

# Entwicklungserspektiven für hochtemperaturbeständige Polymere

Von Paul M. Hergenrother\*

Mit der Forschung auf dem Gebiet der hochtemperaturbeständigen Polymere wurde in den späten fünfziger Jahren begonnen, vorwiegend zur Erfüllung der Anforderungen in der Luftfahrt- und Elektronikindustrie. Seither wurde eine große Zahl hochtemperaturbeständiger Polymersysteme beschrieben, von denen mehrere jetzt kommerziell verfügbar sind. Diese Polymermaterialien werden in vielen Anwendungsbereichen eingesetzt, z. B. in der Mikroelektronik, zur Herstellung von Beschichtungen für Kochtöpfe oder Pfannen, von Bindemitteln für Bremssysteme, von Dichtungsmitteln für Brennstoftanks von Hochgeschwindigkeitsflugzeugen, von Zahnrädern in Kopiermaschinen, von Strukturkomponenten für Hochgeschwindigkeitsflugzeuge und Raumfahrzeuge sowie von Folien und Drahtumhüllungen als elektrische Isolierung. Der Weltverbrauch für hochtemperaturbeständige Polymere wurde 1988 auf 90 Mio. kg mit einem Wert von 2.3 Mrd. \$ geschätzt. Der Markt wird sich voraussichtlich bis zum Ende des Jahrzehnts verdoppeln. Im Vordergrund des Beitrags stehen Polyimide und Poly(arylether).

## 1. Einleitung

Als hochtemperaturbeständig werden oft solche organischen Polymere bezeichnet, die eine Lagerung bei 200 °C unter Luft bei statischen Bedingungen über tausende von Stunden unbeschadet überstehen. Diese Definition ist mißverständlich und kann, abhängig von Produzent und Verbraucher, beträchtlich variieren. In vielen Fällen wird nur über eine Kurzzeit-Temperaturbeständigkeit unter Idealbedingungen berichtet, ohne daß dabei andere wichtige Parameter beachtet werden, die die Gebrauchseigenschaften der Polymere beeinflussen, z. B. die Zeit, der thermische Belastungscyclus, Spannungs- und Umgebungseinflüsse wie Feuchtigkeit oder chemische und elektrische Einwirkungen. Außerdem werden Polymere, die zwar Verarbeitungsschritte bei hohen Temperaturen überstehen, z. B. das Lötbad bei der Herstellung von Mikroelektronik-Bauteilen, die aber sonst keiner hohen Dauerbelastungstemperatur ausgesetzt werden können, ebenfalls als hochtemperaturbeständige Polymere bezeichnet.

Die Suche nach hochtemperaturbeständigen Polymeren begann in den späten fünfziger Jahren, hauptsächlich wegen des Bedarfs der Raumfahrt- und Elektronikindustrie. Seit dieser Zeit wurde über viele hochtemperaturbeständige Polymersysteme berichtet. Einige sind heute kommerziell als Filme, Fasern, Beschichtungen, Formstücke, Schäume, Kleber, Matrixmaterialien für Verbundwerkstoffe und Membranen erhältlich. Sie werden in den folgenden Anwendungen entweder schon gebraucht oder ihr Einsatz wird erwogen:

- elektronische und mikroelektronische Bauteile (Leiterplatten, Formkörper, flexible Kabel, Isolatoren, Beschichtungen, Drahtummantelungen usw.)
- Dichtungen, Dichtungsmassen und Rohre
- Bindemittelsysteme für Bremsbacken, Schleifräder und Trennscheiben
- Konstruktionsharze (Kleber, Matrixmaterialien für Verbunde, Schäume) für Flugzeuge, Raumfahrzeuge und militärische Gegenstände

- Bauteile für Düsentriebwerke (Turbinenblätter, Klappen, Leitungen, Dichtungsringe, Luftzuführungen, Laufringe usw.)
- Teile für Kernreaktoren (Kühlmittel, Isolationen, Konstruktionsbauteile)
- Förderbänder zum Behandeln und Trocknen von Materialien
- Rohrleitungen für chemische Prozesse und in der Energieerzeugung
- flammfeste Materialien (Schutanzüge)
- Verstärkungsmaterialien (hochsteife und hochfeste Fasern und Bänder)
- Wärmeschutzschilder (thermische Schutzsysteme)
- Kraftfahrzeugteile (Pleuel, Bolzen, Kolben, Schalter, elektrische Bauteile)
- Haushaltsartikel (nichthaftende Innen- und dekorative Außenbeschichtungen auf Kochgeschirr, Bügeleisen)
- medizinische Hilfsmittel (Prothesen, elektrische Zuleitungen zu Implantaten, zahntechnische Instrumente)
- Kopiermaschinen (Zahnräder und Positionierstifte)

In der Öffentlichkeit beinahe unbekannt ist, daß diese Polymere auf vielfältige Art und Weise unser Leben beeinflussen. Zum Beispiel werden hochtemperaturbeständige Polymere als Isolierung stromführender Drähte in Verkehrsflugzeugen und Zugmaschinen in Lokomotiven eingesetzt. Ihre hervorragende Chemikalienbeständigkeit und ihre ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften sowie die Fähigkeit mehrere Sterilisationszyklen zu überstehen, haben Anwendungen auf dem Gebiet der Medizin eröffnet. Bei Haushaltsserien werden hochtemperaturbeständige Polymere bei leichten Bügeleisen, für Mikrowellengeschirr und für Antihaftbeschichtungen bei dekorativem Kochgeschirr eingesetzt. Diese Polymere finden bei Brandschutanzügen für Feuerwehrmänner, bei Systemen zur Energieumwandlung, bei Raumsonden wie Kommunikationssatelliten und bei komplizierten Computersystemen Anwendung. Hochtemperaturbeständige Polymere haben bisher einen erheblichen Einfluß auf die Menschheit gehabt, und sie werden auch in Zukunft diesen Einfluß behalten. 1988 wurde der Verbrauch von hochtemperaturbeständigen Polymeren auf 90 Millionen Kilogramm im Wert von 2.3 Milliarden Dollar<sup>[1]</sup> ge-

[\*] Dr. P. M. Hergenrother  
Materials Division  
NASA Langley Research Center  
Hampton, VA 23665-5225 (USA)

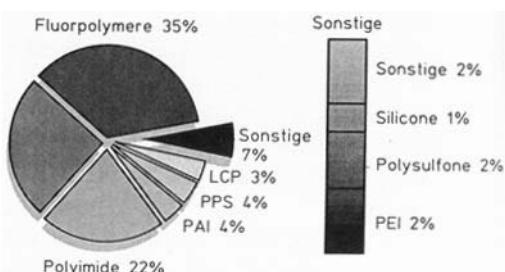


Abb. 1. Weltweiter Markt (1988) für hochtemperaturbeständige Polymere nach Polytypen [1]. LCP = Flüssigkristalline Polymere, PPS = Polyphe-nylensulfid, PAI = Polyamidimide, PEI = Polyetherimide.

schätzt (Abb. 1). Es wird erwartet, daß sich dieser Markt bis zum Ende dieses Jahrzehnts verdoppelt.

