



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 233 385 A1

4(51) D 01 F 1/02
D 01 F 6/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP D 01 F / 272 037 8 (22) 28.12.84 (44) 26.02.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72) Albrecht, Wolfgang, Dr.; Gröbe, Volker, Prof. Dr.; Klug, Paul; Makschin, Werner, Dr.; Weigel, Thomas, DD

(54) Verfahren zur Herstellung poröser Polymerformkörper

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper, die als faserförmige Produkte im Textilsektor, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen oder in flächiger oder tubulärer Form als Membranen geeignet sind. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, ein technologisch einfaches Herstellungsverfahren zu entwickeln, das zu porösen Formkörpern führt, die ein thermisch und mechanisch stabiles Hohlraumsystem besitzen. Es wurde nun gefunden, daß poröse Formkörper durch Koagulation von Polymerlösungen erhalten werden, die einen mit zunehmender Höhe der angestrebten Porosität verringerten Polymergehalt und gleichzeitig einen gegenläufig abgestuften Gehalt eines in dem Lösungsmittel für das Polymer und in den zur Koagulation eingesetzten Fällmitteln unlöslichen, feindispersen Zusatzstoff enthalten, ohne daß zusätzliche die Porosität einstellende eliminierbare Stoffe hinzugefügt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung poröser Polymerformkörper durch Koagulation von Polymerlösungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß 1 bis 60 Gew.-% eines Polymers durch einen feindispersen in dem eingesetzten Lösungsmittel und dem Koagulationsmittel unlöslichen und nicht quellbaren und in dem Formkörper verbleibenden Zusatzstoff ersetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration von Zusatzstoff und Polymer in der Lösung zwischen 5 und 25 Gew.-% liegt und die Konzentration des Lösungsmittels für jede bestimmte Konzentration von Zusatzstoff und Polymer im Bereich von 5 bis 25 Gew.-% unabhängig vom Verhältnis von Zusatzstoff und Polymer einen konstanten Wert hat.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Teilchendurchmesser des Zusatzstoffes $\leq 40\mu\text{m}$, vorzugsweise $< 3\mu\text{m}$ ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Lösungen von Polymeren oder Copolymeren des Acrylnitrils eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser Polymerkörper, die vorteilhaft als faserförmige Produkte im Bekleidungssektor, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen oder in flächiger oder tubulärer Form als Membranen mit verbessertem Gebrauchs-, Einsatz- und Transportverhalten geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bei der Einwirkung von Fällmitteln auf Polymerlösungen erfolgende Koagulation geht im allgemeinen zunächst unter Ausbildung eines Polymerformkörpers mit mehr oder weniger ausgeprägter Hohlraumstruktur vor sich. Während für viele Anwendungsfälle, z. B. bei der Herstellung von Fasern oder Fäden, die Erzielung einer möglichst kompakten und daher störungsfreien Struktur bei der Koagulation angestrebt oder durch nachfolgende Behandlungsschritte erzeugt wird, sind in anderen Fällen Strukturen mit möglichst großem und definiertem Hohlraumvolumen erwünscht, z. B. bei der Herstellung hochporöser Fasern, die sich durch ein günstiges Wasseraufnahmevermögen, erhöhte Reaktivität oder verbesserte Verbundbildungseigenschaften auszeichnen oder bei der Herstellung künstlicher Membranen. Es sind daher schon zahlreiche Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper durch Koagulation von Lösungen der Polymere oder zur Stabilisierung bereits gebildeter Hohlraumstrukturen vorgeschlagen worden.

Bei einer schonenden Trocknung bei Temperaturen unterhalb 60°C lassen sich selbst aus üblichen naßgesponnenen Acrylfasern Produkte mit erhöhter Porosität herstellen (vgl. z. B. JP-PS 15901/72). Für eine Faserherstellung resultieren daraus jedoch unvermeidbar lange Trocknungszeiten, so daß eine derartige Technologie zu einem bedeutenden ökonomischen Mehraufwand führt. Darüber hinaus dürfen so erzeugte Strukturen im weiteren Herstellungsprozeß oder Gebrauch nicht wesentlich höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Man kann auch inerte Gase und/oder bei niedrigen Temperaturen siedende Flüssigkeiten in feinverteilter Form in die Polymerlösungen einbringen und aus den koagulierten Formkörpern mittels Dampf oder heißem Wasser unter Hinterlassung einer Hohlraumstruktur austreiben (vgl. z. B. JP-OS 103827/73, US-PS 3836616). Es sind auch Verfahren bekannt, Salze oder andere in den Polymerlösungen nicht lösliche Stoffe in die Formkörper einzulagern, wobei diese Zusätze nach der Koagulation extrahiert werden (vgl. z. B. JP-OS 12155/75, DE-OS 2351562, CS-PS 164542, GB-PS 1422855, DE-OS 2607996, DE-OS 2757787). Diese und weitere bekannte Verfahren erfordern komplizierte technologische Regime für die definierte Einbringung der Zusatzstoffe, deren nachfolgende Entfernung aus den Formkörpern und ggf. Rückgewinnung aus den Fällmittelkreisläufen usw.

