

# Wege zu neuen aromatischen Polycarbonaten mit besonderen Werkstoffeigenschaften

Von Dieter Freitag\*, Gerd Fengler und Leo Morbitzer

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

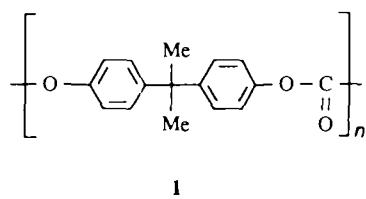
Bei den Technischen Thermoplasten gehört Polycarbonat zusammen mit den Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymeren und den Polyamiden zur Spitzengruppe; weiteres dynamisches Mengenwachstum wird ihm vorhergesagt. Ein wesentlicher Grund für diesen „Höhenflug“ ist neben einer herausragenden Kombination von Basiseigenschaften und einem günstigen Preis/Leistungsverhältnis – das in der Grundstruktur liegende chemische und physikalische Potential. Diese Übersicht zeigt Beispiele dafür, wie dieses Potential durch den Einbau eigenschaftsbestimmender alternativer Monomere, die Änderung der linearen Struktur, die Variation von Endgruppen, die Zugabe spezieller Additive sowie durch Legierungsbildung zur Herstellung neuer Polycarbonat-Werkstoffe genutzt werden kann. Besonders herausgestellt wird die Entwicklung hochwärmeformbeständiger Polycarbonate mit weiteren technisch wertvollen Eigenschaften. Von wissenschaftlichem wie praktischem Interesse ist das dabei erkannte neue Kriterium für hochwärmeformbeständige und zugleich ausreichend zähe Polycarbonate.

*Man muß nicht nur eine Erfindung machen,  
man muß auch merken, daß man eine Erfindung gemacht hat.*

Hermann Schnell<sup>[1]</sup>

## 1. Einleitung

Bei den Technischen Thermoplasten (Abb. 1) gehört das Polycarbonat **1** aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (= Bisphenol A = BPA) mit einem weltweiten Verbrauch



1

von ca. 595 000 t (1989) zusammen mit den ABS-Copolymeren (1989 ca. 2 000 000 t) und den Polyamiden (1989 ca. 800 000 t Spritzguß- und Extrusionsanteil, ohne Fasern) zur Spitzengruppe. Der Polycarbonat-Markt teilt sich zur Zeit auf die in Tabelle 1 zusammengefaßten Branchen auf<sup>[2]</sup>. Die Hauptproduktionsstätten befinden sich in den USA, Westeuropa und Japan, die wichtigsten Anbieter weltweit sind die General Electric Company und die Bayer AG.

Aufgrund des Potentials, das noch im Polycarbonat steckt, wird weiterhin (von 1982 bis 1988 hat sich der Polycarbonat-Absatz immerhin verdoppelt<sup>[2]</sup>) ein dynamisches

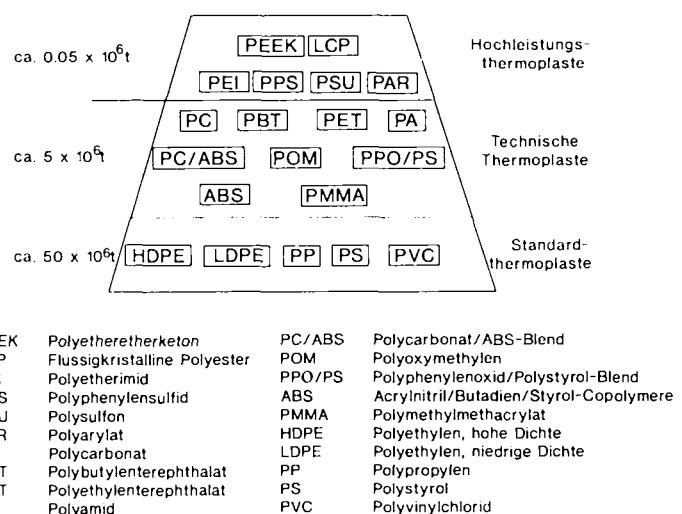


Abb. 1. Klassifizierung der wichtigsten Thermoplaste mit den gängigen Abkürzungen und ihr Verbrauch weltweit (1988).

Wachstum erwartet, und Polycarbonat hat gute Chancen, die Polyamide (Spritzguß- und Extrusionsanteil, ohne Fasern) zu überholen; schon für 1993 prognostiziert man in den USA einen höheren Polycarbonat- als Polyamid-Verbrauch

Tabelle 1. Branchen, die Polycarbonate einsetzen, mit Marktanteilen.

Branche	Beispiele	Marktanteil [%]
Elektrik/Elektronik	Gehäuse für elektrische Haushaltsgeräte, optische Speicherplatten (CD)	49
Bauwesen	Massiv- und Stegplatten	24
Fahrzeugbau	Innen- und Beleuchtungsbereich	8
Büromaschinen	Gehäuse	6
Sonstige	Verpackungen, medizinische Anwendungen, Brillen, Linsen usw.	13

[\*] Dr. D. Freitag  
Leiter Forschung und Entwicklung des Geschäftsbereichs Kunststoffe  
Bayer AG  
Rheinuferstraße 7 9, W-4150 Krefeld  
Dr. G. Fengler  
Forschung und Entwicklung des Geschäftsbereichs Kunststoffe  
Bayer AG, W-4150 Krefeld  
Dr. L. Morbitzer  
Zentralbereich Zentrale Forschung und Entwicklung, Fachbereich Physik  
der Polymeren  
Bayer AG, W-5090 Leverkusen

(385 000 t gegenüber 355 000 t)<sup>[3]</sup>. Es gibt im wesentlichen drei Gründe für diesen „Höhenflug“ des Polycarbonats (immerhin wurde es erst 1953<sup>[1, 4]</sup> d. h. fast zwanzig Jahre nach den Polyamiden, erfunden!):

a) Polycarbonat weist gegenüber anderen Technischen Thermoplasten eine herausragende Kombination von Grundeigenschaften auf: *Transparenz* (Polycarbonat aus BPA ist üblicherweise amorph, d. h. optisch homogen für sichtbares Licht), relativ hohe *Wärmeformbeständigkeit* (ausgedrückt durch eine Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) für BPA-Polycarbonat von 150 °C, bis zu der die wichtigen Eigenschaften des Polycarbonats bei kurzzeitigem Erhitzen weitgehend erhalten bleiben), *hervorragende Zähigkeit* (d. h. hohe Arbeitsaufnahme bei Schlagbeanspruchung) und *Legierfähigkeit* (beruht auf der Mischbarkeit oder wenigstens partiellen Mischbarkeit der Polycarbonate untereinander sowie mit Vertretern anderer Polymerklassen).

b) Das Preis/Leistungsverhältnis ist bei Polycarbonat günstig.

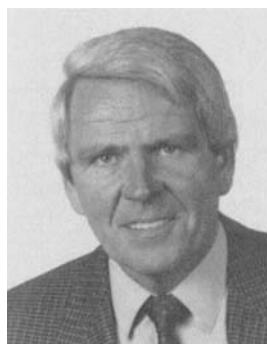
c) Die chemischen (Strukturmodifizierung) und physikalischen Möglichkeiten, die in der Polymer-Grundstruktur liegen, werden bei Polycarbonat stärker als bei den anderen Technischen Thermoplasten industriell genutzt. Dabei handelt es sich 1. um den Einbau von anderen Monomeren wie alternativen Bisphenolen (auch telechele), der Homopoly-

carbonate und statistische sowie Block-Copolycarbonate liefert, 2. um den Einbau von tri- und höherfunktionellen Verbindungen, der Verzweigungen zur Folge hat, 3. um den Einbau von aromatischen Dicarbon- oder Hydroxycarbon-säuren anstelle von Kohlensäure, durch den aromatische Polyestercarbonate zugänglich werden, 4. um die Variation von Endgruppen, 5. um den Zusatz spezieller Additive und 6. um die Herstellung von Legierungen/Blends.

Insbesondere der Aspekt c) ist Gegenstand dieser Übersicht, wobei die Entwicklungen im Vordergrund stehen, die neben wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse auf dem Polycarbonat-Gebiet auch Vorbildfunktion für die Weiterentwicklung anderer Thermoplaste haben.

## 2. Neuere Aspekte bei der technischen Herstellung von aromatischen Polycarbonaten

Von den verschiedenen Verfahren (Übersicht in<sup>[5]</sup>) zur technischen Herstellung von Polycarbonat wird heute praktisch ausschließlich das Phasengrenzflächenverfahren (Schema 1) angewendet. Die katalysierte Umesterung von Diphenylcarbonat mit Bisphenol A in der Schmelze unter Phenolabspaltung (Schema 2) und die Polykondensation von



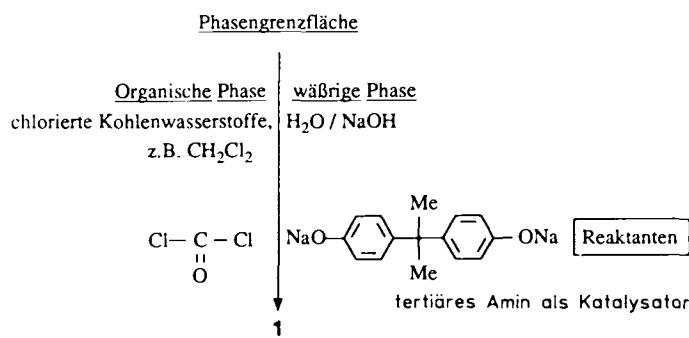
*Dieter Freitag, geboren 1939 in Offenbach, studierte Chemie in Freiburg und Frankfurt und promovierte 1967 bei Professor Ried in Frankfurt. Nach einer Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Professor Ried arbeitete er ab 1968 bei der Bayer AG in der Zentralen Forschung über Grundlagen und Polymere. Im Geschäftsbereich Kunststoffe übernahm er 1978 die Verantwortung für die Erforschung der neuen Technischen Kunststoffe und darauffolgend für die gesamten Bayer-Polykondensate. Ab 1986 leitete er in der Anwendungstechnik die Entwicklung von Hochleistungskunststoffen, Duroplasten, Folien und Additiven. Seit Mitte 1988 ist er Direktor und jetzt Leiter der Bayer-Kunststoff-Forschung + Entwicklung.*



*Gerd Fengler, geboren 1943 in Stapelburg/Harz, studierte Chemie in Braunschweig und Hannover und promovierte 1973 bei Professor E. Winterfeldt an der Technischen Universität Hannover. 1974 trat er in die Zentrale Forschung der Bayer AG, Werk Uerdingen, ein. Seit 1987 ist er im Geschäftsbereich Kunststoffe tätig, 1988 wurde er Abteilungsleiter im Ressort Forschung, das seit 1991 Forschung und Entwicklung heißt.*

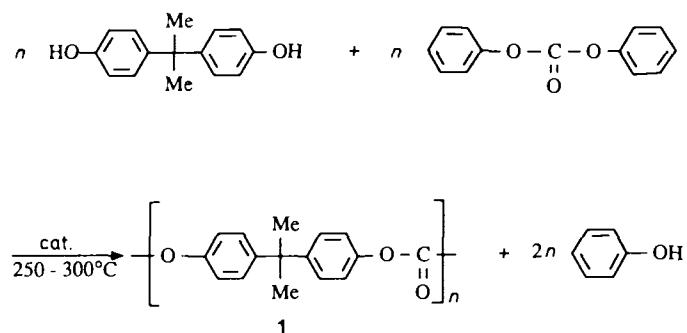


*Leo Morbitzer, geboren 1934, studierte Physik und promovierte an der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Er trat 1965 in die Bayer AG, Leverkusen, ein und arbeitete dort in mehreren Bereichen der Polymerphysik. Im Zentralbereich Zentrale Forschung und Entwicklung leitet er zur Zeit eine Abteilung, die sich mit der Physik der thermoplastischen Mehrphasenpolymere, mit theoretischen Aspekten der Polymerphysik und mit Computersimulation beschäftigt.*



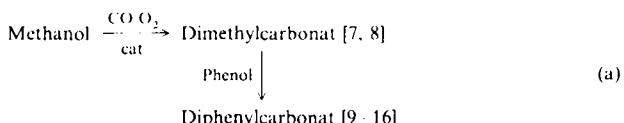
Schema 1. Technische Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren.

