

Polyethylen-Fibride: Herstellung und Eigenschaften^[**]

Von Wolfgang Gordon, Hans Joachim Leugering und Harald Cherdron^[*]

Professor Karl Winnacker zum 75. Geburtstag gewidmet

Unter Polyethylen-Fibriden versteht man in Längsrichtung hochorientierte Fäserchen mit zellstoffähnlicher Gestalt von bis zu einigen Millimetern Länge. Sie sind aufgrund ihrer äußeren und inneren Morphologie eine neue Erscheinungsform von Polyethylen. Die Herstellung von Polyethylen-Fibriden basiert auf dem physikalischen Vorgang der scherinduzierten Kristallisation, d. h. darauf, daß Polyethylen aus einer Lösung unter dem Einfluß einer Dehnströmung in Form von sogenannten Shish-Kebabs kristallisiert. Als Herstellungsverfahren kommen vor allem die Polymerisation unter Scherbedingungen und die Flash-Verdampfung von Polyethylen-Lösungen in Frage. Durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt lassen sich die Polyethylen-Fibride hydrophilieren. – Wegen ihrer besonderen äußeren Morphologie, die der von Cellulosefäserchen (Zellstoff) sehr ähnlich ist, haben (hydrophilierte) Polyethylen-Fibride interessante Eigenschaften, so z. B. ein hohes Adsorptionsvermögen und die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen. Hervorgehoben sei auch die Möglichkeit zu chemischen Reaktionen an der Oberfläche der Fibride.

1. Einleitung

Mit dem Versuch, die natürlichen Polymere im Papier durch vollsynthetische Polymere zu ergänzen oder zunächst teilweise zu ersetzen, begann die Makromolekulare Chemie sich mit einem der ältesten Werkstoffe des Menschen zu befassen, der vor allem für seine kulturelle Entwicklung von entscheidender Bedeutung war. Während die Technologie des Papiermachens ständig einen Wandel erfuhr, hatte sich hinsichtlich des Rohstoffes nach der Entdeckung durch *Tsai Lun* im Jahre 105 n. Chr. viele Jahrhunderte nichts Entscheidendes geändert. Maulbeerbast, Bambusfasern und Chinagras in Asien sowie Stroh und vor allem alte Lumpen (Leinenzeug) in Europa waren die Rohstoffquellen. Erst Mitte des 18. Jahrhunderts kam der sogenannte Holzschliff und die nach den verschiedenen Aufschlußverfahren aus Holz zugängliche Cellulose dazu.

Mit der Entwicklung synthetischer Polymere begann man dann, auch diese Stoffe dem Cellulose-Papier zuzusetzen. Die heutigen Papiere enthalten daher je nach Abwendungsgebiet und Qualität wechselnde Mengen an synthetischen Polymeren, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Polymer-Latices. Diese Polymere haben aber eindeutig die Funktion eines *Additives* zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften und sollen nicht etwa Anteile der Cellulose ersetzen.

In den letzten Jahren haben nun an mehreren Stellen Bemühungen eingesetzt, aus synthetischen Polymeren hochorientierte Fäserchen (Fibride) herzustellen, die in ihrer äußeren Morphologie den Cellulose-Fäserchen sehr ähnlich sind und daher auch als Synthese-Pulp bezeichnet werden. Sie sollten vor allem am Anfang der Entwicklung in einem konventionellen Papierprozeß eingesetzt werden und – anders als die oben erwähnten Polymere – Anteile des Holzschliffs oder des Cellulose-Pulps (Zellstoff) substituieren. Darüber hinaus hat sich aber gezeigt, daß einige Polymer-Fibride eine Reihe von zusätzlichen Eigenschaften besitzen, die sie auch für ganz andere Anwendungen interessant machen.

[*] Prof. Dr. H. Cherdron, Dr. W. Gordon, Dr. H. J. Leugering
Hoechst AG, Kunststoff-Forschung
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Nach einem Hauptvortrag bei der GDCh-Hauptversammlung am 13. September 1977 in München.

Am Beispiel der Polyethylen-Fibrille sollen Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen dieser neuen Erscheinungsform eines Polymers beschrieben werden.

2. Herstellung von Polyethylen-Fibrillen

2.1. Zur Kristallisation von Polyethylen

Polymer-Fibrille können aus Lösungen kristalliner Polymere aufgrund der Tatsache erhalten werden, daß bei gleicher makromolekularer Ausgangssubstanz nicht nur die Kristallisationskinetik, sondern auch die Kristallmorphologie durch Variation der Kristallisations-Bedingungen grundlegend verändert werden kann. So führt beispielsweise die Kristallisation von Polyethylen (PE) aus ruhenden Lösungen zu einer völlig andersartigen Morphologie als die Kristallisation des gleichen Polymers aus strömenden Lösungen.

Fischer, Keller und Till beobachteten 1957 unabhängig voneinander, daß aus ruhenden, verdünnten Lösungen von Polyethylen beim Abkühlen Einkristalle entstehen^[1], die eine charakteristische, rautenförmige Gestalt aufweisen. Diese Plättchen haben eine einheitliche Dicke von ca. 150 Å, ihre lateralen Abmessungen können jedoch mehrere µm betragen. Da die Polyethylen-Makromoleküle wesentlich länger sind als die Dicke der Einkristalle, muß man annehmen, daß die Moleküle senkrecht zur Basisfläche gefaltet vorliegen. In der Tat konnte man nachweisen, daß die PE-Makromoleküle ihre statistische Knäuelform, die sie in Lösung haben, beim Kristallisieren verlieren und sich dabei mäanderförmig falten. Die Einkristalle sind also Lamellen, in denen die PE-Makromoleküle zu einer planaren Zick-Zack-Konformation gefaltet sind (vgl. die scheibenförmigen Teile von Abb. 5). Diese Faltenstruktur ist allerdings nicht vollständig regelmäßig, da strukturelle Uneinheitlichkeiten (Molekülendgruppen, Kurzketten-Verzweigungen) Störungen im Kristallitbau hervorrufen.

