Zeitschrift: Bericht über die Tätigkeit der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen

Gesellschaft

Herausgeber: St. Gallische Naturwissenschaftliche Gesellschaft

Band: 79 (1963)

Artikel: Aufgaben in der Anwendungstechnik der Polyolefine

Autor: Menzl, Paul

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-832784

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

AUFGABEN IN DER ANWENDUNGSTECHNIK DER POLYOLEFINE

Die Bedeutung des Papiers für die Entwicklung der Zivilisation braucht dem heutigen Menschen nicht bewiesen, wohl aber in Erinnerung gerufen zu werden. Eine tragende Bedeutung in der «Wohlstands»-Zivilisation – wie die Welt des 20. Jahrhunderts oft bezeichnet wird – kommt aber heute den Kunststoffolien zu, da diese das Papier dort ersetzen, wo dessen Eigenschaften den spezifischen Ansprüchen nicht mehr gewachsen sind. Darüber hinaus haben die Folien Anwendungen ermöglicht, die früher nur mit wesentlich teureren Materialien, das heißt unwirtschaftlich, oder überhaupt nicht möglich waren. Man möge über die «Wohlstands»-Zivilisation denken, wie man will: sie ist in der sozialen und somit politischen Entwicklung von Gegenwart und Zukunft relevant. Das reiche und immer erschwinglichere Warenangebot wird zu einem zentralen Erfordernis im aufbauenden, friedlichen Zusammenleben von Menschen und Völkern.

Die Warenverteilung erfolgt heute zu einem großen Prozentsatz nach dem System der Selbstbedienung. Hier ist Sichtverpackung Voraussetzung, gleich, ob sie perfekt verwirklicht ist oder sich vorerst nur auf die direkte Auswahl der Ware beschränkt. Sie bietet gleichzeitig Schutz der Ware während der Lagerung am Verkaufsstand und ist eine transportfähige Umhüllung während der Überführung zur Konsumation. Somit war die Schaffung solcher transparenten Verpackungsmittel mit angemessenen Eigenschaften Voraussetzung zum Ausbau der heutigen Warenverteilung.

Die bereits lange bekannten Transparentfolien aus Hydratzellulose, Azetatzellulose, Chlorkautschuk, weit verbreitet und bestens bewährt, sind für die speziellen Anforderungen – besonders für Verpackung von Früchten und Gemüse – mit Nachteilen verbunden. Deshalb bestand das Bedürfnis, eine elastische, feuchtigkeitsbeständige, billige und leicht zu verarbeitende Folie zu finden. In der großen Palette der in den letzten 20 Jahren aufgekommenen Kunststoffolien (Polyvinyl- und Polyvinylidenchlorid, Polyvinylalkohol, Polyester, Polyamid, Polycarbonat, Polyvinylfluorid) hat die Gruppe der Polyolefine im Zuge der Entwicklung die gestellte Aufgabe glänzend gelöst. Polyäthylen und Polypropylen als mengenmäßig bedeutendste Vertreter der Polyolefine eignen sich hervorragend für das Spritzen und für die spanlose Verformung von Gegenständen aller Art, auch für die Verpackung (Flaschen, Behälter usw.). Die Hälfte der schnell angewachsenen Rohstoffproduktion geht jedoch

in die Folienerzeugung. Da die Wandstärke der Folien nur etwa $^2/_{100}$ bis etwa $^2/_{10}$ mm beträgt, diejenige der Flaschen etwa $^6/_{10}$ bis 1 mm, fällt flächenmäßig das Verhältnis zugunsten der Folien noch mehr ins Auge als der prozentuale Anteil am Rohstoffverbrauch.

Der gegenwärtige Stand der Folienproduktion und Folienverarbeitung ist das Ergebnis zwanzigjähriger Anstrengungen seitens der Anwendungstechnik. Der enorme Zuwachs an Rohstoffkapazität – man rechnet mit Verdreifachung für Polyäthylen in der Zeitspanne 1966–1970 – erhält seine Impulse aus der Überzeugung, daß diese Kunststoffart berufen ist, eine Rolle in der zivilisatorischen Technik zu übernehmen, die dem Vergleich mit Stahl standhält. Bei der sinnvollen Realisierung dieses Wachstums haben die Akteure der Anwendungstechnik – Chemiker, Ingenieure, technische Kaufleute – eine Leistung zu vollbringen, die im Rückblick und in der Vorschau einer Betrachtung wert ist.