Bisphenol A mit Phosgen in homogener Phase (Pyridinverfahren) haben ihre Bedeutung verloren.



Schema 2. Herstellung von Polycarbonat **1** durch Umesterung in der Schmelze.  
 cat. = Katalysator.

In jüngster Zeit wird allerdings zunehmend wieder am Umesterungsverfahren in der Schmelze gearbeitet (Labor- und Technikumsmaßstab). Die Gründe dafür sind einerseits ökologischer Art: Es handelt sich um einen „Masseeprozeß“ ohne Prozeß-Lösungsmittel, z. B. Dichlormethan, und ohne Abwasser, es entsteht kein Kochsalz (wenn Diphenylcarbonat salzfrei hergestellt wird<sup>[16]</sup>), und diese Polycarbonat-Herstellung ist phosgenfrei (wenn Diphenylcarbonat phosgenfrei hergestellt wird, z. B. über die Reaktionssequenz (a), bei der auch kein Kochsalz anfällt).



Andererseits stehen heute Edukte (Diphenylcarbonat, Bisphenol A) mit höherer Reinheit, reaktivere substituierte Diphenylcarbonate<sup>[17]</sup> sowie neue Katalysatoren und Katalysatorsysteme<sup>[18 · 20]</sup>, des weiteren neue Reaktoren für hochviskose Materialien<sup>[21 · 25]</sup> und alternative Verfahrenswege (z. B. Isolierung und Kristallisation eines oligomeren Carbonats und anschließende Festphasenpolykondensation des kristallinen Oligocarbonats<sup>[26 · 28]</sup>) zur Verfügung, so daß berechtigte Hoffnung besteht, früher aufgetretene qualitätsmindernde (z. B. Verfärbungen des Endproduktes verursachende) Nebenreaktionen bei der Schmelzumesterung zu unterdrücken.

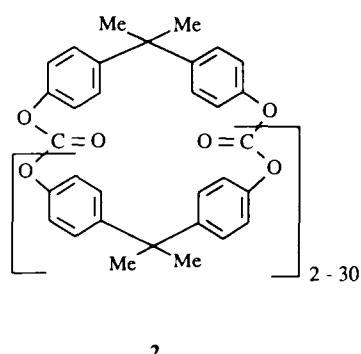
Es sind auch Varianten des Umesterungsverfahrens beschrieben worden, bei denen anstelle von Diphenylcarbonat Dialkylcarbonat (insbesondere Dimethyl- und Diethylcarbonat) eingesetzt wird<sup>[29 · 34]</sup>. Dimethylcarbonat ist heute – im Gegensatz zu Diphenylcarbonat – phosgenfrei aus Methanol und CO im technischen Maßstab zugänglich (siehe [7, 8]). Allerdings ist seine Umsetzung mit Bisphenol A nicht so einfach wie die mit Phenol zu Diphenylcarbonat, auch wenn die dort bewährten Katalysatoren eingesetzt werden.

Durch Umesterung in der Schmelze lassen sich auch teilkristalline Polycarbonate, z. B. solche auf der Basis von Bis(4-hydroxyphenyl)sulfan, und (thermotropen<sup>[35 · 38]</sup>) aromatische Polyestercarbonate (siehe auch<sup>[51]</sup>) herstellen, die aufgrund ihres Löslichkeitsverhaltens in gebräuchlichen Lösungsmitteln nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder in homogener Phase technisch nicht synthetisierbar sind.

Die direkte Verknüpfung von Bisphenolen mit Kohlenmonoxid auf katalytischem Wege zu hochmolekularen Polycarbonaten ist bislang noch nicht befriedigend gelungen: Große, „überstöchiometrische“ Mengen an Katalysator (vornehmlich Pd-Verbindungen) und Hilfsbase (sterisch gehinderte, tertiäre Amine) führen nur zu relativ niedrigen Polycarbonat-Molmassen ( $M_n = 1700$  bis  $11\,000 \text{ g mol}^{-1}$ )<sup>[38 · 41, 43 · 46]</sup>.

Ähnliche Wege wie für die Verknüpfung von Bisphenolen mit Kohlenmonoxid werden auch für die Herstellung von Diphenylcarbonat – dem Ausgangsprodukt für die Schmelzpolykondensation – aus Phenol und Kohlenmonoxid beschrieben<sup>[38 · 43, 45 · 52]</sup>.

Ausgehend von älteren Studien<sup>[53, 54]</sup> wurde ein interessanter Sonderfall der Polycarbonat-Herstellung neu bearbeitet, die katalytische ringöffnende Polymerisation von extrem leichtfließenden, oligomeren cyclischen Bisphenol-A-Carbonaten **2** zu hochmolekularem Polycarbonat (Molmassen zwischen  $200\,000$  und  $400\,000 \text{ g mol}^{-1}$ )<sup>[55 · 59]</sup>. Allerdings schei-



**2**

nen sowohl die Herstellung der Oligomere ((Pseudo)Verdünnungsprinzip!) als auch eine Verarbeitung ähnlich dem Reaktionsspritzguß (RIM-Prozeß) technisch noch Probleme zu bereiten. Vorgeschlagen wird die Nutzung dieser Technik insbesondere zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (Composites) durch Polymerisation vorbereiteter Mischungen aus cyclischem Carbonat-Oligomer und Füllstoffen wie Glas- oder Kohlenstofffasern. Es ist aber zweifelhaft, ob Polycarbonat aufgrund seiner – für diesen Zweck – relativ niedrigen  $T_g$  und seiner begrenzten Hydrolysestabilität ein geeignetes Matrix-Harz für Composites ist (siehe dazu auch<sup>[60, 61]</sup>).

### 3. Modifizierung der Polycarbonat-Struktur

#### 3.1. Homopolycarbonate und Copolycarbonate aus Bisphenol-A-Derivaten sowie deren Copolycarbonate mit BPA

Im Verlauf der Polycarbonat-Entwicklung wurden zahlreiche Polycarbonate aus Monomeren vom Bisphenol-Typ hergestellt. Triebkraft dieser Bemühungen war einerseits die Behebung von Schwachstellen des BPA-Polycarbonats, z. B. der Hydrolyseempfindlichkeit gegen Basen und des ungenügenden Spannungsrißverhaltens in Gegenwart mancher organischer Solventien, andererseits der Wunsch, die guten Polycarbonat-Eigenschaften noch weiter zu verbessern. Dabei war man insbesondere an einer Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit (z. B. gemessen als  $T_g$ ) interessiert, allerdings mit der Randbedingung, daß im Vergleich zu BPA-Polycarbonat Transparenz, Zähigkeit, Schmelzefließfähigkeit, Hydrolyseempfindlichkeit und letztlich die Herstellkosten nicht wesentlich negativ verändert werden.

Besondere Bedeutung kommt hierbei Polycarbonaten aus (substituierten) Alkylen- und Cycloalkylen-Bisphenolen sowie aus Bisphenolen mit cycloaliphatischen Ringsystemen zu. Die Tabellen 2 und 3 zeigen die Abhängigkeit der  $T_g$  einiger Polycarbonate von der Struktur des entsprechenden Bisphenols (für eine umfassendere Darstellung siehe<sup>[5]</sup>) und machen deutlich, daß das Erreichen hoher  $T_g$ -Werte kein Problem ist, was für das Erfüllen der genannten Randbedingungen leider nicht gilt.

Tabelle 2. Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Polycarbonaten aus  $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha'''$ -tetrasubstituierten Bisphenolen im Vergleich zu Polycarbonaten aus unsubstituierten Bisphenolen.

<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem>			<chem>Oc1cc(R)c(O)c2cc(R)c(O)c12</chem>		
R	$T_g$ [ C ]	Lit.	R'	$T_g$ [ C ]	Lit.
CH <sub>3</sub>	147	[1, 62- 64]	Me	185	[66- 68]
CMe <sub>2</sub>	149	[1, 62- 65]	Me	203	[66]
			Cl	230	[1, 62- 64, 69, 70]
			Br	265	[1, 62- 64, 69, 70]
Cyclohexyliden	179	[1, 62- 64]	Me	213	[66]
			Cl	290	[65]

An zwei besonders aufschlußreichen Entwicklungsrichtungen (Strukturvariationen von BPA-Polycarbonat) sollen im folgenden die Prinzipien erläutert werden, die zu einer Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit führen.

Bei teilkristallinen Polymeren wird die Wärmeformbeständigkeit durch die Lage des Schmelzbereiches, den Kristallisationsgrad und die Parameter des Kristallgefüges bestimmt. Bei amorphen Polymeren wie den hier beschriebenen Polycarbonaten ist für die Wärmeformbeständigkeit im wesentlichen die Lage des Glasüberganges entscheidend. Nur für die Lage des Schmelzbereiches ( $T_m$ ) liefert die Thermodynamik mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (b) eine physikalisch-chemische Deutung. Dabei sind  $\Delta H_m$  die Schmelzenthalpie und  $\Delta S_m$  die Schmelzentropie, die um so kleiner ist, je steifer die Polymerkette ist. Steifkettige Poly-

Tabelle 3. Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Polycarbonaten aus Bisphenolen mit cycloaliphatischen Ringsystemen.

Monomer	$T_g$ [ C ]	Lit.
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	224	[70]
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	256	[70]
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	356 275	[71- 73]
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	270	[74- 76]
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	290	[74, 75]
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	250	[74, 75]
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	265	[77, 78]
<chem>Oc1ccc(cc1)Rc2ccc(cc2)O</chem> R =	230	[79, 80]

mere werden daher im allgemeinen erst bei höheren Temperaturen schmelzen.

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (b)$$

Für die Glasübergangstemperatur  $T_g$  eines Polymers existiert keine thermodynamische Beziehung im Sinne der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (b), da es sich beim Glasübergang nicht um einen thermischen Gleichgewichtsprozeß, sondern um einen Relaxationsprozeß handelt. Die Erfahrung zeigt aber, daß für sehr viele Polymere – so auch für Polycarbonate – die Beziehung  $T_g \sim 2/3 T_m$  gilt. Bei Polymeren mit höherer Kettensteifigkeit oder geringerer effektiver Beweglichkeit wird also im allgemeinen nicht nur  $T_m$ , sondern auch  $T_g$  höher sein als bei Polymeren mit flexibleren Ketten.