Bei der Kristallisation aus höher konzentrierten Lösungen und unter nicht isothermen Bedingungen bilden sich komplizierte Überstrukturen (Dendrite, Sphärolithe), die aber stets aus Einkristall-Lamellen des obigen Typs bestehen. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die zusammenfassenden Darstellungen von Geil^[2] und Wunderlich^[3] verwiesen.

Wesentlich anders verläuft dagegen die Kristallisation, wenn man die PE-Lösung unter Rühren abkühlen läßt^[4]. Beim Rühren mit einem rotierenden Zylinder kommt es oberhalb einer kritischen Reynolds-Zahl zur Bildung von Taylor-Wirbeln (vgl. Abb. 2b), an deren Rändern durch Beschleunigung eine Dehnströmung erzeugt wird (siehe Pfeile in Abb. 2b). Hierdurch erfolgt eine Streckung des Molekülknäuels und damit eine Orientierung der Makromoleküle in Richtung des Strömungsgradienten. In diesem orientierten Zustand können die PE-Moleküle kristallisieren, wobei durch die parallele Molekülanordnung die Änderung der Konformationsentropie $\Delta S = \Delta H/T$ kleiner ist als ohne Vororientierung in Lösung.

Diese Erscheinung wird als „scherinduzierte Kristallisation“ bezeichnet. Durch die geringere Entropieänderung ist die Kristallisationstemperatur höher als bei Kristallisation aus ruhenden Lösungen^[2,3].

Entscheidend ist, daß in einer Dehnströmung bei genügend langer Verweilzeit die gestreckte Molekülkonformation stabil ist, während bei der einfachen Scherströmung (z. B. im Scherfeld neben einer ruhenden Wand) das Polymer-Knäuel rotiert

und dadurch periodisch gestaucht und gedehnt wird. Hierbei erfolgt nur eine mäßige Orientierung des Makromoleküls. Diese Unterschiede sind aus Abbildung 1 zu ersehen, wo die Orientierung der Makromoleküle als Funktion des Strömungsgradienten (Gefälle der Strömungsgeschwindigkeit) für Dehnströmung (durch Beschleunigung) und für Scherströmung (durch ruhende Wand) dargestellt ist^[7].

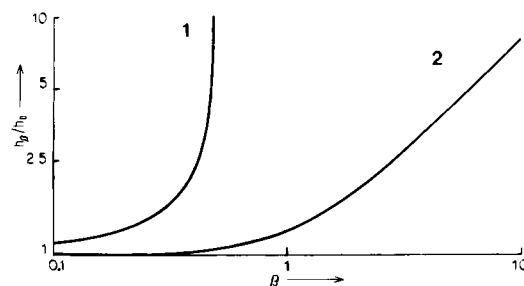


Abb. 1. Mittlere Streckung des Molekülknäuels h_p/h_0 für den Fall der Dehnströmung (1) und den der Scherströmung (2) in Abhängigkeit von einem dimensionslosen Strömungsgradienten β (vgl. [7]).

Diese geänderten Kristallisations-Bedingungen haben nun einen entscheidenden Einfluß auf die Morphologie der entstehenden PE-Kristallite, die in Abschnitt 3.1 beschrieben wird. Auch die makroskopische Gestalt des Polyethylens wird dabei geändert. Anstelle des sonst üblichen pulverförmigen Kristallisats erhält man bei der scherinduzierten Kristallisation feine Fäserchen, die in Längsrichtung hochorientiert sind. Für die praktische Verwendung als Polyethylen-Fibrille wird dieses faserförmige Kristallisat meistens durch eine zusätzliche mechanische Behandlung noch gekürzt und fibrilliert (partiell in Längsrichtung gespalten).

Im folgenden sollen die auf der scherinduzierten Kristallisation beruhenden wesentlichen Verfahren zur Fibrill-Herstellung beschrieben werden. Zusätzlich werden – wegen der großen praktischen Bedeutung – auch noch die Methoden zur Herstellung von hydrophilen PE-Fibrillen vorgestellt.

2.2. Rührkristallisation von Polyethylen-Lösungen

Pennings^[4] fand, daß man faserförmige Kristallgebilde erhält, wenn man die Kristallisation von Polyethylen-Lösungen (ca. 5proz.) unter turbulentem Rühren mit einem üblichen Laborrührer durchführt. Die Vorgänge, die hierbei von besonderer Bedeutung sind, kann man besser erkennen, wenn man als Rührvorrichtung eine „umgekehrte“ Couette-Anordnung wählt^[5,6]. Diese besteht aus einem inneren und einem äußeren Zylinder, wobei sich der innere Zylinder dreht (Abb. 2a).

Bei Überschreitung einer kritischen Reynolds-Zahl scheidet sich das Kristallisat an dem rotierenden Zylinder nicht gleichmäßig, sondern in periodischen Zonen ab (Abb. 2a), und zwar an den Stellen, an denen infolge der Taylor-Wirbel Dehnströmung auftritt (vgl. Pfeile in Abb. 2b).

In einer „echten“ Couette-Anordnung, bei der der äußere Zylinder rotiert, findet keine scherinduzierte Kristallisation statt, da hier keine Taylor-Wirbel auftreten.