Über den Rohstoff 1

Die Polymerisation von Äthylen zu hochmolekularen Kunststoffen wurde lange Zeit nicht für möglich gehalten. Vor 1930 lag die Ursache der Mißerfolge teilweise in der mangelnden Reinheit des Äthylengases. Im Jahre 1936 wurde von den ICI ein Verfahren zum Patent angemeldet, welches die Bedingungen für die Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur beinhaltete. Die Polymerisation in Autoklaven fand eine wesentliche Verbesserung im Röhrenreaktor nach Hopff und Goebel, da die hohe Polymerisationswärme in dieser Weise besser abgeleitet werden konnte. Darüber hinaus waren die zu lösenden technischen Probleme enorm: Für den erforderlichen, über 1000 Atmosphären liegenden Druck mußten neue Apparaturen entwickelt werden. Die physikalischen Grundlagen der Reaktionsbedingungen waren neu zu berechnen, da die Gasgesetze bei diesen hohen Drucken nicht mehr gültig sind².

1949 gelang es Ziegler im Max-Planck-Kohlenforschungsinstitut Mühlheim, mit Hilfe von Aluminiumalkylen Äthylen bei normalen Drucken zu di- und trimerisieren. Er kam nur bis zum Molekulargewicht 3000 und gab dann die Hoffnung auf, auf seinem Weg zu hochmolekularem (Mol.-Gewicht 25000 bis 30000) Polyäthylen zu kommen. In den Jahren 1952 bis 1955 haben dann eine Reihe von «Zufällen» die Schule Zieglers dazu geführt, Polyäthylen bei nor-

malem Druck zu synthetisieren, und zwar bis zu Molekulargewichten von 3000000.

Beim Hochdruckverfahren bricht die Kettenbildung bei wesentlich kleineren Gebilden ab. Zu gleicher Zeit war Natta, Mailand, auf diesem Gebiet erfolgreich. Seiner Arbeit ist zu verdanken, daß die Ziegler-Katalysatoren beim Einsatz für Propylen, Butylen, Hexen zu sterisch definierten Polymerisaten, vor allem zu technisch anwendbaren Polypropylenen, führten. Nattas Schule erarbeitete die theoretischen Grundlagen des Niederdruckverfahrens³. Die große Bedeutung dieses Polymerisationsverfahrens spiegelt sich in der Verleihung des Nobelpreises 1963 für Chemie an Ziegler und Natta wider.

Ursprünglich glaubte man, daß das Ziegler-Natta-Verfahren wesentlich billiger arbeite als das der ICI, weil man bei der Polymerisation auf die teuren Hochdruckapparate und auf einen Teil des Energieaufwandes verzichten konnte. Mit der Zeit zeigte sich jedoch, daß die Reinigung des nach dem Ziegler-Natta-Verfahren anfallenden Polymerisates apparativ und energetisch sehr aufwendig ist und deshalb die Gesamtkosten der Herstellung höher liegen als beim Hochdruckverfahren.

Das Niederdruckverfahren erzeugt Polyäthylene mit der Dichte 0,93 bis 0,965. Beim Hochdruckverfahren entstehen Polyäthylene mit der Dichte 0,918 bis 0,928, durch gewisse Modifizierungen des Verfahrens bis 0,94. Die Unterschiede in den Dichten lassen sich auf die Bildung von Seitenketten beim Hochdruckverfahren bzw. auf den linearen Charakter der Moleküle nach dem Niederdruckverfahren zurückführen. Das Niederdruckverfahren führt darüber hinaus zu einem schmalen Molgewichtsbereich, das heißt zu einer geringeren Streuung vom durchschnittlichen Molekulargewicht.

