$  das molare Volumen des Gases bei der Siedetemperatur,  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $r_C$  den Core-Radius. Dieser ergibt sich aus dem Porenradius abzüglich der Schichtdicke, des bei der Desorption zurückbleibenden Flüssigkeitsfilms.

**Oberflächendiffusion**

Insbesondere in engen Poren kann unter den Bedingungen der Sorbierbarkeit der diffundierenden Gase parallel zum Stofftransport über die Gasphase ein Teil des Stofftransports direkt über die Porenoberfläche erfolgen. Man spricht in diesen Fällen von Oberflächendiffusion. Da die Diffusion im Porenraum unabhängig von der Oberflächendiffusion ist, lässt sich der gesamte Stofftransport in der Pore durch die Summe beider Anteile angeben [19]:

$$D_{ges} = D_{gas} + \beta D_{Oberfläche} \quad (\text{Gl. 7})$$

Der Anteil der Oberflächendiffusion (ausgedrückt durch  $D_{Oberfläche}$ ) am gesamten Diffusionskoeffizienten  $D_{ges}$  ist abhängig von der Temperatur und den Adsorptionseigenschaften des Gas-Feststoff-Systems. Dieser Zusammenhang wird durch die dimensionslose Größe  $\beta$  beschrieben, die der Steigung der Adsorptionsisotherme des betrachteten Systems entspricht. Der durch Normaldiffusion (vgl. nächste Absätze) verursachte Anteil wird in Gl. 7 mit  $D_{gas}$  bezeichnet.

**Knudsen-Diffusion in engen Poren**

Ist der Porendurchmesser deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, werden diese im Porengefüge ihren Impuls häufiger an die Porenwand als an andere Gasmoleküle weitergeben. Der Transport der Moleküle wird durch Stöße mit der Porenwand eingeschränkt. Es resultiert der sogenannte Knudsen-Diffusionsstrom. Unter Normalbedingungen liegt die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in Luft bei ca. 65 nm und von Wasserdampf bei etwa 40 nm. Zur Berechnung des pro Zeiteinheit diffundierenden Stoffstroms wird der effektive Knudsen-Diffusionskoeffizient  $D_{eff}^K$  [16] verwendet:

$$D_{eff}^K = \frac{\varepsilon_p \cdot d_p}{3\tau_p} \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \quad (\text{Gl. 8})$$

$\varepsilon_p$  ist der Porositätsfaktor, der als Flächenanteil der Porenöffnungen an der



---

gesamten äußeren Oberfläche des Feststoffs interpretiert werden kann.  $1/\tau_p$  ist der Labyrinthfaktor (engl. tortuosity factor), der die Komplexität des Porensystems (Windungen und Verzweigungen) berücksichtigt.  $d_p$  ist der Durchmesser und  $M$  die molare Masse des betrachteten Gases.

---

### Normaldiffusion in porösen Schichten

Die Normaldiffusion beschreibt den Stofftransport durch das Porengefüge für den Fall, dass der Porendurchmesser größer als die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Moleküle ist. Ausgangspunkt für eine mathematische Beschreibung ist wiederum das erste Fick'sche Gesetz (siehe Gl. 2). Im Vergleich zur ungestörten molekularen Diffusion müssen bei der Normaldiffusion durch poröse Strukturen zusätzlich Labyrinth- und Porositätsfaktoren berücksichtigt werden. Der molekulare Diffusionskoeffizient  $D$  wird in diesem Fall durch den effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{eff}}$  ersetzt:

$$D_{\text{eff}} = D \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (\text{Gl. 9})$$

$\varepsilon_p$  ist die Porosität der Schicht.  $\tau_p$  ist der Labyrinthfaktor (engl. tortuosity factor), der die Komplexität des Porensystems (Windungen und Verzweigungen) berücksichtigt.

---

## 4.3 Mehrschichtige Materialien

### Definition der Gasdurchlässigkeiten

In der technischen Praxis wird meistens die Durchlässigkeit, abgekürzt mit  $Q$ , einer Substanz durch das Polymer bestimmt:

$$Q = \frac{P}{d} \quad (\text{Gl. 10})$$

wobei  $P$  den Permeationskoeffizienten und  $d$  die Schichtdicke symbolisieren.

Die gemessenen Werte für Materialien, wie z.B. Polymerfolien verschiedener Schichtdicken, werden oft in der Literatur auf 100  $\mu\text{m}$  normiert, um die Barriereigenschaften dieser Materialien besser vergleichen zu können:

$$Q_{100} = Q \cdot \frac{d}{100[\mu\text{m}]} \quad (\text{Gl. 11})$$

wobei  $d$  wiederum die Schichtdicke der gemessenen Polymerschicht in  $\mu\text{m}$  ist.

---

### Mehrlagige Materialien

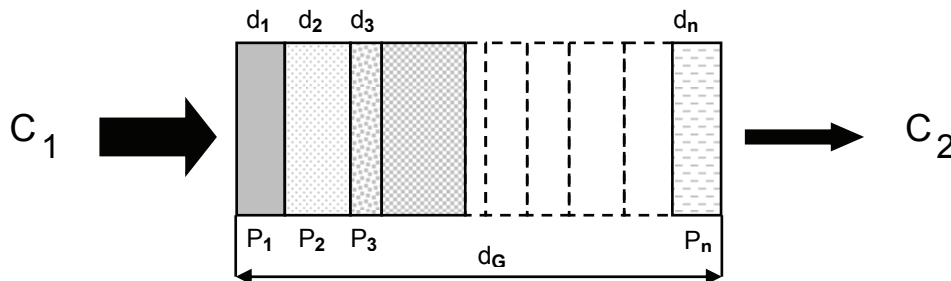
Bei mehrlagig aufgebauten Materialien kann die Gesamtpermeabilität und die Gesamtdurchlässigkeit entsprechend einem elektrischen Analogiemodell berechnet werden [20, 21]. Für ein aus  $n$  Schichten aufgebautes Material (siehe Abb. 3) gelten folgende Beziehungen:

$$\frac{1}{Q_{\text{gesamt}}} = \frac{d_G}{P_G} = \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{P_i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_i} \quad (\text{Gl. 12})$$

Wobei  $d_i$  und  $P_i$  die Dicke und die Permeabilität der  $i$ -ten Schicht bedeuten.  $d_G$

---

und  $P_G$  stehen für die gesamte Dicke und die gesamte Permeabilität des Materials. Die entsprechenden Gasdurchlässigkeiten werden mit  $Q_i$  (Durchlässigkeit der  $i$ -ten Schicht) und  $Q_{\text{gesamt}}$  (Gesamtdurchlässigkeit) bezeichnet.



**Abb. 3:** Schematische Darstellung des Stofftransports durch ein Material, das aus  $n$  Schichten aufgebaut ist.

## 5 Zielsetzung und Vorgehen

### Zielsetzungen

Mit dem Projekt waren folgende Zielsetzungen verbunden:

- Entwicklung von einfachen und praxistauglichen Modellen zur Vorhersage der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten von beschichteten Verpackungspapieren und -kartons.
- Verifizierung der Modelle und Berechnungsverfahren anhand von beschichteten Papiermustern.

Das Projekt beinhaltete eine experimentelle Phase und eine Phase der Modellentwicklung. Die Ergebnisse beider Phasen werden in den nun folgenden Kapiteln beschrieben.

## 6 Experimentelle Phase

### 6.1 Verwendete Rohpapiere, Rohstoffe und Hilfsmittel

#### Auswahl der Rohpapiere

Basierend auf Vorversuchen wurden 3 Rohpapiere ausgewählt, die sich vor allem in der Grammatur und der Dichte unterscheiden. Tab. 1 gibt einen Überblick über deren Eigenschaften.

**Tab. 1:** Eigenschaften der ausgewählten Rohpapiere und -kartons

Mustercode	F	K	P
Substrat	Ungestrichener Faltschachtelkarton	Einseitig maschinenglattes Kraftpapier	Pergaminpapier
Flächenbezogene Masse [g/m <sup>2</sup> ]	280	170	80
Dicke [µm]	370	173	72

**Tab. 1: Fortsetzung**

Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,76	0,98	1,11
Oberflächenspannung [mN/m]	29,6	29,9	59,8
Rauheit nach Bendtsen [ml/min]	402 ml/min	214 ml/min	< 10 ml/min
Luftdurchlässigkeit [ml/min]	< 1 ml/min	29 ml/min	< 1ml/min
Wasserdampfdurchlässigkeit [g/(m <sup>2</sup> d)]	690	640	530
Sauerstoffdurchlässigkeit [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> d)]	> 5000	> 5000	> 5000

Anmerkung: Der mit Tab. 1 definierte Mustercode wird im weiteren Text zur Kennzeichnung der Rohpapiere verwendet.

**Beschichtungsmittel**

Bei der Auswahl der Beschichtungsmittel wurde jeweils eines mit einer sehr geringen Wasserdampfdurchlässigkeit, eines mit einer sehr geringen Sauerstoffdurchlässigkeit und eines mit geringen Durchlässigkeiten für beide Gase berücksichtigt. Schließlich wurden aufgrund der großen Bedeutung der Wasserdampfdurchlässigkeit zwei Beschichtungsmittel für Wasserdampfsperren in die Untersuchungen mit einbezogen (siehe Tab. 2).

**Eigenschaften der ausgewählten Beschichtungsmittel**

**Tab. 2: Für das Projekt ausgewählte Beschichtungsmittel und deren Eigenschaften**

Abk.	Typ	Lieferform	Sperrwirkung gegenüber
MSB	Modifiziertes Styrol-Butadien	50 % Feststoff pH 6,5	Wasserdampf
WD	Anionische Wachsdispersion	45 % Feststoff, pH 7,5	Wasserdampf
PVDC	Polyvinylidenchlorid-Dispersion	58 % Feststoff pH leicht sauer	Wasserdampf + Sauerstoff
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer	Granulat	Sauerstoff

Anmerkung: Wie im Fall der Rohpapiere werden die in Tab. 2 aufgeführten Abkürzungen in den folgenden Abschnitten zur Kennzeichnung der Beschichtungsmittel weiter verwendet.

**Vorstriche: Verwendete Bindemittel**

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen lag im Bereich von Vorstrichen unterschiedlicher Porosität. Dies wurde dadurch erreicht, dass der Binderanteil variiert wurde. Es wurden dazu nur Produkte mit einer sehr großen Verbreitung in der Papier- und Kartonindustrie ausgewählt, die zudem von den Herstellern oder in der Literatur gut charakterisiert worden waren (siehe Tab. 3).

**Tab. 3:** Verwendete Bindemittel und deren Eigenschaften

Abk.	Typ	Lieferform
SB	Styrol-Butadien	Wässrige Dispersion mit 50 % Feststoff; pH = 6,5
SA	Styrol-Acrylat	Wässrige Dispersion mit 50 % Feststoff; pH = 8

**Vorstriche:  
Verwendete  
Pigmente**

Für die Untersuchungen wurden jeweils eine Kaolin- und eine Calciumcarbonat-sorten verwendet, die häufig für Vorstriche in der Papierindustrie eingesetzt werden. Beide Pigmentsorten unterscheiden sich sehr stark in der Form und Größenverteilung der Pigmentpartikel (siehe Tab. 4).

