

Beziehungen zwischen anwendungstechnischen Eigenschaften, chemischer Konstitution und Verstreckungsgrad bei Kunststoff-Folien [*]

VON DR.-ING. O. HERRMANN
KALLE AG, WIESBADEN-BIEBRICH

Für Kunststoff-Folien, die für Verpackungszwecke verwendet werden sollen, sind folgende Eigenschaften von Bedeutung: Optische Wirkung (Klarheit, Brillanz); Verarbeitbarkeit (Schweiß- und Siegelfähigkeit, Steifheit, Dickengleichmäßigkeit, Planlage, Schlupf, statische Aufladbarkeit); Mechanische Festigkeit (Stoßfestigkeit, Wechselbiegezahl, statische Festigkeit, Kälte- und Sterilisierbeständigkeit); Frischhaltewirkung (Permeation von Wasserdampf und Gasen, physiologische Indifferenz). Beziiglich der Beurteilung dieser Eigenschaften und der zweckmäßigsten Prüftechniken bestehen noch einige Probleme. Besonders der Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit der Folien für Wasserdampf und Gase und der Konstitution der Polymeren, aus denen die Folien bestehen, wird ausführlicher behandelt.

Einleitung

Für die Verwendung von Kunststoff-Folien auf den verschiedenen Gebieten – der weitaus größte Markt ist der Verpackungssektor – interessiert ein ganzes Spektrum von Eigenschaften. Darunter sind einige, die nur für Folien typisch sind.

Die Dauerwärmestabilität hängt von der Konstitution des Kunststoffes und seiner Stabilisierung ab [1]. Der DIN-Norm-Entwurf 53446 behandelt die Bestimmung der „Temperaturzeitgrenzen“ von Kunststoffen und gibt damit auch den Weg an, um die Grenztemperatur ausfindig zu machen, bei der die Eigenschaften einer Folie auch nach langer Zeit bestimmte Grenzwerte nicht unterschreitet. Die Zeit bis zum Erreichen der Grenzwerte wird bei verschiedenen, über der Einsatztemperatur liegenden Temperaturen bestimmt, so daß man mit kürzeren Prüfzeiten auskommt. Werden die Zeiten logarithmisch gegen den reziproken Wert der zugehörigen absoluten Temperatur aufgetragen, dann sollte es durch Extrapolation möglich sein, das Verhalten der Folien bei der Einsatztemperatur auch für lange Zeiträume vorauszusagen. Leider zeigen die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen, daß damit zwar eine grobe Einstufung der Kunststoff-Folien hinsichtlich ihrer Dauerwärmestabilität gelingt, daß die Extrapolation aber unbefriedigend wird, wenn die Einsatztemperatur nahe am Erweichungspunkt oder einem anderen Unstetigkeitspunkt liegt. Günstige Temperaturzeitgrenzen haben Folien aus Poly-(äthylenglykol-terephthalat), Polycarbonat und fluorhaltigen Kunststoffen. Neue Entwicklungen bei DuPont sollen zu fluorfreien organischen Folien geführt haben, die über Monate und Jahre Temperaturen von 200 °C aushalten. Möglicherweise handelt es sich um das Polykondensationsprodukt aus Pyromellithsäure und Diaminodiphenyläther oder aus Terephthalsäure und Hydrazin, das nach der Verformung unter Bildung eines Oxadiazol-Ringes de-

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 11. April 1962 in Bad Nauheim.
[1] P. Nowak, *Kunststoffe* 51, 480 (1961).

hydriert wird. Die ganz ungewöhnliche Dauerwärmestabilität der Folien wäre dann daraus zu erklären, daß das Polykondensat kein aliphatisches Kettenglied mehr enthält, sondern stabile heterocyclische Fünfringe. Von der Konstitution des Kunststoffes abhängig ist die Spannungskorrosion, die glücklicherweise bei den handelsüblichen Folien nicht störend in Erscheinung tritt. Sie kann durch biaxiale Verstreckung der Folien weitgehend eliminiert werden.

Die Bestimmung der Kältefestigkeit interessiert bei Folien aus Acetylcellulose, vielen Zellglassorten, bei manchen Folien aus Weich-PVC sowie bei unverstreckten Folien aus Polypropylen und Polyamid. Alle anderen Folien zeigen eine ausreichende, zum Teil ausgezeichnete Beständigkeit bei tiefen Temperaturen. Durch biaxiale Verstreckung wird in jedem Fall die Kältebeständigkeit um eine Größenordnung verbessert. Bei jeder Schädigung von Folien wird die Kältebeständigkeit zuerst in Mitleidenschaft gezogen. Sie ist damit eines der besten Kriterien für eine beginnende Schädigung.

