

## Einphasige Polymerlegierungen aus Polyvinylchlorid und neuen Polymeren

Von Dietrich Hardt †, Carlhans Süling\*, Christian Lindner und Leo Morbitzer

*Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet*

Zur Modifizierung der Eigenschaften von Polymer-Werkstoffen gewinnt zunehmend das „Legieren“ von Polymeren an Bedeutung. Kennzeichnend für Polymerlegierungen ist ihre Phasigkeit. Vollständige, partielle oder fehlende Verträglichkeiten von Polymeren führen zu unterschiedlichen Phasigkeiten der Legierungen. Zur Analyse der Phasigkeit eignen sich unter anderem dynamisch-mechanische Methoden: Danach sind Polymerlegierungen einphasig, wenn nur *ein* diskreter Schubmodul-Abfall zu beobachten ist, auch wenn sich dieser über einen breiteren Temperaturbereich erstreckt als bei den Mischungskomponenten. Aliphatische (Polyester)-polycarbonate und Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat sind neuartige, mit PVC verträgliche Polymer-Modifikatoren. Die (Polyester)-polycarbonate (aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol, Neopentandiol und Diphenylcarbonat) ergeben mit PVC einphasige Legierungen, die oberhalb der Mischungs-Glasübergangstemperaturen die Charakteristiken von Weich-PVC und weit unterhalb dieser Temperatur noch Zähigkeitseigenschaften aufweisen. Das besondere Hochtemperaturverhalten des harzartigen Tetramethylbisphenol-A-polycarbonats ermöglicht die Herstellung von Legierungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit.

### 1. Einleitung

Einphasige Polymerlegierungen sind Mischungen aus strukturell verschiedenen, aber miteinander verträglichen Polymeren. Im Idealfall gilt für solche Mischungen, daß sich keine physikalische Kenngröße entlang einer Ortskoordinate sprunghaft ändert. Kein Strukturparameter (z. B. Dichte, Molekulargewichtsmittelwerte, Verunreinigungen, chemische Zusammensetzung) ist in erheblichem Maße ortsabhängig; die üblichen Fluktuationen der Strukturparameter in den Komponenten liegen jedoch auch in der Mischung vor.

Einphasige Mischungen aus einem Polymer und einer niedermolekularen Verbindung waren die Vorläufer der

einphasigen Polymerlegierungen. Die ersten Beispiele mit technischer Bedeutung enthielten als Polymerkomponente Celluloseester. Die Plastifizierung der Nitrocellulose<sup>[1]</sup> mit Campher (1870) stand somit am Beginn vieler umfassender Forschungen und Entwicklungen zur Synthese, zur Struktur und zur Verwendung von einphasigen Polymermischungen.

Für die thermoplastische Verarbeitung von Polyvinylchlorid (PVC) im technischen Maßstab war die Plastifizierung mit niedermolekularen Verbindungen eine wichtige Entwicklungsstufe. Die vielen guten Materialeigenschaften von PVC können aber nur genutzt werden, wenn dessen begrenzte thermische Stabilität mit polymerspezifischen Stabilisatorsystemen<sup>[2]</sup> erhöht wird und wenn die verarbeitungstechnischen Schwierigkeiten aufgrund der rheologischen Eigenschaften<sup>[4,5,33]</sup> durch Verwendung von Verarbeitungshilfsmitteln<sup>[6]</sup> bewältigt werden.

[\*] Dr. C. Süling, Dr. C. Lindner, Dr. L. Morbitzer  
Forschungslaboratorien Bayer AG  
D-5090 Leverkusen

## 2. Wissenschaftlich-technischer Stand der PVC-Modifizierung

Seit 1933 ist bekannt<sup>[3]</sup>, daß PVC mit Verbindungen wie *o*-Nitrodiphenylether, Dibutylphthalat oder Trikresylphosphat so gemischt werden kann, daß einphasige Produkte (Weich-PVC-Typen) resultieren. Seitdem ist eine große Anzahl von weiteren, geeigneten niedermolekularen und hochmolekularen Verbindungen gefunden worden. Der Zusatz eines Weichmachers, d. h. eines weichmachenden Modifikators, bewirkt generell, daß bei amorphen Polymeren der Elastizitätsmodul abnimmt. Die Glasübergangstemperatur des Polymers wird durch die zugemischte Komponente erniedrigt. Die thermoplastische Verarbeitung der Mischungen ist damit bei tieferer Temperatur möglich.

Während man sich zunächst hauptsächlich um brauchbare, weichmachende Modifikatoren bemühte, sind neuerdings auch Modifikatoren von großem technischen Interesse, die den Anwendungsbereich von PVC auf Temperaturen über 70 °C erweitern können.

Unmodifiziertes PVC hat eine Wärmeformbeständigkeit von 75–80 °C [Vicat B], eine Kerbschlagzähigkeit von 2 kJ/m<sup>2</sup> (bei Raumtemperatur) und eine Shore-Härte D > 80. Mit Schlagzähmodifikatoren<sup>[7–9, 15]</sup> gelingt es, mehrphasige Polyblends (siehe Abschnitt 2.1) herzustellen, die eine von 2 auf > 40 kJ/m<sup>2</sup> erhöhte Kerbschlagzähigkeit aufweisen. Auf Forschungen, die diesen Stand der Technik erbrachten, wird nicht näher eingegangen<sup>[11]</sup>.

PVC-Legierungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit und weiche, flexible Kunststofflegierungen mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften sind ebenfalls von technischem Interesse. Der Anwendungsbereich von PVC könnte durch diese Legierungen erweitert werden, wenn es gelänge, den Stand der Technik signifikant zu überbieten.

### 2.1. Physikalisch-chemische Grundlagen

**Polymerlegierungen** sind Mischsysteme, die durch inniges Vermischen von mindestens zwei strukturell verschiedenen Polymeren hergestellt werden. **Kunststofflegierungen** oder Polyblends enthalten zusätzlich die bei der technischen Anwendung erforderlichen Hilfsmittel, z. B. Stabilisatoren, Antioxidantien und Lichtschutzmittel<sup>[10]</sup>. Für die Herstellung einphasiger Polymerlegierungen ist die Verträglichkeit der Komponenten wesentlich.

Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung oder unterschiedlicher Struktur sind in den meisten Fällen nicht in beliebigen Verhältnissen homogen – d. h. molekulardispers – mischbar, sondern haben Mischungslücken, d. h. in der Regel bilden Polymere unverträgliche Mischungen. Einphasige Polymermischungen sind ein Ausnahmefall. Der Umfang der Mischungslücken (das Ausmaß der Verträglichkeit) hängt von der Zusammensetzung der Polymermischung, der Temperatur und den Molekulargewichten der polymeren Komponenten ab.

Figur 1 zeigt idealisierte Phasendiagramme, die das typische Mischungsverhalten zweier Polymere charakterisieren. Oberhalb (Fig. 1a) bzw. unterhalb (Fig. 1b) einer kritischen Temperatur  $T_c$  sind die Polymere in jedem Verhältnis mischbar und bilden stabile, einphasige Mischungen. Bei Unter- oder Überschreitung von  $T_c$  (Entmischungs-

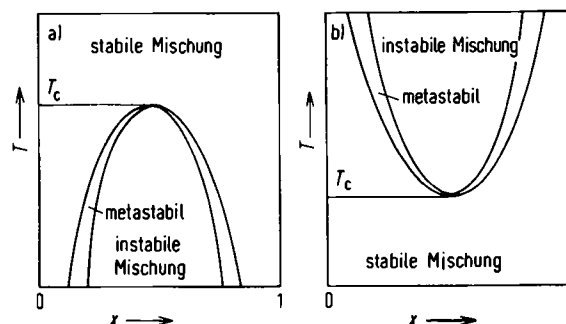


Fig. 1. Idealisierte Phasendiagramme binärer Polymermischungen mit a) oberer und b) unterer kritischer Lösungstemperatur  $T_c$  (nach [58]).  $x$  = Molenbruch.

oder Lösungstemperatur) kann ein binäres Polymersystem je nach Zusammensetzung als stabile, als instabile und als metastabile Mischung existieren<sup>[43]</sup>.

Eine thermodynamische Begründung der üblicherweise begrenzten Mischbarkeit von Polymeren besteht darin, daß Mischsysteme eines Polymers fast immer eine stark positive freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  aufweisen. Aus der Beziehung

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

ist abzulesen, daß  $\Delta G_m$  nur dann negativ wird oder niedrige Werte annimmt, wenn der Entropieterm  $T\Delta S_m \geq \Delta H_m$  ist. Bei einer Mischung hochmolekularer Verbindungen ist der mögliche Entropiegewinn jedoch klein, weil eine sehr geringe Anzahl an Molekülen gemischt wird. Die Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  dagegen ist beim Mischen von Polymeren etwa ebenso groß wie  $\Delta H_m$  von strukturell ähnlichen niedermolekularen Verbindungen<sup>[12–14]</sup>. Als Differenz  $\Delta H_m - T\Delta S_m$  bleibt deshalb fast immer eine hohe positive freie Mischungsenthalpie. Nur wenn sich aufgrund minimaler Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten der Komponenten praktisch keine enthalpischen Effekte ergeben, genügt die relativ geringe Entropiezunahme für  $\Delta G_m \leq 0$ . Nur dann ist die molekulardisperse Verteilung von zwei Polymeren energetisch am günstigsten, nur dann können derartige Mischungen mit molekulardisperser Verteilung thermodynamisch stabil sein.