Es ist auch bekannt, durch Zusatz ausgewählter polymerer Substanzen, die in dem Polymerlösungsmittel löslich, in Wasser oder den Fällmedien unlöslich sind und in den Polymerformkörpern verbleiben, aus Acrylnitrilpolymeren poröse Fasern (DD-PS 132505) oder Membranen mit erhöhter Wasserpermeabilität (DD-PS 134447) herzustellen. Diese Verfahren sind mit dem Nachteil behaftet, daß relativ große Mengen von Zusatzpolymeren benötigt werden und die Fasereigenschaften auch in anderen als den gewünschten Eigenschaften verändert werden. Darüber hinaus sind diese Hohlraumsysteme bei höheren Temperaturen ebenfalls nur begrenzt beständig.

Die Anfälligkeit der porösen Strukturen gegenüber Temperatureinwirkungen ist ein generelles Problem solcher Fällungsstrukturen.

Es wurde bereits eine Kochwasserbehandlung fadenförmiger Formkörper nach der Reckung vorgeschlagen (DD-PS 136275), wodurch thermisch stabilere Porenstrukturen erhalten werden. Nach DE-OS 2705210 lassen sich poröse Fäden, besonders die nach dem o. g. Verfahren gemäß DE-OS 2607996 o. ä., unter Zusatz einer mit dem Spinnlösungsmittel und mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, die für das zu verspinnende Acrylnitrilpolymer ein Nichtlösungsmittel darstellt, erspinnbaren hydrophilen Acrylfäden, die unter bestimmten Bedingungen, z. B. bei Dämpf- und Fixierprozessen, nicht ausreichend beständig sind, durch Zusatz nicht eluierbarer Feststoffe geringer Teilchengröße, vorzugsweise von amorphem SiO_2 in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, stabilisieren.

Die beschriebenen Verfahren zur Stabilisierung poröser Fäden oder Fasern setzen demnach ein Verfahren voraus, das eine bleibende poröse Struktur in den Fäden oder Fasern erzeugt (vgl. DE-OS 2705210).

Membranen aus Cellulosehydrat oder Cellulosetriacetat können wegen der Instabilität der primär gebildeten Koagulationsstrukturen nicht getrocknet werden und müssen im nassen Zustand aufbewahrt werden, wenn nicht durch einen speziellen, die Benetzbarkeit fördernden Zusatz in Form hydrophobierter Kieselsäure das Porensystem vor einem weitgehenden Zusammenbruch wenigstens bei schonender Trocknung bei Raumtemperatur bewahrt wird (DE-OS 2816085, 2816086). Bei Membranen aus anderen thermoplastischen Polymeren, besonders aus aromatischen Polyamiden, Polyamidimiden oder Polysulfonen ist für eine derartige Stabilisierung sogar eine Anreicherung der selektiven Membranschichten mit 60-90 Masse-% anorganischer Pigmente oder Füllstoffe erforderlich (DE-OS 3141672), wodurch aber maximal eine Beständigkeit der Membranen gegenüber heißen wäßrigen Lösungen erzielt werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein technologisch einfaches Verfahren zur Herstellung poröser Formkörper, die ein thermisch und mechanisch beständiges Hohlraumsystem besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

— Aufgabenstellung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, poröse Formkörper durch Koagulation von Polymerlösungen herzustellen, die bei technisch üblichen Trocknungstemperaturen von mehr als 100°C behandelt und bei vergleichbaren Temperaturen verarbeitet und angewendet werden können, deren hochporöse Struktur im trockenen Zustand weitgehend erhalten bleibt und bei deren Herstellung keine zusätzlichen, die Stoffkreisläufe des Herstellungsverfahrens belastenden Hilfsstoffe eingebracht werden müssen oder polymere oder andere Zusatzstoffe in die strukturbildenden Polymere in solchen Anteilen eingebracht werden müssen, daß sie die Eigenschaften der Endprodukte in anderen Merkmalen nachteilig beeinflussen.