Für Verpackungsfolien sind folgende Eigenschaften von Bedeutung:

1. Optische Wirkung: Klarheit, Brillanz.
2. Verarbeitbarkeit: Schweiß- und Siegelfähigkeit, Steifheit, Dickengleichmäßigkeit, Planlage, Schlupf, statische Aufladbarkeit.
3. Mechanische Festigkeit: Stoßfestigkeit, Wechselbiegezahl, statische Festigkeit (Kälte- und Sterilisierbeständigkeit).
4. Frischhaltewirkung: Permeation von Wasserdampf und Gasen, physiologische Indifferenz.

1. Optische Wirkung

a) Klarheit

Dickere Folien aus Polymeren, die wie Polyolefine und Polyamide bei Raumtemperatur kristallisieren, können sich infolge Sphärolithbildung leicht trüben. Bei dünnen Folien wirken sich nur Ungleichmäßigkeiten der Ober-

fläche aus, die sich besonders bei extrudierten Polyolefin-Folien bemerkbar machen und auch durch Kristallisierungsvorgänge bedingt sind.

b) Oberflächenbrillanz

Die Oberflächenbrillanz ist für die Verkaufsförderung wichtig. Es ist z. B. nicht gleichgültig, daß die zunächst sehr brillante schrumpffähige Polypropylen-Folie nach dem Aufschrumpfen eine Spur weniger brillant ist als eine Schrumpffolie aus Poly-(äthylenglykol-terephthalat) oder aus Weich-PVC. Es ist inzwischen gelungen, auf Walzen abgeschreckte Extruderfolien aus Polypropylen und Polyäthylen niederer und mittlerer Dichte mit guter Klarheit und Oberflächenbrillanz zu produzieren. Insbesondere gilt dies für die biaxial verstreckte Polypropylen-Folie. Polyolefin-Folien kommen damit an andere Folien, einschließlich der Zellglas-Folien, heran. Folien aus Hart-PVC haben eine etwas geringere Brillanz und Klarheit.

2. Verarbeitbarkeit

a) Schweiß- und Siegelfähigkeit

Um eine schnelle Verpackung zu ermöglichen, müssen die Folien schweiß- oder siegelfähig sein. Ideal verhält sich mit einer heißsiegelfähigen Lackierung versehenes Zellglas, bei dem die Trägerfolie aus Cellulosehydrat nicht erweicht. Bei den biaxial verstreckten Folien geht bei den zur Verschweißung nötigen hohen Temperaturen die Festigkeitsvergütung mehr oder weniger verloren, so daß dicht an der Schweißnaht eine Schwachstelle entsteht. Biaxial verstreckte Folien aus Poly-(äthylenglykol-terephthalat) und Polyolefin müssen daher, um allgemein für Verpackungen verwendbar zu sein, eine Lackierung erhalten, die unterhalb des Erweichungsbereiches der Trägerfolie siegelfähig ist. Die Lackierung wird schwieriger, und erhöht den Preis der Folie um so mehr, je dünner die Folie ist und je niedriger ihr Erweichungsbereich liegt.

b) Steifheit

Die Festigkeit biaxial verstreckter Folien erlaubt es, eine geringe Dicke und damit ein geringes Quadratmetergewicht zu verwenden. Eine Grenze ist dadurch gegeben, daß eine bestimmte Steifheit vorhanden sein muß, damit die Folien über Verpackungsautomaten und ähnliche Maschinen laufen. Der Steifheitsfaktor ist $S = E \cdot d^3$ (E = Elastizitätsmodul, d = Dicke der Folie). Er nimmt für Folien aus Hochdruckpolyäthylen etwa mit steigender Dichte zu, und ist für Folien aus Polypropylen wesentlich größer. Eine unverstreckte, dünne Polypropylen-Folie läuft in der Tat in Verpackungsautomaten besser als eine gleich dicke Folie aus Polyäthylen mittlerer Dichte. Verstreckung erhöht den Steifheitsfaktor noch erheblich. Die Verwendung dünner Folien wird nicht nur durch ihre mangelnde Steifheit begrenzt. Mit der Verringerung der Foliendicke, z. B. auf 10μ oder darunter, wirkt auch die statische Aufladung störend.

c) Dickengleichmäßigkeit und Schlupf

Die Dickengleichmäßigkeit und der Schlupf der Folien beeinflussen die Verarbeitung ebenfalls. Besonders weichere Folien verformen sich, wenn diese Werte schlecht sind, bereits auf der Rolle, auf der sie unter einer Schrumpfspannung stehen und werden uneben und dellig.