Ziel dieser Überlegungen sollte sein, ohne Experiment die Frage zu beantworten, ob zwei oder mehrere gegebene Polymere oder welche Polymere unter bestimmten Bedingungen mischbar sind. Dazu muß für die Änderung von  $\Delta G_m$  eine quantitative Beziehung angegeben werden. Ausgehend von den Kriterien für flüssige Polymermischungen<sup>[12, 39–41]</sup> ist es üblich, für  $\Delta G_m$  eine Beziehung zu betrachten, die als polymerspezifische Größe im wesentlichen den (in Lösungsmittelfreien Systemen schwer bestimmbaren) Huggins-Wechselwirkungsparameter enthält. Eine vergleichsweise genaue Abschätzung ist mit den von Hildebrand *et al.*<sup>[42]</sup> eingeführten Löslichkeitsparametern möglich (Zusammenfassungen: <sup>[43–45]</sup>). Die freie Mischungsenthalpie nimmt einen Minimalwert an, wenn der Wechselwirkungsparameter ein Minimum aufweist; dies ist der Fall, wenn die Löslichkeitsparameter der beiden zu mischenden Polymere gleich sind. Für Fragen der Praxis werden diese thermodynamischen Theorien zur Zeit wenig angewendet, da unter anderem die erforderlichen

thermodynamischen Daten nur in wenigen Fällen ausreichend beschrieben sind, der mathematische Aufwand beträchtlich und die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nur halbquantitativ ist. Häufig werden die Löslichkeitsparameter oder deren Teile, die den einzelnen Wechselwirkungskräften zuzuordnen sind, nur für eine Abschätzung des Mischungsverhaltens von zwei Polymeren benutzt. Deshalb kann auf gründliche experimentelle Untersuchungen des Mischungsverhaltens der Legierungskomponenten nicht verzichtet werden; insbesondere die Untersuchungen über die Mischungsstabilitäten als Funktion verschiedener Parameter, z. B. der thermisch-mechanischen Vorgeschichte der jeweiligen Polymermischung, sind von größter Wichtigkeit.

Mit vielen Methoden kann man Aussagen über die Verträglichkeiten von Polymeren in einem Gemisch gewinnen und somit entscheiden, ob einphasige oder mehrphasige Systeme vorliegen. Hierfür kommen praktisch alle Verfahren der Polymerphysik in Betracht, die üblicherweise zur Untersuchung von Festpolymeren angewendet werden<sup>[46,47]</sup>. Als wichtigste seien genannt: Beurteilung einer Mischung hinsichtlich der Transparenz, morphologische Untersuchungen durch Licht- und Elektronenmikroskopie, Methoden zur Erfassung von Erweichungsvorgängen (dazu zählen alle Methoden zur Untersuchung von Glas- und Schmelzübergängen), Streuungsmethoden (Licht-, Röntgen-, Neutronenstreuung) und Bewertung von Oberflächenspannungen. Zur Kennzeichnung und quantitativen Prüfung der von uns untersuchten Polymermischungen wurden bevorzugt dynamisch-mechanische Meßmethoden zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  angewendet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß einphasige Mischsysteme nur *eine* Glasübergangstemperatur aufweisen, die nur von den Anteilen der Komponenten in der Mischung abhängt. Die Definition

*eine* Glasübergangstemperatur  $\equiv$  *einphasiges* System

gilt, wenn die Glasübergangstemperaturen der Mischungskomponenten ausreichend weit auseinander liegen. Die Glasübergangstemperatur wird häufig als kennzeichnende Größe auch deshalb gewählt, weil sie für einphasige Systeme besonders aussagekräftig über den möglichen Anwendungs- oder Nutzungsbereich ist. Während Mehrphasensysteme durch einen speziellen Phasenaufbau Eigenschaften erreichen können, die keine der Ausgangskomponenten hat, ist dieses bei Einphasensystemen definitionsgemäß nicht möglich. Allgemein kann man einphasige Polymerlegierungen hinsichtlich ihrer Werkstoffeigenschaften durch die relative Lage von  $T_g$  charakterisieren (Tabelle 1).

Tabelle 1. Glasübergangstemperaturen  $T_g$  und Werkstoffeigenschaften von Polymerlegierungen (M) aus den Komponenten A (Hauptkomponente) und B (Modifikator).

Werkstoff	relative Lage von $T_g$	
Flexible Polymerlegierungen, d. h. weichgemachte Materialien	$T_g(A) > T_g(B)$	$T_g(M) < \text{Gebrauchstemperatur}$
Wärmeformbeständige Polymerlegierungen, d. h. bei erhöhten Gebrauchstemperaturen nutzbare Materialien	$T_g(A) < T_g(B)$	$T_g(M) > \text{Gebrauchstemperatur}$

Ein Modifikator für PVC muß polare Gruppen enthalten, um die Polyvinylchloridketten solvatisieren zu können. Er ist als Legierungskomponente um so wirksamer, je stärker er  $T_g$  bei vorgegebenem Mengenanteil erhöht oder erniedrigt.

Mit den erwähnten mechanisch-dynamischen Untersuchungsmethoden werden bei freien oder auch erzwungenen Schwingungen im linearen viskoelastischen Deformationsbereich die Komponenten des komplexen Elastizitäts- oder Schubmoduls allgemein als Funktion der Temperatur ermittelt. Von tiefen Temperaturen her kommend fällt der Speichermodul (Realteil) um mehrere Zehnerpotenzen beim Überschreiten des Glasüberganges ab, während der Verlustmodul (Imaginärteil) ein Maximum durchläuft. Unterhalb des Glasüberganges findet man noch weitere Verlustmodulmaxima, die meistens weniger hoch sind als beim Glasübergang und die man Nebenrelaxationen zuordnet, die durch Platzwechselvorgänge von Teilen der Hauptkette oder auch von Seitengruppen des Polymermoleküls entstehen (siehe z. B. <sup>[48]</sup>).

Polymerlegierungen aus unverträglichen Komponenten liefern bei dieser Meßmethode mehrere Glasübergangstemperaturen, die denen der reinen Komponenten entsprechen. Kleine Temperaturdifferenzen, die dabei häufig beobachtet werden, weisen auf geringe Phasenwechselwirkungen<sup>[49]</sup> im Mischsystem oder auf Teilverträglichkeiten der Komponenten hin.

Bei verträglichen Mischungen tritt im Idealfall nur ein Glasübergang auf, der bei molekulardisperser Durchmischung der Komponenten die gleiche Schärfe haben sollte wie bei den Einzelkomponenten. Häufig findet man jedoch eine Verbreiterung des Temperaturbereiches; dies kann man damit erklären, daß mehrere Mischphasen vorliegen, die sich nur geringfügig in der Zusammensetzung unterscheiden. Es besteht zwar Verträglichkeit, dennoch ist die Polymermischung hier im strengen Sinne nicht als einphasig anzusehen, wie man beispielsweise auch durch Streuungsmessungen zeigen kann<sup>[34]</sup>. In diesem Sinne ist der hier verwendete Begriff der Einphasigkeit zu modifizieren. Unter einphasigen Systemen sollen Mischungen verstanden werden, die bei dynamisch-mechanischen Messungen nur *einen* diskreten Abfall des Schubmoduls ergeben, auch wenn dieser sich über einen breiteren Temperaturbereich erstreckt als bei reinen Komponenten.

## 2.2. Einphasige PVC-Legierungen

Von der Auffindung der ersten Weichmacher für PVC (1933)<sup>[3]</sup> bis heute sind überaus umfangreiche Forschungsergebnisse und praktische Erfahrungen über einphasige PVC-Mischungen gewonnen worden<sup>[16]</sup>. Während man zunächst rein empirisch brauchbare Modifikatoren suchte und fand, berücksichtigte man später dabei zunehmend die erweiterten theoretischen Kenntnisse über die Morphologie von Polymeren und über die Polymerstrukturen. Bei diesen Bemühungen zeigte sich, daß das Herstellverfahren für PVC und die Bedingungen bei der Polymerisation sowohl die Herstellbarkeit von PVC-Legierungen als auch die Endigenschaften beeinflussen können. Ausschlaggebend bei der Auswahl der günstigsten Bedingungen für die Verarbeitung von PVC zu hochwertigen Kunststofflegierungen ist z. B. die je nach Polymerisationsverfahren stark

unterschiedliche Morphologie des Polymerisatkorns; d. h. die Teilchengrößenverteilungen der PVC-Pulver oder -Emulsionen sowie die Feinstruktur des Pulvers<sup>[17-20, 31, 36, 37]</sup> sind bei der Auswahl geeigneter PVC-Typen von großer Bedeutung. Auch vom Molekulargewicht des PVC<sup>[21]</sup> sind wichtige Legierungseigenschaften abhängig. Sehr intensiv ist versucht worden, die Konstitution von Weichmachern oder weichmachenden Modifikatoren sowie deren physikalische Eigenschaften mit der „Weichmachereffizienz“ oder mit der technischen Brauchbarkeit als Legierungskomponente für PVC zu korrelieren<sup>[28-30]</sup>.