Die folgenden zwei Ansätze, um zu Polycarbonaten mit geringerer effektiver Kettenbeweglichkeit und damit poten-

tiell höherer Wärmeformbeständigkeit (gemessen als  $T_g$ ) zu gelangen, wurden und werden verfolgt:

- Einbau von 3,3',5,5'-Tetramethylbisphenol A (TMBPA) anstelle von Bisphenol A
- Vollständige oder partielle Substitution von BPA durch ein Bisphenol auf der Basis des hydrierten Isophorons (Bisphenol TMC)

Die Verwendung von TMBPA anstelle von BPA führt tatsächlich zu einem Polycarbonat 3 (Kalottenmodell siehe

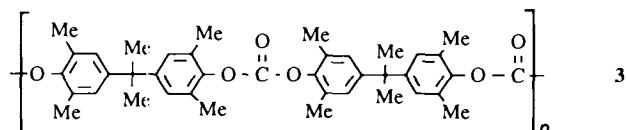


Abb. 2) mit hohem  $T_g$ -Wert, nämlich 203 °C<sup>[6a]</sup>. Sterische Hinderung der Rotation um die Bindung zur Carbonatgruppe verbunden mit der Erhöhung von Masse und Volumen der Monomereinheit führen also zur Einschränkung der Kettenbeweglichkeit und damit zu einem deutlichen Anstieg des  $T_g$ -Wertes (+ 53 K gegenüber BPA-Polycarbonat).

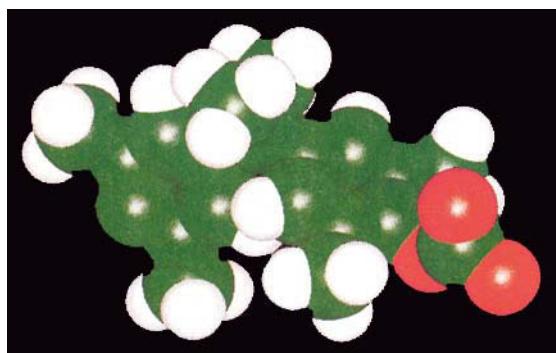


Abb. 2. Kalottenmodell einer Einheit von TMBPA-Polycarbonat 3.

Das Polymer hat darüber hinaus sogar eine relativ niedrige Schmelzviskosität (Verarbeitungsvorteil!) und ist hydrolysebeständiger. Ein gravierender Nachteil ist aber – neben der aufwendigeren Herstellung – der Verlust an Zähigkeit. Der Werkstoff zeigt ein sprödes Bruchverhalten, seine Arbeitsaufnahme ist also gering. Das waren auch die Gründe, warum dem TMBPA-Polycarbonat ein großer technischer Erfolg versagt blieb.

Wie ist diese drastische Zähigkeitseinbuße zu verstehen? Eine Erklärung liefert die Untersuchung der Modul-Temperatur-Beziehungen von BPA- und TMBPA-Polycarbonat mit der Methode der dynamisch-mechanischen Relaxation. Dadurch erhält man grundlegende Aussagen über die auch weit unterhalb des Glasüberganges vorhandenen Segmentbeweglichkeiten eines Polymers. Diese molekularen Beweglichkeiten sind die Ursache für temperaturabhängige Relaxationsprozesse im Festkörper und eine notwendige Voraussetzung für die makroskopische Deformierbarkeit und damit für die Arbeitsaufnahme.

Es zeigt sich (Abb. 3), daß beim Übergang von BPA- zu TMBPA-Polycarbonat nicht nur der Glasübergang auf ca. 203 °C ansteigt, sondern daß es auch zu einer Verschiebung

der Lage des Maximums der  $\gamma$ -Relaxation (sekundäre Relaxation) von –105 °C (BPA-Polycarbonat) auf 45 °C (TMBPA-Polycarbonat) kommt. Beides ist direkt eine Folge der Bewegungshinderung durch die Methylgruppen, die insbesondere die Rotationsmöglichkeiten um die Bindungen zur Carbonatgruppe einschränken. Es sei betont, daß die Temperaturverschiebung der  $\gamma$ -Relaxation erheblich größer ist als die des Glasübergangs. Die geringere Zähigkeit des TMBPA-Polycarbonats kann als unmittelbare Folge der veränderten  $\gamma$ -Relaxation aufgefaßt werden (für eine weitergehende Diskussion siehe<sup>[8a]</sup>).

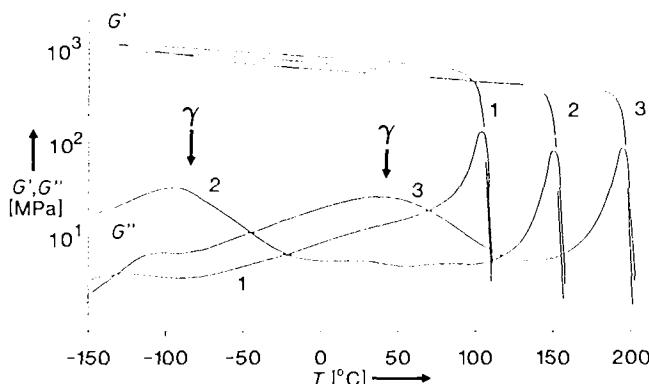
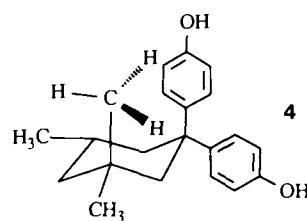


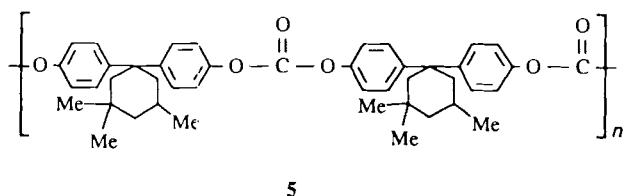
Abb. 3. Vergleich der Modul-Temperatur-Beziehungen von Polystyrol (1), BPA-Polycarbonat 2 (2) und TMBPA-Polycarbonat 3 (3).  $G'$  = Speichermodul.  $G''$  = Verlustmodul.

Diese Befunde geben aber auch ein wichtiges *neues Kriterium* für die Entwicklung hochwärmeformbeständiger und zugleich ausreichend zäher Polycarbonate in die Hand: Offensichtlich muß das Verhältnis von Glasübergangstemperatur zu Temperatur des Intensitätsmaximums der  $\gamma$ -Relaxation (in Kelvin, beide Temperaturen bei gleichen Frequenzen, z. B. 1 Hz, bestimmt) ähnlich oder größer dem Wert von 2.52 für BPA-Polycarbonat sein. Dieser ist beim TMBPA-Polycarbonat ( $T_g/T_\gamma = 1.5$ ) deutlich unterschritten, d. h. hohe  $T_g$ -Werte sind nur dann technisch wertvoll, wenn die  $\gamma$ -Relaxation nicht ebenfalls stark zu höheren Temperaturen verschoben wird.

Der Vergleich solcher  $T_g/T_\gamma$ -Verhältnisse setzt allerdings ähnliche Intensitäten der  $\gamma$ -Relaxation voraus.  $T_g/T_\gamma$  ist auch kein direktes Maß für die Schlagzähigkeit, da sich hochzähiges Verhalten im nichtlinearen Deformationsbereich abspielt, in dem weitere Parameter von Einfluß sind.



Einen echten Durchbruch zur Lösung des Problems, hohe  $T_g$ -Werte und gute Zähigkeit zu vereinen, bringen die 1989 vorgestellten (Co)Polycarbonate aus Bisphenol TMC 4<sup>[8a]</sup>. Das aus 4 erhaltene Homopolycarbonat 5 (Kalottenmodell



siehe Abb. 4) hat einen  $T_g$ -Wert von 239 °C und ein  $T_g/T_\gamma$ -Verhältnis von 3.1! Die herausragende Bedeutung dieses Wertes ist sofort der Zusammenstellung in Tabelle 4 zu entnehmen. Wie erklärt sich aber dieser hohe Wert von  $T_g/T_\gamma$ ?

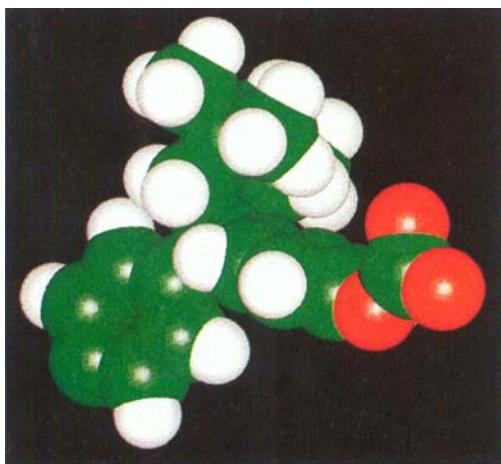


Abb. 4. Kalottenmodell einer Einheit von Bisphenol-TMC-Polycarbonat 5.

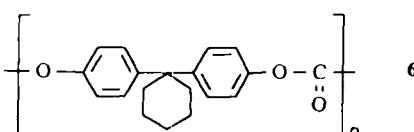
Tabelle 4. Vergleich von Glasübergangstemperatur und Temperatur des  $\gamma$ -Relaxationsmaximums von Bisphenol-TMC-Polycarbonat mit den entsprechenden Werten anderer Polycarbonate und eines aromatischen Polyesters (auf BPA-Basis).

Polymer	$T_g$ [°C]	$T_\gamma$ [°C]	$T_g/T_\gamma$ [a]
BPA-Polycarbonat 1	150	-105	2.52
Aromatischer Polyester	198	-90	2.57
TMBPA-Polycarbonat 3	203	45	1.50
Tetrabrombisphenol-A-Polycarbonat	265	105	1.42
Bisphenol-Z-Polycarbonat 6	186	-58	2.13
Bisphenol-TMC-Polycarbonat 5	239	-108	3.10

[a] Temperaturen in Kelvin eingesetzt.

Vermutlich muß man hier zur Erklärung der eingeschränkten molekularen Beweglichkeit von zwei gleichläufigen Effekten ausgehen (siehe dazu die dreidimensional perspektivische Darstellung von 4 auf der gegenüberliegenden Seite): der Einschränkung der konformativen Beweglichkeit des Cyclohexanringes und der Einschränkung der Beweglichkeit (Rotation) eines Phenylringes durch 1,3-diaxiale Wechselwirkungen.

Da die Beweglichkeit der Carbonatgruppe offensichtlich nicht tangiert ist,  $T_g = -108$  °C!, ist die Zähigkeit des Polymers gut. Der  $T_g$ -Wert von Bisphenol-TMC-Polycarbonat 5 ist gegenüber dem Wert von Bisphenol-Z-Polycarbonat 6



überraschend niedrig, eine detaillierte Untersuchung und Deutung dieses interessanten Effekts wird an anderer Stelle publiziert werden.

Bisphenol-TMC-Polycarbonat kann wie Bisphenol-A-Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren (aus 4 und Phosgen) hergestellt werden.

Da die phenolischen Hydroxygruppen von Bisphenol TMC eine ähnliche Reaktivität wie die von Bisphenol A aufweisen, können problemlos Copolycarbonate in praktisch allen Mischungsverhältnissen hergestellt werden. Auf diese Weise ist es möglich, einen Wärmeformbeständigkeitsbereich zwischen 150 und 239 °C stufenlos abzudecken.

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Zusammensetzung eines Copolycarbonats wird durch die empirische Fox-Beziehung  $1/T_g = (C_1/T_{g1}) + (C_2/T_{g2})$  gut wiedergegeben, wobei  $C_1$  und  $C_2$  die Gewichtsanteile der beiden Wiederholungseinheiten im Copolycarbonat und  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  die Glasübergangstemperaturen der Homopolycarbonate sind.