**Tab. 4:** Verwendete Pigmente und deren Eigenschaften

Code	Typ	Einsatzformen	Beschreibung der Pigmentteilchen
Kaolin	Kaolin	Slurry (FG <sup>(1)</sup> : 62,5 %) oder Pulver	Teilchenform: Plättchen  Größenverteilung: 65% < 2 µm 50% < 1 µm  Aspect Ratio: 32
GCC-60	Calciumcarbonat (GCC, grob-körnig)	Slurry (FG <sup>(1)</sup> : 78 %) oder Pulver	Teilchenform: kugelförmig  Größenverteilung: 60% < 2 µm 38% < 1 µm  Aspect Ratio: ca. 1

<sup>(1)</sup> FG = Feststoffgehalt

**6.2 Herstellen von Mustern****Labormuster**

Für die Untersuchungen wurden Muster mit einem dreischichtigem Aufbau (Rohpapier – Vorstrich – Barrierebeschichtung) hergestellt. Dazu wurden die bereits beschriebenen Rohpapiere und Rohstoffe eingesetzt. Durch Zugabe von 10, 30 und 60 Teilen Binder (vgl. Tab. 5) wurde bei den Vorstrichen die Bindemittelmenge systematisch erhöht und damit das zwischen den Pigmenten noch vorhandene freie Volumen erniedrigt. Zum Vergleich wurden abschließend die reinen Bindemittel auf die Rohpapiere in gleicher Menge aufgetragen. Auf die Vorstriche wurden die Barrieremittel in zwei verschiedenen Auftragsgewichten appliziert.

**Streichfarben-  
herstellung**

Die Streichfarben für die Vorstriche wurden entsprechend Tab. 5 angemischt und auf pH 8,5-9 eingestellt. Es erfolgte keine weitere Zugabe von Additiven, wie z.B. Verdicker, um die Zusammensetzung der Streichfarbe möglichst einfach zu gestalten. Die Feststoffgehalte wurden auf jeweils (50 ± 1)% eingestellt.

**Tab. 5:** Formulierungstabelle für 8 verschiedene Vorstriche

Komponente	SB-V1 (L)	SB-V2 (L)	SB-V3 (L)	SB (L)	SA-V1 (L)	SA-V2 (L)	SA-V3 (L)	SA (L)
Kaolin	100	100	100	0				
GCC-60					100	100	100	0
SB-Binder	10	30	60	rein*				
SA-Binder					10	30	60	rein*

\*Anmerkung: Reines Bindemittel

**Auftragen der Vorstriche und Beschichtungsmittel**

Die Streichfarben für die Vorstriche wurden mit Hilfe eines Draht rakelgeräts auf die Rohpapiere aufgetragen. Die gestrichenen Muster wurden für 90 s im Trockenschrank bei 150°C getrocknet. Das Auftragsgewicht wurde innerhalb der Versuchsreihe konstant gehalten und betrug  $(15 \pm 1) \text{ g/m}^2$ .

Auf die Muster SB-V1 bis SB-V3 und SA-V1 bis SA-V3 wurden ebenfalls mit einem Draht rakelgerät die bereits beschriebenen Beschichtungsmittel in einem niedrigen und einem höheren Auftragsgewicht aufgetragen. Die Trocknung der Beschichtung erfolgte jeweils im Trockenschrank bei 150°C für 90 s. Die beiden Auftragsgewichte betragen  $(5 \pm 1) \text{ g/m}^2$  und  $(15 \pm 1) \text{ g/m}^2$ .

**Ergänzende Versuchsreihen**

Für die Entwicklung von Modellansätzen war es notwendig, an den Vorstrichen ergänzende Untersuchungen durchzuführen. Diese dienten vor allem dazu, die Porosität von kaolin- und calciumcarbonathaltigen Vorstrichen näher zu untersuchen. Die Streichfarben wurden entsprechend Tab. 6 und analog den vorher erwähnten Vorstrichfarben abgemischt. Das Auftragsgewicht betrug jeweils  $(15 \pm 1) \text{ g/m}^2$ .

**Tab. 6:** Formulierungstabelle für ergänzende Untersuchungen an calciumcarbonat- und kaolinhaltigen Vorstrichen

	Versuchsreihe 1						
Code	Kaolin/20	Kaolin/30	Kaolin/40	Kaolin/50	Kaolin/60	Kaolin/70	Kaolin/80
Kaolin	100	100	100	100	100	100	100
MSB	20	30	40	50	60	70	80
	Versuchsreihe 2						
Code	GCC-60/20	GCC-60/40	GCC-60/60	GCC-60/100	GCC-60/200	GCC-60/400	SA
GCC-60	100	100	100	100	100	100	
SA-Binder	20	40	60	100	200	400	rein*

\*Anmerkung: Reines Bindemittel

**Muster im kleintechnischen Maßstab**

Im kleintechnischen Maßstab wurde eine geringere Anzahl an Mustern als im Labormaßstab hergestellt. Die Versuche wurden nur mit einem Substrat, dem ungestrichenen Faltschachtelkarton, durchgeführt. Der Versuchsplan wurde nach Auswertung der Labormuster erstellt, bei dem sich sehr niedrige Durchlässigkeiten bereits bei 30 Teilen Binder im Vorstrich ergeben hatten. Zusätzlich dazu wurden wiederum die reinen Bindemittel aufgetragen, um entsprechende Referenzmuster zu erzeugen. Der Versuchsplan ist in Tab. 7 dargestellt.

**Tab. 7:** Formulierungstabelle für 4 verschiedene Vorstriche

Komponente	SB-V2 (T)	SB (T)	SA-V2 (T)	SA (T)
Kaolin	100			
GCC1			100	
SB-Binder	30	rein*		
SA-Binder			30	rein*

\*Anmerkung: Reines Bindemittel

**Herstellung der kleintechnischen Muster**

Die Streich- und Beschichtungsversuche wurden an zwei verschiedenen Anlagen durchgeführt, und zwar:

- Eine Beschichtungsmaschine der Fa. Jagenberg mit einer Arbeitsbreite von 300 mm und einer Antriebsgeschwindigkeit von 10 m/min wurde für die Vorstriche verwendet.
- Eine Coating-Unit CU5 der Fa. Sumet mit einer Arbeitsbreite von 250 mm und einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 5 m/min wurde zum Auftragen der Beschichtungsmittel eingesetzt.

**6.3 Prüfungen**

**Messverfahren**

Für die Bewertung der Papiermuster wurden die in Tab. 8 aufgeführten Messverfahren verwendet. Bezüglich der Durchführung sei auf die genannten Normen und Standards verwiesen.

**Tab. 8:** Verwendete Methoden zur Charakterisierung von Papiermustern

Parameter	Messmethode
Flächenbezogene Massen der Vorstriche und Dispersionsbeschichtungen	Gravimetrisch (Hausmethode)
Wasserdampfdurchlässigkeit, gravimetrisch	DIN 53122 Teil 1 (08/2001)
Sauerstoffpermeabilität mit trockenem Gas	DIN 53380 Teil 3 (07/1998)
Oberflächentopographie und Schichtdickenbestimmungen mit Rasterelektronenmikroskop	Gerätevorschrift bzw. Hausmethode (siehe dazu Ref. [22])
Oberflächenspannung nach der Randwinkelmethode	Hausmethode: PTS-PP: 103/85

Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen	DIN 53 120 Teil 1
Rauhigkeit nach Bendtsen	DIN 53108 (01/1995)

## 6.4 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

**Vorbemerkung** In den folgenden Abschnitten wird eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse der experimentellen Projektphase gegeben ohne im Detail auf Einzelergebnisse einzugehen. Im Vordergrund steht dabei die separate Betrachtung der Einzelschichten, deren Eigenschaften und Besonderheiten sowie deren Auswirkungen auf die Gasdurchlässigkeiten.

**Rohpapiere**

- Es wurde festgestellt, dass die Rohpapiere über ihre Rauheit, Porosität und Dichte einen Einfluss auf die Gasdurchlässigkeiten der Vorstriche ausüben können. Der Einfluss anderer Größen, wie z.B. der Oberflächenenergie, erwies sich dagegen als sehr gering.
- Der Beitrag der Rohpapiere zu den Gasdurchlässigkeiten war nach dem Aufbringen der Vorstriche und Barrierebeschichtungen meist nur mehr gering. Für kaolinhaltige Vorstriche war er insgesamt größer als für GCC-haltige.

**Vorstriche**

- Als Folge des einheitlichen Auftragsgewichts waren die Schichtdicken der Vorstriche im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. An Querschnittaufnahmen wurde ein Mittelwert von  $(8,7 \pm 1,9) \mu\text{m}$  bestimmt. Erwartungsgemäß waren GCC- und kaolinhaltige Vorstriche im Rasterelektronenmikroskop deutlich zu unterscheiden. Effekte, die auf unterschiedliche Bindemittelmengen zurückgeführt werden konnten, waren dagegen in den Aufnahmen nicht erkennbar.
- Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Vorstriche nahm mit steigenden Bindemittelanteilen ab. Ergänzende Untersuchungen zeigten, dass es im Bereich sehr hoher Bindemittelmengen ( $> 80$  Teile) zum Teil wieder zu Zunahmen kommt. Bei den kaolinhaltigen Vorstrichen trat bei Bindemittelanteilen von 30-50 Teilen eine abrupte und sehr starke Absenkung der Wasserdampfdurchlässigkeiten auf. Eine ähnlich starke Absenkung konnte bei den GCC-haltigen Vorstrichen nicht beobachtet werden.
- Trotz der unterschiedlichen Pigmentformen gelang es mit beiden Vorstrichsystemen die Filmbildung der Barrierebeschichtung gut zu stabilisieren und in vergleichbarer Weise zu beeinflussen. Insgesamt betrachtet hatte das Aufbringen der Vorstriche auf die Qualität der nachträglich aufgetragenen Barrierschichten einen deutlich positiven Einfluss.
- Die Sauerstoffdurchlässigkeiten der Vorstriche waren allesamt so groß, dass sie mit der zur Verfügung stehenden Messtechnik, die ein oberes Detektionslimit von  $5000 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{d})$  aufwies, nicht mehr erfasst werden konnten.

---

**Barrierebeschichtungen**

- Die Barrieremittel wurden in zwei Auftragsgewichten appliziert, nämlich 5 und 15 g/m<sup>2</sup>. Die anhand von elektronenmikroskopischen Untersuchungen ermittelten Schichtdicken lagen für 5 g/m<sup>2</sup> bei 2-3 µm, für 15 g/m<sup>2</sup> bei 6-8 µm, jeweils bei einer Unsicherheit von etwa 1 µm.
- Die im Labor auf die Vorstriche aufgetragenen Schichten waren in der Regel defektfrei. Nur bei Wachsbeschichtungen wurden bei geringen Auftragsmengen Defekte entdeckt, die entweder als Pinholes oder Pigmentdurchbrüche interpretiert werden konnten.
- Die Wasserdampfdurchlässigkeiten konnten bereits mit der geringen Auftragsmenge von 5 g/m<sup>2</sup> an MSB, WD und PVDC gegenüber den vorgestrichenen Mustern deutlich erniedrigt werden (< 50 g/(m<sup>2</sup>d)). Die Steigerung des Auftragsgewichts brachte weitere Verbesserungen. In einigen Fällen wurden dabei wirtschaftlich interessante Bereiche erreicht, die für gewöhnlich mit Werten unterhalb von 15 g/m<sup>2</sup> beziffert werden.
- Bei den Sauerstoffdurchlässigkeit konnten für PVDC- und EVOH-Beschichtungen ähnliche Beobachtungen wie bei MSB und WD für die Wasserdampfdurchlässigkeiten gemacht werden. Mit steigenden Auftragsgewichten konnten auch hier deutliche Absenkungen erreicht werden.