Zum besseren Verständnis der Grundeigenschaften von einphasigen PVC-Legierungen und der Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Struktur der Modifikatoren sollen zunächst Erläuterungen zur Struktur des Polyvinylchlorids und der einphasigen PVC-Legierungen gegeben werden. Im Gegensatz zu den völlig amorphen Polymeren, z. B. den handelsüblichen Polystyrolen oder Polymethylmethacrylaten, sind in Polyvinylchlorid in relativ geringen Konzentrationen Ordnungsstrukturen vorhanden<sup>[22-27]</sup>, die von einigen Autoren auch als kristalline Anteile angesehen werden. Mengenanteile und/oder Abmessungen dieser Ordnungsstrukturen sind jedoch so klein, daß eine exakte und überzeugende Beschreibung bisher nicht gelang. Es erscheint dagegen sicher, daß die ausgeprägten physikalischen Wechselwirkungen in PVC auch intensivere Wechselwirkungen mit niedermolekularen und hochmolekularen Fremdmolekülen ermöglichen, als dies in Mischungen aus anderen amorphen Polymeren und vergleichbaren Mischkomponenten der Fall ist. Ausgehend von dieser speziellen Struktur des Polyvinylchlorids ist die Wirkungsweise der Weichmacher in PVC-Mischungen detailliert beschrieben worden<sup>[30-33]</sup>.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Entlang der PVC-Kette findet man in regelmäßiger Aufeinanderfolge Dipole, die im üblichen amorphen Zustand keine stabilisierenden Wechselwirkungen eingehen können. Im Bereich dieser nicht-abgesättigten Dipole sind Platzwechselvorgänge möglich, die beispielsweise bei mechanisch-dynamischer Beanspruchung Anlaß zu dem bekannten breiten und für PVC typischen Nebenrelaxationsgebiet im Bereich um  $-60^{\circ}\text{C}$  (bei 1 Hz) sind. Unter diesen Prämissen ist auch ein Vinylchlorid-Homopolymerisat nicht als streng einphasig anzusehen: Es liegt ein physikalisches Netzwerk mit stark unterschiedlicher Netzstellendichte vor<sup>[\*]</sup>. Fügt man einem solchen System eine weitere Mischkomponente mit polarem Charakter hinzu, z. B. einen Modifikator, so bilden sich Modifikator/PVC-Wechselwirkungen auf Kosten der PVC/PVC-Wechselwirkungen. Es kann eine Erhöhung oder Erniedrigung der Molekül- oder Segmentbeweglichkeit in den PVC-Ketten resultieren, und die beobachtete Senkung oder Anhebung der Glasübergangstemperatur ist die Folge. Derartige PVC-Systeme sind, wie schon erwähnt, aufgrund mancher röntgenographischer Befunde nicht als streng einphasig zu bezeichnen<sup>[33, 35]</sup>.

Mischt man dem Polyvinylchlorid *geringe* Anteile eines verträglichen Modifikators oder Weichmachers zu, dann wird sich dieser Zusatz zunächst hauptsächlich mit den

durch Wechselwirkungen nicht beanspruchten Dipolen kombinieren. Die Umgebung dieser Dipole stand zuvor bevorzugt für Platzwechselvorgänge zur Verfügung und bot damit eine wesentliche Voraussetzung für die Beweglichkeit der PVC-Ketten oder -Kettensegmente. Durch die Bildung der ersten PVC/Weichmacher-Dipolwechselwirkungen wird nun die Beweglichkeit der Polymerketten örtlich eingeschränkt, was in der mechanisch-dynamischen Messung zur Einebnung oder zum völligen Verschwinden des Nebenrelaxationsgebietes führt. Eine makroskopisch meßbare Folge der Dipol/Dipol-Beziehungen bei geringen Weichmacherzusätzen ist die Zunahme des Moduls und der Zugfestigkeit sowie die Abnahme der Bruchdehnung, also der Zähigkeit. Obwohl die Glasübergangstemperatur sinkt, nehmen Härte und Sprödigkeit zu („Antiweichmachung“); erst bei Weichmachergehalten über ca. 10% findet man wieder eine Abnahme des Moduls, verbunden mit einer Zunahme der Bruchdehnung<sup>[38, 69]</sup>.

Es ist charakteristisch für höhermolekulare Modifikatoren, die sich als Komponenten für weiche PVC-Mischungen mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften eignen, daß die Segmentbeweglichkeiten in den Polymerketten sehr viel ausgeprägter als in der Polyvinylchloridkette sind. Hochmolekulare Modifikatoren für einphasige PVC-Legierungen mit verbesserter Wärmestandfestigkeit haben dagegen bei höheren Temperaturen eine geringere Segmentbeweglichkeit als Polyvinylchlorid, und die Segmentbeweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur weniger zu als bei Polyvinylchlorid. Bei derartigen Mischsystemen kann Polyvinylchlorid formal als „weichmachender Modifikator“ für eine Mischkomponente mit höherer Glasübergangstemperatur angesehen werden<sup>[7, 66]</sup>.

### 3. Synthese von neuen polymeren Modifikatoren

#### 3.1. Hochmolekulare aliphatische Polyester

Biggs et al.<sup>[50, 51]</sup> versuchten bereits in den vierziger Jahren, durch Fällungsfractionierung hochmolekulare aliphatische Polyester mit enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen. Die Fällungsfractionierung ist aber für große, technisch interessante Produktmengen ungeeignet. Eine direkte Synthese hochmolekularer aliphatischer Polyester durch einfach geführte Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen liefert aber immer Polyester mit breiten Molekulargewichtsverteilungen. Auch die Azeotropveresterung nach Batzer<sup>[52]</sup> erwies sich zur Herstellung von aliphatischen Polyestern mit hohen Molekulargewichten und enger Molekulargewichtsverteilung bisher nicht als wirtschaftlich verwertbar.

Ein Beispiel für hochmolekulare aliphatische Polyester mit relativ enger Molekulargewichtsverteilung sind die Polycaprolactone, die mit PVC verträglich sind<sup>[53-55]</sup>. Die gewünschten Tieftemperatureigenschaften lassen sich nach unseren Messungen mit Polycaprolactonen als PVC-Modifikatoren jedoch nicht erreichen. Wir erklären dies durch die ausgeprägte Neigung der Polycaprolactone zur Kristallisation.

Andere hochmolekulare Polyester ohne niedermolekulare Anteile, d. h. ohne Anteile mit Molekulargewichten kleiner  $10^4$  bis  $10^5$ , sollten sich durch mehrstufigen Kettenaufbau herstellen lassen (Fig. 2).

[\*] Unter Netzstellendichte versteht man allgemein die Anzahl der physikalischen und chemischen Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit Polymerisat.

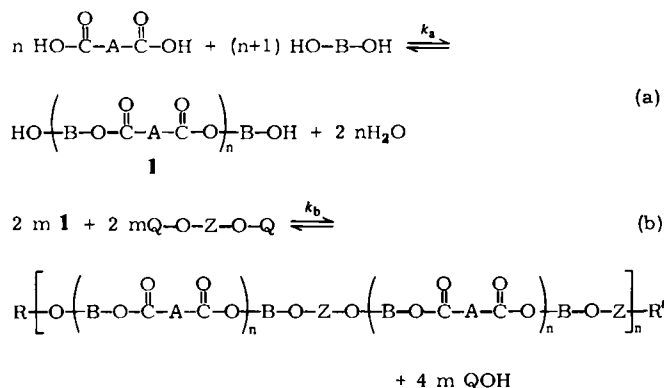


Fig. 2. Syntheschema für die Herstellung von aliphatischen, hochmolekularen (Polyester)-polycarbonaten. (a) Kettenaufbau durch Veresterung, (b) Kettenverlängerung durch Umesterung. Q = aktive Gruppe; R, R' = Endgruppen (H oder Q); Z = difunktioneller Acylrest, bevorzugt  $\text{>C=O}$ .

Das wichtigste Kriterium bei der Suche nach brauchbaren, difunktionellen Kettenverlängern für eine derartige Synthese ist, daß die Estergruppen des Kettenverlängerers sich mit Hydroxygruppen – z. B. nach Art einer Umesterung – umsetzen, während Esterbindungen der Polymerkette nicht reagieren dürfen.

Sehr hochmolekulare aliphatische (Polyester)-polycarbonate<sup>[\*]</sup> sind dann herstellbar, wenn als Kettenverlängerer

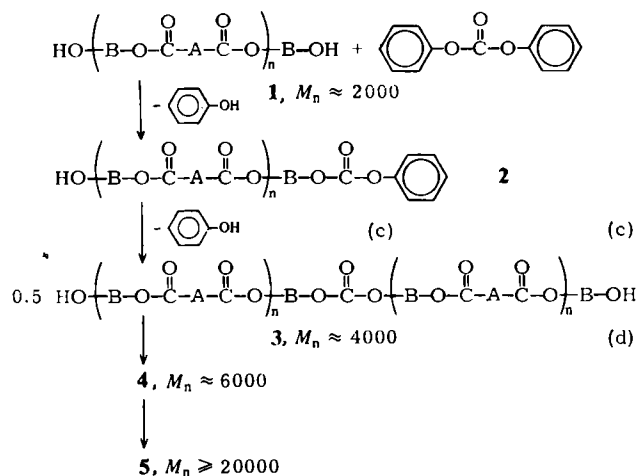
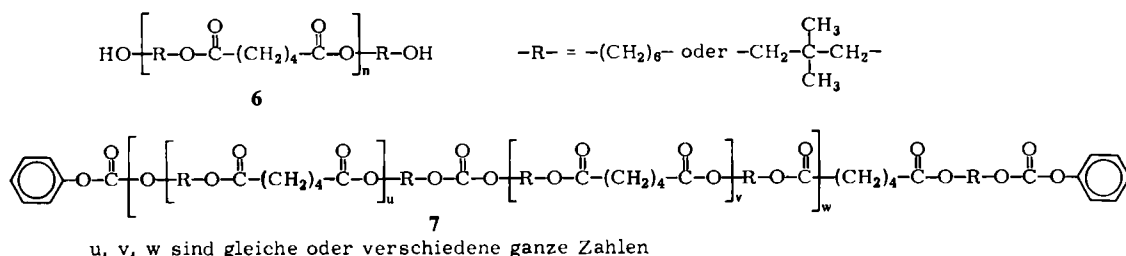


Fig. 3. Syntheschema für die Herstellung von (Polyester)-polycarbonaten. Die 2. Verlängerung (Schritt (d)) sowie die Weiterreaktion zu Hochmolekularen 4 und 5 sollen entsprechend der 1. Verlängerung (Schritt (c)) über phenoxycarbonylterminierte Makromoleküle ablaufen. A, B = Alkylengruppen; n  $\geq 4$ . 1, 3 und 4 enthalten ca. 16, 33 bzw. 50 Esterbindungen pro Molekül.