Derartige Copolycarbonate zeigen darüber hinaus Effekte im Bereich der bereits genannten Tieftemperaturrelaxation ( $\gamma$ -Relaxation), die für ein Verständnis der Grundlagen der Moleküldynamik, d. h. des Relaxationsverhaltens, wichtig sind. Die Relaxationsgebiete von BPA-Polycarbonat bei ca. -100 und von TMBPA-Polycarbonat bei ca. +50 °C bleiben auch bei einem BPA/TMBPA-Copolycarbonat in erster Näherung unabhängig von der Zusammensetzung bestehen, nur die Intensitäten variieren mit der Zusammensetzung. Neue Relaxationen treten andeutungsweise in einem Zwischengebiet auf. Durch gezielte Variation des molekularen Aufbaus solcher Copolycarbonate läßt sich die Länge der an der Tieftemperaturrelaxation beteiligten Segmente ableiten. Dazu liegt in der Literatur allerdings noch kein geschlossenes Bild vor.

Bei den Copolycarbonaten aus BPA und Bisphenol TMC existieren Zähigkeitsprobleme, wie sie bei Copolycarbonaten aus BPA und TMBPA gravierend auftreten, praktisch nicht. Die prinzipielle Ursache dafür ist - wie bereits geschildert - daß die  $\gamma$ -Relaxationen von BPA- und Bisphenol-TMC-Polycarbonat nahezu identisch sind, während sie - siehe früher - bei TMBPA-Polycarbonat bei erheblich höheren Temperaturen als bei BPA-Polycarbonat auftreten.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Grundeigenschaften von Bisphenol-TMC-Copolycarbonaten denen von BPA-Poly-

Tabelle 5. Vergleich zwischen Bisphenol-TMC-Copolycarbonaten, aromatischen Polyestercarbonaten und BPA-Polycarbonat.

	Anteil an 4 [Mol-%]	$T_g$ [°C]	Schlagzähigkeit [kJ m <sup>-2</sup> ]	Schmelzviskosität [a] [Pas]	UV-Beständigkeit [b]
Polycarbonat aus 65 Mol-% BPA und 35 Mol-% 4	35	187	n.g.	780	+
Polyestercarbonat aus 20 Gew.-% BPA-Carbonat und 80 Gew.-% Bisphenol-A-Iso/Terephthalat (1/1)	0	184	n.g.	1600	-
Polycarbonat aus 80 Mol-% BPA und 20 Mol-% 4	20	174	n.g.	425	+
Polyestercarbonat aus 50 Gew.-% BPA-Carbonat und 50 Gew.-% Bisphenol-A-Iso/Terephthalat (1/1)	0	172	n.g.	900	-
Polycarbonat aus 100 Mol-% BPA	0	150	n.g.	200	+

[a] Bestimmt nach ISO 180; n.g. = nicht gebrochen. [b] Bestimmt bei 340 °C und einer Schergeschwindigkeit von 10 s<sup>-1</sup>.

carbonat und anderen hochwärmeformbeständigen amorphen Thermoplasten gegenübergestellt.

Die Bisphenol-TMC-Copolycarbonate lassen sich wegen der erheblich niedrigeren Schmelzeviskosität wesentlich besser verarbeiten als aromatische Polyestercarbonate mit ähnlicher Wärmeformbeständigkeit. Die bessere Verarbeitbarkeit von Bisphenol-TMC-Homopolycarbonat und den entsprechenden Copolycarbonaten gegenüber anderen amorphen Thermoplasten mit ähnlicher Wärmeformbeständigkeit lässt sich ebenfalls den Tabellen 5 und 6 entnehmen.

Tabelle 6. Vergleich zwischen Bisphenol-TMC-Polycarbonat, Bisphenol-TMC-Copolycarbonaten und anderen amorphen Thermoplasten.

	Anteil an <b>4</b>	$T_g$	Schlagzähigkeit	Schmelzeviskosität	UV-Beständigkeit
	[Mol-%]	[ $^{\circ}\text{C}$ ]	[ $\text{kJ m}^{-2}$ ]	[a] [Pas]	[b]
Polycarbonat aus 100 Mol-% <b>4</b>	100	239 2 × 150	8 × n.g. n.g.	400	+
Polyetherimid	0	219	110	360	-
Polycarbonat aus 45 Mol-% BPA und 55 Mol-% <b>4</b>	55	205	n.g.	120	+
Polyarylat aus Bisphenol-A-Iso-Terephthalat (1:1)	0	190	n.g.	300	-
Polysulfon aus Bisphenol A und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon	0	189	n.g.	270	-

[a] Bestimmt nach ISO 180; n.g. = nicht gebrochen. [b] Bestimmt bei 395 °C und einer Schergeschwindigkeit von  $10 \text{ s}^{-1}$ .

**Fazit:** Diese Kombination von außerordentlich hohem  $T_g$ -Wert und guter Zähigkeit, verbunden mit guter Schmelzefließfähigkeit, ist bisher mit keinem anderen Polycarbonat erzielt worden.

Ein weiterer Vorteil ist die Beständigkeit gegen UV-Strahlung, die fast an die von BPA-Polycarbonat herankommt. Bisphenol-TMC-Homopolycarbonat ist zudem thermisch so stabil, dass sich die Polymerschmelze auch bei 400 °C bei kurzeitiger Lufteinwirkung kaum verfärbt. Bei der Produktherstellung kann darüber hinaus die überraschend deutliche Abnahme der Schmelzeviskosität beim Übergang von 360 auf 395 °C genutzt werden (siehe Tabelle 7).

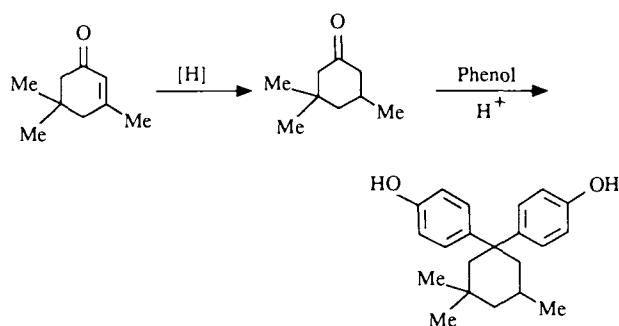
Tabelle 7. Schmelzeviskositäten [Pas] bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten und Temperaturen.

Schergeschwindigkeit [ $\text{s}^{-1}$ ]	360 °C		395 °C	
	100	1000	100	1000
BPA-Polycarbonat <b>1</b> ( $\eta_{\text{rel}} = 1.32$ ) [a]	139	116	91	83
Polyestercarbonat aus 50 Gew.-% BPA-Carbonat und 50 Gew.-% Bisphenol-A-Iso-Terephthalat (1:1) ( $\eta_{\text{rel}} = 1.30$ ) [a]	256	261	131	111
Polyestercarbonat aus 20 Gew.-% BPA-Carbonat und 80 Gew.-% Bisphenol-A-Iso-Terephthalat (1:1) ( $\eta_{\text{rel}} = 1.30$ ) [a]	831	643	300	267
Bisphenol-TMC-Polycarbonat <b>5</b> ( $\eta_{\text{rel}} = 1.296$ ) [a]	1385	921	275	212

[a]  $\eta_{\text{rel}}$ : Lösungsviskosität.

Das Vorgehen mit Bisphenol-TMC-Polycarbonaten im Markt stützt sich außer auf das hohe Eigenschaftsniveau auch auf die gute Verfügbarkeit. Das Ausgangsmonomer, Bisphenol TMC **4**, wird in hoher Ausbeute (>80%) durch

Hydrierung von Isophoron und Umsetzung des Dihydroisophorons mit Phenol gewonnen (Schema 3).



Schema 3. Synthese von **4** aus Isophoron.

Zum Schluß dieses Abschnitts sollen noch einige Homopoly- und Copolycarbonate beschrieben werden, die entweder gewisse Schwachpunkte von BPA-Polycarbonat ausgleichen, oder aber ein neuartiges Verhalten – z. B. flüssigkristalline Eigenschaften – zeigen (für eine ausführlichere Darstellung siehe<sup>[51]</sup>).

a) Technisch von Bedeutung sind Copolycarbonate aus BPA und Tetrabrombisphenol A. Wenige Molprozent des Comonomers erhöhen die Flammwidrigkeit deutlich, ohne das Eigenschaftsniveau des Grundpolymers wesentlich zu beeinflussen (Flammschutzklassifizierung V0 ist nach dem UL-94-Test am 3.2 mm-Prüfstab für transparente Einstellungen erreichbar).

b) Für die laseroptische Datenspeicherung werden Polycarbonate mit kleiner oder auf Null gebrachter Doppelbrechung gewünscht. Eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, besteht in der Wahl von Polycarbonaten, bei denen eine Kompensation entgegengesetzter Doppelbrechungskomponenten innerhalb der Monomer-Einheit möglich ist. Die relativ hohe Doppelbrechung in BPA-Polycarbonat ist auf die „in Reihe“ geschalteten Phenylringe zurückzuführen. Deshalb lässt sich die Doppelbrechung durch den Einbau voluminöser, gut polarisierbarer Seitengruppen in das Bisphenol deutlich senken. Ein Beispiel dafür ist Bisphenol AP (aus Acetophenon und Phenol)<sup>[83]</sup>. (Für eine umfassende Übersicht zu „Polycarbonat und Licht“ siehe<sup>[83b]</sup>.) Eine intramolekulare Kompensation ist auch möglich, wenn die beiden Phenylringe des Bisphenols – über Spiroverknüpfung – eine zueinander senkrechte, fixierte Stellung im Raum einnehmen können. Das ist beispielsweise im 6,6'-Dihydroxy-3,3',3'-tetramethyl-1,1-spiro(bisindan)-Polycarbonat<sup>[80]</sup> der Fall. Das Homopolycarbonat ist nahezu doppelbrechungsfrei, bei Copolycarbonaten mit BPA nimmt die Doppelbrechung mit dem Spiro(bisindan)-Anteil ab.

c) Thermotrope, vollständig aromatische Copolycarbonate erhält man überraschenderweise beim Einbau von mindestens 25 Mol-% 4,4'-Dihydroxydiphenyl-Einheiten (bezogen auf die Summe der Bisphenole) zusammen mit bestimmten anderen Bisphenolen wie 4,4'-Dihydroxydiphenylether<sup>[84]</sup>.

### 3.2. Blockcopolycarbonate

Durch den Einbau von chemisch unterschiedlichen Segmenten – z. B. flexiblen, hydrophilen oder hydrophoben

Blöcken - in die Polycarbonat-Kette ist das Eigenschaftsbild in einem weiten Bereich einstellbar (siehe dazu auch<sup>[51]</sup>). Der Aufbau der molekularen Strukturen dieser segmentierten Polycarbonate geschieht bevorzugt nach dem Triblock (A-B-A) oder dem Multiblockprinzip ((A-B)<sub>n</sub>).

Blockcopolycarbonate werden vorwiegend in homogener Phase in inerten Solventien oder nach den Phasengrenzflächenverfahren synthetisiert. Dabei werden vorgeformte mono- oder bifunktionelle Oligomere eingesetzt.

Durch Umsetzung äquimolarer Mengen hydroxyterminierter Oligomere mit chlorformiatterminierten Oligomeren können exakt alternierende Blockcopolycarbonate erhalten werden. Hingegen führt beispielsweise die gemeinsame Phosgenierung mehrerer hydroxyterminierter Spezies (Bisphenole, Oligomere) zu einer unregelmäßigen, mehr oder weniger statistischen Anordnung. Nur bei gleicher Reaktivität der hydroxyterminierten Komponenten gegenüber Phosgen wird man einen rein statistischen Aufbau erzielen. Wenn sich die Komponenten deutlich in ihrer Reaktivität unterscheiden, entstehen längere Sequenzen aus einer der Komponenten. So resultiert bei der Phosgenierung von Bisphenolen unterschiedlicher Acidität in begrenztem Umfang eine Blockstruktur<sup>[85]</sup>.