## 2. Rückblick

Bereits die ersten Arbeiten haben die vielfältigen Faktoren beschrieben, die zur thermischen Stabilität von Polymeren beitragen. Einige seien genannt: Stärke der chemischen Bindungen, Resonanzstabilisierung, schwächer bindende Wechselwirkungen, steife Kettenstruktur, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung sowie stabile Molekülendgruppen. Die meisten hochtemperaturbeständigen Polymere bestehen hauptsächlich aus aromatischen oder heteroaromatischen Gruppen (ausgenommen Fluoropolymere und Silicone). Die chemische Struktur, die die Hochtemperaturbeständigkeit bewirkt, verursacht aber auch eine mangelnde Löslichkeit und Schmelzbarkeit und damit Schwierigkeiten bei der Verarbeitung zu brauchbaren Fertigteilen. Da die meisten der frühen hochtemperaturbeständigen Polymere praktisch nicht verarbeitbar waren, hat man strukturflexibilisierende Gruppen oder Atome (Carbonylgruppen, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Hexafluorisopropylidengruppen) zwischen die aromatischen Ringe eingebaut; dies verbesserte Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Zusätzlich wurden auch Phenylringe als Seitengruppe und *meta*-Verknüpfungen in die Hauptkette eingeführt, die die Verarbeitung weiter erleichterten. Diese Modifizierungen beeinflußten die thermische Stabilität nur geringfügig, jedoch mußte an die eigentlichen Gebrauchstemperaturen Zugeständnisse gemacht werden (Erniedrigung der Glastemperatur  $T_g$ ). Diese Arbeiten, verbunden mit der Entwicklung von Methoden zur gezielten Einstellung des Molekulargewichts und zum Verschluß der Endgruppen, eröffneten den Weg für die Synthese vieler löslicher und gut schmelzbarer hochtemperaturbeständiger Polymere mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften. Einige dieser Materialien sind bereits auf dem Markt. Die Historie der Entwicklung der wichtigsten hochtemperaturbeständigen Polymere ist in Tabelle 1 dargestellt. Wie sich zeigt, sind die Polyimide von besonderer Bedeutung. Der Übersichtlichkeit halber wurden in Tabelle 1 viele andere wichtige hochtemperaturbeständige Polymere bewußt weggelassen. Informationen darüber findet man in vielen Veröffentlichungen und Büchern<sup>[26-28]</sup>.

Mehr als andere hochtemperaturbeständige Polymere haben Polyimide und Poly(arylether) und Poly(aryletherketone) Beachtung bei Wissenschaftlern und Ingenieuren als Materialien mit herausragenden Eigenschaften für Hochle-

Tabelle 1. Die wichtigsten hochtemperaturbeständigen organischen Polymere.

Polymer	Publikations- oder Einführungsjahr	Kommerzielle Verfügbarkeit	Lit.
Polyphenylensulfid	1948	ja	[2]
Polyimid-Lösung (Pyre-ML)	1959	ja	-
Polybenzimidazol	1961	ja	[3]
Polyimid-Binder (Skygard *)	1962	ja	-
Polyimid	1963	ja	[4, 5, 6]
Polychinonoxalin	1964	nein	[7, 8]
Polyimid-Film (Kapton *, Drahtummantelungen, Formkörper)	1965	ja	-
Polyamidimid	1965	ja	[9]
Polyarylsulfon (Astrel * 360)	1967	nein	[10]
Polyphenylchinonoxalin	1967	ja	[11]
Polyimide mit Hexafluoriso-propylidengruppen (NR-150)	1967	ja	[12]
Polyimid aus Isocyanaten (2080)	1968	ja	[13]
aromatische Polyamide (PRD-49, Kevlar *)	1970	ja	-
Bismaleinimid-Harze	1970	ja	[14]
Norbornen-terminierte Polyimide (PMR-15)	1972	ja	[15]
Ethinyler-terminierte Polyimide (Therimid * 600)	1974	ja	[16]
Polyetherimide (Ultem *)	1974	ja	[17]
Polyimide mit halogenierter Indane (Matrimid * 218)	1975	ja	[18]
Flüssigkristalline Polyester [Poly(4-benzoat), Ekonol *]	1976	ja	[19]
Polyketimid (LARC-TPI)	1976	ja	[20, 21]
stäbchenförmige Polybenzazole (PBT, PBI, PBO)	1981	nein	[22, 23]
Polyimid-Film (Upilex * R und S)	1985	ja	-
teilkristalline Polyimide (LARC-CPI, New-TPI)	1987	ja	[24]
Polyarylsulfon (Radel * C)	1989	ja	-
Polyimide durch Friedel-Crafts-Reaktion	1989	nein	[25]

stungsanwendungen gefunden. Die vielfältigen Synthesemöglichkeiten erlauben das Maßschneidern für spezielle Anwendungen. Deshalb werden im Folgenden diese beiden Polymersysteme ausführlich diskutiert.

## 3. Polyimide

Polyimide werden grundsätzlich in Additions- und Kondensationspolymere eingeteilt. Additionspolyimide werden aus Bismaleinimiden, Norbornen-terminierten Imid-Oligomeren wie PMR-15 und Ethinyler-terminierten Imid-Oligomeren wie denen der Therimid\*-Serie hergestellt<sup>[29]</sup>. Diese vernetzen in der Wärme zu einem spröden Harz. Trotz ihrer Sprödigkeit werden diese Materialien als Matrixkomponente für Leiterplatten und Verbundwerkstoffe eingesetzt. Verbundwerkstoffe erhalten zunehmend Bedeutung für viele Anwendungen, besonders im Flugzeug-, Automobil- und Waggonbau sowie beim Bau von Bohrinseln. Für diese Anwendungen bieten Verbundwerkstoffe gegenüber den metallischen Werkstoffen unter anderem folgende Vorteile:

- größere Freiheit bei der Gestaltung
- Korrosionsbeständigkeit
- höhere spezifische Festigkeit und Steifigkeit
- niedrigere thermische Ausdehnung
- besseres Ermüdungsverhalten