Der Schlupf der Folien steht in keinem klaren Zusammenhang mit ihrer chemischen Konstitution. Weiche Folien neigen zum Blocken. Es kommt aber auch vor, daß steifere Folien mit höherem kristallinen Anteil einen schlechten Schlupf haben. Um ihn zu verbessern, setzt man dem Kunststoff vor der Extrusion Stoffe zu, die sich in der Schmelze lösen, nach der Extrusion und Abkühlung aber an die Oberfläche auswandern und dort als feine, möglichst unsichtbare „Abstandshalter“ zwischen den Folienlagen wirken.

3. Mechanische Festigkeit

a) Reißfestigkeit

Die Reißfestigkeit ist keine Materialkonstante, sondern hängt weitgehend von den Dimensionen des Prüfkörpers und der Verteilung der Locker- und Kerbstellen in ihm ab. Die höchsten Reißfestigkeiten liegen für biaxial anisotrop verstreckte Folien aus Poly-(äthylenglykol-terephthalat) bei 36 bis 40 kg/mm^2 in der Vorzugsstreckrichtung. Solche Festigkeiten sind für technische Anwendungen, z. B. als Magnettonband, wichtig.

b) Wechselbiegezahl

Niedrige Wechselbiegezahlen deuten darauf hin, daß die Festigkeit der Folien bei scharfem Knicken oder beim Knittern abnimmt und daß sich die Folien für Verpackungen nicht eignen.

c) Stoßfestigkeit

Zur Bestimmung der Stoßfestigkeit gibt es noch keine handliche Prüfmethode. Verwiesen sei auf die Arbeiten von *Richard* und *Grimminger* [2] sowie von *Amborski* und *Mecca* [3]. Interessant ist die „Beutelfallmethode“: von Hand werden mit sehr guten Klebestreifen Beutel aus den Folien hergestellt, die man füllt und auf eine ebene Unterlage fallen läßt. Zur Füllung dienen Aluminium- oder Stahlkugeln [4] oder bei einer etwas größeren Fallhöhe Reiskörner [3]. Durch kinematographische Aufnahmen mit 6000 Bildern/sec haben *Amborski* und *Mecca* gefunden, daß die Beutel stellenweise Dehnungsgeschwindigkeiten von $13 \cdot 10^4$ bis $23 \cdot 10^4 \text{ %}$ pro Minute und Reißgeschwindigkeiten von 60 bis 500 m/sec ausgesetzt werden. Selbst wenn man diese Reißgeschwindigkeiten als Extremwerte ansieht, geht aus den Untersuchungen doch hervor, daß die Folien in der Praxis Zerreißbedingungen unterworfen werden, die man mit der üblichen Prüftechnik nicht erreicht. Mit

[2] K. Richard, *Kunststoffe* 49, 671 (1959); 51, 645 (1961); H. Grimminger, *ibid.* 50, 491, 618 (1960).

[3] L. E. Amborski u. T. D. Mecca, *J. Polymer Sci.* 4, 332 (1960).

[4] O. Herrmann, *Kunststoffe* 48, 45 (1958).

dem „High Speed-Tensile Tester“ lassen sich Reißgeschwindigkeiten bis 4,2 m/sec erreichen. Es gelang damit der Nachweis, daß Folie aus Niederdruckpolyäthylen beim Überschreiten einer Dehnungsgeschwindigkeit von 1000 % pro Minute Sprödbruch zeigt. Die sehr hohe Dehnbarkeit von Folie aus Hochdruckpolyäthylen nimmt bei 10⁶ % Dehnung pro Minute nur wenig ab, während [®]Mylar- und [®]Teslar-Folie (letztere ist eine verstreckte Polyvinylfluorid-Folie) bei so hohen Dehnungsgeschwindigkeiten sogar noch einen Anstieg ihrer Reißdehnung zeigen. Reißgeschwindigkeiten von 20 bis 60 m/sec erhält man, wenn ein Ball oder eine Kugel mit Preßluft durch die Prüffolie geschossen wird. Den Energieverlust der Kugel bestimmt man elektronisch. Nach diesem Verfahren ist die in Abb. 1 wiedergegebene Abhängigkeit der Stoßfestigkeit von der kritischen Dehnungsgeschwindigkeit bestimmt worden. Der relativ gute Wert für Cellophan erklärt sich aus seiner Konditionierung bei 50 % rel. Luftfeuchtigkeit.