Ein praktisch besonders wichtiges Beispiel der scherinduzierten Kristallisation ist die simultane Polymerisation und Rührkristallisation. Dabei führt man die Suspensions-Polymerisation des Ethylens mit z. B. Ziegler-Katalysatoren unter so starker Rührung durch, daß die entstehenden Makromole-

küle verstreckt werden, noch bevor sie in normaler Zick-Zack-Konformation kristallisieren können^[8]. Die an den aktiven Zentren des Katalysators wachsenden Polymerketten benötigen eine gewisse Zeit bis zur Kristallisation. Inzwischen kann

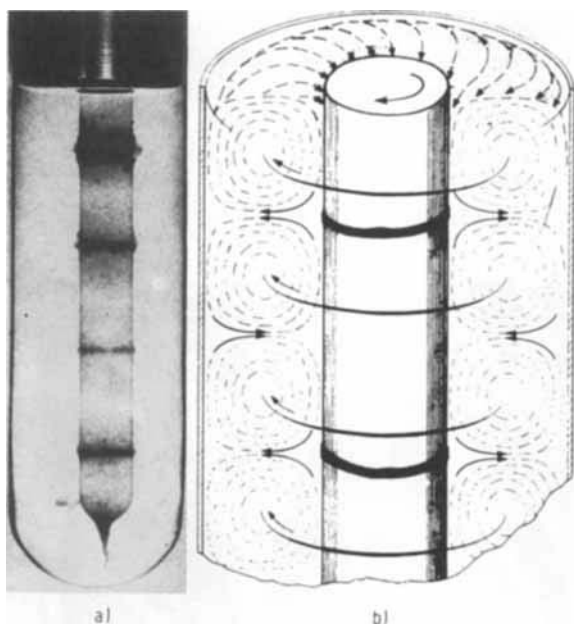


Abb. 2. a) Periodische Abscheidung von faserförmigem kristallinem Polyethylen am inneren rotierenden Zylinder einer „umgekehrten“ Couette-Anordnung [5]. b) Schematische Darstellung der Taylor-Wirbel (gestrichelte Linien) um einen coaxialen rotierenden Zylinder. Die abgeschiedenen PE-Kristalle sind durch die dunklen Streifen gekennzeichnet [5].

man die wachsenden Makromoleküle so orientieren, daß man anstelle eines üblichen Polymerkorns ein faserförmiges Polymerisat mit der gleichen Morphologie wie bei der Rührkristallisation aus Lösung erhält. Nach diesem Verfahren lassen sich PE-Fibrade mit im Prinzip beliebig hohen Molekulargewichten herstellen, was bei der einfachen Rührkristallisation wegen der mit dem Molekulargewicht stark ansteigenden Viskosität der Lösungen recht schwierig ist.

2.3. Flash-Verdampfung von Polyethylen-Lösungen

Bei diesem Verfahren, das wir abgekürzt als Flash-Prozeß^[9] bezeichnen wollen, handelt es sich um eine nicht-isotherme Kristallisation von Polyethylen. Dabei wird Polyethylen zunächst in einem Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt bei höherer Temperatur unter Druck gelöst. Anschließend läßt man diese überhitzte Lösung sehr rasch durch eine Düse strömen, wobei die gelösten Polymermoleküle stark orientiert werden. Beim Austreten der Lösung aus der Düse verdampft das Lösungsmittel rasch. Dabei kristallisiert das hochorientierte Polymer momentan in Faserform; außerdem wird durch die schlagartige Verdampfung eine Aufspaltung des Faserbündels in Längsrichtung erreicht. Die so erhaltenen Grobfasern werden in Refinern – ähnlich wie im Falle der Cellulose – durch schneidende und quetschende Mahlung in die für den jeweiligen Verwendungszweck optimale Form gebracht.

Zum Verständnis der Vorgänge, die für den Flash-Prozeß von Bedeutung sind, mögen die Untersuchungen von *Pickup*^[10] über die hydrodynamischen Verhältnisse beim Austreten viskoelastischer Flüssigkeiten durch eine Düse beitragen.

Ein längs der Achse fließendes Flüssigkeitsvolumen wird im Einlaufbereich vor der Düse beschleunigt. In dieser Zone liegt also eine reine Dehnströmung vor. Die Geometrie der kelchförmigen Einlaufströmung hängt von der Strömungsgeschwindigkeit und von den viskoelastischen Eigenschaften der Flüssigkeit ab. Nach Eintritt eines Flüssigkeitselementes in die Düse findet keine nennenswerte Dehnung mehr statt. Aufgrund der Expansion durch die Verdampfung des Lösungsmittels wird die Strömungsgeschwindigkeit nach Austritt aus der Düse weiter gesteigert. Auch wird durch die rasche Verdampfung das momentane „Einfrieren“ der Makromoleküle im elongierten Zustand erreicht.

2.4. Extrusion mehrphasiger Polymerschmelzen

Polymer-Fibrade mit reproduzierbarer Faserlängenverteilung erhält man auch, wenn eine zwei- oder mehrphasige Polymerschmelze extrudiert, anschließend kalt verstreckt und nach dem Granulieren in einem Refiner quetschend vermahlen wird^[11]. Da Polymere im Festzustand in aller Regel miteinander unverträglich sind, spalten sich die verstreckten Extrudate an den Phasengrenzen in Längsrichtung auf, und man erhält Polymer-Fibrade. Ihre Abmessungen sind durch den Dispersitätsgrad der Polymerschmelze und durch das Verstreckungsverhältnis des Extrudats vorgegeben.

Zugabe hydrophiler Polymere, z. B. Polyvinylalkohol (PVA), zur Polymerschmelze ermöglicht zugleich die Hydrophilierung von z. B. Polyethylen/Polypolypropylen-Fibraden. Aus lichtmikroskopischen und aus rasterelektronenmikroskopischen Abbildungen sieht man, daß diese Fibrade aus einem Gemisch von zwei Faserarten zusammengesetzt sind, nämlich aus Fasern, die aus einer hochdispersen Mischung von Polyethylen und Polypropylen bestehen, und aus PVA-Fasern.