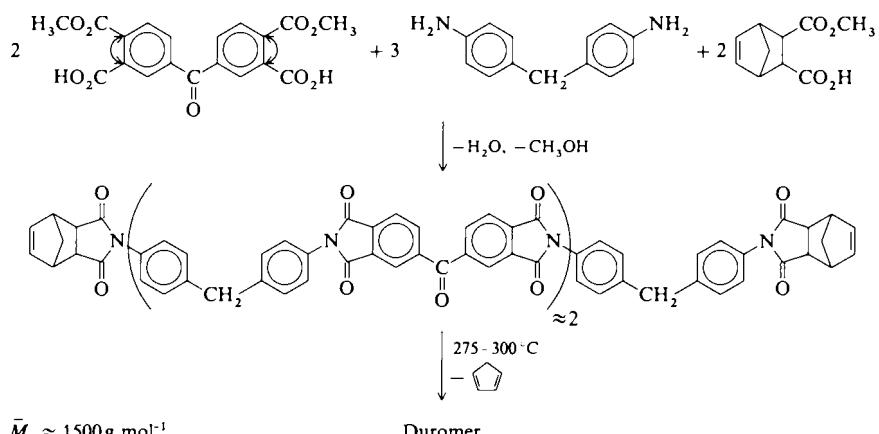
Hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit sind extrem wichtig, besonders beim Bau von Verkehrsflugzeugen, weil diese Eigenschaften zu einem geringeren Gewicht führen und

damit eine höhere Nutzlast ermöglichen, die ihrerseits eine größere Wirtschaftlichkeit bedeutet. Da die Treibstoffkosten steigen werden, dürften die Verbundwerkstoffe in Verkehrsflugzeugen immer breitere Anwendung finden, insbesondere da auch die Kosten der Konstruktion mit Verbundwerkstoffen immer konkurrenzfähiger werden. Die heutigen hohen Kosten großer Strukturauteile aus Verbundwerkstoffen sind eine Folge der arbeitsintensiven Herstellungsverfahren. Neue Wege wie das Injektionsverfahren sind bezüglich der Reduzierung der Herstellkosten äußerst vielversprechend und liefern Bauteile mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften.

In den letzten paar Jahren wurden neue Bismaleinimid-Formulierungen entwickelt, die ein gutes Zähigkeitsverhalten neben einer guten Schadenstoleranz zeigen [Verbundwerkstoffe, die noch eine brauchbare Restdruckfestigkeit (compression strength after impact, CAI) bei einem Spannungsniveau von  $6.67 \text{ kJ m}^{-1}$  (1500 psi) zeigen]. Als Schadenstoleranz bezeichnet man die Fähigkeit eines Bauteils, trotz Schadens immer noch eine Last zu tragen. Tabelle 2

stehen auf Bismaleinimid-Basis deutliche Steigerungen zu verzeichnen sind, wünschen die Anwender weitere Verbesserungen, z. B. eine höhere Leistungsfähigkeit bei  $200^\circ\text{C}$  unter Feuchtigkeit, eine höhere Restdruckfestigkeit CAI (vergleichbar mit den neuen zähmodifizierten Epoxy-Systemen), keine Mikrorißbildung bei cyclischer thermischer Beanspruchung (beeinflusst vom Lagenaufbau des „Prepregs“) und eine bessere Haftung. Eines der besten Materialien, das mit diesen neuen Zielvorstellungen entwickelt wurde, ist das System 5260<sup>[33]</sup>, ein mit einem Thermoplasten zähmodifiziertes Bismaleinimid der BASF Structural Materials/Narmco. Der CAI reicht von 331 bis 348 MPa und ist damit der höchste bisher berichtete Wert für ein System auf Bismaleinimid-Basis.

Ein weiteres Additionspolyimid, das eine gegenüber den Bismaleinimiden höhere Gebrauchstemperatur ermöglicht, ist PMR-15, ein Norbornen-terminiertes Imid-Oligomer, das durch Polymerisation einer Monomermischung mit einem berechneten Molekulargewicht von  $1500 \text{ g mol}^{-1}$  hergestellt wird. Der Syntheseweg ist in Schema 1 dargestellt.



Schema 1. Darstellung von PMR-15, einem duromeren, als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe eingesetztem Polyimid.

$$\bar{M}_n \approx 1500 \text{ g mol}^{-1}$$

faßt die Eigenschaften der drei führenden Verbundsysteme auf Bismaleinimid-Basis zusammen. Obwohl in den letzten Jahren speziell bei der Schlagfestigkeit von Verbundwerk-

Tabelle 2. Eigenschaften von Verbundwerkstoffen auf Bismaleinimid-Basis.

Eigenschaften	BP/U.S.-Polymeric V391/HT46-8B [30]	Ciba-Geigy RX130-9/T-300 [31]	BASF/X5250-4/IM-7 [32]
Biegefestigkeit [MPa] (Ksi)			
Raumtemperatur	1764(256)	1799(261)	1551(225)
$177^\circ\text{C}$ , feucht	841(122)	1330(193)	724(105)
Biegemodul [GPa] (Msi) [a]			
Raumtemperatur	169(24.5)	121(17.5)	157(22.8)
$177^\circ\text{C}$ , feucht	159(23.0)	119(17.2)	148(21.4)
Scherfestigkeit [MPa] (Ksi)			
Raumtemperatur	124(18.0)	123(17.9)	152(22.1)
$177^\circ\text{C}$ , feucht	55(8.0)	68(9.9)	60(8.7)
Druckfestigkeit (Prüfkörper mit Loch) [MPa] (Ksi)			
Raumtemperatur	400(58.0)	413(59.9)	-
$177^\circ\text{C}$	338(49.0)	370(53.7)	-
Restdruckfestigkeit (6.67 $\text{kJ m}^{-1}$ ) [MPa] (Ksi)			
Raumtemperatur	238(34.5)	186(27.0)	208(30.1)

[a] Msi = Megapounds per square inch.

PMR-15 härtet über eine thermisch induzierte Retro-Diels-Alder-Reaktion zu einem spröden Harz. Als Folge davon zeigen selbst unidirektionale Verbunde aus PMR-15 unter cyclischer thermischer Beanspruchung eine deutliche Mikrorißbildung. Dies geht einher mit einer starken Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Mikrorißbildung ist bei Kreuzlaminaten ein noch ernstes Problem. Da PMR-15 eines der wenigen hochtemperaturbeständigen Matrixmaterialien darstellt, von dem technische Grunddaten vorhanden sind, wurden die Arbeiten in Richtung Zähigkeitsverbesserung gelenkt, um die Mikrorißbildung zu unterdrücken. Unidirektionale Laminate aus einer Mischung eines zähen Polyimids (NR150B2) mit hoher Glastemperatur mit PMR-15 zeigten nach cyclischer Temperaturbeanspruchung keine Mikrorißbildung, und die mechanischen Eigenschaften sind vergleichbar mit denen von PMR-15 bei  $316^\circ\text{C}$ <sup>[34]</sup>. Für entsprechende Teile aus Kreuzlaminaten liegen keine Ergebnisse vor.

Das gegenwärtige Interesse von Firmen an Verbundwerkstoffen auf PMR-15-Basis liegt in erster Linie an ihrem voraussichtlichen Einsatz in Düsenaggregaten. So hat z. B. die BASF Structural Materials vielversprechende Ergebnisse an einer Reinhärzmischung aus PMR-15-Pulver und einem Pulver aus thermoplastischem Polyimid hoher Glastemperatur erhalten. Das Pulverimprägnierverfahren zur Herstellung

Tabelle 3. Eigenschaften von Polyimid-Filmen.