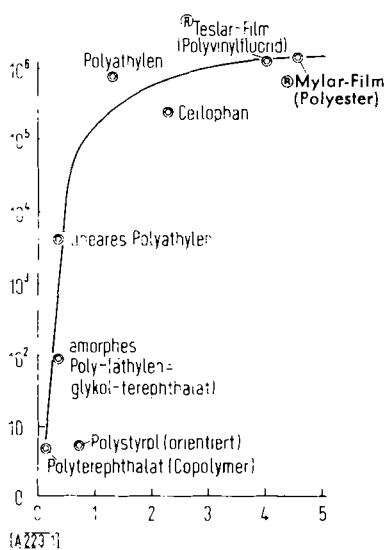


Abb. 1. Abhängigkeit der Stoßfestigkeit von der kritischen Dehnungsgeschwindigkeit
Ordinate: kritische Dehnungsgeschwindigkeit [%/min]
Abszisse: Stoßfestigkeit [kg·cm/0,0254 mm]

Es ist interessant, daß Zellglas und die unverstreckte Folie aus Hochdruckpolyäthylen in ihrer Stoßfestigkeit an die biaxial verstreckten Folien aus Mylar und Teslar und Polypropylen herankommen. Es kommt weniger darauf an, ob die Folie die lokal einwirkende Kraft elastisch oder durch Fließvorgänge absorbiert. Entscheidend ist, daß die Deformation schnell genug abläuft, um die lokal auftretende Spannung in wenigen Millisekunden zu verteilen.

4. Frischhaltewirkung

Die Durchlässigkeit für Wasserdampf und Gase ist für die Verpackungsfolien von erheblicher Bedeutung. Der Mechanismus der Permeation ist von *Barrer* [5] als „Lösungsdiffusion“ ähnlich der Diffusion von Wasserstoff durch Palladium und erhitzte Metalle beschrieben worden. Die Gase gehen an der einen Oberfläche der Folie in Lösung, werden dem Konzentrationsgefälle folgend durch einen Platzwechselmechanismus auf die andere Seite der Folie transportiert und dort abgegeben. Einige Autoren nehmen an, daß die kristallinen Bereiche aller Kunststoffe undurchlässig sind und die amorphen Bereiche eine entsprechend höhere Durchlässigkeit haben müßten. Zwischen 0 und 48 % Kristallinität bei unverstreckter Folie aus Polyterephthalat und 20 bis 40 % bei Polyamid-Folie ist in der Tat eine annähernd geradlinige Abhängigkeit der Wasserdampfpermeation vom Quadrat des amorphen Anteils nachgewiesen worden [6]. Verstreckte Folien aus Polyterephthalat von niedrigem Kristallinitätsgrad sind aber wesentlich undurchlässiger als unverstreckte Folien des gleichen Kristallinitätsgrades. Aus den vorliegenden Daten wäre daher vorläufig nur auf eine Durchlässigkeit Null der Sphäroloide zu schließen.

Um einen Überblick über die Beziehungen zwischen Permeation und Konstitution der Kunststoffe zu bekommen, ist in Tabelle 1 für 16 Folien angegeben, wieviel Sauerstoff und Wasserdampf (cm³ unter Normalbedingungen) von 1 m² Folie (40 µ Dicke) bei 20 °C und

[5] R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. 35, 628 (1939); Diffusion in and through Solids. Cambridge 1941.

[6] S. W. Lasoki u. W. H. Cobbs, J. Polymer Sci. 36, 21 (1959).

Tabelle 1. Gasdurchlässigkeit von 40 µ dicken Kunststoff-Folien bei 20 °C. Die Zahlen der ersten Spalte geben die Durchlässigkeit von reinem Sauerstoff in cm³/m²·24 Std. bei einer Druckdifferenz von 760 Torr an. Die Zahlen der Spalten 2 bis 6 geben relative Durchlässigkeitswerte an. In Spalte 7 ist die Durchlässigkeit für Wasserdampf von 15 Torr in g/m²·24 Std. (links) und in cm³/m²·24 Std. (rechts) angegeben. Die mit (W) bezeichneten Folien enthalten Weichmacher.