2.5. Herstellung von hydrophilen Polyethylen-Fibraden

Da der überwiegende Anteil der nichttextilen Fasern in wäßrigen Systemen verarbeitet wird, ist die hydrophile Ausrüstung der PE-Fibrade von hohem technischem Interesse. Im folgenden werden einige Methoden zur hydrophilen Ausrüstung von PE-Fibraden beschrieben.

2.5.1. Nachträgliche Adsorption

PE-Fibrade vermögen viele wasserlösliche organische Verbindungen aus wäßriger Lösung zu adsorbieren. Diese Methode ist technisch einfach, führt aber nur zu einer partiellen Aufnahme der angebotenen Hydrophilierungsmittel. Kationische, anionische und nichtionische Tenside gewöhnlicher Struktur machen die hydrophoben Fasern benetzbar, werden aber nur teilweise adsorbiert und leicht wieder desorbiert. Wasserlösliche Polymere wie Polyvinylalkohol, Polyethylenimin oder Polyvinylpyrrolidon^[12,13] bewirken eine verbesserte Dispergierbarkeit der PE-Fibrade. Im Fall von PVA kann man den adsorbierten Anteil entweder durch Zusatz von Salzen (z. B. K_2SO_4)^[14] oder durch vorherige Reaktion des PVA mit aliphatischen Aldehyden^[15] erhöhen. Das gleiche Ziel erreicht man, wenn man PE-Fibrade in gequollener Form mit wäßriger PVA-Lösung behandelt^[16]. Bei nachträglicher Adsorption spezieller Melamin-Formaldehyd-Harze^[17], polyoxalkylierter Urethanverbindungen^[18] und Acetale oder Ke-

tale^[19], sowie spezieller Stickstoffverbindungen^[20–22] wird das Schäumen der wäßrigen Fasersuspension vermieden.

2.5.2. In-situ-Hydrophilierung

Beim Flash-Verfahren werden Hydrophilierungsmittel oft schon der PE-Lösung zugesetzt. Während niedrigmolekulare Tenside^[23] hierbei wahrscheinlich erst nach der Fibril-Bildung durch Adsorption gebunden werden, kann man bei hochmolekularen polaren Verbindungen wie Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Carboxymethylcellulose, Polynatriumacrylat oder Polyvinylpyrrolidon^[24, 25] mit festerer Verankerung durch Erstarrung partiell verschlungener Makromoleküle rechnen. Dadurch kann ein höherer Anteil des Hydrophilierungsmittels an die PE-Fibrile gebunden werden.

2.5.3. Modifizierung des Polyethylens

Auf spezielle Hydrophilierungsmittel mit ihren Retentionsproblemen kann verzichtet werden, wenn ein Teil des Grundpolymers chemisch modifiziert ist. In diesem Sinne werden Copolymerisate des Ethylens mit Maleinsäureanhydrid, Natriummaleinat, Acrylsäure, Natriumacrylat oder Allylalkohol^[26] oder spezielle Blockcopolymere aus Ethylen und Vinylacetat oder auch mit Acrylsäure gepfropft Polyethylen verwendet^[27]. Der Pfropfung kann auch eine partielle Oxidation des Polyethylens, z. B. mit Ozon, vorausgehen^[28].

3. Eigenschaften von Polyethylen-Fibrilen

3.1. Morphologie

Nach Zerkleinerung haben PE-Fibrile – im Gegensatz zu geschnittenen Spinnfasern – eine stark verästelte Struktur mit unterschiedlicher Länge und unregelmäßigem Durchmesser (Abb. 3).

Die mittlere Faserlänge (CFL=classified fiber length)^[29] von handelsüblichen PE-Fibrilen reicht von ca. 0.5 bis 2.5 mm. Durch die geringere Packungsdichte der verästelten Fibrile haben sie in suspensierter Form einen hohen Volumenbedarf, was zu thixotropem Fließverhalten der Fibril-Suspension und bei Filtration zu starker Verfilzung der Fibrile führt. Das thixotrope Fließverhalten wird von der Bauindustrie durch Zusatz von Hostapulp® zu Spachtelmassen und Putzen ausgenutzt. Durch die zellstoffähnliche Verfilzung lassen sich Papiere mit thermoplastischem Charakter auf üblichen Papierma-

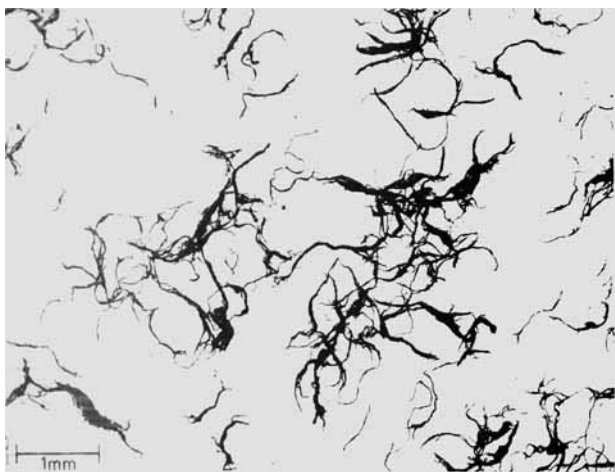


Abb. 3. PE-Fibrile in Wasser suspendiert.

schinen herstellen. Da sehr lange Fasern in Suspensionen zur Flockenbildung und zum Aneinanderhakeln (Verspinnen) neigen, werden enge Faserlängenverteilungsspektren mit geringem Anteil an Langfasern angestrebt.