Film (Herkunft)	Festigkeit [MPa] (Ksi)	Zugeigenschaften [b] [GPa] (Ksi)	Dehnung [%]	Stabilität in starken Basen	Gewichtsverlust [%] [c]
Kapton <sup>*</sup> (DuPont)	172.4(25.0)	2.96(430)	70	gering	4.4
Apical <sup>*</sup> (Allied-Signal/Kanegafuchi)	193.0(28.0)	2.79(405)	90	gering	4.6
Upilex <sup>*</sup> S (ICI/Ube Chem.)	392.3(56.9)	8.82(1280)	30	hervorragend	1.7
Novax <sup>*</sup> (Mitsubishi Chem.)	343.3(49.8)	6.87(996)	50	gut	30.6
LARC-CPI [a] (NASA/Foster-Miller)	448.1(65.0)	10.43(1500)	15	hervorragend	5.9 [d]

[a] Uniaxial orientiert, in Vorzugsrichtung getestet. Alle anderen Filme sind biaxial orientiert. [b] Bei 25 °C. [c] Nach 500 h bei 300 °C in Luft. [d] Unorientierter Film.

von Prepregs bietet spezielle Vorteile, z. B. die Möglichkeit, unlösliche, aber schmelzbare Polymere zu verwenden, man benötigt keine organischen Lösungsmittel und die Trägerbarkeit des Prepregs bleibt erhalten.

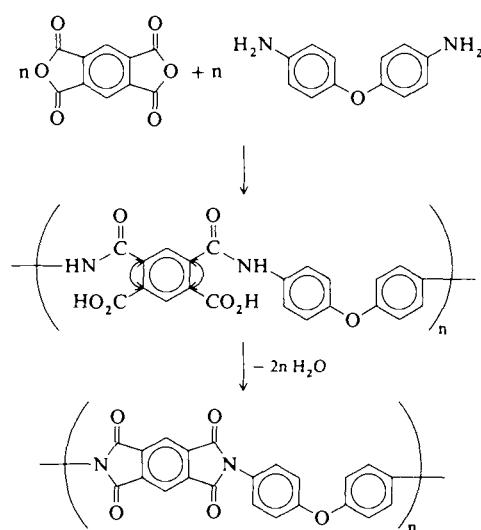
Kondensationspolyimide werden ausgehend von einer Vielfalt relativ kostengünstiger Monomere hergestellt. Polyimide mit speziellen Eigenschaften können durch geschickte Wahl der Ausgangsmaterialien maßgeschneidert werden:

- aromatische Dianhydride und aromatische Diamine (Bildung von Polyamidsäure in Lösung und nachfolgende chemische oder thermische Cyclodehydrierung)<sup>[35]</sup>
- aromatische Dianhydride und aromatische Diamine (Polymerisation in der Schmelze)<sup>[36]</sup>
- aromatische Dianhydride und aromatische Diisocyanate<sup>[37]</sup>
- aromatische Dianhydride oder Tetracarbonsäuren und aromatische oder aliphatische Diamine in hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. *N*-Methylpyrrolidon oder *m*-Kresol (direkt zum Polyimid)<sup>[38]</sup>
- Ester der aromatischen Tetracarbonsäure mit aromatischen Diaminen<sup>[39]</sup>
- aromatische Tetracarbonsäureesterchloride mit aromatischen Diaminen<sup>[40]</sup>
- Ersetzen einer aktivierten Nitrogruppe durch ein Phenolat-Ion, z. B. Bis(nitrophthalimid) und Bisphenolate<sup>[41]</sup>
- Transimidisierung (Amin-Imid-Austausch)<sup>[42]</sup>
- Friedel-Crafts-Reaktion (Dicarbonsäuredichlorid und Imid-Monomer)<sup>[25]</sup>

Zum Beispiel können in gewissen Grenzen die Glastemperatur oder der Kristallschmelzpunkt, die Zähigkeit, die Dielektrizitätskonstante, der thermische Ausdehnungskoeffizient, der Modul, die Schmelzviskosität und andere Eigenschaften eingestellt werden. Diese Vielfalt hat die Entwicklung von Klebern, Matrixmaterialien, Beschichtungen, Filmen, Fasern, Schäumen, Formkörpern und Membranen aus Kondensationspolyimiden eröffnet. Kürzlich sind die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften sowie die Anwendungsmöglichkeiten der Polyimide in einer Monographie<sup>[43]</sup> zusammenfassend beschrieben worden.

Das am besten bekannte Kondensationspolyimid, das in verschiedenen Formen im Handel ist (z. B. Beschichtungen, Bindemittel, Filme und Formkörper), wird durch die Reaktion von Pyromellitsäuredianhydrid mit 4,4'-Diaminodiphenylether hergestellt (Schema 2). In Folienform ist das Material als Kapton<sup>®</sup><sup>[44]</sup> und Apical<sup>\*</sup><sup>[45]</sup> bekannt. 1988 betrug der Markt für Polyimid-Filme ungefähr 150 Millionen Dollar, davon entfielen auf Kapton<sup>®</sup> allein 75%. Es wird erwartet, daß dieser Markt stark wächst und sich bis 1995 verdoppelt. Daher sind in den letzten Jahren einige neue Polyimid-Filme eingeführt worden. Die Eigenschaften einiger kommerzieller und Versuchspolyimid-Filme sind in Ta-

belle 3 aufgeführt. Obwohl der Markt für Polyimid-Filme schon relativ groß ist, wird er vom Markt für Preß- und Spritzgußteile weit übertriften.

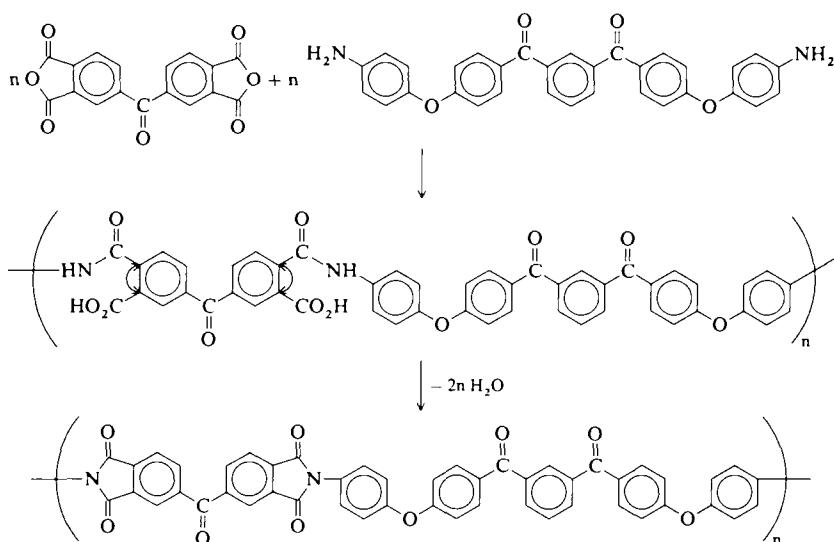


Schema 2. Darstellung eines Polyimids.