---

**Labor- und Technikmuster**

Beim Vergleichen der Ergebnisse von Labor- und Technikmustern war auffällig, dass die Gasdurchlässigkeiten der Labormuster zum Teil deutlich kleiner waren. Nachgeschaltete Untersuchungen zeigten, dass bei den Beschichtungen der Technikmuster Fehlstellen vorhanden waren, obwohl die Auftragsmengen und Dicken der Vorstriche und Barrierebeschichtungen im Wesentlichen die gleichen wie bei den Labormustern waren.

---

**Schlussfolgerung für Modellentwicklung**

Aus der experimentellen Projektphase konnten für die Modellentwicklung folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Der Einfluss des Rohpapiers auf die Gasdurchlässigkeiten von Dreischichtsystemen ist gering. Er kann daher in erster Näherung vernachlässigt werden. Soll er dennoch Berücksichtigung finden, reichen einfache, empirische Abschätzungen aus.
  - Der Vorstrich mit seinen zwei Hauptkomponenten, Pigmente und Binder, bildet ein komplexes System, dessen Einfluss auf die Gasdurchlässigkeiten aber so groß sein kann, dass er nicht mehr vernachlässigbar ist. Einen sehr wichtigen Einfluss auf die Gasdurchlässigkeit übt die Porosität des Vorstrichs aus, die im Wesentlichen über die Pigmentart und den Bindemittelanteil gesteuert werden kann.
  - Den stärksten Einfluss auf die Gasdurchlässigkeiten üben erwartungsgemäß die Barrierschichten aus. Die Wirkung wird aber maßgeblich durch Defekte beeinflusst.
-



## 7 Phase der Modellentwicklung

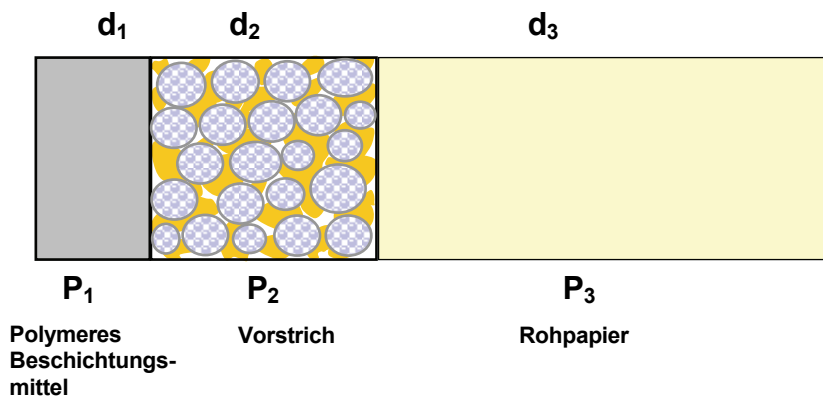
### Betrachtung von Dreischichtsystemen

Die im Folgenden beschriebenen Modellbetrachtungen beschränken sich auf Dreischichtsysteme (siehe Abb. 4) bestehend aus folgenden Einzelschichten:

**Schicht 1:** Polymeres Beschichtungsmittel,

**Schicht 2:** pigmenthaltiger Vorstrich,

**Schicht 3:** Rohpapier bzw. -karton (Faserschicht).



**Abb. 4:** Schematische Darstellung eines Verpackungspapiers aufgebaut aus drei Einzelschichten.

### Gasdurchlässigkeiten von Dreischichtsystemen

Für ein System aus drei Einzelschichten gilt nach Gl. 12 für die gesamte Gasdurchlässigkeit:

$$\frac{d_G}{P_G} = \frac{1}{Q} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{Q_i} = \frac{d_1}{P_1} + \frac{d_2}{P_2} + \frac{d_3}{P_3} \quad (\text{Gl. 13})$$

Wobei Q stellvertretend für die Wasserdampf- oder Sauerstoffdurchlässigkeit steht. P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> und P<sub>3</sub> stellen die entsprechenden Permeabilitätskoeffizienten der Einzelschichten mit den Schichtdicken d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub> und d<sub>3</sub> dar.

Für die Modellierung war nun eine getrennte Betrachtung der einzelnen Schichten mit ihren spezifischen Charakteristika erforderlich. Die theoretische Basis für die Modelle ist in groben Zügen bereits in Kap. 4 beschrieben worden.

## 7.1 Modellierung der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten

### 7.1.1 Polymeres Beschichtungsmittel

#### Behandlung analog Kunststofffolien

In der Annahme, dass das polymere Beschichtungsmittel einen geschlossenen und defektfreien Film ausbildet, kann diese Schicht wie die Kunststoffschicht einer Folie behandelt und das Lösungs-Diffusions-Modell angewendet werden. Für die Gasdurchlässigkeiten gilt dann:

$$Q_1 = \frac{P_1}{d_1} \quad (\text{Gl. 14})$$

---

**Eingangsdaten** Entscheidend für die Berechnung der Durchlässigkeiten sind die Permeabilität des polymeren Materials ( $P_1$ ) und die Dicke ( $d_1$ ). Der Permeabilitätskoeffizient  $P_1$  ist eine Materialkonstante und kann der Literatur entnommen oder im Labor bestimmt werden. Die Schichtdicke  $d_1$  kann ebenfalls experimentell bestimmt (z.B. mittels Mikroskopie) oder aber über Auftragsgewicht, Feststoffgehalte und Dichten abgeschätzt werden.

---

### 7.1.2 Vorstriche

**Annahmen für die Modellierung** Für die Modellierung der Gasdurchlässigkeiten der Vorstriche wurden zunächst folgende Annahmen getroffen:

- Der Vorstrich besteht aus zwei Hauptbestandteilen, den Pigmenten und den Bindern. Andere Komponenten in realen Vorstrichen, wie Rheologiemodifizierer o.ä., werden aufgrund ihrer komplexen Wirkung nicht betrachtet, obwohl sie als Strukturbildner sicher einen gewissen Einfluss ausüben können.
- Die verschiedenen Pigmente werden einzeln betrachtet, wobei GCC und Kaolin stellvertretend für kugel- und plättchenförmige Pigmente ausgewählt wurden.
- Die Porosität des Vorstrichs wird durch die Mengenverhältnisse zwischen Pigment und Binder sowie der Größe und Form der Pigmentteilchen bestimmt.

---

**Schlüsselgrößen** Schlüsselgrößen für die weitere Modellierung des Vorstrichs sind dabei die Pigmentvolumenkonzentration (PVK), die kritische Pigmentvolumenkonzentration (kPVK) und das freie Volumen bzw. die Porosität. Diese Begriffe verdienen eine eingehendere Betrachtung.

---

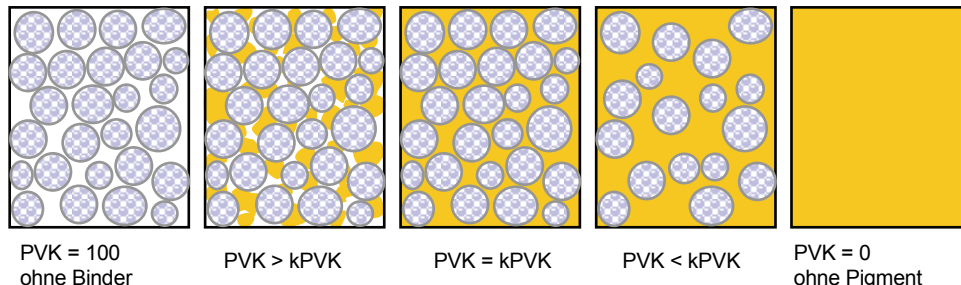
**PVK und kPVK** Die Pigmentvolumenkonzentration PVK [23] ist definiert als:

$$PVK = \frac{V_P}{V_P + V_B} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 15})$$

$V_P$  ist dabei das Volumen des Pigments, welches, z.B. aus Masse und Dichte, berechnet werden kann.  $V_B$  steht für das Volumen des getrockneten Bindemittels. In Abb. 5 ist dargestellt wie, ausgehend von einer Pigmentschüttung, durch Einbringen steigender Bindemittelmengen, die PVK abnimmt. Die Konzentration, bei der alle Poren zwischen den Pigmentteilchen vom Bindemittel benetzt und aufgefüllt werden, wird als kritische Pigmentvolumenkonzentration (kPVK, vgl. Ref. [37]) bezeichnet. Die kPVK markiert gemeinhin den Punkt, an dem sich Eigenschaften wie Gasdurchlässigkeiten relativ sprunghaft ändern können. Aus diesem Grund müssen für die Modellierung der Gasdurchlässigkeiten von

---

Vorstrichen zwei Fälle unterschieden werden, die jeweils separat zu betrachten sind, nämlich  $KVK > kPVK$  und  $KVK \leq kPVK$ .



**Abb. 5:** Schematische Darstellung der Struktur von Vorstrichen bei fallender Pigmentvolumenkonzentration (Erläuterungen siehe Text).

### Freies Volumen und Porosität

Als freies Volumen wird allgemein das Volumen verstanden, welches für einen Platzwechsel von Molekülen, z.B. infolge von Diffusionsvorgängen, zur Verfügung steht [11]. Im weiteren Verlauf des Berichts soll unter freiem Volumen hauptsächlich das noch vorhandene, mit Luft gefüllte Hohlraumvolumen (engl. void fraction [24]) verstanden werden. In Abb. 5 markieren die gezeigten Zustände zwischen  $PVK = 100$  und  $PVK = kPVK$  den Bereich, an dem freies Volumen in der eben definierten Art in abnehmendem Maß vorhanden ist. Die Porosität eines Materials schließlich ist definiert als das Verhältnis von freiem Volumen zu Gesamtvolumen.

### $PVK > kPVK$

In diesem Bereich liegen die Vorstriche als poröse Schichten mit einem sehr hohen anorganischen Anteil vor. Die Permeation kann nach den in Kap. 4.2 genannten Mechanismen der Diffusion (vgl. dazu insbesondere Abb. 2) behandelt werden. Im Zuge einer späteren schnellen und unkomplizierten Anwendbarkeit wurden Festkörperdiffusion, Kapillarkondensation, Oberflächen- und Knudsendiffusion vernachlässigt.

### Berücksichtigung der Normaldiffusion in porösen Schichten

Zur Modellierung der Gasdurchlässigkeiten wurde ausschließlich die Normaldiffusion in porösen Strukturen betrachtet. Es gilt entsprechend Kap. 4 der Ansatz:

$$Q_2 = D_{eff} \frac{\Delta c}{d_2} = D \frac{\varepsilon_P}{\tau_P} \frac{\Delta c}{d_2} = D \cdot f_P \cdot \frac{\Delta c}{d_2} \quad (\text{Gl. 16})$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  für Wasserdampf und Sauerstoff in Luft kann aus einschlägigen Tabellenwerken entnommen werden [25]. Die Dicke  $d_2$  ist aus Abschätzungen über Auftragsgewicht und Dichte oder aber über mikroskopische Aufnahmen von Papierquerschnitten zugänglich.  $\Delta c$  ist für die jeweiligen experimentellen Messbedingungen konstant. Für die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit bedeutet dies eine Differenz in der relativen Luftfeuchte von 85 % bei einer Temperatur von 23°C, die einem  $\Delta c$  von 17,465 g/m<sup>3</sup> [26] entspricht. Der Anteil an Sauerstoff in einem Oxtran-Gerät beträgt während der Messung auf der zu prüfenden Seite 100 % und wird auf der gegenüberliegenden Seite

---

durch das Formiergas stark verdünnt und abtransportiert.