[\*] Die Nomenklatur der (Polyester)-polycarbonate z. B. aus einem hydroxygruppenterminierten Polyester (siehe 6, mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}_w \approx 2000$ ), der durch Veresterung von Adipinsäure mit einem Gemisch aus 1,6-Hexandiol und Neopentandiol erhalten wurde („Poly(oxycarbonyloxy-hexamethylenoxy-adipoyloxyneopentyl)“, siehe 7), ist bisher unbefriedigend. Wesentliche Strukturmerkmale, z. B. die Länge der Polyesterblöcke zwischen den Kohlensäureestergruppen, lassen sich im Namen nicht wiedergeben.

Diarylcarbonate<sup>[\*]</sup> in Gegenwart basischer Katalysatoren bei definierter Temperaturführung verwendet werden (Fig. 3).

Es lassen sich so hochmolekulare, aliphatische (Polyester)-polycarbonate herstellen, ohne daß eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung nach niedrigen Molekulargewichten eintritt. Arylester aliphatischer Dicarbonsäuren als Kettenverlängerer reagieren unter diesen Bedingungen nicht zu entsprechenden Produkten. Fig. 4 zeigt Ergebnisse von Modellversuchen zur Aufklärung des

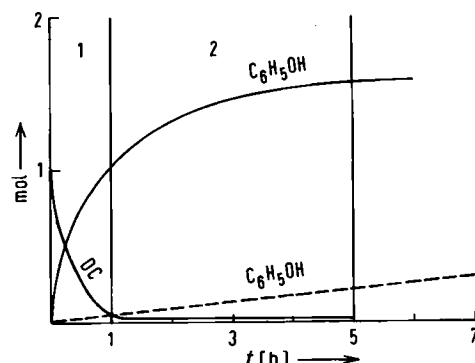
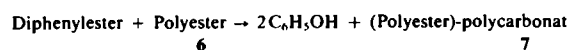


Fig. 4. Verlauf der Polykondensation von Dicarbonsäurediphenylestern und einem hydroxygruppenterminierten Polyester 6 aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentandiol zu (Polyester)-polycarbonaten 7 bei 175 °C; Katalysator: 0.0748 g  $\text{NaOC}_6\text{H}_5$ /1000 g Gesamtansatz:



(—) Reaktion mit Diphenylcarbonat (DC), (---) Reaktion mit Sebacinsäurediphenylester. Stufe 1: Schnelle Reaktion von Diphenylcarbonat zu Polyester-monoalkoholen (vgl. 2); Stufe 2: Kondensation zu oligomeren (Polyester)-polycarbonaten (vgl. 3). Um quantitative Phenolabspaltung zu erreichen und damit hochmolekulare (Polyester)-polycarbonate zu erhalten, wird Phenol abdestilliert. – Sebacinsäurediphenylester bildet unter den gleichen Bedingungen keine hochmolekularen (Polyester)-polycarbonate.

Reaktionsablaufes, bei denen ein hydroxygruppenterminierter Polyester 6 aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentandiol ( $\bar{M}_n \approx 1700$ ) zu 7 umgesetzt wurde (siehe auch Tabelle 2; die Formeln 6 und 7 sind idealisiert und schematisiert).

Mit steigender Reaktionsdauer nimmt das Molekulargewicht zu. Ohne weitere Maßnahmen erreicht man so jedoch nur einen Quasigleichgewichtszustand; die mittleren Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  bleiben unter 15000. Um die Polykondensation weiter zu führen, ist es erforderlich, das bei der Kettenverlängerung entstandene Phenol zu entfernen.

Beispielsweise sind durch Abdestillieren des Phenols im Vakuum sehr hochmolekulare Produkte ( $\bar{M}_w \approx 400000$ ) in relativ kurzer Zeit (4 bzw. 5 h) herstellbar; allerdings tritt auch gleichzeitig eine beachtliche Verbreiterung der Mole-

[\*] Die besondere Eignung der Kohlensäure-diarylester zur Synthese von Polykondensaten ist seit langem bekannt (vgl. [56, 57]).

kulargewichtsverteilung nach höheren Molekulargewichten ein. Die bevorzugten Reaktionstemperaturen liegen zwischen 140 und 200 °C. Unterhalb ca. 140 °C wird die Polykondensation mit abnehmender Temperatur stark verlangsamt, oberhalb von 200 °C dominieren Abbaureaktionen (z. B. CO<sub>2</sub>-Abspaltung). Bei saurer Katalyse findet keine Kettenverlängerung statt.

Tabelle 2. Strukturparameter von Proben des (Polyester)-polycarbonats 7. Reaktionsansatz: Polykondensation (1:1) von Diphenylcarbonat und 6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ ) ohne Abdestillation von Phenol; sonstige Bedingungen siehe Fig. 4. Methode: Kopplung von Gelpermeationschromatographie (GPC) und Viskosimetrie; Säulenkombination: Styragel 10<sup>7</sup>, 10<sup>6</sup>, 10<sup>5</sup>, 5 × 10<sup>4</sup>, 10<sup>3</sup>, 10<sup>2</sup> Å; Eluens: CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur; Detektor: Refraktometer, Kapillarviskosimeter.  $V_{E, \max}$  = Elutionsvolumen im Maximum des Gelchromatogramms;  $U_n = (\bar{M}_w / \bar{M}_n) - 1$ .

<i>t</i> [h]	$V_{E, \max}$ [cl]	$[\eta]_{CHCl_3}$ [dL/g]	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$U_n$
1	76.6	0.12	1400	2100	0.50
2	75.5	0.15	2200	3000	0.36
3	74.0	0.22	2800	5600	1.00
5	72.9	0.30	4100	9100	1.22
6	72.3	0.33	6700	12400	0.85

Wir fanden, daß der Ablauf der Reaktion von aliphatischen Diolen mit Diphenylcarbonat zu hochmolekularen Verbindungen von der Struktur der Dirole weitgehend unabhängig ist. Neben hydroxygruppenterminierten Polyestern sind auch entsprechende Polyether zu verwenden; aus Gemischen lassen sich Blockcopolymere, die sowohl Polyether- als auch Polyesterblöcke enthalten, herstellen<sup>[59]</sup>.

(Polyester)-polycarbonate 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten,  $[\eta]_{THF} = 1.15$  dL/g), die sich besonders zur Herstellung von Legierungen mit PVC eignen, haben gute Kautschukeigenschaften. Ihre Festigkeit (ungefüllt, Green-Strength-Werte) beträgt 0.15 MPa, ihre Bruchdehnung > 1200% (Naturkautschuk: 0.16 MPa bzw. 425%).

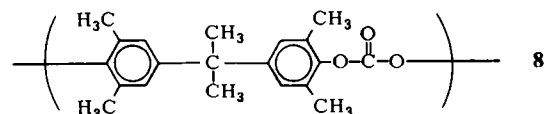
Tabelle 3 faßt einige im Labormaßstab synthetisierte (Polyester)- und (Polyether)-polycarbonate sowie deren Blockcopolycarbonate zusammen.

Tabelle 3. Einige im Labormaßstab synthetisierte Polycarbonate. Molekulargewicht der Edukte: ca. 2000. Die  $[\eta]$ -Werte der Polycarbonate wurden im angegebenen Lösungsmittel bei 25 °C gemessen. THF = Tetrahydrofuran. Die Edukte enthalten zwei Hydroxy-Endgruppen.

Edukte	$[\eta]$ -Werte der Polycarbonate [dL/g]
Polytetrahydrofuran	$\approx 1.1$ (CHCl <sub>3</sub> )
Polyethylenoxid	$\approx 0.9$ (CHCl <sub>3</sub> )
Mischungen aus Polytetrahydrofuran und Polybutadien	$\approx 1.0$ (CHCl <sub>3</sub> )
Polyester aus Adipinsäure und Diethylenglykol	$\approx 1.1$ (THF)
Polyester aus Adipinsäure und 1,6-Hexandiol	$\approx 1.1$ (THF)
Mischungen aus Polybutadien und Polyester 6	1–2.0 (THF)

### 3.2. Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat

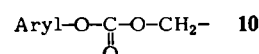
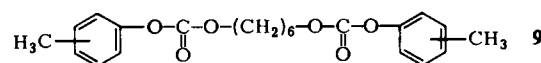
Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) besteht aus Struktureinheiten 8 und kann aus Tetramethylbisphenol A und Phosgen durch Grenzflächenpolykondensation hergestellt werden<sup>[65]</sup>. Eine derartige Polykondensation setzt eine möglichst quantitative Acylierung der phenolischen Hydroxygruppen durch Phosgen oder durch die als



Zwischenprodukte während der Grenzflächenpolykondensation auftretenden Chlorkohlensäureester voraus. Die großtechnische Herstellung von MPC läuft problemlos ab, wenn die Grenzflächenpolykondensation bei hohen Katalysatorkonzentrationen, sehr hohem pH-Wert und Phosgen im Überschuß durchgeführt wird. Die vier aromatischen Methylgruppen verringern einerseits die Reaktivität der Bisphenol-Komponente während der Polykondensation mit Säurechloriden, andererseits verleihen sie aber dem Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat auch die besonderen technischen Eigenschaften, z. B. die hohe Beständigkeit gegen hydrolytischen Abbau und die Glasübergangstemperatur von 200–205 °C, die ca. 50 °C höher ist als die des Bisphenol-A-polycarbonats (siehe Tabelle 5, Abschnitt 5).