### 3.2.1. Aromatische Poly(carbonat-cocarbonate)

Diese Blockcopolymeren werden vorteilhaft in einem zweistufigen Phasengrenzflächenverfahren hergestellt<sup>[86, 87]</sup>. Von den neben BPA eingesetzten Bisphenolen sind TMBPA<sup>[88]</sup>, 3,3',5,5'-Tetrabrombisphenol A und 3,3',5,5'-Tetrachlorbisphenol A<sup>[89, 90]</sup> hervorzuheben. Die Blockcopolymeren weisen höhere Erweichungstemperaturen als die entsprechenden statistisch aufgebauten Copolymeren auf<sup>[89]</sup>.

### 3.2.2. Aromatisch-aliphatische Poly(carbonat-cocarbonate)

Um nach dem Phasengrenzflächenverfahren gemischte aromatisch-aliphatische Polycarbonate zu erhalten, müssen die aliphatischen Hydroxygruppen im allgemeinen vorab in reaktivere Endgruppen überführt werden (siehe Abschnitt 3.2.3).

### 3.2.3. Poly(ether-cocarbonate)

Meist werden zur Synthese von Poly(ether-cocarbonaten) die Dichlorkohlensäureester von Polyoxyethylenglycol oder Polyoxytetramethylenglycol verwendet<sup>[91]</sup>. Unter bestimmten Bedingungen gelingt auch der direkte Einbau der Polyetherdiole im Phasengrenzflächenverfahren<sup>[92]</sup>. Durch den Einbau insbesondere von Polyetherblöcken in BPA-Polycarbonat werden ab etwa 20–30 Gew.-% Weichsegment thermoplastische Elastomere erhalten, die sich zum Teil durch eine bemerkenswerte Kombination von hoher Zugfestigkeit und hohem elastomerem Rückstellvermögen auszeichnen<sup>[93, 94]</sup>.

Diese Blockcopolycarbonate sind für Anwendungen als ölbeständige Elastomere und biokompatible Membranmaterialien entwickelt worden. Zum Trennen polarer von unpolaren Gasen, zur Mikrofiltration, Ultrafiltration, Elek-

trophorese, Dialyse (Blutreinigung) und Umkehrsmose (Meerwasserentsalzung) nutzt man den polaren, hydrophilen Charakter der flexiblen Polyether-Segmente. Die Permeationseigenschaften sind wesentlich besser als bei den weitverbreiteten Cellulosehydrat-Membranen<sup>[51]</sup>.

### 3.2.4. Poly(ester-cocarbonate) mit aliphatischen Polyester-Segmenten

Diese Blockcopolymeren, die beispielsweise Dimersäure<sup>[\*]</sup>/Hexandiol-Polyester als Weichblock enthalten, können durch Phasengrenzflächen-Polykondensation hergestellt werden. Polycarbonat-Elastomere mit einem hohen Gehalt an Dimersäureester als Weichsegment haben Eigenschaften, die sie als Verpackungsmaterial für biologische Flüssigkeiten geeignet scheinen lassen. Segmentpolycarbonate mit weniger als etwa 10 Gew.-% Dimersäure weisen gegenüber vergleichbaren Homopolycarbonaten eine höhere Kälteschlagfestigkeit, eine bessere Entformbarkeit nach thermoplastischer Verarbeitung und eine bessere Spannungsrißbeständigkeit in Gegenwart organischer Solventien auf<sup>[95]</sup>.

### 3.2.5. Poly(siloxan-cocarbonate)

Insbesondere die Poly(siloxan-cocarbonate) aus Polydimethylsiloxan und Bisphenol A zählen zu den bestuntersuchten Blockcopolymeren. Sie werden im allgemeinen durch Cophosgenierung von BPA mit geeignet terminierten Siloxan-Oligomeren hergestellt. Exakt alternierende Poly(siloxan-cocarbonate) wurden durch Umsetzung von hydroxyterminierten Oligocarbonaten entweder mit chlorterminierten Polysiloxanen in Gegenwart tertiärer Amine oder mit dimethylaminoterminierten Polysiloxanen unter thermischer Abspaltung von Dimethylamin erzeugt<sup>[87, 96–100]</sup>.

Durch Variation der Substanzparameter (Mengenverhältnis oder Blocklängen der Komponenten, „Baukastenprinzip“) lässt sich der gesamte Härte- und Deformationsbereich zwischen einem elastomermodifizierten Thermoplasten und einem thermoplastischen Elastomer überstreichen. Das mechanische und optische Eigenschaftsbild hängt ursächlich mit der Zweiphasigkeit zusammen, die durch die Bildung von Domänen unterschiedlicher Größe und Struktur (Mikrophasenentmischung) zustande kommt. Bei geringem Polysiloxan-Anteil bildet die Polycarbonat-Komponente die Matrix, und man erhält ein elastomermodifiziertes Polycarbonat mit hervorragender Tieftemperaturschlagzähigkeit. Bei hohem Polysiloxan-Anteil dagegen liegt ein thermoplastisches Elastomer vor, mit den dispergierten Polycarbonat-Domänen als Bereichen mit physikalischer Vernetzung. Diese ermöglichen eine hohe Dehnungsreversibilität der Polysiloxan-Matrix in einem weiten Temperaturbereich<sup>[101–104]</sup>.

## 3.3. Einbau von tri- und höherfunktionellen Verbindungen

Die Schmelze von linearem BPA-Polycarbonat zeigt bis zu hohen Schergeschwindigkeiten weitgehend Newtonsches

[\*] Dimersäuren sind durch Dimerisierung ungesättigter Fettsäuren erhaltene Dicarbonsäuren mit mindestens zwei Seitenketten und einer Doppelbindung.

Fließverhalten, d. h. die Viskosität ist nahezu unabhängig von der Schergeschwindigkeit. Durch Einbau kleiner Mengen an tri- oder polyfunktionellen, zu Verzweigungen führenden Monomeren wird strukturviskoses, d. h. extrem Nicht-Newtonisches Fließverhalten erzielt (Abb. 5). Für die Verarbeitung bedeutet dies, daß eine Schmelze von verzweigtem Polycarbonat in einem Extruder bei hoher Schergeschwindigkeit leicht fließt, nach Verlassen der profilformenden Austrittsdüse jedoch eine gute Schmelzestandfestigkeit aufweist. Geeignete Verzweigermoleküle müssen nicht nur thermisch stabil sein, sondern ihre funktionellen Gruppen sollen auch die gleiche chemische Reaktivität während der Polykondensation aufweisen. Das ist z. B. bei 1,4-Bis(4,4'-dihydroxytriphenylmethyl)benzol<sup>[105]</sup> erfüllt. Es werden aber auch stickstoffhaltige Verzweigermoleküle beschrieben<sup>[106]</sup>, z. B. 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol, dessen dritte Funktionalität erst nach längerem Kettenaufbau reagiert (→ Langkettenverzweigung).

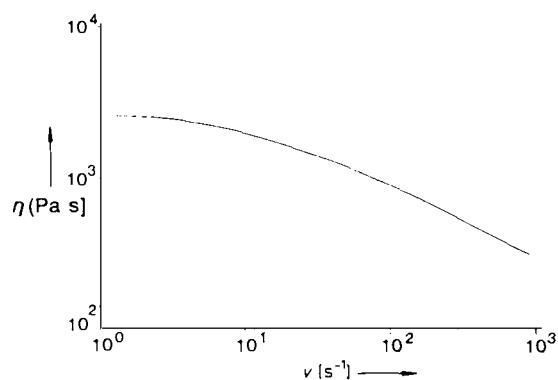


Abb. 5. Schmelzviskosität  $\eta$  von linearem (---) und verzweigtem Polycarbonat (—) bei 300 °C in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit  $v$ .

Verzweigte BPA-Polycarbonate finden insbesondere Verwendung zur Herstellung von Stegdoppelplatten, einem der zur Zeit stärksten Wachstumsträger für Polycarbonat<sup>[2]</sup>, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen: ausgezeichnete Wärmedämmung, Montagefreundlichkeit, geringes Flächengewicht und hohe Formsteifigkeit, kombiniert mit der hervorragenden Zähigkeit des Polycarbonats. Dementsprechend finden Stegdoppelplatten Verwendung bei der Verscheibung von Gewächshäusern, Wintergärten und Vordächern sowie der Abdeckung großer Hallen.

Die effektive Beeinflussung der Schmelzviskosität von BPA-Polycarbonat hat inzwischen auch entsprechende Entwicklungen bei anderen Technischen Thermoplasten, z. B. bei Polyamiden, ausgelöst.

### 3.4. In der Säureeinheit modifizierte Bisphenol-A-Polycarbonate

Ein anderer Ansatz zur Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit von BPA-Polycarbonat besteht darin, starre aromatische Estereinheiten aus Terephthalsäure oder Isophthalsäure und BPA in das Polycarbonat einzuführen, d. h. Polyestercarbonate aufzubauen. Die höheren Glasübergangstemperaturen dieser Polymere erklären sich aus dem Anteil an starren molekularen Einheiten und der Zunahme ihrer Länge,

der Persistenzlänge (Abb. 6), da die Bewegungsmöglichkeiten der Polymerketten um so stärker abnehmen, je starrer die Ketten sind.

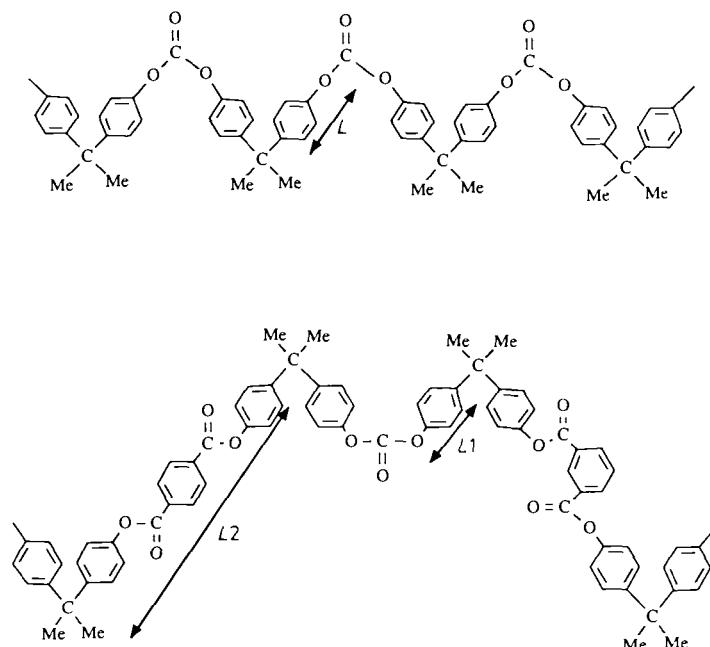


Abb. 6. Unterschiede in den Persistenzlängen  $L$  bei Polycarbonaten und aromatischen Polyestercarbonaten.

Dabei tritt aber keine gravierende Einschränkung der Beweglichkeit der Carbonatgruppe wie bei TMBPA-Polycarbonat auf, d. h. diese aromatischen Polyestercarbonate sind bei Raumtemperatur ähnlich zäh wie BPA-Polycarbonat. Allerdings ist aufgrund stärkerer „physikalischer Vernetzung“ (infolge höherer Verhakungsdichte, siehe dazu<sup>[81, 107–109]</sup>) die Schmelzviskosität deutlich höher als bei BPA-Polycarbonat, was besonders die Herstellung von Formteilen mit langen und engen Fließwegen etwas erschwert (siehe dazu die Tabellen 5–7).