---

### Ermittlung der Porositäten und Tortuositäten

Bedeutend schwieriger gestaltete sich die Abschätzung der Porositäten und der Tortuositäten. Die Porosität kann über das freie Volumen ermittelt werden, welches aus den Dichtedaten der Pigmentschüttung, der Pigmente selbst und der Bindemittel berechnet werden kann.

Die Tortuosität von granulären Partikelsystemen war bisher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen insbesondere in der Geologie und Bodenkunde [27, 28, 29, 30]. Auch Computersimulationen [31] wurden benutzt, um die Porosität und Tortuosität von Pigmentschüttungen zu berechnen. Verwendet man diese Daten zur Berechnung der Gasdurchlässigkeiten nach Gl. 16, erhält man allerdings Ergebnisse, die deutlich zu groß sind. Die Ursache dafür dürfte sein, dass nur ein geringer Bruchteil der Poren die Durchgängigkeit der Gase von einer Seite der Schicht auf die andere ermöglicht. Vielen Poren enden innerhalb der Schicht und bilden für die Gasdiffusion gewissermaßen „Sackgassen“. Aus diesem Grund wurde in Gl. 16 der Quotient aus  $\varepsilon_p$  und  $\tau_p$  zu einem Effektivitätsfaktor  $f_p$  zusammengefasst und für GCC und Kaolin experimentell bestimmt und für weitere Berechnungen hinterlegt. Diese Vorgehensweise erschien angebracht, da alle weiteren theoretischen Ansätze entweder zu komplex oder zu ungenau waren.

---

### PVK $\leq$ kPVK

In diesem Bereich liegen, vereinfacht ausgedrückt, polymere Schichten vor, die anorganische Pigmentpartikel als Füllstoffe enthalten. Recherchen in der Literatur haben vor allem zu zwei Modellansätzen geführt, die für den vorliegenden Fall die nötige einfache Struktur besitzen. Dazu gehören der Ansatz von DeLassus [23] sowie der Ansatz von Nielson [32] und Yano et al. [33, 34]. Beide Ansätze wurden für Modellrechnungen eingesetzt und sollen in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

---

### Ansatz nach DeLassus

Das Modell erlaubt Aussagen über die mittlere Durchlässigkeit von Mehrphasensystemen. Angewendet auf die Vorstriche ergibt sich für deren Gasdurchlässigkeit folgende Beziehung:

$$Q_2 = \frac{P_M}{d_2} = \frac{1}{d_2} (\Phi_B P_B + \Phi_P P_P) \quad (\text{Gl. 17})$$

Wobei  $P_M$  die mittlere Permeabilität der Schicht ist,  $\Phi_B$  und  $\Phi_P$  die Volumenanteile von Binder und Pigment bezogen auf das Gesamtvolumen symbolisieren und  $P_B$  und  $P_P$  die Einzelpermeabilitäten darstellen.

Da angenommen werden kann, dass die Permeabilität des Pigments  $P_P$  sehr viel kleiner als die Permeabilität des Bindemittels  $P_B$  ist, vereinfacht sich Gl. 17 zu:

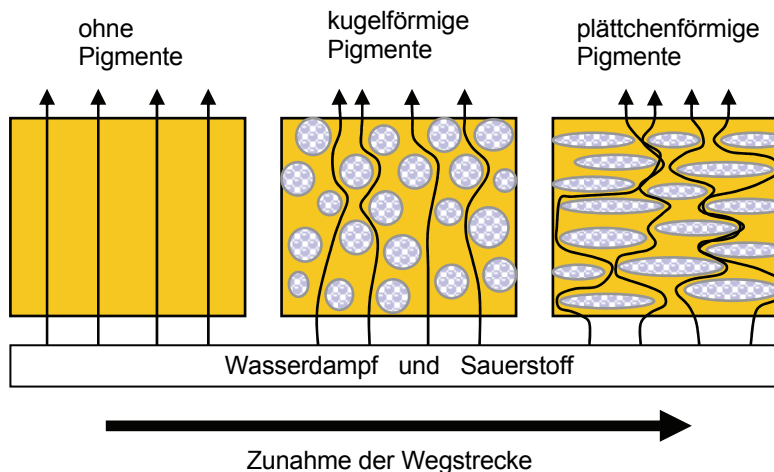
$$Q_2 = \frac{\Phi_B \cdot P_B}{d_2} \quad (\text{Gl. 18})$$

Ähnlich wie in den früher besprochenen Fällen können  $P_B$  Literaturstellen und  $d_2$  entsprechenden Untersuchungen oder Abschätzungen entnommen werden. Der Volumenanteil an Bindemittel kann aus Dichtedaten ermittelt werden.

---

**Ansatz nach Nielson und Yano et al.**

Der zweite betrachtete Modellansatz wurde Veröffentlichungen von Nielson [34] und Yano et al. [35] entnommen. Er beruht darauf, dass die Pigmente als undurchlässige Hindernisse für die Permeation von Gasen betrachtet werden. Die Gase können sich dann nur im polymeren Binder durch Diffusion fortbewegen, die Pigmente müssen dabei umgangen werden. Daraus resultiert eine Verlängerung der Diffusionsstrecke innerhalb der Schicht (siehe Abb. 6). Diese sollte sich bei plättchenförmigen Pigmenten stärker bemerkbar machen als bei kugelförmigen.



**Abb. 6:** Schematische Darstellung der Permeationsvorgänge nach Nielson und Yano in polymeren Schichten mit unterschiedlich geformten Pigmentpartikeln

**Berechnung der Gasdurchlässigkeiten**

Für die Abschätzung der gesamten Wegstrecke  $d'$  eines Gases bei Anwesenheit von Pigmentteilchen gilt:

$$d' = d + d \cdot \frac{LV_f}{2W} \tag{Gl. 19}$$

Dabei bedeuten  $d$  die Schichtdicke,  $L$  die mittlere Länge der Pigmentpartikel,  $W$  die mittlere Dicke und  $V_f$  der Volumenanteil der Pigmentpartikel bezogen auf das Gesamtvolumen der Beschichtung. Der Tortuositätsfaktor  $\tau_p$  beträgt:

$$\tau_p = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{LV_f}{2W} \tag{Gl. 20}$$

Dies führt schließlich zu folgender Beziehung für die Gasdurchlässigkeit  $Q_2$  :

$$Q_2 = \frac{P_{eff}}{d_2} = \frac{1}{d_2} \frac{P_B}{\tau} \tag{Gl. 21}$$

Wobei  $P_B$  die Permeabilität des polymeren Binders darstellt.

### 7.1.3 Rohpapier (Faserschichten)

**Einflussfaktoren Dichte und Dicke** Die Vorgänge beim Durchgang von Gasen durch die Rohpapiere sind ähnlich komplex wie bei porösen Vorstrichen. Aus diesem Grund sollen zwei pragmatische Ansätze zur Abschätzung der Rohpapierpermeabilitäten  $P_3$  besprochen werden:

Ansatz 1: Die Permeabilität  $P_3$  durch diese Schicht ist so groß und damit ihr Einfluss so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

Ansatz 2: Ein Ansatz basierend auf experimentellen Daten des effektiven Diffusionskoeffizienten und Papierdichten.

Ansatz 1 soll in jedem Fall als einziger Ansatz bei der Ermittlung von Sauerstoffdurchlässigkeiten verwendet werden. Hier haben sich die Durchlässigkeiten von porösen Faserschichten als so hoch erwiesen, dass eine Vernachlässigung als gerechtfertigt erscheint. Für die Wasserdampfdurchlässigkeiten soll auch Ansatz 2 in Betracht gezogen werden, der im Folgenden näher erläutert wird.

---

**Empirischer Ansatz zur Abschätzung von  $Q_3$**

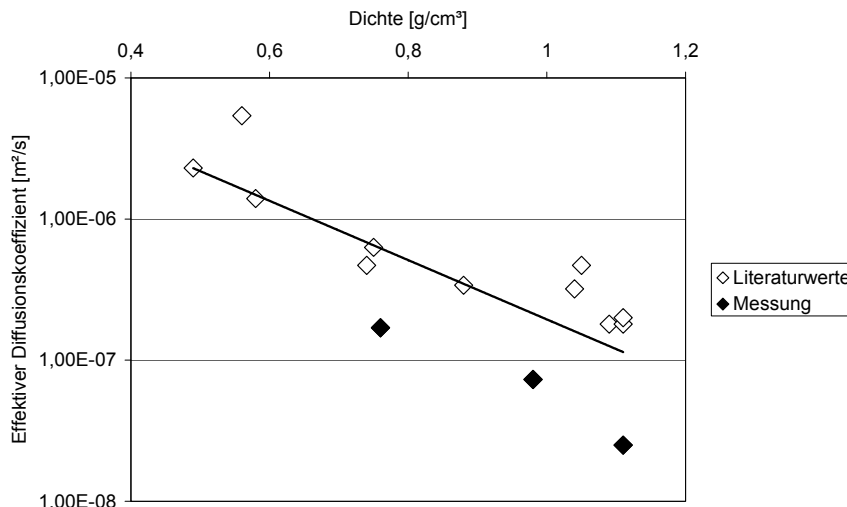
Messungen des effektiven Diffusionskoeffizienten an einer breiten Vielfalt von ungestrichenen Papieren hat ergeben, dass der Haupteinflussfaktor auf die Wasserdampfdiffusion die Massendichte der Papiere ist [35]. Es gilt:

$$Q_3 = D_{eff} \cdot \frac{\Delta c}{d_3} \quad (\text{Gl. 22})$$

Mit Gl. 22 lassen sich aus den Wasserdampfdurchlässigkeiten die effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmen. Aus Abb. 7 wird deren Abhängigkeit von den Papierdichten erkennbar. Die Abbildung enthält sowohl Literaturwerte aus [37] als auch die Werte für die drei untersuchten Rohpapiere. Aus der Korrelation lassen sich nun Schätzwerte für die Durchlässigkeiten unbekannter Streichrohpapiere gewinnen, sofern deren Dichten bekannt sind. In der Praxis kann die Dichte eines Papiers sehr schnell aus der flächenbezogenen Masse und der Dicke ermittelt werden.

---

**Korrelation der Rohpapierdichten mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten**



**Abb. 7:** Korrelation des effektiven Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf durch ungestrichene Papiere und Kartons verschiedener Dicken (Werte aus [37] und eigene Messungen).

**7.2 Austesten der Modelle und Modellrechnungen**

**7.2.1 Ermittlung der kritischen Pigmentvolumenkonzentration (kPVK)**

**Ermittlung der kPVK**

Wie bereits erwähnt, ist im Hinblick auf Abschätzungen der Gasdurchlässigkeit von Vorstrichen die kPVK eine sehr wichtige Größe. Im Zuge der Literaturrecherchen haben sich zwei Möglichkeiten zur Ermittlung der kPVK herauskristallisiert, nämlich die Ermittlung aus der Ölzahl und Abschätzung anhand von Packungsmodellen. Beide sollen im Folgenden näher erläutert und die ermittelten Werte miteinander verglichen werden.