### 4. Eigenschaften der Polymerlegierungen aus (Polyester)-polycarbonaten und PVC

Die Diester der Adipinsäure mit aliphatischen Monoalkoholen sind lange bekannte PVC-Weichmacher<sup>[60, 64]</sup> und je nach Alkohol mehr oder weniger gut mit PVC verträglich. Weiterhin sind hydroxygruppenterminierte aliphatische Polyester mit mittleren Molekulargewichten bis 10000 aus Diolen, z. B. 1,6-Hexandiol, und Adipinsäure oder Sebacinsäure ebenfalls als brauchbare Weichmacher oder weichmachende Modifikatoren für PVC beschrieben worden<sup>[61]</sup>; die diskutierten (Polyester)-polycarbonate 7 enthalten derartige Polyestergruppen als Strukturelemente.



Auch aliphatisch-aromatische Kohlensäureester, z. B. Hexamethylenbis(kresylcarbonat) 9, lassen sich als Weichmacher für PVC verwenden<sup>[62, 63]</sup>. Demnach kann die Gruppe 10, die Endgruppe der (Polyester)-polycarbonate, die Ketten des Polyvinylchlorids solvatisieren. Eine weitgehende Solvatisierung dieser Ketten durch viele (Polyester)-polycarbonate war aufgrund dieser Strukturvergleiche zu erwarten. In Fig. 5 wird anhand von Modul/Temperatur-Kurven die PVC-Verträglichkeit der (Polyester)-polycarbonate 7 und ihrer Vorstufen 6 gezeigt.

Figur 6 veranschaulicht den quantitativen Zusammenhang zwischen den Glasübergangstemperaturen und der Zusammensetzung mehrerer flexibler PVC-Legierungen.

Bei der Herstellung der Legierungen und bei der Untersuchung von Prüfkörpern zeigte sich, daß die verträglichen (Polyester)-polycarbonate sich mit PVC besonders dann unter technisch praktikablen Bedingungen verarbeiten lassen, wenn das Molekulargewicht  $M_{(n)}$  der Modifikatoren > 3.5 · 10<sup>4</sup> ist (Fig. 7). Auch mechanische Kennwerte wie die Reißfestigkeit und die Bruchdehnung dieser PVC-Legierungen erreichen erst bei Verwendung von (Polyester)-polycarbonaten mit hohen Molekulargewichten ein Ni-

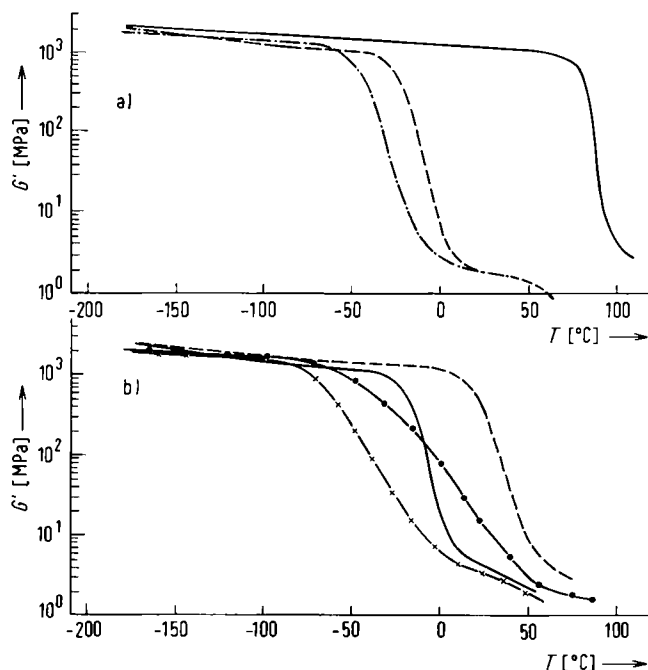


Fig. 5. Modul/Temperatur-Kurven von PVC und einphasigen PVC-Legierungen oder -Mischungen (Angaben in Gew.-%). a) (—) PVC (Suspensions-PVC mit einem K-Wert von 70), (---) 50% PVC + 50% Polyester 6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ ), (- · - · -) 50% PVC + 50% Dioctylphthalat. b) (—) 50% PVC + 50% (Polyester)-polycarbonat 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten), (---) 75% PVC + 25% 7, (—●—●—) 70% PVC + 30% Dioctyladipat, (—×—×—) 60% PVC + 40% Dioctyladipat.

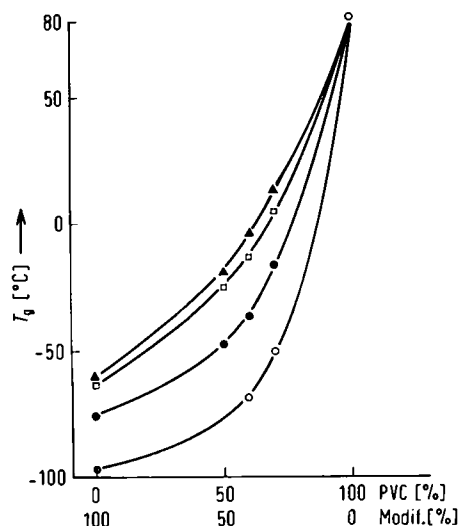


Fig. 6. Vergleich der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von flexiblen PVC-Legierungen und -Mischungen in Abhängigkeit vom PVC-Gehalt (Gew.-%) bei Verwendung verschiedener weichmachender Modifikatoren (Modif.). (—▲—) PVC + (Polyester)-polycarbonat 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten), (—○—) PVC + Dioctyladipat, (—●—) PVC + Dioctylphthalat, (—□—) PVC + Polyesterdiol 6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ ).

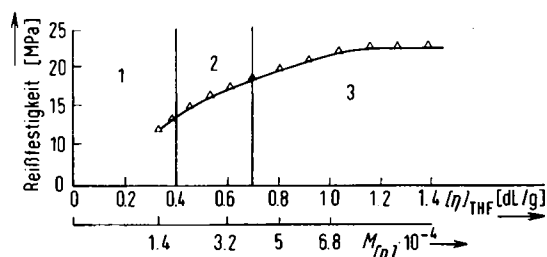


Fig. 7. Zusammenhänge zwischen Verarbeitbarkeit, Reißfestigkeit (bestimmt nach DIN 53455) und Molekulargewicht oder Staudinger-Index bei PVC/(Polyester)-polycarbonat-Legierungen; Eigenschaften von Legierungen in Abhängigkeit vom Staudinger-Index der (Polyester)-polycarbonate 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten). Bereiche 1, 2, 3: thermoplastisch nicht verarbeitbar, mäßig verarbeitbar bzw. gut verarbeitbar.

Tabelle 4. Migrationseigenschaften von PVC-Legierungen. Weichmacherwanderung von PVC-Legierungen aus 60 Gew.-% PVC (K-Wert 70) und 40 Gew.-% Modifikator in Hart-PVC und Bisphenol-A-polycarbonat (nach DIN 53405).

Modifikator	Gewichtsverlust [mg] der Weich-PVC-Folie in Kontakt mit			
	Hart-PVC		Bisphenol-A-polycarbonat	
	nach 24 h	nach 12 d	nach 24 h	nach 12 d
6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ )	7.1	28.3	2.8	19.3
7 [a]	1.4	6.5	0.5	4.2

[a] 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten),  $[\eta]_{\text{THF}} = 1.0 \text{ dL/g}$ .

veau, das von hochwertigeren, flexiblen PVC-Legierungen erwartet wird.

Zur Herstellung flexibler PVC-Legierungen bestimmter Shore-Härte sind trotz des hohen Molekulargewichtes der (Polyester)-polycarbonate 7 geringere Mengen erforderlich als von anderen hochmolekularen Modifikatoren (Fig. 8). Die Migrationsbeständigkeit der (Polyester)-polycarbonate 7 in einer PVC-Legierung wird durch Tabelle 4 verdeutlicht.

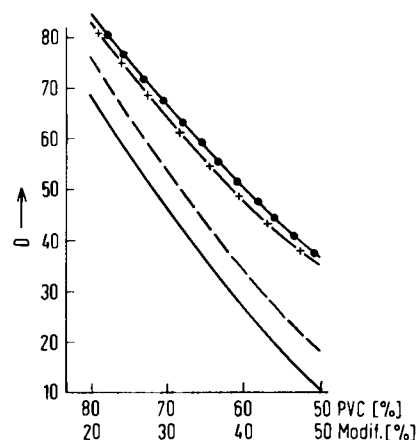


Fig. 8. Shore-Härte D (nach DIN 53 505) von PVC/(Polyester)-polycarbonat-Legierungen und PVC-Legierungen mit anderen Modifikatoren (Modif.); Legierungen auf der Basis von Suspensions-PVC mit einem K-Wert von 70; Angaben in Gew.-%. (—●—●—) (Polyester)-polyurethan (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 1700$  erhalten), (—×—×—) Butadien/Acrylnitril-Copolymer, mit ca. 30% Acrylnitril, (—●—●—) (Polyester)-polycarbonat 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten), (—) Polyester 6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ ).

Die Untersuchung der Tieftemperatureigenschaften von Legierungen aus PVC und ausgewählten (Polyester)-polycarbonaten brachte einen bemerkenswerten Befund: Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Glasübergangstemperaturen von PVC-Legierungen mit Polyester 6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ ) und mit hochmolekularen (Polyester)-polycarbonaten 7. (Polyester)-polycarbonate anderer Struktur, die mit PVC verträglich sind, verhalten sich ähnlich.