Trotz der höheren Schmelzviskosität haben die von Bayer, General Electric und Unitika, Japan, hergestellten technischen aromatischen Polyestercarbonate, deren Wärmeformbeständigkeit ( $T_g$ ) in Abhängigkeit vom aromatischen Esteranteil zwischen 150 und ca. 190 °C liegt, für diesen Wärmeformbeständigkeitsbereich typische Anwendungen in der Elektrotechnik, Elektronik und Lichttechnik, im Kraftfahrzeugssektor, in der Medizin- und Labortechnik und bei Haushaltsgeräten gefunden.

Das Prinzip, die Wärmeformbeständigkeit durch den Einbau starrer aromatischer Einheiten zu erhöhen, ist durchaus verallgemeinerbar und wird in jüngster Zeit auch auf dem Polyamid-Gebiet genutzt (neue aromatisch-aliphatische Polyamide der BASF AG, Ultramid T\*, und der Amoco, Amodel®).

In der Literatur wird als weitere Möglichkeit zur Modifizierung der Polycarbonat-Struktur der partielle Ersatz von Carbonat- durch Phosphonat-Einheiten beschrieben, wobei aromatische Polyphosphonatcarbonate erhalten werden. Diese thermoplastischen Materialien sind (halogenfrei) sehr schwer entflammbar<sup>[5]</sup>, allerdings werden sie z. B. als Flammeschutzadditive technisch nicht genutzt, da noch effek-

tivere Flammenschutzadditive zur Verfügung stehen (siehe Abschnitt 5).

#### 4. Endgruppenvariation

Die üblichen praxisrelevanten linearen BPA-Polycarbonate haben eine Molmasse  $M_w$  von etwa 22000 bis etwa 35000  $\text{g mol}^{-1}$ . Ihre Schmelzeviskosität ist relativ hoch, so daß Formteile mit einer extremen Feinprägung der Oberfläche, z. B. Musik-CDs, nur unvollkommen hergestellt werden können. Zur Regelung der Molmasse und Begrenzung der Schmelzeviskosität werden im allgemeinen Phenol und *p*-tert-Butylphenol als Endgruppen eingesetzt.

Eine deutliche Absenkung der Molmasse unter 22000  $\text{g mol}^{-1}$  und die damit verbundene Verringerung der Schmelzeviskosität, wie sie z. B. für die CD-Herstellung wünschenswert ist, kann ohne Einbuße bei den mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Zähigkeit, mit den genannten Endgruppen-Monomeren nicht erreicht werden.

Die Verwendung von *p*-Alkylphenolen mit einem verzweigten Alkyrest aus acht oder neun C-Atomen ermöglicht die Herstellung von extrem leicht fließenden Polycarbonaten mit einer Molmasse von etwa 18000  $\text{g mol}^{-1}$ , die für den praktischen Einsatz genügend schlagzäh sind<sup>[110]</sup>. Die Verbesserung der Schlagzähigkeit ist auf einen zusätzlichen Relaxationsprozeß auf der Hochtemperaturflanke der  $\gamma$ -Nebenrelaxation zurückzuführen. Diese Polycarbonate fließen so leicht und so gleichmäßig, daß beim Erstarren keine entropieelastischen Spannungen eingefroren werden, die zu einer höheren optischen Doppelbrechung führen. Den Zusammenhang zwischen Eigenschaftsniveau, Schmelzindex MFI und Molmasse für das von Bayer unter dem Handelsnamen Polycarbonat CD 2000 vertriebene endgruppenmodifizierte Polycarbonat zeigt Abbildung 7.

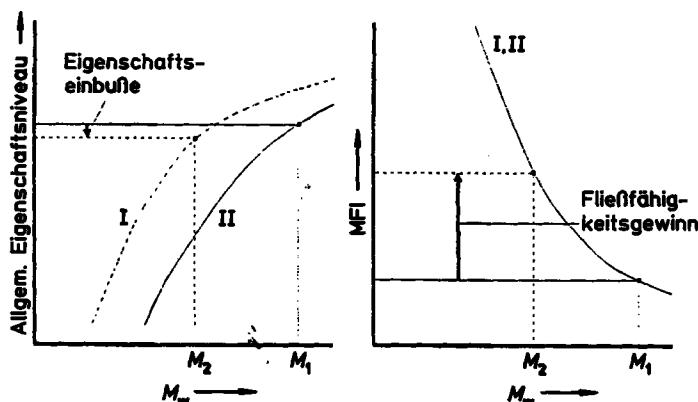


Abb. 7. Zusammenhang zwischen dem allgemeinen Eigenschaftsniveau, dem Schmelzindex MFI und der Molmasse  $M_w$  für einen CD-Typ (I) und für Standard-Polycarbonat (II).

Derartige Polycarbonate mit verzweigten längerkettigen *p*-Alkylphenyl-Endgruppen ermöglichen die Herstellung von hochwertigen Compact Discs, bei denen die Daten in Form von Kavitäten, den Pits, mit einer Tiefe von einem Viertel der Wellenlänge des zur Abtastung verwendeten Laserlichtes auf der Oberfläche der Trägerplatte aus Polycarbonat präzise digital gespeichert sind (Abb. 8). Außerdem ist die optische Doppelbrechung so erniedrigt, daß die

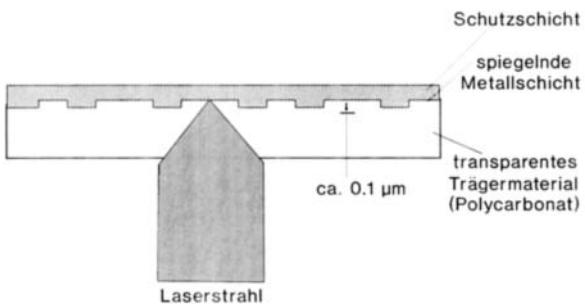


Abb. 8. Schematischer Aufbau einer Musik-CD.

digitalen Informationen sehr genau laseroptisch abgelesen werden können<sup>[5]</sup>. Die Entwicklung ist inzwischen so weit fortgeschritten, daß die Cycluszeit der Herstellung einer CD – als Maß der Produktivität –, die 1984 noch 15 bis 20 Sekunden betrug, auf ca. 7 Sekunden im Jahre 1990 gesenkt werden konnte und daß 1990 weltweit bereits über 1.15 Milliarden CDs aus etwa 23 000 t Polycarbonat hergestellt wurden. Diese Entwicklung hat nach der Schellack-Platte und der PVC-Langspielplatte den Musikwiedergabemarkt geradezu revolutioniert<sup>[2]</sup>.

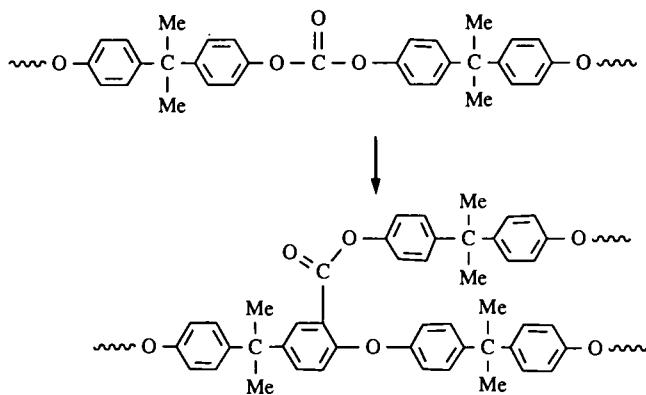
#### 5. Eigenschaftsbeeinflussung durch Additive

Stellvertretend für das weite Feld der Additive (für eine umfassende Darstellung siehe<sup>[5]</sup>) sollen hier die Flammenschutzadditive erwähnt werden, obwohl bei BPA-Polycarbonat die inhärente Flammwidrigkeit (Sauerstoff-Index 26) anders als bei vielen Technischen Thermoplasten bereits für eine Vielzahl von Anwendungen ausreicht.

Die erste Generation der Flammenschutzadditive zur weiteren Verbesserung des Flammeschutzes von Polycarbonat beruht wie allgemein bei Technischen Thermoplasten auf aromatischen Halogenverbindungen, hier entweder in Form von Tetrabrombispinol-A-Oligocarbonat als Additiv oder direkt als Copolycarbonat aus BPA und Tetrabrombispinol A. Diese Flammenschutzadditive haben jedoch den Nachteil, daß im Brandfall Bromwasserstoff entsteht, der unter anderem Korrosion verursachen kann. Selbst bei der Herstellung und Verarbeitung sind aus Korrosionsgründen für die Spritzgußanlagen speziell legierte Stähle erforderlich.

Mit einer zweiten Generation von Flammenschutzadditiven für Polycarbonat ist ein Weg ohne Chlor und Brom gefunden worden, dessen Prinzip auch der Schlüssel zur Flammenschutzverbesserung bei anderen Thermoplasten sein könnte. Es handelt sich bei diesen Additiven um Alkalimetallsalze von bestimmten Sulfonsäuren, insbesondere von Perfluoralkylsulfonsäuren<sup>[111]</sup>, von denen weniger als 0.1 Gew.-% ausreicht, so daß das Polycarbonat transparent bleibt und die mechanischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden.

Die Wirkungsweise beruht darauf, daß das Alkalimetallsulfonat erst im Brandfall eine Fries-Umlagerung auslöst, die zu einer Verzweigung oder Vernetzung des Polycarbonats führt (Schema 4)<sup>[112, 113]</sup>. Hierdurch wird die Schmelze hinter der Flammfront gegen brennendes Abtropfen stabilisiert und die Bildung einer stärker abschirmenden Kohleschicht begünstigt. Der Flammenschutz kann durch Verwendung von verzweigtem und damit strukturviskosem Polycarbonat noch weiter erhöht werden.



Schema 4. Die der flammhemmenden Wirkung von Alkalimetallsulfonaten zugrundeliegende Fries-Umlagerung.

## 6. Polycarbonat-Mischungen (Blends)

Innerhalb der Familie der Polycarbonate findet man eine Reihe von interessanten Mischbarkeitseffekten<sup>[114-116]</sup> (siehe dazu auch<sup>[5]</sup>). Mischbarkeit über den gesamten Zusammensetzungsbereich beobachtet man z. B. bei den Polycarbonaten aus TMBPA und BPA, TMBPA und Bisphenol Z, TMBPA und Bisphenol TMC sowie BPA und Bisphenol Z.

Das TMBPA-Polycarbonat eignet sich also quasi als „Universal-Mischungspartner“, wenn Einphasigkeit erreicht werden soll. Die wesentliche Ursache dafür muß sein, daß die vier Methylgruppen durch ihren „Abschirmungscharakter“ Eigenwechselwirkungen, d. h. Wechselwirkungen zwischen Teilen des TMBPA-Polycarbonat-Moleküls, wenig begünstigen. Damit in Zusammenhang steht auch die im Vergleich zu den anderen Polycarbonaten geringe Cohäsionsenergieladung von TMBPA-Polycarbonat.

Mischungen aus BPA-Polycarbonat und TMBPA-Polycarbonat zeigen im gesamten Temperaturbereich ein den entsprechenden Copolycarbonaten sehr ähnliches Relaxationsverhalten: Die für die beiden Mischungspartner typischen  $\gamma$ -Relaxationsgebiete variieren je nach Zusammensetzung in der Intensität, nicht aber in der Temperaturlage. Das bedeutet, daß die für die Relaxation entscheidenden lokalen Platzwechselprozesse in erster Linie intramolekulare Natur sind.