**Berechnung der kPVK aus der Ölzahl**

In erster Näherung kann unter der Annahme, dass das Öl bei der Ölzahlbestimmung die Poren der Pigmentschüttung vollständig ausfüllt und nicht in nennenswerten Mengen vom Pigment absorbiert wird, die kPVK mit Hilfe der Öl- und Pigmentdichten berechnet werden [37]. Es gilt:

$$kPVK = \frac{\frac{100g}{\rho(Pigment)}}{\frac{\text{Ölzahl}}{\rho(\text{Öl})} + \frac{100g}{\rho(Pigment)}} \tag{Gl. 23}$$

Die Ergebnisse für GCC-60 und Kaolin sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die Dichte des Öls betrug 0,93 g/cm³. Die Dichten der beiden Pigmente wurden der Literatur [36] entnommen.

**Berücksichtigung der Ölabsorption**

In zweiter Näherung kann die von den Pigmenten absorbierte Ölmenge abgeschätzt und in der Berechnung der kPVK berücksichtigt werden. Dabei wird von Bierwagen [37] angenommen, dass sich das absorbierte Öl als gleichmäßige Schicht um die Pigmentpartikel legt. Berücksichtigt werden ferner die Korngrößenverteilung des Pigments und dessen Ölabsorption. Es würde zu weit führen, die einzelnen Schritte der Berechnung detailliert darzulegen. Stattdessen sei auf die Darstellung in Ref. [37] verwiesen.

**Abschätzung aus Packungsmodellen**

Unter der Annahme, dass Pigmente aus gleich großen Kugeln bestehen, können aus der Kristallographie wohl bekannte Packungsmodelle zur Abschätzung der kPVK angewendet werden. Im Fall der dichtest möglichen Anordnung, der hexagonal dichtesten Kugelpackung, ergibt sich ein Wert von 74,1 %. Experimentelle Untersuchungen an Kugeln verschiedener Materialien zeigen, dass für Schüttungen die Packungsdichte geringer ist. Sie liegt in der Regel zwischen 58,9 % und 63,9 %.

**Werte aus Computersimulationen**

Computersimulationen zur Ermittlung von Packungsdichten unterschiedlich geformter Partikel bilden ebenfalls eine Möglichkeit, zu einem Wert für die kPVK zu kommen. Insbesondere für Kaolin liefern Modelle für sphärische Teilchen keine vernünftigen Resultate. Alam et al. [33] geben im Rahmen von Simulationen einen Wert von 64 % für die Porosität von plättchenförmigen Teilchen mit einem Aspekt Ratio von 28, welches sehr nahe dem Aspekt Ratio des eingesetzten Kaolins von 32 liegt. Dies würde einer kPVK von 36 % entsprechen. Für sphärische Teilchen gibt Ref. [38] einen Wert für die maximale Packungsdichte von 64 %, der aber in der Praxis bei geringfügigen Abweichungen von der spärlichen Geometrie kleiner sein dürfte.

**Vergleich der Resultate**

**Tab. 9:** Vergleich verschiedener Methoden zur Berechnung und Abschätzung der kPVK

Methode	kPVK von GCC-60	kPVK von Kaolin
Berechnung aus Ölzahl (1. Näherung)	55,4 %	34,6 %
Berechnung aus Ölzahl (2. Näherung)	67,3 %	59,0 %
Hexagonal dichteste Kugelpackung	74,1 %	
Schüttung gleich großer Kugeln	58,9-63,9 %	
Computersimulation (Packungsprogramme)	64 %	36 %

Insgesamt gesehen konzentrieren sich die Werte in einem Bereich von ca. 60 % für GCC-60 und von ca. 40 % für Kaolin.



## 7.2.2 Modellrechnungen für vorgestrichene Papiere

### Berechnungsansätze

Basierend auf den in Abschnitt 7.1 beschriebenen Modellen wurden zunächst Berechnungen an vorgestrichenen Papieren durchgeführt und mit den Gasdurchlässigkeiten der Labormuster verglichen. Es gelten dabei insbesondere für die in den nächsten Abschnitten dargestellten Graphiken folgende Kennzeichnungen:

- (1) Normaldiffusion durch poröse Schichten mit Effektivitätsfaktor  $f_p$  (Gl. 16),
- (2) Modell nach Nielson und Yano et al. entsprechend Gl. 21,
- (3) Modell nach DeLassus entsprechend Gl. 18.

Ansatz (1) ist nur für poröse Striche mit  $PKV > kPVK$  gültig. Ansatz (2) und (3) dagegen für nicht poröse Striche mit  $PVK \leq kPVK$ . Da aber für die  $kPVK$  nur ein Bereich, nicht aber ein exakter Wert ermittelt werden konnte, wurden zum Teil mit Ansatz (1) auch Werte für hohe Bindermengen und mit Ansatz (2) und (3) Werte für kleine Bindermengen berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die zu den Berechnungen verwendeten Eingangsdaten sind in Tab. 10 aufgelistet.

### Eingangsdaten für die Modellrechnungen

**Tab. 10:** Eingangsdaten für die Berechnung der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten vorgestrichener Muster

Eingangsparameter	GCC-Vorstriche	Kaolin-Vorstriche
WDD SA-Binder <sup>(1)</sup>	28 g/(m <sup>2</sup> d)	
WDD SB-Binder <sup>(1)</sup>	6,5 g/(m <sup>2</sup> d)	
WDD MSB <sup>(1)</sup>	0,35 g/(m <sup>2</sup> d)	
SD SB-Binder <sup>(1)</sup>	2,03 · 10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> /(m <sup>3</sup> d)	
Schichtdicke	10 µm	
Dichte Pigment $\rho_P$	2,7 g/cm <sup>3</sup> [38]	2,6 g/cm <sup>3</sup> [38]
Dichte $\rho_S$ Styrolcopolymer <sup>(2)</sup>	1,05 g/cm <sup>3</sup>	
Aspect Ratio L/W	1	32
Porosität $\epsilon_0$ (für $PVK > kPVK$ )	37 %	64 %
Tortuosität $\tau$ (für $PVK > kPVK$ )	1,11 [33]	2,3 [33]
D (Wasserdampf in Luft) <sup>(3)</sup>	2,42 · 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s [27]	
D (Sauerstoff in Luft) <sup>(3)</sup>	1,76 · 10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s [27]	
$\Delta C$ (Wasserdampf)	17,465 g/m <sup>3</sup> [28]	
$\Delta C$ (Sauerstoff)	10 <sup>6</sup> cm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (44,615 mol/m <sup>3</sup> )	

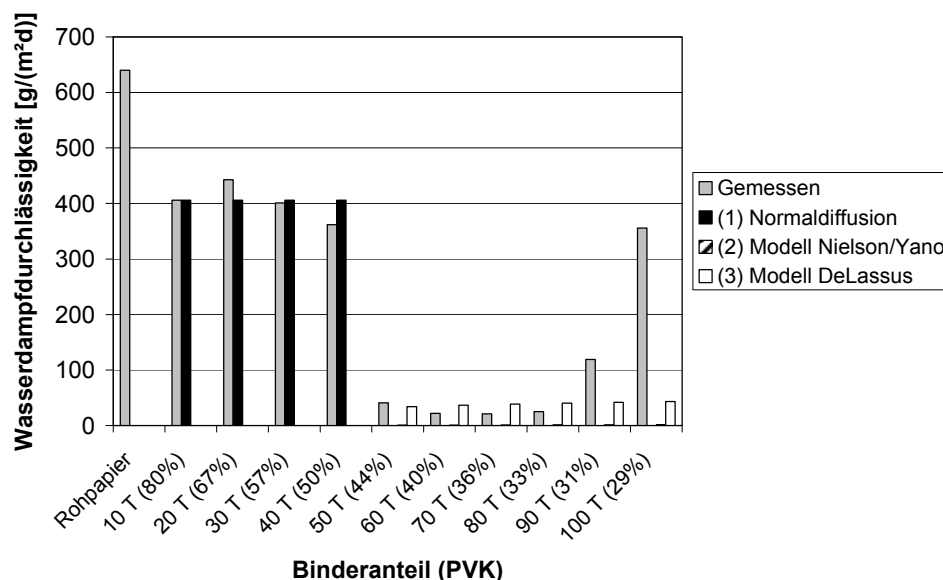
<sup>(1)</sup> Werte jeweils für 100 µm Schichtdicke

<sup>(2)</sup> Mittelwert aus mehreren Literaturwerten für Styrolcopolymer

<sup>(3)</sup> jeweils bei 23°C und 1 atm.

**Wasserdampfdurchlässigkeiten:  
MSB/Kaolin**

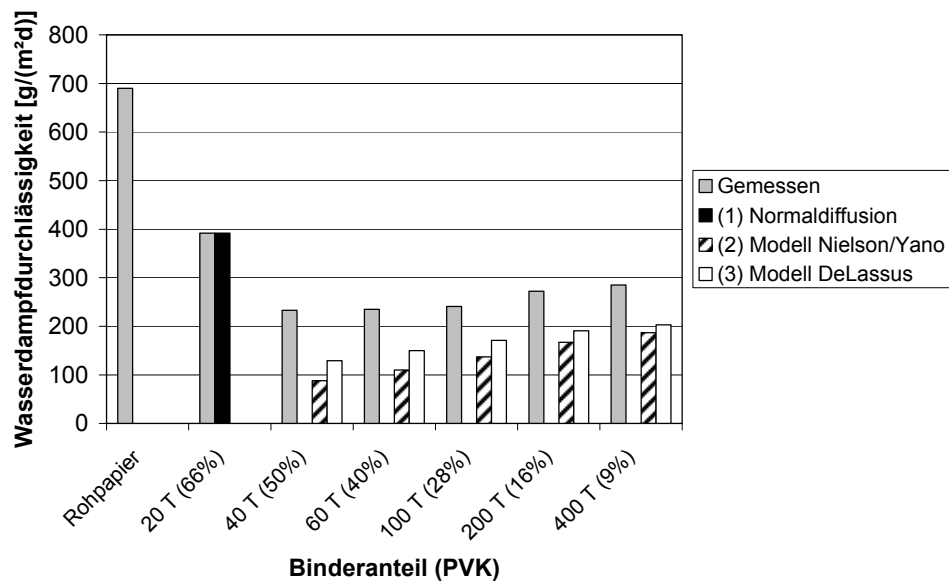
Abb. 8 zeigt einen Vergleich der experimentellen und berechneten Werte für das System MSB/Kaolin auf Kraftpapier K. Die nach Ansatz (1) berechneten Werte stimmen bis 50 Teile Binder gut mit den experimentellen Wasserdampfdurchlässigkeiten überein. Ebenso ist eine gute Übereinstimmung der Werte mit Ansatz (3) zwischen 60 und 80 Teilen Binder erkennbar. In diesem Bereich dürfte nach den Überlegungen von Kap. 7.1.2 die kPVK bereits unterschritten sein. Der Anstieg der Wasserdampfdurchlässigkeit ab 90 Teilen Binder wird von keinem Modell richtig erfasst. Berechnungen nach Ansatz (2) liefern deutlich schlechtere Resultate als nach Ansatz (3).



**Abb. 8:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten für das Vorstrichsystem MSB-Binder/Kaolin auf Kraftpapier.

**Wasserdampfdurchlässigkeiten: SA-Binder/GCC-60**

Ein Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Ergebnissen für das System SA-Binder/GCC-60 auf Faltschachtelkarton F wird in Abb. 9 gegeben. Nach den Überlegungen von Kap. 7.1.2 wird die kPVK bei diesem System schon bei deutlich kleineren Bindemittelanteilen als beim System MSB-Binder/Kaolin erreicht. Daher kann der Ansatz (1) nur bis 20 Teile Binder sinnvoll angewendet werden.