Folien	I	2	3	4	5	6	7	
	O ₂ (760 Torr)	N ₂ /O ₂	CO ₂ /O ₂	He/O ₂	H ₂ O/O ₂	H ₂ O/He	H ₂ O (15 Torr) [g]	H ₂ O (15 Torr) [cm ³]
1 Polyvinylidenchlorid	9		3,8		2800		0,37	496
2 biaxial verstrecktes Polypropylen	750	0,2	3,3	8,4	55	6,5	0,60	805
3 biaxial verstrecktes Polyäthylen hoher Dichte	1010	0,29	4,6	3,5	52	14,7	0,75	1030
4 unverstrecktes Polyäthylen hoher Dichte	1400	0,28	4,2	3,1	45	14,5	0,92	1230
5 unverstrecktes Polypropylen	1460	0,21	3,3	11,8	60	5,1	1,3	1740
6 unverstrecktes Polyäthylen geringer Dichte	3400	0,30	4,8	1,75	39	22	1,92	2570
7 Kautschuk-hydrochlorid	148	0,22	4,3		1060		2,3	3080
8 Poly-(äthylenglykol-terephthalat)	29	0,16	5,2	39	11100	285	4,7	6300
9 Hart-PVC	82	0,12	3,2	47	5400	115	6,5	8700
10 Weich-PVC (W)	870	0,18	5,0		790		10,0	13400
11 Polyamid 11	270	0,14	4,1		(3000)		12,0	16080
12 Ultramid 6 A [*] (W)	120	0,21	6,2	14	(15800)	(1130)	28,0	37500
13 Ultramid 6 A [*]	38	0,59	2,5		(57500)		32,0	42900
14 Polystyrol	2800	0,17	4,7		820		33,5	45000
15 Polycarbonat	1800	0,18	5,0		1350		36	48200
16 Celluloseacetat	980	0,19	6,9	14	(16700)	(1190)	240	322000

[*] Warenzeichen der BASF für Polyamide. Moleküldurchmesser [Å] He = 2,66 H₂O = 2,89 O₂ = 2,93 Ar = 2,95 N₂ = 3,13 CO₂ = 3,32

einer Druckdifferenz von 760 Torr für Sauerstoff und 15 Torr für Wasserdampf durchgelassen wird. Mit diesen Werten werden die Durchlässigkeit für Stickstoff, Kohlendioxyd und Helium in Beziehung gesetzt. Beim Vergleich mit der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde auf gleiche Druckdifferenz umgerechnet.

Die Folien sind nach steigender Wasserdampfdurchlässigkeit geordnet. An der Spitze steht die Folie aus Polyvinylchlorid die bei einem spezifischen Gewicht von 1,67 die geringste Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit besitzt. Die Werte sind allerdings gerade bei dieser Folie stark typenabhängig. Darüber müßten Folien aus fluorhaltigen Kunststoffen stehen. Sie sind mangels verlässlicher Werte nicht aufgeführt. Leider sind Folien dieser Art zwar wasserdicht, besitzen aber offenbar eine höhere Sauerstoffdurchlässigkeit. Damit scheinen vorläufig keine Aussichten zu bestehen, in dieser Richtung zu einer einschichtigen, wasserdampf- und gasdichten Folie für Konservenpackungen zu kommen. Die Sauerstoffdurchlässigkeit ist für Polyolefinfolien und für Folien aus Polystyrol, Polycarbonat, Celluloseacetat und Weich-PVC sehr hoch. Für weichgemachte Folien und Folien aus apolaren Polymeren mittleren und niederen spezifischen Gewichtes war das auf Grund der Konstitution (s. unten) zu erwarten. Polycarbonat fällt aus der Reihe.