Zweiphasigkeit mit einer geringen partiellen Mischbarkeit findet man dagegen beispielsweise bei den beiden Polycarbonaten aus BPA und Bisphenol TMC. In diesem Fall kann man Einphasigkeit erzielen, indem man Copolycarbonate geeigneter Zusammensetzung mit einem der beiden Homopolycarbonate mischt. Auch dieses Beispiel belegt die große Variationsbreite von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch Nutzung des „Baukastenprinzips der Polycarbonat-Familie“.

Ebenfalls von großer wissenschaftlicher und teilweise auch technischer Bedeutung sind Mischungen aus Polycarbonaten und Vinylthermoplasten; Tabelle 8 enthält einige ausgewählte Beispiele. Aus dieser Palette haben vor allem zwei Systeme eine technische Bedeutung erlangt: BPA-PC/SAN und BPA-PC/PBT (sowie BPA-PC/PET). Beide Systeme bedürfen im allgemeinen einer zusätzlichen Elastomerkomponente (z. B. eines speziellen Ppropfpolymers auf Elastomerbasis), um höhere Zähigkeit bei Schlagbeanspruchung,

Tabelle 8. Beispiele für Mischungen aus Polycarbonaten und Vinylthermoplasten.

Mischung [a]	Mischbarkeitsbeurteilung (siehe auch [115, 116]) [b]
BPA-PC/PS	zweiphasig mit geringer partieller Mischbarkeit
BPA-PC/SAN28 [c]	zweiphasig mit etwas stärkerer partieller Mischbarkeit
BPA-PC/PMMA	zweiphasig mit ausgeprägter partieller Mischbarkeit, LCST [d] bei ca. 180 °C
TMBPA-PC/PS	volle Mischbarkeit mit LCST [d] bei ca. 240 °C [117]
TMBPA-PC/SAN	Mischungszustand durch den Acrylnitril-Gehalt des SAN-Mischungspartners stark steuerbar
TMBPA-PC/SMA	Maleinsäureanhydrid-Gehalt des SMA-Mischungspartners für den Mischungszustand bestimmt [e]
BPA-PC/PBT	Volle Mischbarkeit kann auftreten; die thermisch-mechanische Vorgeschichte ist für den Mischungszustand außerordentlich wichtig. Die Entmischung der PBT-Komponente wird durch deren Kristallisationsneigung und durch das Ausmaß der Umesterungen gesteuert.
BPA-PC/PET	keine volle Mischbarkeit wie im obigen Fall, sondern nur partiell mischbar
BPA-PC/Poly-( $\epsilon$ -caprolacton)	volle Mischbarkeit wie mit vielen anderen aliphatischen Polyestern

[a] Für Abkürzungsklärungen siehe Abb. 1; SAN = Styrol/Acrylnitril-Copolymer, SMA = Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer. [b] Bezogen auf die übliche Mischungsherstellung im Schmelzbereich mit anschließender rascher Abkühlung. [c] SAN mit 28 Gew.-% Acrylnitril. [d] LCST = Lower Critical Solution Temperature.

insbesondere im Tieftemperaturbereich, zu gewährleisten. Man erhält dadurch ternäre oder quaternäre Systeme hoher Komplexität. Damit kommen neben den partiellen Mischbarkeiten der oben genannten Komponenten, die eine Phasenankopplung ermöglichen, Deformationsmoden ins Spiel, die sowohl von den Deformationsmechanismen der Mischungspartner (wie Polycarbonat und SAN) als auch von den morphologischen Gegebenheiten des Gesamtsystems abhängen. In allen Fällen ist jedoch die Polycarbonat-Komponente bestimend für den Charakter des betreffenden Mehrphasensystems.

### 6.1. Polycarbonat-ABS-Blends

Die Sonderstellung der Polycarbonat-ABS-Blends ist an dem starken Absatzwachstum seit ihrer Markteinführung 1967 zu erkennen. 1986 hatte das Marktvolumen in Europa, den USA und Japan schon 29 000 t erreicht. Für 1996 wird bei einem sogar gegenüber Polycarbonat überproportionalen jährlichen Wachstum von 12–13% ein Marktvolumen von knapp 100 000 t erwartet. Der Grund für diesen Erfolg liegt in einer besseren Kosten/Eigenschafts-Relation. Vor-

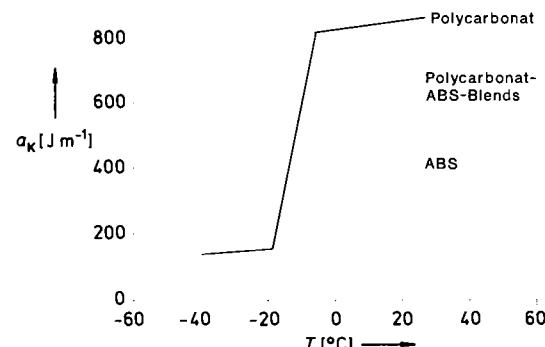


Abb. 9. Zäh-Spröd-Übergang von Polycarbonat, ABS-Polymeren und Polycarbonat-ABS-Blends ( $\alpha_k$  = Kerbschlagzähigkeit).

wiegend werden diese Produkte im Kfz-Innenraum und -Außenbereich sowie in der Elektrik und der Elektronik eingesetzt.

Die herausragende Eigenschaft der Polycarbonat-ABS-Blends ist die synergistische Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen (Abb. 9), deren prinzipielle Ursache die genannte partielle Mischbarkeit zwischen BPA-Polycarbonat und SAN ist<sup>[118]</sup>.

In der Praxis haben vor allem flammhemmend ausgerüste Polycarbonat-ABS-Blends eine hohe und weiter wachsende Bedeutung erlangt, wobei den inzwischen in den Markt eingeführten Chlor- und Brom-freien Blends die Zukunft gehören wird. Der durch die Kombination von organischen Phosphorverbindungen mit fein dispergiertem Polytetrafluorethylen als Additiv erreichte Flammenschutz<sup>[119]</sup> hat Signalwirkung für andere Technische Thermoplaste.

## 6.2. Polycarbonat-Polyester-Blends

Die zweite Klasse der Polycarbonat-Blends von besonderer Bedeutung, die der elastomermodifizierten Polycarbonat-Polyester-Blends, hatte 1986, d. h. bereits sechs Jahre nach der Markteinführung, einen weltweiten Verbrauch von 30000 t erreicht. Mit einem ebenfalls deutlich überdurchschnittlichen Wachstum wird 1991 ein Verbrauch von ca. 70000 t erwartet. Dieses außerordentliche Wachstum beruht im wesentlichen auf der Kombination von guter Wärmeformbeständigkeit mit hoher Zähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit, die für den Einsatz im Kfz-Außenbereich von großer Bedeutung sind. Über die Zusammensetzung lassen sich die Polymer-Eigenschaften in einem so weiten Bereich verändern, daß für jede Anwendung maßgeschneiderte Blends möglich sind. Beispielsweise wurden Blends aus Polycarbonat, Polyethylenterephthalat und Elastomer entwickelt, aus denen decklackierbare Stoßfänger für Kraftfahrzeuge hergestellt werden, die bis unter  $-20^{\circ}\text{C}$  Stöße bis zu  $8 \text{ km h}^{-1}$  ohne bleibende Verformung absfangen und die gegen Benzin beständig sind.

## 7. Ausblick

Nach dem bisher Gesagten könnte man der Meinung sein, durch die intensive Nutzung der polymerchemischen und -physikalischen Prinzipien seien die Möglichkeiten beim Polycarbonat stärker als bei anderen Technischen Thermoplasten ausgereizt. Das Gegenteil ist der Fall! Gerade hier ist man in der Theorie, z. B. der Computersimulation des polymeren Festkörpers (Statik wie Dynamik), weiter als bei anderen Technischen Thermoplasten (siehe<sup>[120-122]</sup>), was darauf hoffen läßt, daß aus direkten Einblicken in die Mirostruktur neue Anleitungen zum chemischen und technischen Handeln resultieren.

Eingegangen am 25. April,  
veränderte Fassung am 2. August 1991 [A 846]

[1] H. Schnell, *Angew. Chem.* **68** (1956) 633-640.

[2] K. Kircher, *Kunststoffe* **80** (1990) 1113-1117.

[3] A. S. Wood, *Mod. Plast. Int.* **19** (1989), Nr. 12, S. 39-42.

[4] D. N. Fox, *ANTEC-Paper*, Chicago 1985.

[5] D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, W. Nouvertne: *Polycarbonates (Encycl. Polym. Sci. Eng.*, **11** (1988) 648-718.