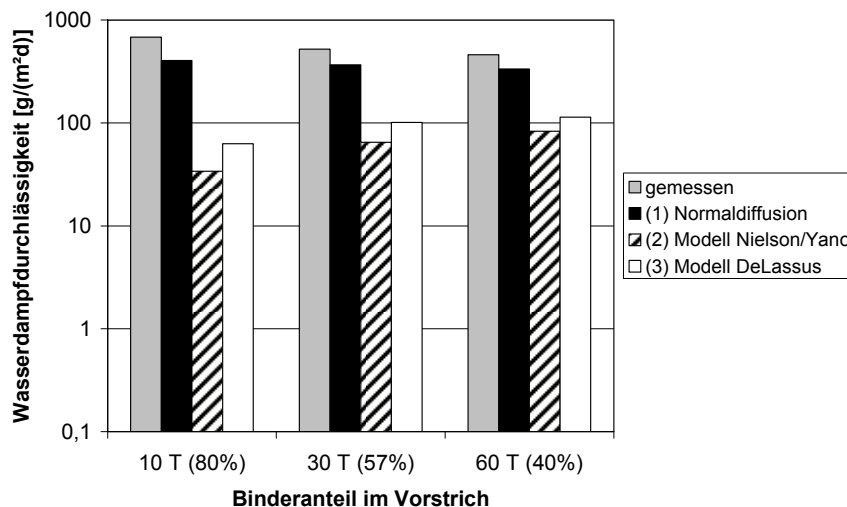


**Abb. 9:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten für das Vorstrichsystem SA-Binder/GCC-60 auf Faltschachtelkarton.

Insgesamt ergeben sich bei allen drei Modellen in ihren jeweiligen Anwendungsbereichen brauchbare Übereinstimmungen zwischen gemessenen und berechneten Werten. Wiederum liefert aber der Ansatz (3) eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als Ansatz (2).

#### Wasserdampfdurchlässigkeiten: SA-Binder/GCC-60

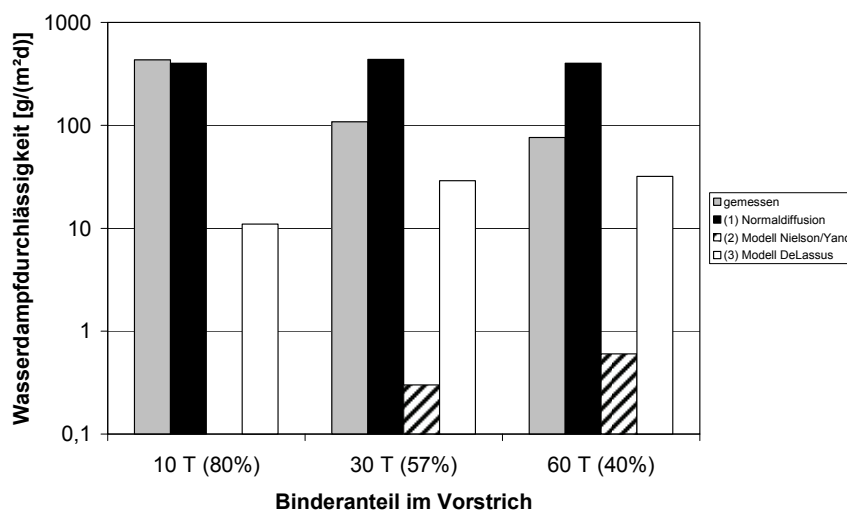
Während bisher Vergleiche mit den experimentellen Ergebnissen der ergänzenden Versuchsreihen durchgeführt wurden, zeigt Abb. 10 nun einen Vergleich mit den Ergebnissen der Hauptversuchsreihe. Betrachtet werden mit SA-Binder/GCC-60 vorgestrichene Kraftpapiere. Der Binderanteil variiert dabei von 10 bis 60 Teilen. Insgesamt wird deutlich, dass mit den Modellansätzen die richtige Größenordnung vorhergesagt werden kann. Die besten Ergebnisse liefert der Ansatz (1). Ab 30 Teilen Binder, d.h. in der Gegend der kPVK, sollten aber auch nach den bisherigen Überlegungen die Ansätze (2) und (3) gute Resultate liefern. Eine Tendenz dazu ist in Abb. 10 erkennbar, trotzdem liegen die Resultate von Ansatz (1) noch näher bei den gemessenen Werten. Diese Befunde könnten ein Hinweis darauf sein, dass auch ab 30 Teilen Binder in abnehmendem Maße noch kleine Bereiche mit porösen Strukturen in den Vorstrichen vorhanden sind.



**Abb. 10:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten für das Vorstrichsystem SA-Binder/GCC-60 auf Kraftpapier.

**Wasserdampfdurchlässigkeiten: SB-Binder/Kaolin**

Etwas andere Verhältnisse liegen im System SB-Binder/Kaolin vor (siehe dazu Abb. 11). Der Ansatz (1) liefert bei 10 Teilen Binder eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Auch bei 30 und 60 Teilen Binder wird mit diesem Modellansatz die richtige Größenordnung der Wasserdampfdurchlässigkeit vorhergesagt. Erkennbar wird aber auch, dass mit steigendem Binderanteil der Ansatz (3) zunehmend bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Werten liefert, während der Ansatz (2) dagegen weitgehend versagt.



**Abb. 11:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten für das Vorstrichsystem SB-Binder/Kaolin auf Kraftpapier.

### 7.2.3 Modellrechnungen für Dreischichtsysteme

#### Berechnungen an Dreischichtsystemen

Mit den an den vorgestrichenen Papieren gewonnenen Erfahrungen wurden nun Modellrechnungen mit den Dreischichtsystemen durchgeführt. Dazu wurden wiederum die in Kap. 7.1 entwickelten Modellansätze für die einzelnen Schichten verwendet. Die Gasdurchlässigkeiten für die Barrierschichten wurden Herstellerangaben oder Literaturstellen entnommen und sind in Tab. 11 zusammengestellt.

**Tab. 11:** Verwendete Gasdurchlässigkeiten für die Berechnung der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten von Dreischichtsystemen

Abk.	Wasserdampfdurchlässigkeit* [g/(m <sup>2</sup> d)]	Sauerstoffdurchlässigkeit* [cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d]
MSB	0,35	---
WD	0,74	---
PVDC	0,12	7,0
EVOH	---	5,8

\* Angaben normiert auf 100 µm Schichtdicke

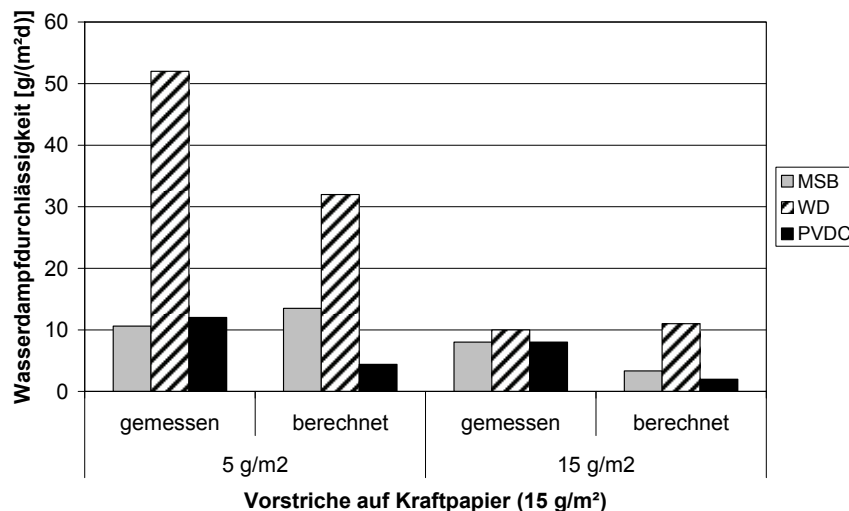
Die Dicken der Beschichtungen wurden Untersuchungen an Papierquerschnitten mit dem Rasterelektronenmikroskop entnommen. Die wichtigsten Ergebnisse sollen in den folgenden Abschnitten an ausgewählten Beispielen dargestellt und besprochen werden.

#### Wasserdampfdurchlässigkeiten: Barrierebeschichtungen auf SA-Binder/GCC-60

In Abb. 12 werden Dreischichtsysteme mit folgendem Schichtaufbau abgehandelt:

- Kraftpapier (170 g/m<sup>2</sup>)
- Vorstrich mit 30 T SA-Binder, 100 T GCC-60 (15 g/m<sup>2</sup>)
- Barrierebeschichtung mit MSB, WD und PVDC (5 und 15 g/m<sup>2</sup>)

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Wasserdampfdurchlässigkeiten erwies sich insgesamt als gut. Die für Beschichtungen mit MSB und PVDC errechneten Werte liegen nahe an den gemessenen Werten. Für WD ergeben sich Abweichungen bei 5 g/m<sup>2</sup> Auftragsgewicht, welche auf Defekte (Pinholes) in der Beschichtung zurückzuführen sein könnten.



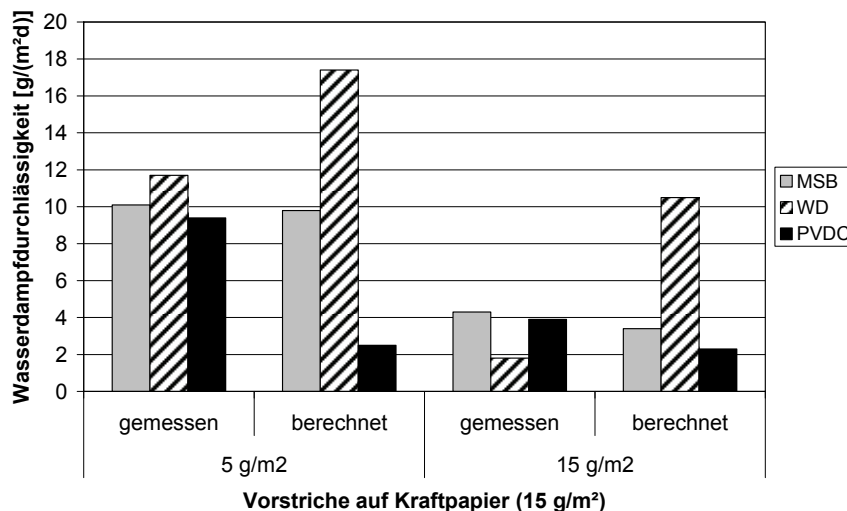
**Abb. 12:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten für ausgewählte Dreischichtsysteme (Schichtaufbau siehe Text).

**Wasserdampfdurchlässigkeiten:  
Barrierebeschichtungen auf  
SB-Binder/Kaolin**

Der Aufbau der in Abb. 13 betrachteten Systeme war wie folgt:

- Kraftpapier (170 g/m<sup>2</sup>)
- Vorstrich mit 30 T SB-Binder, 100 T Kaolin (15 g/m<sup>2</sup>)
- Barrierebeschichtung mit MSB, WD und PVDC (5 und 15 g/m<sup>2</sup>)

Der Schichtaufbau unterscheidet sich somit von dem oben besprochenen System lediglich im Vorstrich, der nun aus SB-Binder/Kaolin besteht. Für die mit MSB beschichteten Muster konnte eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten festgestellt werden. Für die mit WD beschichteten Muster fallen die errechneten Durchlässigkeiten etwas größer als die experimentellen Werte aus, liegen aber insgesamt betrachtet noch vergleichsweise eng beieinander. Die Werte für PVDC zeigen ebenfalls noch eine befriedigende bis gute Übereinstimmung.