— Merkmale der Erfindung

Es wurde gefunden, daß poröse Polymerformkörper, die ein thermisch und mechanisch beständiges Hohlraumsystem besitzen, nach üblichen Koagulationsverfahren überraschend einfach hergestellt werden können, wenn Lösungen der Polymere eingesetzt werden, die einen mit zunehmender Höhe der angestrebten Porosität verringerten Polymergehalt und gleichzeitig einen in dem Lösungsmittel für das Polymer und in den zur Koagulation eingesetzten Fällmitteln unlöslichen, feindispersen Zusatzstoff enthalten.

Als Polymere können alle in einem Lösungsmittel ausreichend löslich und durch Koagulation unter Faden-, Film- oder Flächenbildung daraus abzutrennenden hochmolekularen Verbindungen eingesetzt werden. Die Eigenschaften und das Verhalten der Endprodukte werden wesentlich durch die chemische Struktur der Polymere bestimmt. Als besonders geeignet haben sich Polymere und Copolymere des Acrylnitrils erwiesen.

Wegen ihrer guten Löslichkeit in einigen üblichen Lösungsmitteln, den vielfältigen Variationsmöglichkeiten ihrer chemischen Struktur und des ausgezeichneten und bereits vielfach beschriebenen Faden-, Film-, oder auch Membranbildungsverhaltens sowie der leichten Zugänglichkeit im technischen Maßstab stellen sie ein bevorzugtes Substrat des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

Die Polymere können allein oder unter Zusatz weiterer Substanzen, wie beispielsweise im Gemisch mit einem weiteren Acrylnitrilpolymer oder einem anderen Polymer eingesetzt werden. Die Zusatzstoffe werden in feinverteilter Form mit einem maximalen Teilchendurchmesser $\leq 40\mu\text{m}$ eingebracht, wobei sich als vorteilhaft Teilchendurchmesser $\leq 3\mu\text{m}$ erweisen. Die chemische Zusammensetzung des Substrates ist in weiten Grenzen frei wählbar. Die zugesetzten Stoffe müssen sich gegenüber den verwendeten Löse- und Nichtlösemitteln für das Polymer chemisch inert verhalten und praktisch unlöslich und nicht quellbar sowie bei der Verarbeitung und dem vorgesehenen Gebrauch nicht aus dem Formkörper herausgelöst werden sowie thermisch beständig sein, bzw. in stabile Substanzen übergehen. Poröse Zusatzstoffe können die Porosität der Formkörper zusätzlich erhöhen und bewirken ggf. ein spezifisches Verhalten des Porensystems, z. B. bei Zusatz von Aktivkohle. Als bevorzugte Substanzen sind wegen ihrer Zugänglichkeit anorganische Stoffe zu nennen, wie z. B. Aluminiumhydroxid oder -oxid, Calciumcarbonat, Kieselsäure, Silikate, Alumosilikate oder Kohlenstoff. Die Menge des Zusatzstoffes sollte bei Fäden für textilen oder technischen Einsatz 45 Masse-% nicht überschreiten, bei Hohlfäden oder flächenförmigen Koagulationsprodukten für den Einsatz als Membranen und anderes kann die Zusatzmenge bis zu 60 Masse-% und mehr betragen.

Als Verfahren werden die üblichen Koagulationsprozesse, wie z. B. ein Naßspinnverfahren oder die bei der Membranherstellung genutzten Phaseninversionsverfahren angewendet. Nach der Koagulation, einer evtl. zusätzlichen Orientierung der Polymere durch eine Reckung, dem Auswaschen des restlichen Lösungsmittels sowie ggf. weiteren Nachbehandlungsschritten können die Polymerformkörper auch bei Temperaturen $> 100^\circ\text{C}$ angewendet oder getrocknet werden, wobei die Porosität weitgehend stabil bleibt.