- [6] H.-J. Buysch, H. Krimm, DE-A 2447348 (1974), Bayer AG.
- [7] U. Romano, R. Tesei, M. M. Mauri, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19** (1980) 396-403.
- [8] G. L. Curnutt, EP-A 269718 (= WO 87/07601) (1986), Dow Chem. Co.
- [9] H. Krimm, H.-J. Buysch, H. Rudolph, EP-A 000879 (1977), Bayer AG.
- [10] H. Krimm, H.-J. Buysch, H. Rudolph, EP-A 000880 (1977), Bayer AG.
- [11] G. Illuminati, U. Ramano, R. Tesei, DE-A 2528412 (1974), Snamprogetti S.p.A.
- [12] U. Romano, R. Tesei, DAS 2552907 (1974), Anic S.p.A.
- [13] J. E. Hallgren, DE-A 3408921 (1982), General Electric Co.
- [14] V. Mark, DE-A 3445552 (1983), General Electric Co.
- [15] V. Mark, DE-A 3445553 (1983), General Electric Co.
- [16] Y. Kiso, Y. Matsunaga, EP-A 338760 (1988), Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.
- [17] D. J. Brunelle, *Makromolecular Reports A* **28** (2) (1991) 95-102.
- [18] T. Sakashita, T. Shimoda, EP-A 351168 (1988), GE Plastics Japan Ltd.; EP-A 360578 (1988), GE Plastics Japan Ltd.
- [19] D. J. Brunelle, US-A 4330664 (1979), General Electric Co.
- [20] T. Horikawa, T. Takeda, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 62158719 (1986), Daicel Chemical Industries Ltd.; *Chem. Abstr.* **107** (1987) 237569h.
- [21] K. Tominari, A. Kanazawa, Y. Shigeta, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153923 (1988), Nippon G. E. Plastics K. K.; *Chem. Abstr.* **113** (1990) 133138z.
- [22] K. Tominari, A. Kanazawa, Y. Shigeta, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153924 (1988), Nippon G. E. Plastics K. K.; *Chem. Abstr.* **113** (1990) 133140u.
- [23] K. Tominari, A. Kanazawa, Y. Shigeta, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153925 (1988), Nippon G. E. Plastics K. K.; *Chem. Abstr.* **113** (1990) 133165t.
- [24] K. Tominari, A. Kanazawa, Y. Shigeta, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153926 (1988), Nippon G. E. Plastics K. K.; *Chem. Abstr.* **113** (1990) 133139a.
- [25] K. Tominari, A. Kanazawa, Y. Shigeta, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153927 (1988), Nippon G. E. Plastics K. K.; *Chem. Abstr.* **113** (1990) 133137y.
- [26] D. Morinaka, H. Imada, S. Kawase, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 109591 (1977), Teijin Ltd.; *Chem. Abstr.* **88** (1978) 74881b.
- [27] S. Fukuoka, T. Watanabe, T. Dozono, EP-A 338085 (1989), Asahi Chemical Industry Co. Ltd.
- [28] I. Fukawa, S. Fukuoka, K. Komiya, Y. Sasahi, EP-A 403657 (= WO 90/7536) (1990), Asahi Chemical Industry Co. Ltd.
- [29] D. J. Brunelle, W. E. Smith, DE-A 2950136 (1978), General Electric Co.
- [30] H. Krimm, H.-J. Buysch, H. Rudolph, EP-B 39452 (1980), Bayer AG.
- [31] D. A. Bolon, J. E. Hallgren, US-A 4452968 (1983), General Electric Co.
- [32] B. Hudson, EP-A 299773 (1987), BP Chemicals Ltd.
- [33] T. Watanabe, M. Chiyono, S. Shinsuke, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 63205318 (1987), Asahi Chemical Industry Co. Ltd.; *Chem. Abstr.* **110** (1989) 95991a.
- [34] T. Watanabe, M. Chono, S. Fukuoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 63223035 (1987), Asahi Chemical Industry Co. Ltd.; *Chem. Abstr.* **110** (1989) 155052g.
- [35] M. K. Akkapeddi, B. T. De Bona, Y.-C. Lai, D. C. Prevorsek, US-A 4398018 (1981), Allied Corporation.
- [36] H. Brinkmeyer, M. Schmidt, H. Perrey, A. El Sayed, EP-A 132637 (1986), Bayer AG.
- [37] Y.-C. Lai, B. T. De Bona, D. C. Prevorsek, *J. Appl. Polym. Sci.* **36** (1988) 819.
- [38] J. E. Hallgren, DE-A 2738437 (1976), General Electric Co.
- [39] A. J. Chalk, DE-A 2738487 (1976), General Electric Co.
- [40] J. E. Hallgren, DE-A 2738488 (1976), General Electric Co.
- [41] A. J. Chalk, DE-A 2815501 (1978), General Electric Co.
- [42] J. E. Hallgren, DE-A 2815520 (1976), General Electric Co.
- [43] J. E. Hallgren, US-A 4349485 (1979), General Electric Co.
- [44] D. A. Bolon, J. E. Hallgren, DE-A 3410428 (1983), General Electric Co.
- [45] T. C.-T. Chang, EP-A 350697 (1988), General Electric Co.
- [46] T. C.-T. Chang, EP-A 350700 (1988), General Electric Co.
- [47] J. E. Hallgren, DE-A 2738519 (1976), General Electric Co.
- [48] A. J. Chalk, DE-A 2738520 (1976), General Electric Co.
- [49] J. E. Hallgren, DE-A 2815512 (1978), General Electric Co.
- [50] J. E. Hallgren, DE-A 2949936 (1978), General Electric Co.
- [51] D. A. Bolon, T. B. Gorczyca, J. E. Hallgren, US-A 4533504 (1982), General Electric Co.
- [52] S. Fukuoka, H. Ogawa, T. Watanabe, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 01165551 (1987), Asahi Chemical Industry Co. Ltd.; *Chem. Abstr.* **112** (1990) 76618j.
- [53] H. Schnell, L. Bottenbruch, *Makromol. Chem.* **57** (1962) 1-11.
- [54] A. Horbach, H. Vernaleken, K. Weirauch, *Makromol. Chem.* **181** (1980) 111-124.
- [55] D. J. Brunelle, T. L. Evans, T. G. Shannon, E. P. Boden, K. R. Stewart, L. P. Fontana, D. K. Bonauto, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **30** (1989) 567-670.
- [56] E. P. Boden, D. J. Brunelle, T. G. Shannon, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **30** (1989) 571-572.
- [57] T. L. Evans, C. B. Berrnan, J. C. Carpenter, D. Y. Choi, D. A. Williams, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **30** (1989) 573-574.

- [58] K. R. Stewart, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 30 (1989) 575–576.
- [59] N. R. Rosenquist, L. P. Fontana, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 30 (1989) 577–578.
- [60] T. L. Guggenheim, S. J. McCormick, J. J. Kelly, D. J. Brunelle, A. M. Colley, E. P. Boden, T. G. Shannon, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 30 (1989) 579–580.
- [61] J. A. Cella, J. J. Talley, J. M. Fukuyama, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 30 (1989) 581–582.
- [62] H. Schnell, *Polym. Rev.* 9 (1964).
- [63] H. Schnell, *Ind. Eng. Chem.* 51 (1959) 157.
- [64] H. Schnell, *Plast. Inst. Trans. J.* 28 (1960) 143.
- [65] W. J. Jackson, Jr., J. R. Caldwell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 2 (1963) 246.
- [66] V. Serini, D. Freitag, H. Vernaleken, *Angew. Makromol. Chem.* 55 (1976) 175–189.
- [67] V. Serini, F. Müller, W. Nising, H.-J. Buysch, D. Freitag, H. Kauth, EP-B 143 386 (1984), Bayer AG.
- [68] G. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, E. V. Korovina, N. M. Zimmer, *Vysokomol. Soedin. Ser. A* 12 (1970) 1739–1744; *Chem. Abstr.* 73 (1970) 110417f.
- [69] E. C. Gilbert, G. D. Brindell, *Coat. Plast. Prepr. Pap. Meet. (Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem.)* 34 (1974) 136.
- [70] H. Haupt, H. Vernaleken, K. Weirauch, U. Haberland, DE-A 2462470 (1974), Bayer AG.
- [71] P. W. Morgan, *Macromolecules* 3 (1970) 536.
- [72] R. P. Kambour, J. E. Corn, S. Miller, G. E. Niznich, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 3275.
- [73] R. P. Kambour, W. V. Ligon, R. R. Russell, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16 (1978) 327.
- [74] M. S. Lin, E. M. Pearce, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 2659.
- [75] P. W. Morgan, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 2 (1964) 437.
- [76] J. McClendon, DE-A 2637003 (1977), Dow Chemical Co.
- [77] V. Serini, G. Friedhofen, D. Freitag, J. Heuser, DE-A 2615038 (1976), Bayer AG.
- [78] V. Serini, D. Freitag, L. Bottenbruch, H. Rudolph, DE-A 2901668 (1988), Bayer AG.
- [79] K. C. Stueben, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 3 (1965) 3209.
- [80] G. R. Falter, J. C. Lynch, EP-A 287887 (1988), General Electric Co.
- [81] L. Morbitzer, U. Grigo, *Angew. Makromol. Chem.* 162 (1988) 87–107; G. Weymans, K. Berg, L. Morbitzer, U. Grigo, *ibid.* 162 (1988) 109–121.
- [82] D. Freitag, U. Westeppe, *Angew. Makromol. Chem. Rapid Commun.* 12 (1991) 95–99.
- [83] a) G. H. W. Buning, *Proc. Int. Symp. Optical Memory ISOM 1987* (Tokyo), Poster WC 23; b) G. Kämpf, D. Freitag, W. Witt, *Angew. Makromol. Chem.* (1990) 243–272.
- [84] H. R. Kricheldorf, D. Lübbers, *Macromolecules* 23 (1990) 2656–2662.
- [85] D. W. Fox, R. R. Gallucci, E. N. Peters, G. F. Smith, *Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. Baltimore-Washington Sect.* 1985, 951.
- [86] J. P. Critchley, V. C. R. McLoughlin, J. Thrower, I. M. White, *Chem. Ind. (London)* 28 (1969) 934–936.
- [87] A. Noshay, J. E. McGrath: *Block Copolymers*, Academic Press, Orlando, FL, USA 1977.
- [88] V. Serini, H. Vernaleken, H. Schnell, DE-A 2211956 (1972), Bayer AG.
- [89] S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, A. K. Mikitaev, V. M. Gladyshev, *Vysokomol. Soedin. Ser. A* 12 (1970) 1424; *Chem. Abstr.* 73 (1970) 56658v.
- [90] K. Kohyama, K. Nakamura, A. Matsuno, EP-B 61060 (1982), Mitsubishi Chemical Ind., Ltd.
- [91] S. H. Merill, *J. Polym. Sci.* 55 (1961) 343.
- [92] M. Schreckenberg, R. Dhein, R. Lange, W. Waldenrath, DE-A 3408803 (1984), Bayer AG.
- [93] E. P. Goldberg, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 4 (1964) 707.
- [94] S. H. Merill, S. E. Petrie, *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* 3 (1965) 2189.
- [95] R. Dhein, D. Neger, M. Schreckenberg, L. Morbitzer, W. Nouvertne, *Angew. Makromol. Chem.* 139 (1986) 157.
- [96] H. A. Vaughn, Jr., US-A 3189662 (1961), General Electric Co.
- [97] W. D. Merritt, Jr., J. H. Vestergaard, US-A 3821325 (1978), General Electric Co.
- [98] W. D. Merritt, Jr., US-A 3832419 (1973), General Electric Co.
- [99] W. Büchner, W. Noll, B. Bressell, DE-A 2162418 (1971), Bayer AG.
- [100] D. W. Dwight, J. E. McGrath, A. R. Beck, J. S. Riffle, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Polym. Prepr.* 20 (1979) 702.
- [101] H. A. Vaughn, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 7 (1969) 569.
- [102] D. G. Le Grand, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 7 (1969) 579.
- [103] R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 7 (1969) 573.
- [104] M. Narkis, A. V. Tobolsky, *J. Macromol. Sci. Phys.* B4 (1970) 877.
- [105] D. Freitag, U. Haberland, H. Krimm, DE-A 2113347 (1972), Bayer AG.
- [106] K. Idel, D. Freitag, W. Nouvertne, DE-A 2500092 (1976), Bayer AG.
- [107] D. C. Prevorsek, B. T. De Bona, *J. Macromol. Sci. Phys.* B19(4) (1981) 605–622; *ibid.* 25(4) (1986) 515.
- [108] D. C. Prevorsek, Y. Kestan, B. T. De Bona, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr.* 20 (1979) 187–190.
- [109] R. A. Mendelson, *Polym. Eng. Sci.* 23 (1983) 79–85.
- [110] D. Freitag, W. Nouvertne, K. Burkhardt, F. Kleiner, DE-A 2842005 (1980), Bayer AG.
- [111] W. Nouvertne, DE-A 1930257 (1970), Bayer AG.
- [112] R. P. Carter, G. E. Reinert, *Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. N.Y. Sect.* 1980, 5–8.
- [113] L. S. Thomas, S. A. Ogoe, *Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. Baltimore-Washington Sect.* 1985, 1000–1002.
- [114] R. Plaetschke, L. Morbitzer, U. Grigo, U. Westeppe: Mixing Aspects of Polycarbonates, an Important Class of Engineering Plastics, Vortrag IUPAC-Tagung, Montreal 1990.
- [115] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw: *Polymer-Polymer-Miscibility*, Academic Press, New York 1979.
- [116] L. A. Utracki: *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, München 1989.
- [117] R. Casper, L. Morbitzer, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59 (1977) 1–35.
- [118] L. Morbitzer, H. J. Kreß, C. Lindner, K. H. Ott, *Angew. Makromol. Chem.* 132 (1985) 19–42.
- [119] H. J. Kress, F. Müller, C. Lindner, H. Peters, J. Bueckers, DE-A 3523314 (1987), Bayer AG.
- [120] K. Sommer: Theoretisch-experimentelle Korrelation zwischen chemischer Primärstruktur und Eigenschaftsphänomenen bei Polykondensaten, Vortrag 2. Symposium Materialsforschung des BMFT, Dresden 1991.
- [121] D. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules* 19 (1986) 397.
- [122] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann, K. Kremer, *J. Phys. (Paris)* II 1 (1991) 37.

## Nur Kopieren ist teurer ...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die „Angewandte“ für zehn Mark und ein paar Zerquetschte jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite! **Interessiert?** Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Schork an (Tel. 06201/606-199), oder schicken Sie ihr ein Fax (06201/606-184). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

**VCH-Leserservice, Postfach 101161, 6940 Weinheim.**