Untersuchungen des Kältebruchverhaltens von PVC-Legierungen zeigten dagegen, daß unter den geprüften hochmolekularen, d. h. migrationsbeständigen, Modifikatoren die (Polyester)-polycarbonate 7 eine Sonderstellung einnehmen (Fig. 9). Mit diesen Modifikatoren sind Kältebruchtemperaturen einstellbar, die sonst nur mit niedermolekularen Weichmachern, z. B. Dioctyladipat, zu erhalten sind.

Die Kältebruchtemperatur ist eine Kenngröße für den Temperaturbereich, in dem bei fallender Temperatur der

Bruchmechanismus vom Zähbruch zum Spröbruch wechselt. PVC-Legierungen auf Basis von ausgewählten (Polyester)-polycarbonaten sind demnach auch unterhalb der Glasübergangsbereiche schlagzäh. Diese Aussage konnte durch Plattendurchstoßversuche bestätigt werden.

Die Modul-/Temperaturabhängigkeit einerseits und die Kältebruchtemperatur andererseits liefern jeweils spezielle

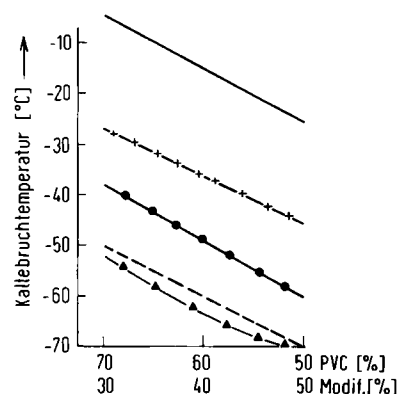


Fig. 9. Kältebruchtemperaturen (nach DIN 53 372) von flexiblen PVC-Legierungen und Mischungen. (—●—●—●—) (Polyester)-polyurethan (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 1700$  erhalten), (—x—x—x—) Butadien/Acrylnitril-Copolymer, mit ca. 30 Gew.-% Acrylnitril, (-----) (Polyester)-polycarbonat 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten), (—) Polyester 6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ ), (—▶—▶—) Dioctyladipat.

Aussagen über die mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur. Schubmoduln werden unter Anwendung relativ niedriger Amplituden gemessen, Kältebruchtemperaturen unter Anwendung relativ hoher Amplituden und bei höheren Beanspruchungsgeschwindigkeiten. Diskutiert man einerseits die Steifigkeit von Werkstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur, dann ist der E-Modul und dessen sprunghafte Änderung bei der Glasübergangstemperatur die charakterisierende Kenngröße; diskutiert man andererseits Bruchfestigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur, dann ist entscheidend, ob bei der jeweiligen Temperatur Spröbruch oder Zähbruch erfolgt. Der Mechanismus des Bruches ist nicht direkt mit der Glasübergangstemperatur eines Systems korrelierbar; ob der Bruch eintritt, ist davon abhängig, wieviel Kraft bzw. Deformation ein System aufnehmen kann. Beim Zähbruch ist die bis zum Bruch erforderliche Kraft- oder Energieaufnahme sehr viel größer als beim Spröbruch. Mit einer Plattendurchstoßapparatur kann die Kraftaufnahme während des Bruchvorganges gemessen werden. Damit lassen sich Aussagen über den Bruchmechanismus<sup>[70]</sup> treffen. In Fig. 10 sind Kraft/Zeit-Diagramme von Plattendurchstoßversuchen an Platten aus mehreren PVC/Modifikator-Mischungen und -Legierungen als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Jedem System kann ein Temperaturbereich zugeordnet werden, in dem unter gegebenen Bedingungen ein Spröd/Zäh-Übergang des Bruchverhaltens eintritt. Dieser Temperaturbereich läßt sich mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$  in Beziehung setzen. Für die Systeme in Fig. 10a, b und c findet der Spröd/Zäh-Übergang bei  $-50$  bis  $-40^\circ\text{C}$ ,  $-30$  bis  $-20^\circ\text{C}$  bzw.  $-70$  bis  $-60^\circ\text{C}$  statt;  $T_g$  beträgt ca.  $-45$ , ca.  $-23$  bzw. ca.  $-20^\circ\text{C}$ . Die (Polyester)-polycarbonate 7 (Fig. 10c) nehmen eine Sonderstellung ein: Die Temperatur des Spröd/Zäh-Übergangs ist am stärksten relativ zu  $T_g$  nach tiefen Temperaturen verschoben. Es bleibt zu klären,

welche strukturellen oder morphologischen Besonderheiten diesen Effekt bewirken.

Wir bevorzugen die folgende Erklärung: Die diskutierten PVC-Mischungen bestehen aus Mikrophasen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur geringfügig unterscheiden. Diese Mikrophasigkeit bewirkt, daß breitere  $T_g$ -Bereiche gefunden werden als z. B. bei den einphasigen, „innerlich weichgemachten Polyvinylchloriden“<sup>[67,68]</sup>. Ein direkter Nachweis einer derartigen „mikrophasigen“ Morphologie mit dynamisch-mechanischen Messungen gelang bisher jedoch nicht; auch Röntgenkleinwinkelmessungen und elektronenoptische Methoden gaben keine eindeutigen Hinweise.

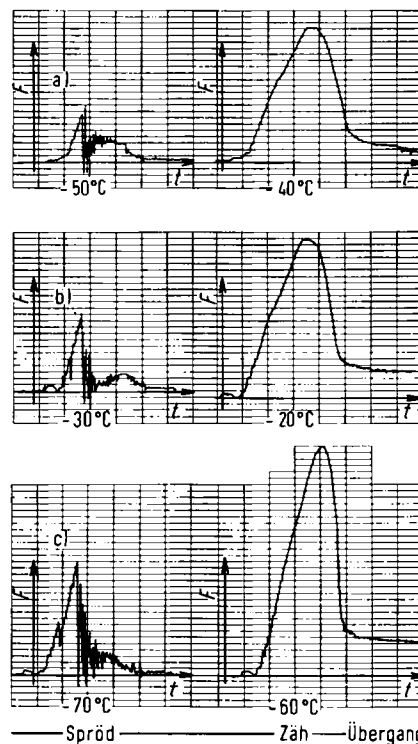


Fig. 10. Ergebnisse von Plattendurchstoßversuchen an PVC-Legierungen mit einer registrierenden Fallapparatur in Anlehnung an DIN 53 443. Spröd/Zäh-Übergang einer Legierung aus a) 50% PVC + 50% Dioctylphthalat, b) 50% PVC + 50% Polyester 6 ( $\bar{M}_n \approx 2000$ ), c) 50% PVC + 50% (Polyester)-polycarbonat 7 (aus 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  erhalten).

Struktur- oder Morphologievorschlge für diese Systeme müssen sowohl die Temperatur- als auch die Molekulargewichtsabhngigkeiten der mechanischen und elastischen Eigenschaften erklären können, nämlich den Effekt, daß mit steigendem Molekulargewicht der (Polyester)-polycarbonate 7 die Temperaturdifferenz zwischen Spröd/Zäh-Übergang und  $T_g$  zunimmt.

Die folgenden Überlegungen könnten die Befunde erklären: Die Bildung von Mikrophasen wird durch Modifikatoren mit höherem Molekulargewicht begünstigt. Auch unterhalb  $T_g$  bestehen Übergangsbereiche der Verträglichkeit zwischen den Mikrophasen. Die Wirksamkeit oder Stabilität einer physikalischen Vernetzung innerhalb der Mikrophasen und auch in Übergangsbereichen, wodurch die mechanischen und elastischen Eigenschaften des Gesamtsystems bestimmt werden, ist vom Molekulargewicht des Systems und von der Temperatur abhängig.

Bei Dioctyladipat als Mischkomponente ist das mittlere Molekulargewicht des Systems (PVC + Modifikator) am



niedrigsten. Die dadurch bedingten minderen Eigenschaften der Mischungen kommen nicht zur Auswirkung, weil das System eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur hat.

Bei Mischungen aus PVC und dem Polyester 6 mit  $\bar{M}_n \approx 2000$  ist das mittlere Molekulargewicht der Mischung höher als bei Verwendung von Dioctyladipat und auch hoch genug, um zu mikrophasigen Systemen zu führen. Diese Molekulargewichtserhöhung reicht aber nicht für die Erzeugung eines kautschukelastischen Zustandes aus.

Bei Mischungen aus PVC und (Polyester)-polycarbonaten ist das mittlere Molekulargewicht des Systems so hoch, daß sich ein kautschukelastischer Zustand einstellen kann; die physikalischen Vernetzungen bleiben trotz der höheren  $T_g$  des Systems bei tiefen Temperaturen wirksam.

Aus diesen qualitativen Erklärungen ergeben sich schlüssig die Temperatur-/Zähigkeits-Eigenschaften der diskutierten Mischungen und Legierungen. Überraschend ist danach nicht mehr, daß das Forschungsziel Verbesserung des Temperatur/Zähigkeitsverhaltens durch die Molekulargewichtserhöhung erreicht wurde, bemerkenswert bleibt dagegen, daß andere anwendungstechnisch relevante Produkteigenschaften nicht verschlechtert werden, wenn die besonders hochmolekularen (Polyester)-polycarbonate 7 als Modifikatoren verwendet werden.