Von der Linearität sind folgende Eigenschaften der Polymerisate bzw. der daraus geformten Gebilde abhängig:

Dichte (Kristallinität) – Schmelzpunkt – Festigkeit bis zum Fließpunkt – Elastizitätsmodul – Härte – Transparenz.

Hervorzuheben ist, daß eine höhere Kristallinität die Transparenz heruntersetzt. In der Anwendung kann man durch Abschrecken der Schmelze die Erstarrung in der amorphen Struktur begünstigen und dadurch die Transparenz steigern.

Das Molekulargewicht und dessen Einheitlichkeitsgrad beeinflussen folgende Eigenschaften:

Zerreißfestigkeit – Tieftemperaturelastizität – Schmelzviskosität – Spannungskorrosionsfestigkeit.

Breite Molekulargewichtsverteilung und mittlere Linearität führen zu weicheren Produkten. Es scheint, als ob die kürzeren und verzweigten Moleküle wie Weichmacher zwischen den längeren und linearen eingebettet seien.

Der Anwendungstechniker muß in seinem Arbeitsbereich die grundsätzliche Differenzierung der zur Verfügung stehenden Rohstoffe kennen und berücksichtigen. Allerdings besteht bei ihm das Bedürfnis, die Polymerisate nicht nach dem Herstellungsverfahren, sondern nach der Struktur zu klassieren, nämlich in verzweigte und lineare Polyäthylene. Eine solche Einteilung erleichtert die Einführung neuer Typen in die bestehende Palette. Sie führt zu einer Systematik bei der Erfassung der Verhaltensweisen der Polyolefintypen.

Literatur:

- 1 HAGEN, HARRO: Polyäthylen, 1958.
- 2 Hopff, H.: Die Hochdruckpolymerisation des Äthylens, Chimia 18 (1964).
- 3 Natta, G.: Die Polyolefine, Ciba-Rundschau 3 (1964).

Die Folienextrusion

Beim Extrusionsverfahren wird durch Erwärmung das in Granulatform vorliegende Polyolefin in eine zähflüssige Schmelze verwandelt. Eine Schnecke fördert die Schmelze zu dem Austrittswerkzeug, welches je nach Zweck gestaltet ist:

- 1. für Filme, Schläuche, Rohre, Profile,
- 2. für Beschichtung von Papier, Karton, Aluminium, Geweben usw.,
- 3. für Isolierung von Drähten und Kabeln.

Entsprechend der Themawahl dieser Arbeit behandeln wir nur die Folienfabrikation.

Die Blasfolienextrusion griff in ihrem Prinzip auf die älteste, bereits im 10. Jahrhundert betriebene Technik der Tafelglasfabrikation zurück: Die Glasschmelze wurde damals zu einem zylindrischen Gefäß aufgeblasen, aufgeschlitzt und dann flachgelegt. Bei der Extrusion von Polyäthylen wird die Schmelze durch einen Ringspalt gepreßt, zu einem Zylinder aufgeblasen, abgekühlt, flachgelegt und aufgerollt. Die Polie fällt nach dieser Arbeitsweise als Schlauch oder aufgeschlitzt in zwei Bahnen getrennt als Flachfolie an.

Bei Beginn der Entwicklung erfolgte die Erhitzung des Granulats

bzw. der daraus resultierenden Schmelze auf 150 bis 200°C zunächst mit elektrischer Kontaktwärme. Die genaue Temperaturregulierung mußte durch Heizung und Kühlung an bestimmten Stellen des Förderweges bewerkstelligt werden. Später ging man zum Teil dazu über, die erforderliche Wärme adiabatisch, das heißt durch Kompression des Polyäthylens in der Schnecke, zu erzeugen. Die Schnecke ist in allen Fällen so gestaltet, daß eine Kompression stattfinden muß. Die Schnecke kann so berechnet werden, daß die Kompressionsreibung diejenige Kalorienzahl liefert, welche für die Erwärmung auf die erforderliche Temperatur von 150 bis 200°C ausreicht. Überhitzungen können durch Verminderung der Kompression verhindert werden. Eine ausbalancierte Arbeitsweise mit solchen adiabatischen Extrudern erübrigt zusätzliche Heizkörper und verringert auch den Verbrauch an Kühlmitteln.