In Spalte 2 und 3 sind Faktoren für Stickstoff und Kohlendioxyd angeführt, aus denen man durch Multiplikationen mit der Sauerstoffdurchlässigkeit die Durchlässigkeit für diese Gase erhält. Angaben [7], nach denen diese Faktoren für Stickstoff und Kohlendioxyd bei allen Folien gleich sind und 0,25 bzw. 6,0 betragen, stimmen offenbar nicht. Immerhin nimmt bei allen Folien die Durchlässigkeit in der Reihenfolge Stickstoff < Sauerstoff < Kohlendioxyd zu. Auffällig ist dabei, daß Kohlendioxyd trotz seines größeren Molekulardurchmessers leichter permeiert als Sauerstoff. Zur Erklärung dieser Reihenfolge muß auf eine Beobachtung von Van Amerongen [8] verwiesen werden. Er fand beim Naturkautschuk, daß der Logarithmus der Löslichkeitskoeffizienten verschiedener Gase mit der kritischen Temperatur oder dem Siedepunkt der Gase gleichmäßig ansteigt. Für Stickstoff und Sauerstoff unterscheiden sich diese Temperaturen nicht erheblich, so daß die geringere Permeation von Stickstoff allein auf das größere Molekularvolumen zurückzuführen ist. Die stärkere Permeation des höher siedenden Kohlendioxyds kann dagegen nur durch die gegenüber Sauerstoff höhere Löslichkeit erklärt werden. Im Naturkautschuk, Polyisobutylen und vulkanisierten Neopren ist Kohlendioxyd sieben- bis elfmal löslicher als Sauerstoff.

Spalte 4 zeigt die relative Durchlässigkeit für Helium. Argon permeiert bei den Folien 2 bis 6 etwa wie Sauerstoff, der dasselbe Molekularvolumen und eine ähnliche Siedetemperatur hat. Durch die polaren Folien 8, 9 und 16 permeiert der zweiatomige Sauerstoff um etwa 80 % stärker als Argon.

Faßt man die Zahlenwerte der Spalten 1 bis 4 zusammen, so ergibt sich ein einfacher Zusammenhang: Die idealen Gase mit ihren ähnlich liegenden Siedepunkten permeieren weitgehend entsprechend ihren Molekulardurchmessern und entsprechend den Spaltbreiten, die bei den Kunststoffen durch örtliche Schwingungen kleiner Teile der Makromoleküle auftreten. Die erhöhte Löslichkeit des Kohlendioxyds bewirkt, daß es trotz seines etwas größeren Molekularvolumens bei allen Folien 2,5- bis 5-mal besser permeiert als Sauerstoff. Bei den apolaren Polymeren sind die Spalte, welche die Permeation ermöglichen, zum großen Teil 3 Å und mehr breit. Bei den meisten polar gebauten, weichmacherfreien Polymeren erreichen die Spaltbreiten diese Größe nicht. Polyamid und insbesondere Polycarbonat

zeigen Abweichungen von der Regel. Die verhältnismäßig geringen Abweichungen der Polyamide könnten durch ihre bei normaler Luftfeuchtigkeit höhere Wasseraufnahme und die damit verbundene Quellung erklärt werden.

Für die Durchlässigkeit von Wasserdampf (Spalten 5 bis 7 der Tabelle 1) wird das Bild wieder unübersichtlich. Wasserdampf permeiert überall stärker als Helium, bei den polar gebauten Polymeren ganz erheblich stärker. Bei Kunststoffen, die mit Wasser quellen, steigt die relative Durchlässigkeit sogar (bezogen auf Sauerstoff) auf über 10³. Der Grund dafür ist folgender: bei leicht kondensierenden Dämpfen, wie Wasserdampf, gilt das Henrysche Gesetz an Kunststoff-Folien beschränkt, solange der Wasserdampfdruck unterhalb 75 % der Sättigung bleibt. Überschreitet man diesen Wert, so steigt der Löslichkeitskoeffizient steil an. Dies ist ein Zeichen dafür, daß das Wasser in flüssiger Form absorbiert wird. Das Aufnahmevermögen des Polymeren ist aber im Gleichgewicht Flüssigkeit/Polymeres größer als im Gleichgewicht Gas/Polymer. Damit wird verständlich, warum selbst die hydrophoben Polyolefin-Folien für Wasserdampf eine höhere Durchlässigkeit haben als für das kleinatomige Helium. Daß bei den polar gebauten hydrophoben Kunststoffen, z. B. bei den Folien Nr. 1, 7, 8, 9, 11 und 15 in Tabelle 1, das Wasser infolge seines hohen Dipolmomentes darüber hinaus die zwischenmolekularen Kräfte schwächt und damit die lokalen Schwingungen am Makromolekül aktiviert, ist eine naheliegende Annahme [9]. In Tabelle 2 sind die relativen Durchlässigkeiten (bezogen auf Helium) von Wasserdampf/Schwefelwasserstoff und Ammoniak einander gegenübergestellt. H₂S und NH₃ sind wie Wasserdampf

Tabelle 2. Gasdurchlässigkeit von 40 µ dicken Kunststoff-Folien bei 20 °C. Die Zahlen der Spalte 1 geben die Durchlässigkeit für Helium in cm³/m². 24 Std. an. Die Zahlen der Spalten 2 bis 5 sind relative Werte. Die mit (W) bezeichneten Folien enthalten Weichmacher.