## 5. PVC-Legierungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit

Die umfangreichen Anwendungsbereiche für Hart-PVC zeigen, daß für viele Zwecke die Wärmeformbeständigkeit dieses Thermoplasten ausreicht. Dennoch hat es nicht an erfolgreichen Versuchen gefehlt, durch ihre Erhöhung zusätzliche Anwendungsbereiche für PVC zu erschließen<sup>[7]</sup>. Ein zunehmender Gehalt der PVC-Mischungen an Modifikator erhöht aber nicht nur die Wärmeformbeständigkeit, sondern beeinflußt auch andere Eigenschaften; in vielen Fällen wird das Ziel erst durch eine Vielkomponentenmischung, die die einphasige PVC-Legierung als Komponente enthält, erreicht werden können. In Tabelle 5 sind einige thermische und mechanische Daten von PVC, Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) und technischem Bisphenol-A-polycarbonat (PC) aufgeführt<sup>[65]</sup>. Besonders

Tabelle 5. Kenngrößen von Bisphenol-A-polycarbonat (PC), Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) und Polyvinylchlorid (PVC).

		PVC	MPC	PC
Glasübergangstemperatur ( $T_g$ )	[°C]	81	200–205	150
Verarbeitungstemperatur	[°C]	160–220	> 260	> 260
Brechungsindex		1.54–1.55	1.546	1.586
E-Modul	[MPa]	3000	2400	2200
Zugfestigkeit	[MPa]	65	80	65
Schlagzähigkeit [a]	[kJ/m <sup>2</sup> ]	[b]	45	[b]
Kerbschlagzähigkeit [a]	[kJ/m <sup>2</sup> ]	2–4	4	> 30

[a] Bei Raumtemperatur. [b] Nicht gebrochen.

bemerkenswert sind die abgestuften Glasübergangstemperaturen; das neue Polycarbonat MPC sollte bei gegebener Verträglichkeit hervorragend als Modifikator geeignet sein. Obwohl seine Verarbeitungstemperatur über 250 °C liegt, läßt es sich bei seiner Einfriertemperatur von 205 °C

mit PVC legieren. Voraussetzung dafür ist die sehr gute Verträglichkeit mit PVC bei höherer Temperatur und eine hochwirksame Thermostabilisierung des Systems mit Zinnverbindungen. Die transparenten Legierungen<sup>[71]</sup> (deren Herstellungsbedingungen von *Serini* gefunden wurden) zeigen den erwarteten Anstieg der Vicat-Erweichungstemperatur (Fig. 11). Die Mischungen sind allerdings spröde und deshalb trotz des sehr hohen Vicat-Grades nur eingeschränkt anwendbar.

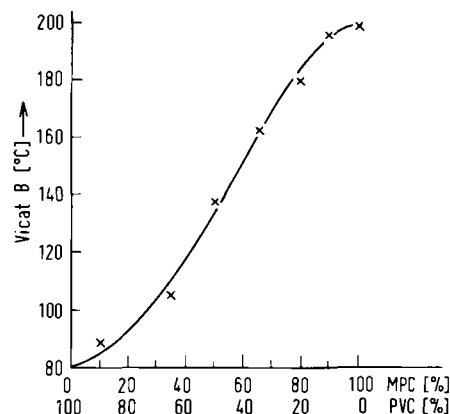


Fig. 11. Wärmeformbeständigkeit Vicat B (nach DIN 53460) von Legierungen aus PVC und Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) (Angaben in Gew.-%).

Die Methode, einen in PVC wirksamen Schlagfestmodifikator zusätzlich als Legierungskomponente zu verwenden, bringt jedoch bei der Kombination PVC/Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat Erfolg. Insbesondere Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Methylacrylat-Butadien-Styrol-Copolymere oder schlagfestes Polystyrol (HIPS), d. h. mit Polybutadien modifiziertes Polystyrol, haben den gewünschten Effekt. Fig. 12 gibt die Relationen

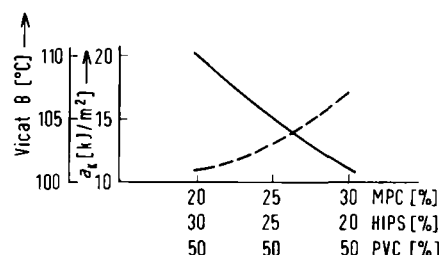


Fig. 12. Zusammenhänge zwischen (---) Wärmeformbeständigkeit Vicat B und (—) Kerbschlagzähigkeit ( $\alpha_K$ , gemessen nach DIN 53453) bei mehrphasigen Legierungen aus Polyvinylchlorid (PVC) (Suspensions-PVC mit einem K-Wert von 70), Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) und kautschukmodifiziertem Polystyrol (HIPS) (Angaben in Gew.-%).

von Kerbschlagzähigkeit und Vicat-Grad in Abhängigkeit vom Verhältnis MPC/HIPS bei 50% PVC enthaltenden Legierungen wieder. Zunehmende Mengen an HIPS bewirken in diesem System einen zunehmenden Verlust an Wärmeformbeständigkeit, jedoch sind bei ausreichender Kerbschlagzähigkeit Werte über 105° Vicat erreichbar; diese höhere Wärmeformbeständigkeit bei guter Zähigkeit bedeutet im PVC-Bereich einen wertvollen Eigenschaftsgewinn.

Diese Legierung aus PVC, Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat und HIPS erweist sich als mehrphasig. In einer elektronenmikroskopischen Aufnahme (Fig. 13) sind die kugelförmigen Polybutadien-Partikel, die mit dem Schlag-

festmodifikator eingebracht wurden, deutlich erkennbar. Die Matrix erscheint strukturiert. Die dunklen Bereiche sind charakteristisch für PVC und PVC-reiche Mischphasen. Die hellen Bezirke bestehen aus Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat/Polystyrol-Mischphasen.

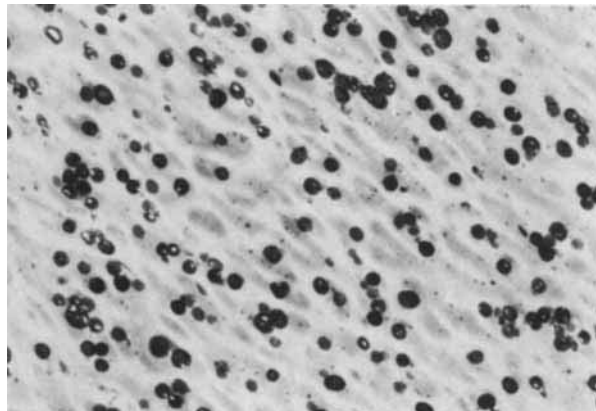


Fig. 13. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (mit  $\text{OsO}_4$ -kontrastiert) einer Polymerlegierung aus 50 Gew.-% PVC, 25 Gew.-% Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) und 25 Gew.-% kautschukmodifiziertem Polystyrol (HIPS) (Vergrößerung 12500fach).

Aus Schubmodul und Verlustfaktor gehen ebenfalls Wechselwirkungen der Komponenten hervor, die durch gegenseitige Löslichkeit bedingt sind (Fig. 14). Das dem

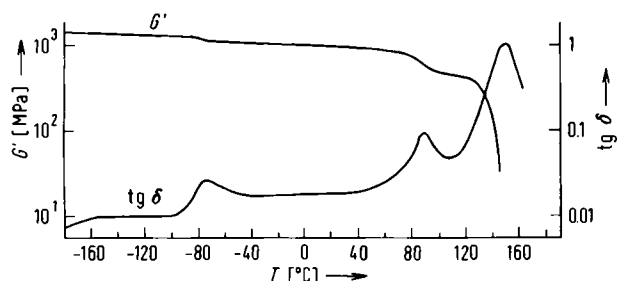


Fig. 14. Modul/Temperatur-Kurven einer mehrphasigen Polymerlegierung aus 30 Gew.-% PVC (Suspensions-PVC mit einem K-Wert von 70), 35 Gew.-% Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) und 35 Gew.-% kautschukmodifiziertem Polystyrol (HIPS).  $G'$  = Schubmodul,  $\text{tg } \delta$  = Verlustfaktor.

Polybutadien zuzuordnende  $\text{tg } \delta$ -Maximum liegt im Tieftemperaturbereich. Das für PVC charakteristische Maximum ist gegenüber dem für reines PVC etwas nach höheren Temperaturen verschoben. Maxima für Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat und für Polystyrol sind nicht vorhanden; offenbar bilden diese Komponenten der mehrphasigen Legierung eine Mischphase, die sich durch eine Einfrieretemperatur von ca.  $140^\circ\text{C}$  zu erkennen gibt. Der elektronenoptische Befund und die Modulmessungen führen somit zur gleichen Aussage über die Struktur der Legierung.

## 6. Ausblick

Allgemein befaßt sich die Polymerforschung zunehmend mit einphasigen und mit mehrphasigen Polymerlegierungen sowie mit der Entwicklung von Kunststoffsystemen, in denen beide Arten von Polymerlegierungen miteinander kombiniert werden.

Bei einphasigen Legierungen führt die Kombination von mehreren Polymeren oft zu neuen technisch interessanten Eigenschaften, z. B. erhöhter oder erniedrigter Wärme-standfestigkeit, besserer Verarbeitbarkeit von Thermoplasten, Flexibilität oder Lösungsmittelresistenz.

Bei mehrphasigen Legierungen werden durch Erzeugung von dispersen Polymerphasen in einer kohärenten Polymermatrix andere Produkteigenschaften verbessert oder Produktnachteile beseitigt (z. B. Minderung der Sprödigkeit und damit Anhebung der Bruchfestigkeit). Vorteilhaft, technisch wichtige, charakteristische Eigenschaften der Matrix sollen im Gegensatz dazu nicht verändert werden, z. B. das Erweichungs- oder Verarbeitungsverhalten.