Die Blasfolienerzeugung arbeitet im Dickenbereich von 0,015 bis 0.3 mm. Dickentoleranzen von $\pm 10\%$ bedeuten in diesem Bereich eine Präzision, die die Feinmechanik übertrifft und in der Größenordnung der Uhrenindustrie liegt. Für die Einstellung der Foliendicke (Wandstärke) stehen drei variable Komponenten zur Verfügung: der Materialausstoß in Abhängigkeit von der Schneckendrehzahl, das Auf blasverhältnis (Analogie: Seifenblase) und die Abzugsgeschwindigkeit des Schlauches (Analogie: Blätterteig). Die gleichmäßige Wandstärke auf dem ganzen Schlauchumfang bildet ein Qualitätskriterium und eine Voraussetzung für die störungsfreie Weiterverarbeitung der Folie. Kurz nach dem Schmelzaustritt wird der expandierende Schlauch von kalter Luft umspült. Die Gleichmäßigkeit der Wandstärke hängt von dieser Kühlung ab. Sie zu perfektionieren ist ein dominierendes Anliegen der Extrusionstechnik. Die dabei gefundenen konstruktiven Lösungen mußten empirisch gefördert werden, da diese Probleme einer wissenschaftlichen Methodik nicht zugänglich sind. Auch die mengenmäßige Leistung der Extruder ist durch die hinreichende Abkühlung des Schlauches limitiert.

Vor 20 Jahren hatte die Folienextrusion mit Stundenleistungen von 20 kg und mit flachgelegten Schlauchbreiten von maximal einigen 100 mm begonnen. Heute sind Extruder mit mehreren 100 kg Stundenleistung und mehreren 1000 mm Breite (7 bis 10 m Schlauchumfang) im Arbeitsprogramm eines Folienwerkes nicht selten. Die Einführung solcher «Gigantfolien» in neue Anwendungsgebiete,

wie zum Beispiel ins Baugewerbe, in die Landwirtschaft und ins Transportwesen, bleibt allerdings der Zukunft vorbehalten.

Lineare Polyolefine lassen sich im Blasverfahren schlecht verarbeiten. Nach dem Austritt aus der Ringdüse bleibt die Schmelze nämlich relativ lange Zeit flüssig, und die verzögerte Abkühlung begünstigt die kristalline Strukturbildung. Das Produkt wird spröde, opak, und Rißbildungen verhindern die Gewinnung brauchbarer Folien. Daher ist für Linear-Polyäthylen und Polypropylen die Flachdüsenextrusion eingeführt worden. An die Stelle des ringförmigen Düsenspaltes tritt eine der gewünschten Folienbreite angepaßte Flachdüse. Die Konstruktion dieser Düse entspricht dem rheologischen Verhalten der Schmelze; im Schmelzfluß dürfen keine «toten Ecken» auftreten. Die Beheizung der Düse erfordert äußerste Präzision. Aus dem Düsenspalt fließt die Schmelze auf Kühlwalzen, deren Umdrehungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge der Walzen steigend ist. Das Verstrecken der auskühlenden Schmelze in der Laufrichtung bietet – zusammen mit der Tourenzahl der Schnecke – die Möglichkeit, die Foliendicke einzustellen. Die Kühlwalzen schrecken die Schmelze ab und verhindern somit die Kristallisation. Daher gewinnt man nach diesem Verfahren besonders transparente und glänzende Folien.

Die Reckung der Folie knapp unterhalb des Schmelzpunktes in der Kühlung ordnet die Moleküle und erhöht die Reißfestigkeit der Folie wesentlich. Im Blasverfahren erfolgt die Reckung des Schlauches in der Längs-(Abzug-) und Quer-(Blähen-)Richtung. Das Flachdüsenverfahren gewährleistet nur die Längsreckung. Die biaxiale Reckung kann in einem zusätzlichen Arbeitsprozeß vollzogen werden.