Das Material mit dem Namen LARC-CPI (*Langley Research Center-Crystalline Polyimide*) ist ein relativ neues Polyimid. Der Syntheseweg ist in Schema 3 gezeigt. LARC-CPI weist eine Reihe attraktiver Eigenschaften auf; hervorragende chemische Beständigkeit, Bruchenergie (kritische Energiefreisetzungsraten  $G_{IC}$ ) von  $6600 \text{ Jm}^{-2}$  (37.8 psi<sup>[\*]</sup>)<sup>[46]</sup>, Haftscherfestigkeit an Titan bei 232 °C von 25.9 MPa (3670 psi)<sup>[46]</sup>, Biegefestigkeit und Modul von unidirektionalen AS-4-Laminaten<sup>[47]</sup> bei 232 °C von 1441 MPa (209 ksi<sup>[\*]</sup>) beziehungsweise 91.7 GPa (13.3 Msie), und hohe thermooxidative Stabilität bei 316 °C an Luft. Optimierungsarbeiten sind im Gange, um ein endgruppenverschlossenes Material mit definiertem Molekulargewicht zu entwickeln, das leicht zu Klebe- und Verbundkomponenten verpreßt werden kann.

Ein anderes relativ neues Polyimid ist New-TPI<sup>[48]</sup>, dessen Reinharz-Eigenschaften in Tabelle 4 zusammengefaßt sind. Verbundwerkstoffe aus diesem Material haben gute Eigenschaften. Ein Nachteil ist jedoch, daß dieses Material bei 427 °C verarbeitet werden muß. Berichtet wurde auch über einige Polyimide, die eine Hexafluorisopropylidengruppe enthalten, welche zwischen den aromatischen Ringen im Dianhydrid- und/oder Diaminteil des Moleküls angeordnet ist. Diese Gruppe verleiht dem Polymer einige vorteilhafte

[\*] psi = pounds per square inch; ksi = kilopounds per square inch.



Schema 3. Darstellung von LARC-CPI, einem teilkristallinen Polyimid.

Eigenschaften, z. B. eine niedrigere Dielektrizitätskonstante, eine bessere Löslichkeit, eine niedrigere Feuchtigkeitsaufnahme und eine schwächere Eigenfarbe. Einige dieser Eigenschaften sind speziell bei integrierten Schaltungen in Mikroelektronikbauteilen wichtig. Jüngste Arbeiten in Japan<sup>[49, 50]</sup> und in den USA<sup>[51–54]</sup> haben die gezielte Einführung von Trifluormethylgruppen in die aromatischen Ringe des Dianhydrid- und/oder Diaminteils des Polyimid-Moleküls zum

*m*-Kresol versponnen und anschließend verstreckt wurden, bessere Eigenschaften als Kevlar<sup>®</sup><sup>[55]</sup>. Bei diesem Polymer wurde in der Gelphase in *m*-Kresol bei Raumtemperatur eine kristalline Ordnung beobachtet. Außerdem zeigte dieses spezielle Polyimid eine hervorragende Stabilität unter 4 atm Luftdruck bei 371 °C, einer Belastung, wie sie bei einigen Teilen in Düsenmotoren auftritt.

Tabelle 4. Eigenschaften von NEW-TPI-Spritzgußteilen.

Eigenschaft	Material	
	nicht getempert	getempert
Zugfestigkeit [MPa] (Ksi)	107.5 (15.6)	–
Zugmodul [GPa] (Ksi)	2.06 (299)	3.53 (512)
Dehnung [%]	150	10
Biegefestigkeit [MPa] (Ksi)	118.6 (17.2)	133.1 (19.3)
Biegemodul [GPa] (Ksi)	2.86 (415)	3.73 (541)
Wärmeformbeständigkeit [°C]	236	250

Inhalt. Die Trifluormethylgruppe verleiht dem Polymer ähnliche Eigenschaften wie die Hexafluorisopropylidengruppe mit jedoch einem bemerkenswerten Vorteil: In einigen dieser Polyimide waren die Zugeigenschaften der verstreckten Filme und Fasern hervorragend. Zum Beispiel zeigten Fasern<sup>[53]</sup> aus Polyimiden aus der Reaktion von 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid mit 2,2'-Bis(trifluormethyl)benzidin (Schema 4), die aus einer isotropen Lösung in

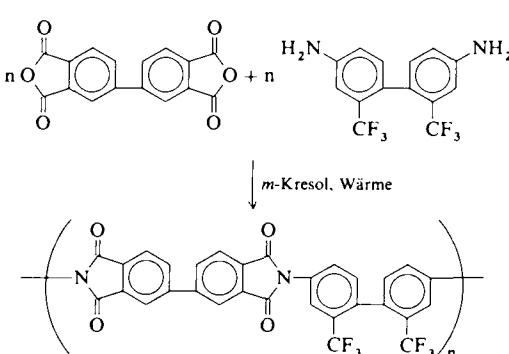
#### 4. Poly(arylether)

Poly(arylether) bieten wie die Polyimide nützliche Eigenschaftskombinationen. Viele dieser Polymere sind kommerziell erhältlich und werden für verschiedene Anwendungen eingesetzt. Poly(arylether) lassen sich mit den folgenden Methoden synthetisieren:

- nucleophile Substitution<sup>[56]</sup>
- elektrophile Substitution<sup>[10, 57]</sup>
- oxidative Kupplung<sup>[58]</sup>
- Ether-Synthese nach Ullmann<sup>[59]</sup>

Gewöhnlich verwendet man die nucleophile oder die elektrophile Substitution, um Hochleistungs-Poly(arylether) herzustellen. Amorphe und teilkristalline Poly(arylether) sind im allgemeinen billiger als die Polyimide und einige zeigen eine hohe optische Transparenz, die sie für Anwendungen als Fenster- und Kabinenabdeckungen bei Raumfahrzeugen interessant macht. Poly(arylether) finden hauptsächlich als Klebstoffe und Beschichtungen sowie als Matrixmaterialien für Verbunde, Membranen und Formkörper vielfältige Anwendung. Wegen ihrer hervorragenden chemischen Trägheit und mechanischen Eigenschaften werden Poly(arylether) auch im Hinblick auf medizinische Anwendungen einschließlich Prothesen getestet.