Folien	1 cm ³ He (20 °C)	2 H ₂ S/He	3 NH ₃ /He	4 H ₂ O/He	5 H ₂ S/CO ₂
2 biaxial verstrecktes Polypropylen	6370	0,29	1,25	6,5	0,75
3 biaxial verstrecktes Polyäthylen hoher Dichte	3600	2,7	3,5	14,7	2,1
4 unverstrecktes Polyäthylen hoher Dichte	4300	3,2	4,0	14,5	2,6
5 unverstrecktes Polypropylen	17700	0,3	0,85	5,1	1,1
6 unverstrecktes Polyäthylen geringer Dichte	6000	10,0	7,6	22,0	3,6
8 Poly-(äthylen-glykol-terephthalat)	1130	0,27	2,2	285	2,0
9 Hart-PVC	3870	0,08	2,1	115	1,2
12 Ultramid 6A (W)	1670	1,6	10,0	(1130)	3,6
16 Celluloseacetat (W)	13800	1,25	13,0	(1190)	2,5
		H ₂ S	NH ₃	H ₂ O	CO ₂
Moleküldurchmesser [Å]	3,24	3,09	2,89	3,32	
Dipolmoment [g ^{1/2} cm ^{5/2} sec ⁻¹] · 10 ¹⁸	0,93	1,46	1,84	—	
Siedepunkt [°C]	-60,4	-33,4	100	-78,52 (Subl.)	

[7] W. L. H. Moll, Kolloid-Z. 167, 55 (1959).

[8] G. J. Van Amerongen, J. Polymer Sci. 6, 307 (1950).

[9] J. Phillips u. D. W. Bartlett, British Plastics 34, 538 (1961).

polare Gase, bei der Prüftemperatur aber weiter von ihrem Kondensationspunkt entfernt. Sie haben ein kleineres Dipolmoment und ein größeres Molekularvolumen als Wasser. Vergleicht man die Verhältniszahlen für die polaren, hydrophoben Folien 8 und 9 (12 und 16 sind hydrophil) so erkennt man, daß ihre viel höhere Durchlässigkeit für Wasserdampf (Tabelle 1, Spalte 6) nicht allein durch das höhere Dipolmoment des Wassers zu erklären ist. Daß man bei Gasen die Wechselwirkung zwischen den elektrischen Momenten des Gases und des Polymeren nur beschränkt und mit Vorsicht für eine Permeationssteigerung verantwortlich machen kann, wird noch deutlicher, wenn man das Permeationsverhältnis Schwefelwasserstoff zu Kohlendioxyd betrachtet (Spalte 5 der Tabelle 2) und berücksichtigt, daß Kohlensäure etwa gleichen Molekulardurchmesser und Siedepunkt wie Schwefelwasserstoff hat, aber kein Dipolmoment besitzt. Andererseits ist nicht zu übersehen (Tabelle 1, Spalten 5 und 6), daß alle polaren hydrophoben Folien beim Übergang auf Wasserdampf stärker durchlässig werden als die unpolaren hydrophoben Folien. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß das Dipolmoment des permeierenden Stoffes besonders wirksam wird, wenn die Substanz von den polaren Folien in flüssiger Form sorbiert wird.

Daß bei den hydrophilen Folien (Nr. 11, 12, 13, 16 in Tabelle 1) die Wasserdampf-Durchlässigkeit verglichen mit der Helium- und Sauerstoff-Durchlässigkeit zum Teil noch höher ist als bei den hydrophoben polaren Folien, erklärt sich zwangsläufig daraus, daß hydrophile Folien mit Wasser quellen, was den Permeationskoeffizienten wesentlich erhöht. Sieht man die Wasserdampfpermeation aus dieser Sicht, dann wird das merkwürdige Phänomen verständlich, daß ein einseitig mit Lacken oder Polyäthylen beschichtetes Zellglas etwas mehr Luftfeuchtigkeit durchläßt, wenn sie von der Zellglasseite einwirkt, als wenn sie von der lackierten Seite her kommt.