Druckverfahren

Die geschlossene Oberfläche der Polyolefine, ohne polare Stellen im Molekülbau, bedingt eine sehr schlechte Verbindung mit Druckfarben und Klebstoffen. Die ersten in den USA empfohlenen Verfahren zielten mittels Chlorgases oder Gasflamme auf eine oxydative Veränderung der Oberfläche hin. Später konnte in den hochfrequenten Sprühentladungen eine einfache Methode für diese «Druckvorbehandlung» gefunden werden. Es bleibt noch abzuklären, ob die auftreffenden Funken eine mechanische Aufrauhung der Oberfläche oder ob das entstehende Ozon «in statu nascendi» die Oxydation bewirkt. Die einschlägige elektrotechnische Industrie hat

sich mit großem Einsatz des Baus solcher Apparate angenommen, während die Chemie Dielektrika entwickelt hat, die die Leistung der Apparate und die Dauerhaftigkeit der Bestandteile steigern. Die gleiche Oberflächenbehandlungstechnik wurde auch für andere Zwecke mit Erfolg angewendet.

Schweißung der Polyolefine

Die Polyolefine lassen sich schlecht kleben, dafür aber sehr gut verschweißen. In den Anfängen der Folienverarbeitung bediente man sich der Handschweißgeräte, später der Halbautomaten. Indem der Folienschlauch mit einer Schweißnaht verschlossen und unmittelbar hinter dieser Naht abgeschnitten wird, entsteht ein Beutel oder Sack. Vor anderthalb Jahrzehnten gab es in Europa noch keinen Vollautomaten für die Fabrikation geschweißter Beutel. Durch Anregung der verarbeitenden Technik sind Automaten für die Beutelund Sackfabrikation konstruiert worden, die laufend verbessert werden und neue Verarbeitungsideen verwirklichen. Die Polyolefine reagieren mangels polarer Gruppen nicht auf hochfrequente elektrische Spannungen. Es ist denkbar, daß Modifikationen, zum Beispiel Äthylen–Vinylacetat/Vinylhalogenid – Polymerisate, diesbezüglich neue Voraussetzungen schaffen.

Die früher in Handarbeit hergestellten Schnurzug-(Watte-)Beutel werden heute hygienisch mit Automaten hergestellt, und zwar in Mengen, die in der Handanfertigung unerzielbar gewesen wären. Tragtaschen und Plastic mit den verschiedensten Griffkonstruktionen, aus vollautomatischer Fertigung, sind aus dem heutigen Handel nicht wegzudenken. Für die Verpackung von Massenartikeln der täglichen Nahrung, zum Beispiel Salat und Zucker, werden Polyäthylenfolien und -beutel in einer Form geliefert, die eine halb- oder vollautomatische Abfüllung erlaubt. Die Brotverpackung wird in ähnlicher Weise gelöst. Dies alles erfordert ein Angebot in Mengen, zu Preisen und innerhalb von Fristen, das nur eine industrielle Großproduktion zu bieten vermag.

Das Beispiel der Polyolefin-Folien-Herstellung und -Verarbeitung zeigt, daß die Anwendungstechnik die Ergebnisse einer weltweiten industriellen Forschung verfolgen muß, um ihre Aufgabe erfüllen zu können. Diese Aufgabe ist jener der Forschung komplementär: Erstens wertet die Anwendungstechnik die Möglichkeiten aus, die die makromolekulare Struktur der Kunststoffe beinhaltet; sie findet

Wege, die Hindernisse zu bewältigen, die ebenfalls aus der makromolekularen Struktur hervorgehen. Zweitens stellt die Anwendungstechnik die Produktionsmittel bereit, die qualitativ und quantitativ mit optimaler Leistung die Waren der Wirtschaft andienen, die der Mensch in seinem Streben nach immer größerem und breiterem Wohlstand benötigt.

Adresse des Verfassers: Dipl.-Ing. Paul Menzl, Delegierter des Verwaltungsrates der Vinora AG, c/o Fa. VINORA AG Folienwerk 8640 Rapperswil SG