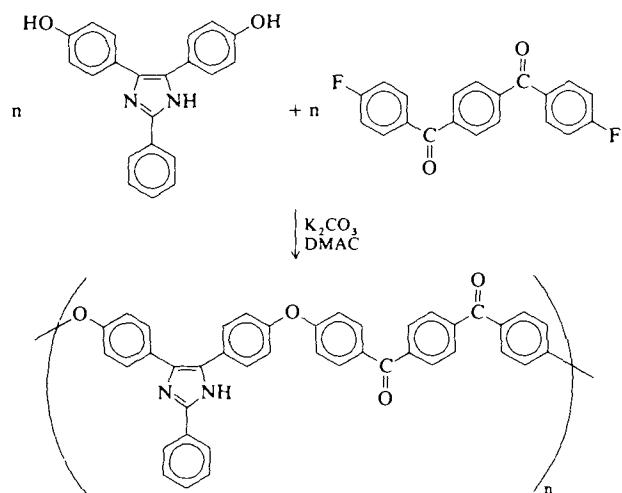
Die jüngsten Synthesearbeiten auf dem Gebiet der Poly(arylether) haben sich damit befaßt, fluorierte Gruppen<sup>[60, 61]</sup> und heterocyclische Einheiten in die Hauptkette einzubauen. Dabei wurden Poly(arylether) hergestellt, die Chinoxalin<sup>-[62–64]</sup>, Imidazol<sup>-[65, 66]</sup>, 1,3,4-Oxadiazol<sup>-[67]</sup>, 1,2,4-Triazol<sup>-[67]</sup> und Benzoxazol-Bausteine<sup>[68]</sup> enthalten. Die heterocyclische Einheit bewirkt generell eine Zunahme



Schema 4. Darstellung eines Polyimids mit guten Fasereigenschaften.

der Kohäsionsenergiedichte, die sich in einer Erhöhung der Festigkeit, des Moduls und der Glastemperatur ( $T_g$ ) widerspiegelt. Wegen der vielfältigen Variationsmöglichkeiten innerhalb der Syntheseverfahren können die Polymere für spezielle Anwendungen maßgeschneidert und leicht hergestellt werden. Durch Substitutionen am Heterocyclus können Eigenschaften wie Hydrophilie,  $T_g$  und Löslichkeit beträchtlich variiert werden. Diese Polymere versprechen eine Vielzahl von Anwendungen, z. B. als Membranen für Gastrennungen (z. B. Kohlendioxid/Methan) und als Trennmembranen für Enzyme.

Als Beispiel zeigt Schema 5 den Reaktionsweg zu einem Poly(arylether) mit heterocyclischen Einheiten. 4,5-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-phenylimidazol reagiert mit 1,4-Bis(4-fluorbenzoyl)benzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAC) unter Bildung eines hochmole-

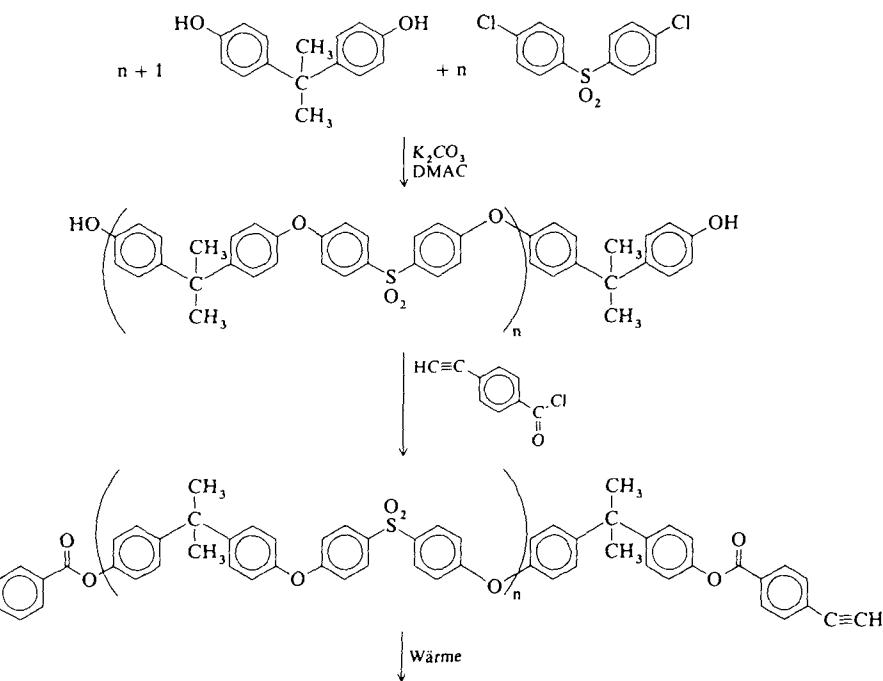


Schema 5. Darstellung eines Poly(arylethers) mit Phenylimidazol-Einheiten.

droxyphenyl)-2-phenylimidazol reagiert mit 1,4-Bis(4-fluorbenzoyl)benzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAC) unter Bildung eines hochmole-

kularen Produkts. Die Viskosität des Polymers lag bei  $0.89 \text{ dL g}^{-1}$ , die Glastemperatur bei  $248^\circ\text{C}$ . Dünne Filme zeigten bei  $25^\circ\text{C}$  eine Zugfestigkeit von  $97.9 \text{ MPa}$  (14.2 ksi), einen Modul von  $2.81 \text{ GPa}$  (407 ksi) und hervorragende Klebeeigenschaften<sup>[66]</sup>.

Poly(arylether), z. B. Polyetherketonketon (PEKK)<sup>[69]</sup>, werden als Matrixharze für kohlenstofffaserverstärkte Hochleistungsverbundwerkstoffe geprüft. Diese thermoplastischen Verbundwerkstoffe weisen gute Biege-, Zug- und CAI-Eigenschaften auf, die Druck- und interlaminaren Scherfestigkeiten sind aber gegenüber den Systemen auf Epoxid- und Bismaleinimid-Basis niedriger. Obwohl angenommen wurde, daß die Thermoplaste gegenüber den Reaktionsharzen gewisse Vorteile mitbringen würden, so z. B. die Möglichkeit einer kostengünstigen Produktion von Verbundbauteilen, wurde dies jedoch noch nicht vollständig realisiert. Die Herstellung thermoplastischer Verbundbauteile erfordert gegenüber den meisten Reaktionsharzen höhere Temperaturen und Drücke. Die konventionelle Herstellung von Verbundbauteilen im Autoklaven ist für Thermoplaste nicht kosteneffektiv. Obwohl geeignete Metallwerkzeuge zunächst teuer sind, führt die Serienherstellung vieler Teile zu geringeren Gesamtkosten. Ein möglicher Vorteil der Thermoplaste gegenüber den Reaktionsharzen ist die Wärmeverformbarkeit flacher Paneele. Obwohl die Zukunft der thermoplastischen Verbundwerkstoffe noch unklar ist, werden neue innovative Prepreg-Formen und Herstellverfahren gewisse Probleme lösen, um die Thermoplaste als Matrixmaterialien gegenüber den Reaktionsharzen konkurrenzfähiger zu machen. Poly- und Oligo(arylether) wurden mit verschiedenen reaktiven Endgruppen wie Ethinyl, Allyl, Amino, Cyanat, Epoxid, Maleinimid und Norbornenyl modifiziert. Das Molekulargewicht der Oligomere und Polymere kann stöchiometrisch leicht eingestellt werden. Einige dieser endgruppenmodifizierten Oligomere und Polymere wurden thermisch weiter umgesetzt, um ausgehärtete Materialien zu erhalten, deren



Schema 6. Darstellung von Ethinyl-terminierten Sulfon-Oligomeren.