Tabelle 3. Verhältnis der Durchlässigkeiten von Kunststoff-Folien für Gase bei 50 und 25 °C. Die Gase sind so geordnet, daß ihre Permeation bei 25 °C von links nach rechts abnimmt.

Folien aus	abnehmende Permeation					
	H ₂ O	He	CO ₂	O ₂	Ar	N ₂
2 biaxial verstrecktem Polypropylen	2,66	2,44	3,97	4,15		6,0
3 biaxial verstrecktem Polyäthylen hoher Dichte	2,7	2,74	3,07	3,84	4,12	4,35
4 unverstrecktem Polyäthylen hoher Dichte	2,3	2,48	2,73	3,0	3,0	4,08
5 unverstrecktem Polypropylen unverstrecktem Polyäthylen geringer Dichte	2,27	4,47	4,85	5,4	6,05	
8 Poly(äthylenglykol-terephthalat)	2,4	3,4	3,63	4,15	4,3	5,0
9 Hart-PVC	1,08	2,1	2,24	2,85	3,65	3,9
12 Ultramid 6 A (W)		1,98	2,53	2,70	2,78	4,16
14 Polystyrol		2,57	3,85	4,07	3,17	3,68
15 Polycarbonat			1,28	1,70		2,09
16 Celluloseacetat			1,71	1,9		2,42
			2,0	1,93	2,36	2,59

Die Permeation steigt mit der Temperatur an (Tabelle 3). Eine klare Differenzierung in bezug auf die einzelnen Folien besteht kaum. Bemerkenswert ist die fast monotone Zunahme des Durchlässigkeitsanstiegs beim Übergang von einem Gas zu dem mit der nächstniederen Permeabilität. Es paßt in das allgemeine Bild, daß die mit der Temperatur zunehmenden örtlichen Schwingungen am Makromolekül den Durchgang der Gase um so mehr erleichtern, je stärker deren Durchgang vorher durch die unzureichende Größe der zwischenmolekularen Hohlräume behindert war.

Einfluß der Verstreckung

Durch biaxiale Verstreckung der Folien erzielt man eine beachtliche Erhöhung der Reißfestigkeit und, was noch wichtiger ist, der Stoßfestigkeit, außerdem einen sehr erwünschten Zuwachs an Steifheit, d. h. eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls, und eine ganz erhebliche Verbesserung der Kältefestigkeit. Die Verbesserungen beginnen schon bei niedrigen Verstreckungsgraden (Abb. 2).

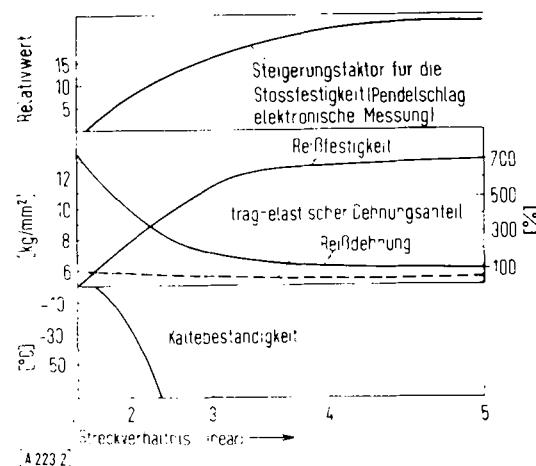


Abb. 2. Verbesserung der Stoßfestigkeit, Reißfestigkeit und Kältebeständigkeit von Polypropylenfolie durch biaxiale Verstreckung

Fast immer wird auch die Klarheit und die Brillanz der Folie erhöht. Die Dichte steigt etwas an, und zwar beim Polypropylen mehr (um 0,015 g/cm³) als beim Polyäthylen mit hoher Ausgangsdichte (um 0,008 g/cm³). Infolge dieses unterschiedlichen Dichtezuwachses ist die Polypropylen-Folie, die unverstreckt gas- und wasserdampfdurchlässiger ist als die Folie aus Polyäthylen hoher Dichte, nach der Verstreckung gas- und wasserdampfdichter. Den Vorteilen, die man durch biaxiale Verstreckung erzielt, steht der für die Verarbeitung sehr störende Nachteil entgegen, daß die verstreckten Folien sich häufig nur unter Festigkeitsverlust verschweißen lassen.

Eingegangen am 27. April 1962 [A 223]