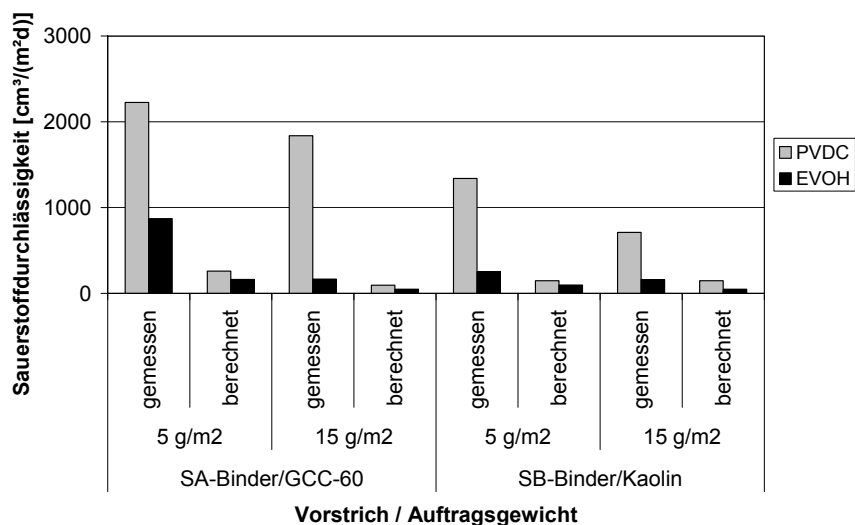
**Abb. 13:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten für ausgewählte Dreischichtsysteme (Schichtaufbau siehe Text).

**Sauerstoffdurchlässigkeiten: Barrierbeschichtungen auf verschiedenen Vorstrichen**

Abschließend sollen die Sauerstoffdurchlässigkeiten von ausgewählten Beispielen betrachtet werden. In Abb. 14 sind dazu Systeme mit folgendem Schichtaufbau dargestellt:

- Kraftpapier (170 g/m²)
- Vorstriche mit 30T Binder, zwei verschiedene Zusammensetzungen: SA-Binder/GCC-60 und SB-Binder/Kaolin (15 g/m²)
- Barrierebeschichtung mit PVDC und EVOH (5 und 15 g/m²)

Die berechneten Sauerstoffdurchlässigkeiten fallen im Wesentlichen zu klein aus. Die Unterschiede liegen in der Größenordnung von einer Zehnerpotenz. Ursächlich dafür könnten in diesem Fall, neben Schwächen in den Modellansätzen, auch Defekte in den Beschichtungen sein, die mit den angewendeten Untersuchungsmethoden nicht festgestellt werden konnten.



**Abb. 14:** Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Sauerstoffdurchlässigkeiten für ausgewählte Dreischichtsysteme (Schichtaufbau siehe Text).

### Vergleich mit Technikums- mustern

Berechnungen mit den Modellansätzen von Kap. 7.1 an den Technikums-  
mustern führten zu relativ großen Diskrepanzen mit den gemessenen Gasdurchlässigkeiten. Im Gegensatz zu den meisten Labormustern wurden bei den Technikums-  
mustern Defekte (insbesondere Pinholes und schlecht abgedeckte Bereiche) in Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop festgestellt. Eine Berücksichtigung der damit verbundenen Erhöhungen führte zu weitaus besseren Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen. Es sei daher an dieser Stelle auf die Darstellung der Ergebnisse im nächsten Abschnitt verwiesen.

## 7.3 Verfeinerungsansatz

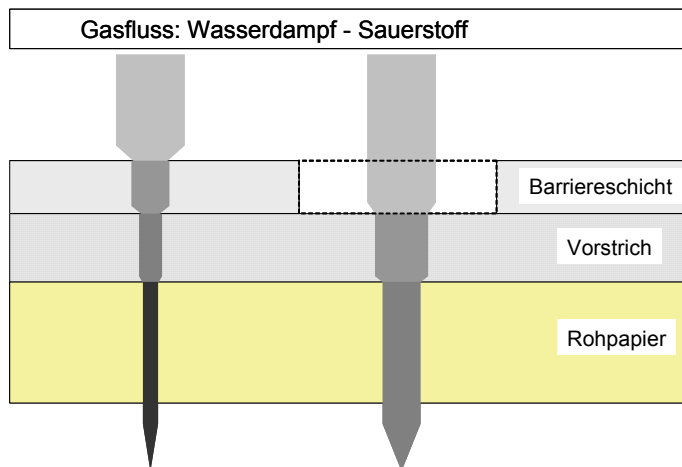
### Berücksichtigung von Fehlstellen

Aus den bisher gewonnenen Erfahrungen kann vor allem abgeleitet werden, dass Fehlstellen wie Löcher, Pinholes und schlecht abgedeckte Bereiche einen sehr großen Einfluss auf die Gasdurchlässigkeiten haben. Diese Fehlstellen sind häufig aus mikroskopischen Aufnahmen erkennbar und können mittels einer Analyse der Bilder ausgewertet werden. Zumindest kann die damit entstandene „offene Fläche“ in der Beschichtung abgeschätzt werden.



**Grundsätzliche Überlegungen**

Eine Fehlstelle kann in erster Näherung als eine offene, nicht abgedeckte Stelle betrachtet werden (siehe Abb. 15).



**Abb. 15:** Schematische Darstellung der Permeationsvorgänge an einer offenen, nicht abgedeckten Stelle (Die Breite der Pfeilschäfte symbolisiert die durchgehenden Gasströme).

Entscheidend für die Auswirkung sind die Flächen der offenen Stellen. Sind große Teile des Musters mit diesen Stellen behaftet, erhöht sich der durchgehende Gasstrom sehr deutlich. Die Berücksichtigung solcher Stellen in Berechnungen kann näherungsweise dadurch erfolgen, dass zunächst der gesamte Anteil der offenen Fläche ermittelt wird, der auf diese Fehlstellen zurückzuführen ist (z.B. über Untersuchungen mit Mikroskopen).

**Ansatz für die Berechnungen von Dreischichtsystemen**

Für die Durchlässigkeit der Barrierschicht  $Q_1$  gilt unter den gemachten Annahmen:

$$Q_1 = f_B \cdot Q_B + f_L \cdot Q_L \quad (\text{Gl. 24})$$

Wobei  $f_B$  der Anteil an der Gesamtfläche des betrachteten Musters ist, der vollständig vom Beschichtungsmittel abgedeckt ist.  $f_L$  ist der komplementäre Anteil der nur von einer „Luftschicht“ bedeckt wird.  $Q_B$  ist die Gasdurchlässigkeit der Barrierschicht ohne Fehlstellen und  $Q_L$  der Gasfluss durch die vorhandene Luftschicht, der aus den entsprechenden Diffusionskoeffizienten ermittelt werden kann. Um das Potenzial dieses Ansatzes zu demonstrieren, sollen exemplarisch die Ergebnisse von zwei Beispielen veranschaulicht werden.

**Beispiel 1:**  
**Wachsdispersion**

Defekte (Pinholes, Löcher) führten bei Wachsbeschichtungen von 5 g/m<sup>2</sup> teilweise dazu, dass die berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten deutlich kleiner als die experimentell ermittelten waren. Eines dieser Muster besaß folgenden Aufbau:

- Kraftpapier (170 g/m<sup>2</sup>)
- Vorstriche mit 30T SA-Binder + 100 T GCC-60 (15 g/m<sup>2</sup>)
- Barrierebeschichtung mit WD (5 g/m<sup>2</sup>)

Aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde der Flächenanteil der offenen, nicht abgedeckten Stellen ermittelt und die Berechnung entsprechend dem gerade besprochenen Ansatz durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 16 graphisch dargestellt.

**Beispiel 2:**  
**Muster aus Technikumsversuchen**

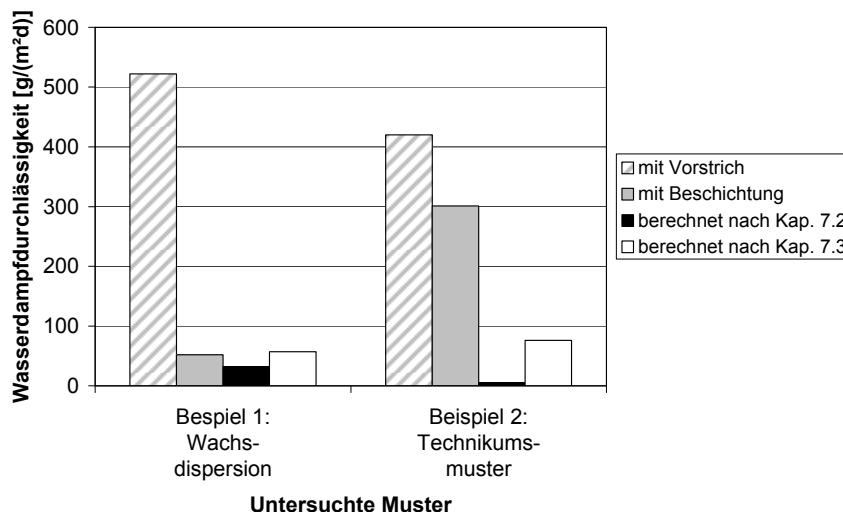
Bei den im Technikum hergestellten Mustern wurden zum Teil sehr hohe Gasdurchlässigkeiten gemessen, die hauptsächlich auf Defekte zurückgeführt werden konnten. Eines dieser Muster wies folgenden Schichtaufbau auf:

- Faltschachtelkarton (280 g/m<sup>2</sup>)
- Vorstriche mit 30T SB-Binder/Kaolin (15 g/m<sup>2</sup>)
- Barrierebeschichtung mit MSB (15 g/m<sup>2</sup>)

Wiederum wurde aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Flächenanteil der offenen, nicht abgedeckten Stellen ermittelt. Anschließend wurde die Berechnung entsprechend dem Ansatz von Gl. 24 durchgeführt und das Ergebnis in Abb. 16 eingefügt.

**Vergleich der gemessenen und berechneten Daten**

Aus Abb. 16 wird ersichtlich, dass sich mit dem Ansatz von Gl. 24 bei allen zwei Beispielen die berechneten Werte besser an die gemessenen annähern.



**Abb. 16:** Vergleich der gemessenen und berechneten Wasserdampfdurchlässigkeiten an ausgewählten Beispielen (Beschreibung siehe Text).

## 7.4 Zusammenfassung der Modellentwicklung

**Betrachtung von drei Schichten** Im Hinblick auf spätere Anwendungen für Verpackungspapiere wurden Dreischichtsysteme, bestehend aus Rohpapier, Vorstriche und Barrierschicht, betrachtet. Die drei Schichten zeigten hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften sehr große Unterschiede, so dass eine getrennte Behandlung notwendig war.

---

**Rohpapiere**

- Die Rohpapierschicht stellt im Wesentlichen eine Faserschicht dar, deren Gasdurchlässigkeiten sehr hoch sind. Infolgedessen ist der Anteil des Rohpapiers an der Barrierewirkung für beschichtete Verpackungspapiere meist gering.
- Dies gilt insbesondere für Sauerstoffdurchlässigkeiten, so dass in diesem Fall der Anteil für praktische Zwecke als vernachlässigbar eingestuft wurde.
- Im Fall der Wasserdampfdurchlässigkeiten wurde eine Korrelation experimenteller Rohpapierdichten mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf erstellt, über die der Beitrag von Rohpapieren abgeschätzt und berücksichtigt werden kann.