Lineares Kettenwachstum,  
Verzweigung und Vernetzung

Eigenschaften im wesentlichen von der chemischen Struktur, vom Molekulargewicht der Oligomere oder Polymere und von den Aushärtebedingungen abhängen. Dieser Weg eröffnet eine Methode, Eigenschaften wie Löslichkeit, Zähigkeit, Modul und  $T_g$  des ausgehärteten Materials einzustellen. Ein Beispiel sind Ethinyl-terminierte Sulfon-Oligomere<sup>[70]</sup> (Schema 6), bei denen das Molekulargewicht von 4000 bis 12 000 g mol<sup>-1</sup> variiert wurde. Bei thermischer Aushärtung unterliegt die Ethinylgruppe einer komplexen Reaktion, die nebeneinander zu linearer Kettenverlängerung, zu Verzweigungen und zur Vernetzung führt<sup>[71]</sup>. Im Vergleich zu ausgehärteten Harzen aus hochmolekularen Oligomeren zeigen ausgehärtete Harze aus niedermolekularen Oligomeren einen höheren Modul und höhere  $T_g$ -Werte, jedoch geringere Zähigkeit und Lösungsmittelsempfindlichkeit aufgrund der höheren Vernetzungsdichte.

Oligo(arylether) mit Amino-, Epoxy- und Maleinimid-Endgruppen wurden aus Kostengründen, wegen ihrer Verträglichkeit mit Reaktionsharzen, ihrer hohen Zähigkeit und wegen anderer Eigenschaften zur Zähmodifizierung von Reaktionsharzen eingesetzt. Verschiedene Systeme auf Epoxid-<sup>[72, 73]</sup> und Maleinimid-Basis<sup>[30-32]</sup>, die vermutlich mit funktionalisierten Oligo(arylethern) modifiziert wurden, sind in Form von Prepregs erhältlich. Verbundbauteile aus diesen Materialien zeigen hervorragende Eigenschaften (einschließlich hoher CAI-Werte). Obwohl diese Systeme nicht als wirklich hochtemperaturbeständige Materialien bezeichnet werden, ist es wichtig festzuhalten, daß diese Technologie gegenwärtig im Sinne einer Zähmodifizierung hochtemperaturbeständiger Reaktionsharze ausgebaut wird (z. B. PMR-15 und Ethinyl-terminierte Imid-Oligomere).

## 5. Imid/Arylether-Copolymere

Da Polyimide und Poly(arylether) schon jeweils für sich ein attraktives Eigenschaftsspektrum aufweisen, schien es vernünftig, diese beiden Polymerklassen über eine Mischung oder als Copolymere miteinander zu kombinieren. So wurde z. B. durch die Herstellung von Blockcopolymeren<sup>[74]</sup> die hohe Bruchenergie und die gute Tiefziehfähigkeit eines speziellen Poly(arylethers) und der hohe Modul und die hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit eines besonderen Polyimids in einem Material, entsprechend der Mischungsregel, vereint. Dieser Weg wurde auch bei vielen anderen Polymerklassen erfolgreich eingeschlagen, und er ist eine gute Methode, Polymereigenschaften maßzuschneidern.

## 6. Abschließende Bemerkungen

Die thermische Belastbarkeit von hochtemperaturbeständigen Polymeren wird bis zum Jahr 2000 nur noch wenig zunehmen (siehe Tabelle 5). Fortschritte werden in erster Linie bei der Entwicklung von kostengünstigeren und leichter verarbeitbaren Materialien mit noch besseren Eigenschaften zu erzielen sein. Der Markt für hochtemperaturbeständige Polymere wird über das nächste Jahrzehnt in dem Maße wachsen, wie neue, verbesserte Materialien mit einer

Tabelle 5. Maximale Standzeiten organischer Polymere bei erhöhter Temperatur unter spannungsfreien Bedingungen in Luft.

T [°C]	Standzeit 1990	Voraussichtliche Standzeit 2000
760	< 1 min	< 1 min
538	10 min	10 min
427	20 h	20 h
371	200 h	300 h
316	2000 h	3000 h
260	> 20 000 h	> 50 000 h
232	> 50 000 h	> 50 000 h

günstigeren Kombination von Preis, Verarbeitbarkeit und Leistung entwickelt werden.

Eingegangen am 11. April 1990 [A 788]