Bei der Herstellung von Membranen können die porösen Formkörper der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowohl als selbsttragende Membran als auch als trennaktive Schicht von Verbundformkörpern, z. B. als Beschichtung poröser Unterlagen wie Papier, Vliese, Hohlfäden oder andere flächige oder geformte poröse Stützsichten vorliegen.

Bei den erfindungsgemäß hergestellten Fäden kann durch eine hydrothermische Behandlung der gereckten Gelfäden im spannungslosen Zustand die Porosität vorteilhaft weiter erhöht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von porösen Formkörpern, die sowohl gegen thermische als auch mechanische Beanspruchung weitgehend beständig sind.

Bei gezielter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens können durch einfache Variation des Verhältnisses von Polymerkonzentration zu Konzentration des Zusatzstoffes in der Lösung Formkörper mit in weiten Grenzen variablem Hohlraumvolumen, das durch die vorstehend genannten Modifizierungen weiter beeinflussbar ist, hergestellt werden. Die Porosität der Formkörper läßt sich durch das Wasserrückhaltevermögen (WRV) (TGL 142-2021, Blatt 13) ausdrücken.

Das erfindungsgemäße Vorgehen und die erzielbaren Effekte sind beispielhaft aus der Tabelle 2 im Ausführungsbeispiel 4 dieser Erfindungsbeschreibung für den Fall textiler Fäden, die aus Lösungen von Polyacrylnitril in Dimethylformamid unter Zusatz von feindispersen Schiefermehl hergestellt wurden, ersichtlich. Die angegebenen Werte für das WRV nach einstündiger Trocknung der Proben bei 130°C sind zugleich ein Ausdruck der hohen thermischen Stabilität des Porensystems.

Allein ein steigender Zusatz von Schiefermehl zu einer Polyacrylnitrillösung ergibt noch keine porösen Formkörper (vgl. Beispiel 5, Tab. 3). Auch eine Verringerung der Polymerkonzentration in der Ausgangslösung allein bewirkt keine Zunahme des Porenvolumens (vgl. Beispiel 6, Tab. 4).

In der Tabelle 1 (Beispiel 2) wird die mögliche stoffliche Vielfalt der Zusatzstoffe durch Aktivkohle als ein weiteres Beispiel demonstriert. Wie aus diesem Beispiel weiter zu ersehen ist, kann die Porosität der Formkörper durch Verwendung eines porösen Zusatzstoffes weiter erhöht werden. Diese Formkörper besitzen darüber hinaus in gradueller Form das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle.

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Eine Lösung von 20 Teilen eines Acrylnitrilcopolymers, bestehend aus 92,4% Acrylnitril, 6,4% Methylmethacrylat und 1,2% Natriumallylsulfonat in 80 Teilen Dimethylformamid (DMF) wird unter Anwendung eines Wasser-DMF-Fällbades (Mischungsverhältnis 45:55 Masse-Teile), dessen Temperatur 21°C beträgt, durch eine 120-Loch-Düse (Lochdurchmesser 0,14 mm) mit einer Ausspritzgeschwindigkeit von 6 m/min und einer Abzugsgeschwindigkeit von 4,5 m/min zu Fäden versponnen. Nach dem Recken in siedendem Wasser (Reckverhältnis 1:8), Waschen und Trocknen (130°C) resultieren Fäden mit

Beispiel 2

Lösungen abnehmender Konzentrationen des in Beispiel 1 verwendeten Copolymers in DMF werden zunehmende Mengen Aktivkohle, die eine maximale Korngröße von $5\mu\text{m}$ besitzt, zugemischt und die so erhaltenen Lösungen wie in Beispiel 1 zu Fäden versponnen. Die eingesetzten Mischungsverhältnisse und die Porosität (ausgedrückt als % WRV) der erhaltenen Fäden sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Spinnlösung (Masse-%)		WRV der Fäden (%)	
Polymer	Aktivkohle		
20	0	14,2±0,1	a
		26,7±1,7	b
18	2	18,0±2,3	a
		57,2±0,7	b
17	3	28,9±2,6	a
		71,6±1,8	b
16	4	39,5±0,9	a
		98,7±1,2	b
15	5	44,8±0,9	a
		108 ± 1	b
14	6	52,1 ± 0,8	a
		95,2 ± 1,3	b
13	7	129 ± 3	b
12	8	138 ± 3	b

a — 1 h bei 130 °C getrocknet

b — mit hydrothermischer Behandlung der gereckten Fäden 30 min, 100 °C in Wasser; anschließend 1 h bei 130 °C getrocknet