Das Einphasen- und das Mehrphasenlegieren bietet somit verschiedene Möglichkeiten, die Eigenschaften eines Kunststoffs gezielt so abzuwandeln, daß er erhöhten oder veränderten technischen Anforderungen genügt. Schon heute ist abzusehen, daß viele Kunststoffe der Zukunft eine Kombination von dispersen Phasen mit einphasigen Vielkomponentenmatrixen sein werden.

In diesem Fortschrittsbericht wurde über zwei vielversprechende Polymere berichtet. Tetramethylbisphenol-A-polycarbonat (MPC) – ein Polymer mit besonderen Affinitäten zu chemisch anders strukturierten Polymeren – eröffnet den Zugang zu neuartigen einphasigen Polyvinylchlorid- und Polystyrollegierungen<sup>[6,7]</sup>, die durch zusätzliche Kombination mit dispersen Kautschukkomponenten ein besonders interessantes Eigenschaftsprofil erreichen.

(Polyester)-polycarbonat – ein Polymer, dessen Modifikatoreigenschaften denen von MPC entgegengesetzt sind – ist ein Beispiel für eine Komponente zur Herstellung hochflexibler Weich-PVC-Legierungen, die im Tieftemperaturbereich die anwendungstechnischen Charakteristika von kautschukelastifizierten Mehrphasensystemen haben.

Die Entwicklungsgeschichte von metallischen Werkstoffen und von Kunststoffen zeigt nach unserer Meinung bemerkenswerte Parallelen. So wie heute nicht die reinen Metalle, sondern Metall-Legierungen im Mittelpunkt des technischen Interesses stehen, ist zu vermuten, daß auch bei Kunststoffen die wirtschaftliche Bedeutung der Legierungen die der chemisch einheitlichen Polymere übersteigen wird.

*Dr. D. Freitag und Dr. V. Serini möchten wir für anregende Diskussionen danken. Frau K. Brudermanns danken wir für das Engagement bei der Auswertung von Prüfergebnissen und Messungen.*

Eingegangen am 21. Januar 1981 [A 401]

- [1] J. W. Hyatt, J. S. Hyatt, US-Pat. 105 338 (1870), Celluloid Manufacturing Comp.
- [2] L. I. Nass in: *Encyclopedia of PVC*, Marcel Dekker, New York 1976, Vol. 1, S. 271 ff.
- [3] W. L. Semon, US-Pat. 1 929 453 (1933), Goodridge Comp.
- [4] J. L. den Otter, J. Schijf, I. L. S. Wales, F. R. Schwarze, *Rheol. Acta* 13 (1974) 209.
- [5] C. Sieglaff, *Soc. Plast. Eng. Trans.* 1964 (April) 129.
- [6] E. L. White in: *Encyclopedia of PVC*, Dekker, New York 1977, Vol. 2, S. 644 ff.
- [7] P. Förster, M. Hermer, *Kunststoffe* 69 (1979) 3.
- [8] W. Albert, *Kunststoffe* 53 (1963) 2.
- [9] H. Bartl, D. Hardt, *Adv. Chem. Ser.* 91 (1969) 477.

- [10] H. G. Elias: *Makromoleküle: Struktur - Eigenschaften - Synthesen - Stoffe*, 2. Aufl., Hüthig, Heidelberg 1972, S. 359.
- [11] F. Haaf, H. Breuer, J. Stabenow, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59 (1977) 95.
- [12] P. J. Flory in: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 554f.
- [13] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 279.
- [14] H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.* 45 (1949) 1142; C. H. Bamford, H. Tompa, *ibid.* 46 (1950) 310.
- [15] K. Adler, K.-P. Paul, *Kunststoffe* 70 (1980) 7.
- [16] H. Kainer: *Polyvinylchlorid und Vinylchloridmischpolymerisate*, Springer, Berlin 1965.
- [17] G. Schröter, *Kunststoffe* 60 (1960) 363.
- [18] H. Huber, W.-D. Mitterberger, *Kunststoffe* 63 (1973) 762.
- [19] P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 11 (1977) 1271.
- [20] J. Gerecke, *Plaste Kautsch.* 26 (1979) 670.
- [21] D. Feldmann, M. Macoveanu, G. Robila, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 11 (1977) 1333.
- [22] G. Natta, P. Corradini, *J. Polym. Sci.* 20 (1956) 251.
- [23] J. W. L. Fordham, P. H. Burleigh, C. L. Sturm, *J. Polym. Sci.* 41 (1959) 73.
- [24] O. Chr. Böckman, *Br. Plast.* 1965, 364.
- [25] F. P. Reding, E. R. Walter, F. J. Welch, *J. Polym. Sci.* 56 (1962) 225.
- [26] P. V. McKumey, C. R. Foltz, *J. Appl. Polym. Sci.* 11 (1967) 1189.
- [27] R. B. Taylor, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.* 8 (1964) 1563.
- [28] C. F. Hammer, *Macromolecules* 4 (1971) 63.
- [29] J. J. Hickman, R. M. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 2 (1973) 1713.
- [30] C. F. Hammer: *Polymer Blends*, Academic Press, New York 1978, Vol. 2, S. 226f.
- [31] A. K. Doolittle in: *The Technology of Solvents and Plasticizers*, Wiley, New York 1954, S. 869ff.
- [32] J. Boissel, N. Fischer, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 11 (1977) 1249.
- [33] H. Kainer: *Polyvinylchlorid und Vinylchloridmischpolymerisate*, Springer, Berlin 1965, S. 164ff.
- [34] T. Alfrey, Jr., N. Wiederhorn, R. Stein, A. Tobolsky, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 701; *J. Colloid Sci.* 4 (1949) 211.
- [35] R. S. Stein, F. B. Khamsatta, F. P. Warner, T. Russel, A. Escala, E. Balizer, *J. Polym. Sci. C* 63 (1978) 313.
- [36] E. A. Collins, A. P. Metzger, *Polym. Eng. Sci.* 10 (1970) 57.
- [37] A. R. Berens, V. L. Folt, *Polym. Eng. Sci.* 8 (1968) 5.
- [38] L. Bohn, *Kunststoffe* 53 (1963) 826.
- [39] J. P. Flory, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 51.
- [40] J. P. Flory, *J. Chem. Phys.* 12 (1944) 425.
- [41] M. L. Huggins: *Physics and Chemistry of High Polymers*, Wiley, New York 1958; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 43 (1942) 1.
- [42] J. H. Hildebrand, R. L. Scott: *The Solubility of Non Electrolytes*, Reinhold, New York 1950, S. 361.
- [43] R. Caspar, L. Morbitzer, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59 (1977) 1.
- [44] H. Tompa: *Polymer Solutions*, Butterworths, London 1956.
- [45] B. J. Schmitt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 273.
- [46] L. Bohn, *Kolloid-Z.* 213 (1966) 55.
- [47] D. Heinze, *Makromol. Chem.* 101 (1967) 166.
- [48] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams: *Inelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids*, Wiley, New York 1967.
- [49] L. Morbitzer, D. Kranz, G. Humme, K. H. Ott, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976).
- [50] B. S. Biggs, C. S. Fuller, *Chem. Eng. News* 21 (1943) 962.
- [51] B. S. Biggs, C. S. Fuller, R. H. Erickson, *Ind. Eng. Chem.* 39 (1947) 1090.
- [52] Vgl. H. Holtschmidt, Dissertation, Universität Freiburg 1951.
- [53] J. V. Koleske in: *Polymer Blends*, Academic Press, New York 1978, Vol. 2, S. 369.
- [54] C. J. Ong, F. P. Price, *J. Polym. Sci. C* 63 (1978) 45.
- [55] C. J. Ong, F. P. Price, *J. Polym. Sci. C* 63 (1978) 59.
- [56] H. Schnell, *Angew. Chem.* 68 (1956) 633.
- [57] E. Turska, A. M. Wróbel: *Kinetics and Mechanism of Polyreaktions*, Akadémiai Kiadó, Budapest 1969, Vol. 1, S. 95.
- [58] S. Krause, *J. Org. Macromol. Sci. C. Rev. Chem.* 7 (1972) 292.
- [59] C. Lindner, C. Süling, H. Bartl, D. Hardt, US-Pat. 4 192 940 (1980), Bayer AG.
- [60] Fr. Pat. 881 787 (1942), Deutsche Hydrierwerke; C. Lindner, C. Süling, H. Bartl, D. Hardt, US-Pat. 4 192 940 (1980), Bayer AG.
- [61] J. L. Ludlow, US-Pat. 2 749 329 (1956), DuPont.
- [62] DBP 934 500 (1949), Deutsche Hydrierwerke.
- [63] DBP 927 767 (1949), Deutsche Hydrierwerke.
- [64] DBP 877 829 (1949), BASF.
- [65] G. Humme, H. Röhr, V. Serini, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59 (1977) 85; V. Serini, D. Freitag, H. Vernaleken, *ibid.* 55 (1976) 175; V. Serini, H. Schnell, H. Vernaleken, DOS 2 063 050 (1974), Bayer AG.
- [66] N. W. Johnston, *Macromolecules* 6 (1973) 453.
- [67] C. M. Thomas, I. R. Hinds, *Br. Plast.* 1958, 522.
- [68] L. E. Nielsen, R. E. Pollard, E. McIntyre, *J. Polym. Sci.* 6 (1951) 661.
- [69] G. W. Ehrenstein: *Polymer-Werkstoffe*, Hanser-Verlag, München 1978.
- [70] C. B. Bucknall: *Thoughened Plastics*, Applied Science Publishers, London 1977.
- [71] D. Hardt, V. Serini, H. Vernaleken, H. E. Braese, DOS 2 402 176 (1970), Bayer AG.