- [1] J. M. Weatherall, A. T. Ono: *Proc. Symp. Recent Adv. in Polyimides and Other High Performance Polymers*. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., San Diego, CA, USA Januar 1990.
- [2] A. D. Macallum, *J. Org. Chem.* 13 (1948) 154.
- [3] H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 511.
- [4] J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley, *Chem. and Ind.* (1962) 1686.
- [5] G. W. Bower, L. W. Frost, *J. Polym. Sci. Part A1* (1963) 3135.
- [6] A. L. Endrey, US-Pat. 3 179 631; US-Pat. 3 179 633 (1965), DuPont.
- [7] G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillion, *J. Polym. Sci. Part B2* (1964) 203.
- [8] J. K. Stille, J. R. Williamson, *J. Polym. Sci. Part B2* (1964) 209.
- [9] D. L. Loncrini, US-Pat. 3 182 073 (1965), General Electric Co.
- [10] H. A. Vogel, *J. Polym. Sci. Part A1* 8 (1970) 2035.
- [11] P. M. Hergenrother, H. H. Levine, *J. Polym. Sci. Part A1* 5 (1967) 1453.
- [12] F. E. Rogers, US-Pat. 3 356 648 (1967), DuPont.
- [13] W. J. Farrissey, J. S. Rose, P. S. Carleton, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 9(2) (1968) 1581.
- [14] F. Grundschober, J. Sambeth, US-Pat. 3 533 996 (1970).
- [15] T. T. Serafini, P. Delvigs, G. R. Lightsey, *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 905.
- [16] A. L. Landis, N. Bilow, R. H. Boschan, R. E. Lawrence, T. J. Aponyi, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 15(2) (1974) 533, 537.
- [17] J. G. Wirth, P. R. Heath, US-Pat. 3 838 097 (1974), General Electric Co.
- [18] J. H. Bateman, W. Geresdy, D. S. Neiditch, *Cat. Plast. Prepr. Pap. Meet. (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.)* 35(2) (1975) 77.
- [19] J. Economy, B. E. Nowak, S. G. Cottis, *SAMPE J.* 6 (1970) 6.
- [20] V. L. Bell, B. L. Stump, H. Gager, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 14 (1976) 2275.
- [21] A. K. St. Clair, T. L. St. Clair, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 26 (1981) 165.
- [22] J. F. Wolfe, F. E. Arnold, *Macromolecules* 14 (1981) 909.
- [23] J. F. Wolfe, B. H. Loo, F. E. Arnold, *Macromolecules* 14 (1981) 915.
- [24] P. M. Hergenrother, N. T. Wakelyn, S. J. Havens, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 25 (1987) 1093.
- [25] K. J. Dahl, P. J. Horner, H. C. Gors, V. Jansons, R. H. Whiteley, US-Pat. 4 868 271 (1989), Raychem Corp.
- [26] P. M. Hergenrother: *Heat-Resistant Polymers*, Encycl. Polym. Sci. Eng., Vol. 7, 2. Aufl., Wiley, New York 1987, S. 639.
- [27] P. E. Cassidy: *Thermally Stable Polymers*, Dekker, New York 1980.
- [28] J. P. Critchley, G. J. Knight, W. W. Wright: *Heat-Resistant Polymers*, Plenum, New York 1983.
- [29] National Starch and Chemical Corp., Bridgewater, NJ 08807, USA.
- [30] M. Konarski, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 34 (1989) 505.
- [31] V. Ho, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 34 (1989) 514.
- [32] J. Boyd, G. Chang, P. Eisenbarth, W. Webb, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 34 (1989) 2365.
- [33] J. D. Boyd, G. E. C. Chang, V. Altstädt, D. Gerth, W. Heckmann, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 35 (1990) 994.
- [34] R. Pater, C. Morgan, *Proc. SPE 46. Annu. Tech. Conf. Exhibits* (1988) 1639.
- [35] G. M. Bower, L. W. Frost, *J. Polym. Sci. Part A1* 1 (1963) 3135.
- [36] J. P. Critchley, P. A. Grattan, M. A. White, P. S. Pippet, *J. Polym. Sci. Part A1*, 10 (1972) 1789.
- [37] W. F. Farrissey, J. S. Rose, P. S. Carleton, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 9 (1968) 1581.
- [38] M. Dorr, M. Levy, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13 (1975) 171.
- [39] R. J. Boyce, T. P. Gannett, H. H. Gibbs, A. R. Wedgewood, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 32 (1987) 169.
- [40] S. N. Kharkov, E. P. Krasnov, Z. N. Laurova, S. A. Baranova, U. P. Ak-senova, A. S. Chegola, *J. Polym. Sci. USSR* 13(4) (1971) 940.
- [41] T. Takekoshi, J. G. Wirth, D. R. Heath, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, M. J. Webber, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18 (1980) 3069.

- [42] T. Takekoshi: 32. *IUPAC Int. Symp. Macromol.*, Kyoto, Jpn., August 1989; US-Pat. 3 847 870 (1974), General Electric Co.
- [43] D. Wilson, H. Stenzenberger, P. M. Hergenrother: *Polyimides—Chemistry and Applications*, Blackie, Glasgow 1990.
- [44] E. I. DuPont de Nemours and Co., *Ind. Film Div.*, Wilmington, DE 19898, USA.
- [45] Kanegafuchi Chemical Ind. Co., Shiga 520-01, Jpn.
- [46] P. M. Hergenrother, S. J. Havens, *SAMPE J.* 24(4) (1988) 13.
- [47] P. M. Hergenrother, M. W. Beltz, S. J. Havens, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 34 (1989) 961.
- [48] Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Königsallee 92a, 4000 Düsseldorf 1.
- [49] T. Matsuura et al., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) Jpn.* 38 (1989) 435.
- [50] S. Numata: *Polymers for Microelectronics*, *Sci. Tech.*, Universität Tokio, Jpn. 29. Okt.–2. Nov. 1989.
- [51] A. J. Beuhler, M. J. Burgess, D. E. Fjare, J. M. Gaudette, R. T. Roginski, *Proc. Mater. Res. Soc.*, Boston, MA, USA November 1989.
- [52] W. B. Alston, R. F. Gratz in D. Weber, M. R. Gupta (Hrsg.): *Recent Adv. Polyimide Sci. Tech.*, *Soc. Plastics Eng.*, Poughkeepsie, NY, USA 1987, S. 1.
- [53] M. Gerber, R. Pratt, T. St. Clair, A. St. Clair, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 31(1) (1990) 340.
- [54] F. W. Harris, S. L. Shu, C. C. Tso, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 31(1) (1990) 342.
- [55] E. I. DuPont de Nemours and Co., *Ind. Fibers Div.*, Wilmington, DE 19898, USA.
- [56] R. N. Johnson, A. G. Farnham, F. A. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, *J. Polym. Sci. Part A1* 5 (1967) 2375.
- [57] M. Ueda, M. Sata, *Macromolecules* 20 (1987) 2675.
- [58] A. S. Hay et al., *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6335.
- [59] H. M. Vandort et al., *Eur. Polym. J.* 4 (1968) 275.
- [60] G. L. Tullos, P. E. Cassidy, A. K. St. Clair, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 60 (1989) 310.
- [61] J. W. Labadie, J. L. Hedrick: *Int. Chem. Congr. Pac. Basin Soc.*, Abstr. Nr. 321, MACRO 07, Honolulu, HA 1989; *Macromolecules*, im Druck.
- [62] J. L. Hedrick, J. W. Labadie, *Macromolecules* 21 (1988) 1883.
- [63] J. W. Connell, P. M. Hergenrother, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 29(1) (1988) 172.
- [64] F. W. Harris, J. E. Korleski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 61 (1989) 870.
- [65] J. W. Connell, P. M. Hergenrother, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 60 (1989) 527.
- [66] J. W. Connell, P. M. Hergenrother, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 35 (1990) 2175.
- [67] P. M. Hergenrother, J. W. Connell, P. Wolf: *Proc. Symp. Recent Adv. in Polyimides and Other High Performance Polymers*, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, San Diego, CA, USA Januar 1990; 33. IUPAC Int. Symp. Macromol., Montreal, Canada, Juli 1990.
- [68] J. G. Hibborn, J. W. Labadie, J. L. Hedrick, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 60 (1989) 523.
- [69] E. I. DuPont de Nemours and Co., *Adv. Composites Div.*, Wilmington, DE 19898, USA.
- [70] P. M. Hergenrother, B. J. Jensen, S. J. Havens, *SAMPE J.* 20 (5) (1984) 18.
- [71] P. M. Hergenrother: *Acetylene-Terminated Prepolymers*, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, Vol. 1, 2. Aufl., Wiley, New York 1985, S. 61.
- [72] N. Odagiri, T. Muraki, K. Tobukuro, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 33 (1988) 272.
- [73] G. R. Alman, R. K. Maskell, V. Malhotra, M. S. Sefton, P. T. McGrail, S. P. Wilkinson, *Sci. Adv. Mater. Process Eng. Ser.* 33 (1988) 979.
- [74] B. J. Jensen, P. M. Hergenrother, R. G. Bass, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 60 (1989) 294; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* 30(2) (1989) 132; *ibid.* 31(1) (1990) 618.