Interessant ist die Kristall-Morphologie dieser Fibrile: Im Elektronenmikroskop erkennt man durchgehende, in Strömungsrichtung verlaufende Fibrillen, die lateral mit scheibenförmigen Gebilden besetzt sind und dadurch an einen Schaschlik-Spieß erinnern (Abb. 4). Für diese Struktur hat *Lindenmeyer* den Ausdruck „Shish-Kebab“ (arabisches Wort für Schaschlik) vorgeschlagen, der sich seitdem eingebürgert hat. Wie die Molekülketten in diesem Shish-Kebab angeordnet sein können, geht aus Abbildung 5 hervor^[30].



Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme von durch scherinduzierte Kristallisation erhaltenen PE-Kristallen [31].

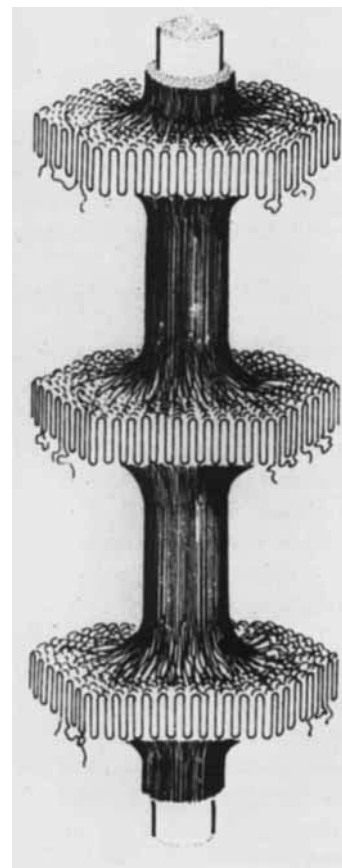


Abb. 5. Schematische Anordnung der PE-Moleküle in einer Shish-Kebab-Struktur [31].

Eine zusammenfassende Übersicht über die heutigen Vorstellungen wurde kürzlich von *Peterlin*^[7] gegeben. Danach sind die Makromoleküle der Fibrillenseele gegeneinander versetzt in gestrecktem Zustand weitgehend parallel zueinander angeordnet, während die lateralen Pakete durch epitaktisches Aufwachsen von gefalteten Molekülketten entstehen. Die Strukturen der Fibrillenseele und der lateralen Pakete unterscheiden sich also wesentlich. Die letzteren lassen sich durch Behandlung mit Lösungsmitteln oder mit rauchender Salpetersäure weitgehend von der Fibrillenseele ablösen.

3.2. Mechanische Eigenschaften

Je nach Herstellungsverfahren und Molekulargewicht sind PE-Fibride mit sehr unterschiedlichem Orientierungsgrad und demzufolge sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften erhältlich.

Die mechanischen Eigenschaften von isotherm erhaltenen „Rührkristallen“ (vgl. Abschnitt 2.2) sind in Abbildung 6 wiedergegeben. Sie wurden ermittelt durch Messung des Zug-Dehnungsdiagrammes einer Fasermatte, die sich in der „umgekehrten“ Couette-Anordnung fest um den inneren Zylinder gewickelt hatte, wobei die Prüfkörper senkrecht zur Zylinderachse ausgeschnitten wurden^[31].

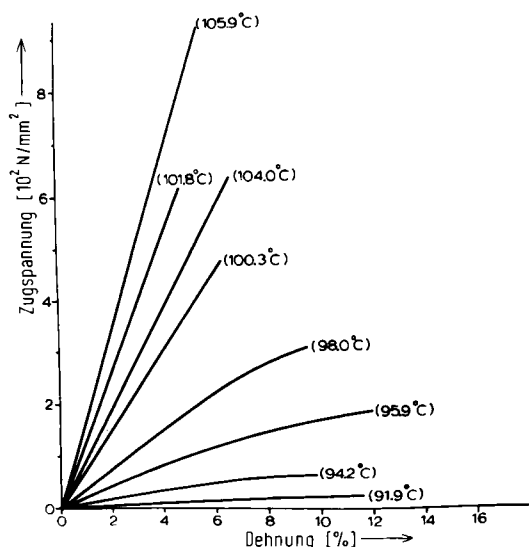


Abb. 6. Mechanische Eigenschaften von durch scherinduzierte Kristallisation erhaltenen PE-Kristallmatten [32]. Dehnungsgeschwindigkeit 3 cm/min. Einzelheiten siehe Text.

Während das bei 92°C gewonnene Material in Faserrichtung Bruchfestigkeiten aufweist, wie sie auch bei unorientierten Proben gefunden werden, zeigen die bei höheren Temperaturen kristallisierten Fasern Bruchfestigkeiten bis zu 1000 N/mm². Symbath mit dem Ansteigen der Bruchfestigkeit findet man eine Zunahme des Youngschen Elastizitätsmoduls. Problematischer ist dagegen die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Fibriden, die durch Flash-Verdampfung von PE-Lösungen hergestellt wurden, da diese Fibride teils innere Hohlräume enthalten, so daß man den effektiven Querschnitt nicht kennt. Auch bei größerem experimentellem Aufwand erhält man nur angenäherte Werte, die die untere Grenze der mechanischen Eigenschaften angeben (40–60 N/mm²).

Für die meisten Anwendungen können Fibride mit niedriger Festigkeit verwendet werden, da sie im Verbund mit Cellulose-

fasern durch ihre Flexibilität ein Papier mit guter Festigkeit liefern. Da die wechselseitige Bindung der PE-Fibride mit Zellstoff-Fasern niedriger ist als die von Zellstoff-Fasern untereinander, kann man die Festigkeit der PE-Fibride ohnehin kaum ausnutzen. Vorteilhaft wirkt sich indessen ein Gehalt von PE-Fibriden z. B. auf die Dimensionsstabilität (= verringerte Wasseraufnahme, Quellbarkeit) von Papieren aus.