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Die Lösung von 17 Teilen Polyacrylnitril in 83 Teilen DMF wird unter Anwendung eines Wasser-DMF-Fällbades (Mischungsverhältnis 45:55 Masse-Teile), dessen Temperatur 18 °C beträgt, durch eine 120-Loch-Düse (Lochdurchmesser 0,12 mm) mit einer Ausspritzgeschwindigkeit von 6 m/min und einer Abzugsgeschwindigkeit von 4,5 m/min zu Fäden versponnen. Nach dem Recken in siedendem Wasser (1:6), Waschen und einstündiger Trocknung (bei 130 °C) resultieren Fäden mit einem WRV von $9,07\pm 2\%$.

Beispiel 4

Lösungen, die wie in der Tab. 2 angegeben, abnehmende Anteile eines Acrylnitrilpolymers und zunehmende Anteile Schiefermehl mit einer Korngröße $\leq 3\mu\text{m}$ in DMF enthalten, werden wie in Beispiel 3 zu Fäden versponnen. Die Porosität der erhaltenen Fäden (ausgedrückt als WRV) ist aus der Tab. 2 zu ersehen.

Tabelle 2

Polymerkonz. in der Lösung	Schiefermehlkonz. in der Lösung	WRV der Fäden
17	0	9,07 ± 2
16,83	0,17	9,1 ± 0,7
16,66	0,34	8,1 ± 0,3
16,58	0,42	9,5 ± 0,5
16,15	0,85	12,2 ± 1,1
15,73	1,27	14,3 ± 0,7
15,30	1,70	17,3 ± 1,0
13,60	3,40	39,1 ± 0,5

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Einer Polyacryllösung — wie in Beispiel 3 — werden steigende Mengen Schiefermehl einer mittlerer Korngröße $\leq 3\mu\text{m}$ zugesetzt und die homogenisierten Lösungen wie in Beispiel 3 versponnen. Das WRV der erhaltenen Fäden nach einstündiger Trocknung bei 130 °C ist aus der Tab. 3 zu ersehen.

Tabelle 3

zugesetzte Menge Schiefermehl

WRV der Fäden nach Trocknung

1 h, 130 °C

% (bez. auf Polymer)

%

0	12,1
0,5	12,1
1,0	13,2
2,0	11,4
2,5	11,2
5,0	13,8
7,5	11,5
10	10,3
15	10,8
20	11,3
25	10,3

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Lösungen von Polyacrylnitril in DMF werden wie in Beispiel 3 zu Fäden versponnen. Die Lösungen besitzen unterschiedliche Polymerkonzentrationen, die Fäden werden 1 h bei 130 °C getrocknet. Die Zusammensetzungen der Spinnlösungen und das WRV der Fäden sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4Polymergehalt in
der SpinnlösungWRV der Fäden nach
Trocknung bei 130 °C, 1 h

17	9,1
16,9	6,9
16,8	10,0
16,7	9,5
16,6	10,3
16,2	9,8
15,7	12,7
15,3	8,9
14,4	11,2
13,6	10,8

Beispiel 7

Lösungen des in Beispiel 1 eingesetzten Acrylnitrilcopolymer von unterschiedlicher Konzentration und gleichzeitig gegenläufig abgestuftem Gehalt an Schiefermehl der Korngröße $< 3 \mu\text{m}$ mit den in Tab. 5 aufgeführten Zusammensetzungen wurden wie in Beispiel 1 zu Fäden versponnen. Die erfindungsgemäß hergestellten Fäden besitzen eine poröse Struktur, die gegenüber einer mechanischen Beanspruchung durch Recken bei 100 °C in einem Wasserbad um den Faktor 6 weitgehend beständig ist.

Tabelle 5Zusammensetzung der Spinnlösung
(Masse-%)prozentualer Abfall des
WRV durch 6-fache Reckung
der Fäden in Wasser bei
100 °C

Acrylnitril- copolymer	Schiefer- mehl	Dimethyl- formamid	prozentualer Abfall des WRV durch 6-fache Reckung der Fäden in Wasser bei 100 °C
15,30	1,7	83,0	< 0,8
16,15	0,85	83,0	5,5
16,58	0,42	83,0	10,0
16,83	0,17	83,0	17,0
17,0	0	83,0	22,0