---

**Vorstriche**

- Der Vorstrich stellt ein komplexes System aus polymerem Bindemittel und anorganischen Pigmenten dar. Die Struktur wird sehr stark von der vorliegenden Pigmentvolumenkonzentration (PVK) geprägt. Eine Schließfunktion kommt dabei der kritischen Pigmentvolumenkonzentration (kPVK) zu, die den Punkt definiert, an dem die durch die Pigmente hervorgerufenen Poren durch Bindemittel vollständig aufgefüllt sind.
- Oberhalb der kPVK besitzt der Vorstrich eine poröse Struktur, durch die Wasserdampf und Sauerstoff diffundieren können. Werden Effekte wie Oberflächen- und Festkörperdiffusion vernachlässigt, bestimmt die mittlere Porengröße darüber, ob weitere Effekte wie Kapillarkondensation oder Knudsen-Diffusion berücksichtigt werden müssen. In den vorliegenden Fällen wurde davon Abstand genommen, da bisher publizierte Ergebnisse für ähnliche Strichsysteme auf mittlere Porengrößen von mehr als 80 nm hindeuten.
- Für die Modellierung der Gasdurchlässigkeiten wurde eine Diffusion durch die poröse Struktur unterstellt, wobei die eigentliche Porenstruktur über Porositäts- und Tortuositätsfaktoren berücksichtigt werden muss. Die Verwendung von Porositäts- und Tortuositätsfaktoren aus theoretischen Überlegungen und Simulationen führten zu unrealistisch hohen Gasdurchlässigkeiten. Für die weitere Modellentwicklung wurde daher auf experimentell ermittelte Korrekturfaktoren für die beiden häufigsten Pigmentsysteme (Calciumcarbonat, Kaolin) zurückgegriffen.
- In Bereichen unterhalb der kPVK liegen keine luftgefüllten Poren mehr vor, sie sind vielmehr mit Bindemittel aufgefüllt. Bei niedriger kPVK liegen ähnliche Verhältnisse wie in polymeren Folien vor, die anorganische Füllstoffe enthalten. Die verwendeten Modelle gehen davon aus, dass die Pigmentpartikel für Gase undurchdringliche Hindernisse darstellen. Diese verringern entweder über ihren Volumenanteil die Gasdurchlässig-

---

---

keiten oder dadurch, dass die Gase längere Wegstrecken in der Schicht zurücklegen müssen. Beide Möglichkeiten verlangen nur wenige, leicht zu beschaffende Eingabedaten und sind damit in der Praxis leicht anwendbar.

---

**Barriere-schichten**

- Die Barrierschicht stellt eine polymere Schicht dar, die analog einer Kunststoffolie über das Lösungsdiffusionsmodell beschrieben werden kann.
  - Permeabilitätsdaten finden sich in der Literatur oder bei Herstellern von Beschichtungsmitteln. Sie können außerdem, ebenso wie die Schichtdicken, relativ einfach im Labor bestimmt werden.
- 

**Vergleiche mit experimentellen Gasdurchlässigkeiten**

- Beim Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten zeigte sich, dass die verwendeten Modelle in der Regel die richtige Größenordnung wiedergeben, in vielen Fällen aber sogar zu einer guten Übereinstimmung führen.
  - Insgesamt gesehen konnten mit den Ansätzen die Wasserdampfdurchlässigkeiten etwas präziser vorhergesagt werden als die Sauerstoffdurchlässigkeiten.
  - Durch Einbeziehen von Löchern und Pinholes als offene, nicht abgedeckte Stellen konnte eine weitere Annäherung zwischen gemessenen und berechneten Gasdurchlässigkeiten erreicht werden.
- 

**Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dr. Markus Kleebauer  
Tel. 089/12146-387  
[markus.kleebauer@ptspaper.de](mailto:markus.kleebauer@ptspaper.de)

Papiertechnische Stiftung PTS  
Heißstraße 134  
80797 München  
Tel. (089) 1 21 46-0  
Fax (089) 1 21 46-36  
e-Mail: [info@ptspaper.de](mailto:info@ptspaper.de)  
[www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)

**Literaturverzeichnis**

- 1 M. Kleebauer  
Kunststoffeinsatz in der Papierverarbeitung (Papier-Kunststoffverbunde, Beschichtungstechnik)  
Vortrag auf PTS-Fachseminar „Einführung in die Prozesse der Papierverarbeitung – Modul 1: Prozesse der Verpackungsherstellung“, München, 02./03.07.2007
- 2 J. F. Hanlon  
Handbook of Package Engineering (second edition)  
Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Basel (1992)
- 3 M. Kleebauer, U. Schneider  
Practical experience with dispersion coatings for paper and board  
Vortrag auf PTS-Workshop “Innovative Packaging”, München, 22./23.06.2005
- 4 P. G. Weber, A. Lind  
Entwicklung von Wasserdampfbarrierebeschichtungen für Spezialpapiere  
Abschlussbericht, INFOR-Projekt Nr. 62, Juni 2005
- 5 M. Kleebauer  
Polymer dispersions with inorganic pigments as backside barrier coating of folding box board“  
Vortrag auf dem 6<sup>th</sup> International Paper and Coating Chemistry Symposium, Stockholm, 7<sup>th</sup> – 9<sup>th</sup> of June 2006
- 6 H. Kjellgren  
Barrier properties of greaseproof paper  
Thesis, Karlstad University, ISBN 91-85335-57-6 (2005)
- 7 R. Lacher  
Hydrophobierung durch Harzleim, Paraffine und synthetische Leimungsmittel  
Vortrag auf PTS-Veranstaltung “Einführung in die Papiererzeugung (Module 3) – Wirkung und optimaler Einsatz chemischer Additive, München, 08.-09.11.2006
- 8 E. Beuleke, P. Burri  
Streichpigmentkonzept der Zukunft  
Manuskript der Omya AG; präsentiert am PTS-Streicherei-Symposium in München 1999  
(zugänglich über: [www.omya.com/lit/papier/d/pd5.pdf](http://www.omya.com/lit/papier/d/pd5.pdf))
- 9 W. R. Vieth  
Diffusion in and through polymers – Principles and Applications  
Hanser Fachbuchverlag, München, 1991
- 10 R. P. Campion  
Permeation through polymers for process industry applications  
Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam, 2000
- 11 O. G. Piringer, A. L. Baner  
Plastic packaging: Barrier function, mass transport, quality assurance and legislation  
Wiley-VCH, ISBN-13: 978-3527288687, 2008
- 12 K. Müller  
O<sub>2</sub>-Durchlässigkeit von Kunststoffflaschen und Verschlüssen – Messung und Modellierung von Stofftransportvorgängen  
Dissertation, TU München, 2003
- 13 K. Vaško  
Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften  
Dissertation, TU München, 2006

- 14 A. Brehm  
Stofftransport und Makrokinetik  
Skriptum, Universität Oldenburg – Praktikum der Technischen Chemie  
([www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Makrokinetik.pdf](http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Makrokinetik.pdf))
- 15 P. Grathwohl  
Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution  
kinetiks (1. Auflage)  
Springer-Verlag GmbH, Berlin, 1998
- 16 F. A. L. Dullien  
Porous media: Fluid transport and pore structure  
Academic Press Inc., U. S.; ISBN-13: 978-0122236518, 1992
- 17 H.-C. Langowski, H. Utz  
Dünne anorganische Schichten für Barrierepackstoffe  
Internationale Zeitschrift für Lebensmittel-Technik, Marketing, Verpackung und Analytik 9, S. 522  
(2002)
- 18 A. W. Adamson, A. P. Gast  
Physical chemistry of surfaces, 6<sup>th</sup> edition  
Wiley-Interscience Publication, New York, 1997
- 19 S. Reimann  
Untersuchungen zur Oberflächendiffusion in porösen Medien  
Dissertation, Universität Hannover, 2001
- 20 W. Decker, B. Henry  
Basic principles of thin barrier coatings  
45<sup>th</sup> annual technical conference proceedings, S. 492-502 (2002)
- 21 P. T. DeLassus  
Barrier expectations for polymer combinations  
Advancing converting & packaging technology 04, S. 216-219 (1988) Nr. 1
- 22 M. Klein  
Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse – Anwendungsmöglichkeiten zur  
Papierbeurteilung  
Vortragsmanuskrip, PTS-Seminar: Qualitätskontrolle und -sicherung durch mikroskopische  
Prüfung von Fasern, Füllstoffen und Papier, München, 27./28.02.2008
- 23 T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke  
Lehrbuch der Lacktechnologie, S. 193 ff.  
Vincentz Network GmbH & Co. KG, ISBN: 3878705697, 2000
- 24 M. van Lieshout  
The effect on wet-pressing on paper quality  
Kapitel 3: Macro scale modelling and paper-making  
Dissertation, Universität Groningen, 2006
- 25 N. N.  
VDI-Wärmeatlas, 9. Auflage  
Springer-Verlag, Berlin, 2006
- 26 H. Krüger  
Luftfeuchtigkeitskonverter  
[www.cactus2000.de/de/unit/masshum.shtml](http://www.cactus2000.de/de/unit/masshum.shtml)

- 27 N. Epstein  
On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media  
Chemical Engineering Science 44, S. 777 (1989)
- 28 B. P. Boudreau  
The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments  
Geochimica et Cosmochimica Acta 60, S. 3139 (1996)
- 29 K. Mahieu  
Modelling methane oxidation in landfill cover soils using stable isotope ratios  
Dissertation, Universität Ghent, 2006
- 30 M. Maerki, B. Wehri, C. Dinkel, B. Müller  
The influence of tortuosity on molecular diffusion in freshwater sediments of high porosity  
Geochimica et Cosmochimica Acta 68, S. 1519 (2003)
- 31 P. Alam, T. Byholm, M. Toivakka  
Calculating tortuosity in quasi-random anisotropic packings  
Nordic Pulp and Paper Research Journal 21, S. 670-675 (2006) Nr. 5
- 32 L. E. Nielsen  
Models for the permeability of filled polymer systems  
Journal of macromolecular science, S. 929-942 (1967) Nr. 1/5
- 33 K. Yano, A. Usuki  
Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films  
Journal of Polymer Science Part A – Polymer Chemistry 35, S. 2289 (1997)
- 34 R. K. Bharadwaj  
Modelling the barrier properties of polymer layered silicate nanocomposites  
Macromolecules 34, S. 9189-9192 (2001)
- 35 L. Nilsson, B. Wilhelmsson und S. Stenstrom  
The diffusion of water vapour through pulp and paper  
Drying Technology 11, S. 1205-1225 (1993) Nr. 6
- 36 J. Weigl  
Prüfung der Füllstoffe und Streichpigmente  
in: W. Franke (Hsg.), Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff  
Springer Verlag, Berlin 1991
- 37 G. P. Bierwagen  
Recent studies of particles packing in organic coatings  
Progress in organic coatings 35/1-4, S. 1-9 (1999)
- 38 F. Bertrand, T. Gange, E. Desaulniers, D. Vidal, R. E. Hayes  
Simulation of the consolidation of paper coating structures: probabilistic versus deterministic models  
Computer & Chemical Engineering 28, S. 2595-2604 (2004) Nr. 11