3.3. Thermische Eigenschaften

Da PE-Fibride zwei verschiedene kristalline Morphologien enthalten, findet man bei hochorientierten Fibriden im DSC-Diagramm (Differential Scanning Calorimeter) zwei Schmelzbanden. Die Bande bei niedrigerer Temperatur ist der Lamellenform und die bei höherer Temperatur dem gestreckt-kristallinen Polyethylen zuzuordnen. Entfernt man den in Form von Faltenlamellen kristallisierten Anteil durch Extraktion, nimmt die Bande des bei niedriger Temperatur schmelzenden Anteils ab^[6, 31].

Beim Schmelzen sind die gestreckt-kristallisierten Moleküle bestrebt, wieder die statistische Knäuel-Form anzunehmen. Das bedeutet, daß beim Schmelzen ein Schrumpfen in Längsrichtung stattfindet^[6]. Bedingt durch den notwendigen Wärmeübergang ist der Schrumpfvorgang in radialer Richtung zur Achse hin zeitlich verzögert und daher unvollständig. Schmelzen die Makromoleküle nur in der äußeren Zone, werden sie durch die noch feste innere Seele am Schrumpfen gehindert. Trotz dieser Beeinträchtigung ist die Schrumpfung deutlich meßbar und kann als qualitatives Maß für die Orientierung dienen. Nach Befunden von *Pennings* ist die Schrumpfung um so größer, je höher die Temperatur der scherinduzierten Rührkristallisation ist^[6].

In der Praxis spielt die thermische Verformbarkeit unter Druck eine große Rolle. Durch Zusatz von PE-Fibriden werden Papiere beispielsweise heißsiegelfähig, prägbar und können transparent gemacht werden; Pappen werden dadurch wesentlich steifer.

3.4. Oberflächeneigenschaften

Die spezifische Oberfläche von PE-Fibriden, gemessen nach der BET-Methode, übertrifft bei handelsüblichen Fibriden mit ca. 5–10 m²/g die von gesponnenen Kunststoff-Fasern (0,2–0,5 m²/g). In Einzelfällen werden Oberflächen bis zu 100 m²/g angegeben^[32]. Wichtig ist, daß man durch chemische Modifizierung der Oberfläche den PE-Fibriden entweder mehr lyophilen oder mehr hydrophilen Charakter verleihen kann. Verbunden mit der großen Oberfläche besitzen daher PE-Fibride ein hohes spezifisches Adsorptionsvermögen.

3.4.1. Lyophile Eigenschaften

PE-Fibride sind aufgrund ihrer chemischen Struktur und ihrer Morphologie Bindemittel für Kohlenwasserstoffe. Sie adsorbieren Kohlenwasserstoffspuren aus Wasser oder aus Gasen ebenso wie Kohlenwasserstoffe aus konzentrierter Phase.

Abbildung 7 zeigt die Abnahme von geringen Mengen in Wasser dispergiertem hydriertem Dieselöl durch Zusatz von PE-Fibriden^[33]. Die Kohlenwasserstoff-Tröpfchen werden dabei zum überwiegenden Teil durch die besondere Form

der Fasern (Abb. 3) festgehalten und durch Benetzung der großen hydrophoben Oberfläche gebunden.

Öl wird beispielsweise durch PE-Fibrade bis zur Erreichung einer festen Konsistenz verdickt. Unter genormten Bedingungen^[34] binden PE-Fibrade etwa das Zehnfache des Eigengewichtes an Öl. Die Menge des gebundenen Öls steigt mit zunehmendem Fibrillierungsgrad (Ausmaß der Verästelung,

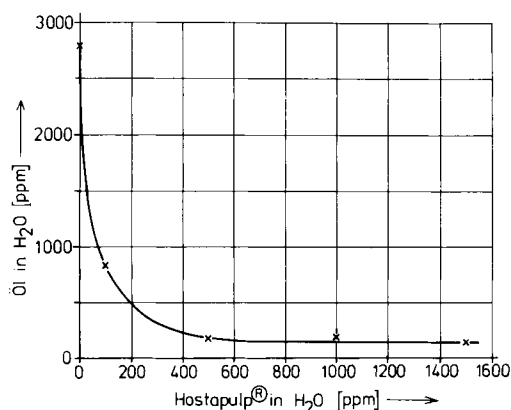


Abb. 7. Konzentration von in Wasser dispergiertem hydriertem Dieselöl ($K_p=140-170^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter PE-Fibrade (Hostapulp®).

vgl. Abb. 3) und mit abnehmender hydrophiler Ausrüstung. Um die Fibrade auf Öllachen auf Binnengewässern zu verteilen, versprüht man in der Praxis eine wäßrige Suspension mit einem Feuerwehrslauch. Das PE-Fibrad/Öl-Adsorbat bleibt im Gegensatz zu vielen anderen Materialien *vollständig* schwimmfähig und läßt sich mechanisch von der Wasseroberfläche entfernen. Für den Umweltschutz steht damit ein interessanter Rohstoff zur Abwasserreinigung zur Verfügung.

Ein Beispiel für die Sorption aus der Gasphase ist die Entfernung von feinverteilten Teer- oder Nicotin-Tröpfchen aus Zigarettenrauch. Die spezifische Bindekapazität von PE-Fibraden ist dabei wesentlich größer als die der üblichen Celluloseacetat-Filter.

3.4.2. Hydrophile Eigenschaften

Durch Hydrophilierung nach einer der in Abschnitt 2.5 erwähnten Methoden sinkt das Sorptionsvermögen der PE-Fibrade, da ein Teil der Adsorptionszentren blockiert wird und manchmal auch die spezifische Oberfläche abnimmt.

Die Hydrophilierung hat das Ziel, die Fibrade mit Wasser nicht nur benetzbar, sondern insbesondere auch dispergierbar und mit anderen hydrophilen Stoffen (Rezepturbestandteilen) mischbar zu machen. Die Dispergierbarkeit wird in der Praxis charakterisiert durch Messung der Flotation (Aufschwimmen der PE-Fibrade infolge geringeren spezifischen Gewichtes) in 0.5proz. Suspension (Flotationsfaktor^[35]) und durch Messung des Filtrationswiderstandes (Entwässerungsfaktor, „drainage factor“), wie er in der TAPPI-Vorschrift^[36] definiert und normiert ist. Die Dispergierbarkeit hängt nicht nur von Art und Menge des Hydrophilierungsmittels, sondern auch entscheidend vom Schlankheits- und Verzweigungsgrad der Fibrade ab. Kommerzielle PE-Fibrade (z. B. Hostapulp®) mit guter Dispergierbarkeit sind mit bis zu 4 % Polyvinylalkohol ausgerüstet. Der PVA-Gehalt wird an 0.1 mm dicken Preßfolien IR-spektroskopisch (Bande bei $3.0\mu\text{m}$) bestimmt^[37].

Eine gute Hydrophilierung der PE-Fibrade ist bei der Herstellung von Papier ausschlaggebend für die Qualität des Produktes. Hier stören selbst wenige Faserflocken, die sich aus unzureichend hydrophilierten Fibraden bilden. Andere Anwendungen, bei denen die Hydrophilie eine Rolle spielt, sind beispielsweise die Herstellung poröser Rohre durch Naßformtechnik oder das Einmischen in Baustoffe.

3.5. Chemische Eigenschaften

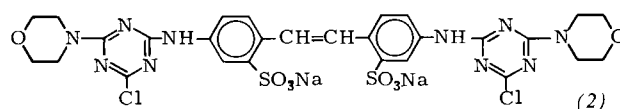
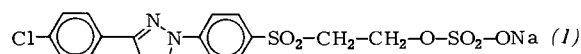
Bei mit Polyvinylalkohol modifizierten PE-Fibraden stehen die Hydroxygruppen an der Oberfläche für chemische Reaktionen zur Verfügung. Im folgenden werden hierfür einige Beispiele beschrieben.

3.5.1. Bildung von H-Brücken

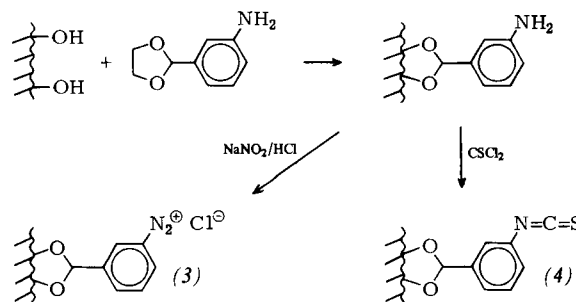
Es wird angenommen, daß Wasserstoffbrücken, die für die gute Dispergierbarkeit in Wasser entscheidend sind, nicht nur zwischen PE-Fibraden und Wassermolekülen, sondern auch an den Berührungsflächen der Fibrade untereinander und zur Cellulose gebildet werden. Dies folgt aus den mechanischen Eigenschaften von PE-Fibrade enthaltenden Papieren. Die Bedeutung der H-Brücken ist jedoch geringer als bei Cellulosefasern, da diese durch Mahlung und Quellung mit Wasser und Schrumpfung bei Trocknung eine größere Berührungsfläche aufweisen als die nicht quellbaren PE-Fibrade.

3.5.2. Reaktionen an der Oberfläche

Polyvinylalkohol (PVA) kann auf den PE-Fibraden nahezu irreversibel fixiert werden (z. B. beim Hostapulp®). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit für topochemische Reaktionen, bei denen das Reaktionsprodukt ebenfalls fest mit der Oberfläche des PVA-modifizierten PE-Fibrads verbunden ist. Augenfällig läßt sich dieser Effekt durch Umsetzung mit den Fluoreszenz-Farbstoffen (1) und (2) demonstrieren, wobei im Falle von (1) das intermediär gebildete Vinylsulfon das reagierende Agens ist und im Falle von (2) das I-Atom substituiert wird^[38].



Nach Acetalisierung mit 2-(3-Aminophenyl)dioxolan kann man das Diazoniumchlorid (3) oder Isothiocyanat (4) herstellen und durch Kupplung Enzyme, z. B. Trypsin oder Papain, an die PVA-modifizierten PE-Fibrade binden^[39].



PVA-modifizierte PE-Fibrade eignen sich außer als Enzymträger auch als polymere Katalysatoren und als Trägermaterial für die Affinitätschromatographie.

Anwendungstechnisch interessante Beispiele sind die Reaktion mit Melamin/Formaldehyd (zur Herstellung von Möbeln) sowie die Reaktion mit Isocyanaten (Einbau in Polyurethanschäume). Im letztgenannten Falle ist es von Vorteil, daß sich die PVA-modifizierten PE-Fibrade auch in Polyolen leicht dispergieren lassen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Synthesefasern beteiligen sie sich dann über die auf der Faseroberfläche befindlichen OH-Gruppen am Aufbau des Polyurethan-Netzwerkes. PVA-modifizierte PE-Fibrade bei der Herstellung von Polyurethan-Schaum erfüllen also die Funktion eines Vernetzungsmittels und dienen zugleich als polymere Füllstoffe mit hoher Raumerfüllung. Das führt zu einer charakteristischen Veränderung der Stauchhärte-Kurve in Richtung auf verbesserten Sitzkomfort, der nicht gegeben ist, wenn man Fasern ohne reaktionsfähige Gruppen inkorporiert^[40].

4. Ausblick

Die noch junge Entwicklungsgeschichte der Polyethylen-Fibrade ist seit der Ölkrise deutlich durch die geänderte Rohstoffsituation geprägt. Während man zu Beginn der Arbeiten an diesen neuen Materialien vor allem das Ziel verfolgte, Zellstoff teilweise zu ersetzen, haben sich jetzt die Anwendungsbereiche verlagert. Zwar ist nach wie vor der Papiersektor eines der Einsatzgebiete, aber nur dann, wenn die *speziellen Eigenschaften* der Polyethylen-Fibrade – wie Flexibilität, Dimensionsstabilität oder Schmelzbarkeit – ausgenutzt werden sollen. Weitere neue Anwendungsmöglichkeiten hängen mit dem hohen Adsorptionsvermögen oder mit der Durchführbarkeit von chemischen Reaktionen an hydrophilierten Fibraden zusammen (z. B. analytische und präparative Chromatographie und biologisch/medizinische Analytik). Noch am Anfang stehen die Untersuchungen an füllstoffhaltigen Fibraden. Die Einarbeitung von (mineralischen) Füllstoffen bietet die Möglichkeit zur Änderung der mechanischen und optischen Eigenschaften und zur Vergrößerung der inneren Oberfläche durch nachträgliches Herauslösen der Füllstoffpartikel.

Die Ausdehnung dieser Ergebnisse auf andere Polymer-Fibrade und die Ausnutzung der ungewöhnlichen *Eigenschafts-*

kombination dieser neuen Erscheinungsform von Polymeren werden die Ziele zukünftiger Arbeiten sein.

Eingegangen am 18. Oktober 1977,
in geänderter Fassung am 16. Februar 1978 [A 244]

- [1] P. H. Till, J. Polym. Sci. 24, 301 (1957); A. Keller, Phil. Mag. 2, 1171 (1957); E. W. Fischer, Z. Naturforsch. A 12, 753 (1957).
- [2] P. H. Geil: Polymer Single Crystals. Wiley-Interscience, New York 1963.
- [3] B. Wunderlich: Macromolecular Physics. Vol. I. Academic Press, New York 1973.
- [4] A. J. Pennings, Symposium Macromol. Chem., Prag 1965; Preprint 216.
- [5] A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, H. C. Booi, Kolloid-Z. Z. Polym. 236, 99 (1969).
- [6] A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, Rheol. Acta 10, 174 (1971).
- [7] A. Peterlin, Polym. Eng. Sci. 16, 126 (1976).
- [8] W. R. Fowells, DAS 1951 576 (1969) (in USA 1968).
- [9] J. R. White et al., DAS 1292 301 (1958) (in USA 1957).
- [10] T. J. F. Pickup, Ph. D. Thesis, University of Cambridge 1970; J. R. A. Pearson, T. J. F. Pickup, Polymer 14, 201 (1973).
- [11] Asahi Dow, Jap. Pat.-Anm. 39-5215 (1964).
- [12] D. L. Forbess et al., DOS 2237 606 (1972).
- [13] C. Yang, W. A. Kindler, DOS 2208 555 (1972) (in USA 1971).
- [14] G. Kakogawa et al., DOS 2254 898 (1972) (in Japan 1971).
- [15] L. Baldi, E. Martini, DOS 2500 651 (1975) (in Italien 1974).
- [16] D. L. Forbess et al., US-Pat. 3 848 027 (1973) (CIP 1971).
- [17] B. Sander et al., DOS 2346 081 (1973).
- [18] P. Engler et al., DOS 2440 210 (1974).
- [19] P. Engler et al., DOS 2509 739 (1975).
- [20] P. Engler et al., DOS 2509 740 (1975).
- [21] P. Engler et al., DOS 2509 741 (1975).
- [22] P. Engler et al., DOS 2509 742 (1975).
- [23] Y. Tabara et al., DAS 1951 609 (1969) (in Japan 1968).
- [24] P. Galli, P. Parrini, DOS 2308 996 (1973) (in Italien 1972).
- [25] S. Ueki et al., DAS 2147 461 (1971) (in Japan 1970).
- [26] F. Fujita et al., DAS 2413 922 (1974) (in Japan 1973).
- [27] T. Fujita et al., DAS 2442 382 (1974) (in Japan 1973).
- [28] Solvay & Cie., Belg. Pat. 824 531 (1975) (in Luxemburg 1974).
- [29] Tappi Standard T 233 su-64.
- [30] A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, A. M. Kiel, Kolloid-Z. Z. Polym. 237, 336 (1970); vgl. M. R. Mackley, ibid. 253, 373 (1975); vgl. A. J. Pennings, R. Lageveen, R. S. de Vries, Colloid Polym. Sci. 255, 532 (1977).
- [31] A. J. Pennings, C. J. H. Schouteten, A. M. Kiel, J. Polym. Sci. C 38, 167 (1972).
- [32] H. Sato et al., DOS 2334 519 (1973) (in Japan 1972).
- [33] W. Roth, unveröffentlichte persönliche Mitteilung.
- [34] Bundesministerium des Innern, Gemeinsames Ministerialblatt 24, 475 (1973) (Richtlinie für Ölbinder).
- [35] W. A. Kindler, Tappi 58, 103 (1975).
- [36] Tappi Standard T 221 os-63.
- [37] H. Suhr, unveröffentlichte persönliche Mitteilung.
- [38] E. Fischer, unveröffentlichte persönliche Mitteilung.
- [39] G. Manecke, unveröffentlichte persönliche Mitteilung.
- [40] Hoechst Zellerbach, Vorl. Techn. Merkblatt VM 248 (1976).