

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

68. Jahrgang · Nr. 20 · Seite 633–660 · 21. Oktober 1956

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Polycarbonate, eine Gruppe neuartiger thermoplastischer Kunststoffe

Herstellung und Eigenschaften aromatischer Polyester der Kohlensäure*)

Von Dr. H. SCHNELL, Farbenfabriken Bayer AG., Krefeld-Uerdingen

Nach einem Plenarvortrag anlässlich der GDCh-Vortragstagung in Hamburg am 22. September 1956

Aus den leicht zugänglichen 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen lassen sich durch Umsetzung mit Phosgen oder durch Umesterung mit Kohlensäure-diestern Polykohlensäureester erhalten. Deren physikalische und chemische Prüfung ergab eine Reihe wertvoller Eigenschaften, die dieser Kunststoffklasse wesentliche Anwendungsbereiche erschließen.

Stand der Technik

Linear aufgebaute Polyester, wie sie durch Polykondensation aus Dicarbonsäuren und bifunktionellen Alkoholen sowie aus Oxycarbonsäuren oder deren Lactonen zugänglich sind, wurden bereits 1917 von F. Hofmann¹⁾ hergestellt und 1929 von W. H. Carothers²⁾ systematisch untersucht. Sie stellen, je nach der Zusammensetzung, viscose Öle oder meist unterhalb 100 °C schmelzende, sehr kristallisationsfreudige makromolekulare Substanzen dar. Z. T. können sie zu streckbaren Filmen und Fasern mit günstigen Festigkeitseigenschaften verarbeitet werden.

Die aliphatischen Polyester konnten auf Grund ihres niedrigen Schmelzpunktes, ihres hydrophilen Charakters und ihrer leichten Verseifbarkeit keine größere Bedeutung erlangen. Im Gegensatz dazu besitzt der von I. R. Whinfield und I. T. Dickson³⁾ erstmals hergestellte hochmolekulare Polyester aus Terephthalsäure und Äthylen-glykol wesentlich günstigere Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt liegt bei 265 °C. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, nimmt weniger als 0,5% Wasser auf, besitzt eine gute Beständigkeit gegen verseifende Agentien und läßt sich aus der Schmelze zu streckbaren Fasern und Filmen mit guten Festigkeitseigenschaften verarbeiten.

Allerdings ist die Kristallisationstendenz dieses Polymeren so groß, daß unverstreckte Formkörper bei langerem Lagern oder rasch bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluß von Quellungsmitteln durch Kristallisation undurchsichtig und spröde werden⁴⁾. Auf Grund dieser Eigenschaft ist die Verwendung von Polyäthylterephthalat auf Formkörper wie Filme und Fasern beschränkt, die durch Verstrecken orientiert werden können.

Wir stellten uns nun im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Polyestergebiet die Aufgabe, hochschmelzende Polyester mit Kunststoffcharakter herzustellen.

*) Die in diesem Bericht zusammengefaßten Arbeiten wurden 1953–1956 im Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium des Werkes Uerdingen der Farbenfabriken Bayer AG. ausgeführt. An der experimentellen Bearbeitung waren in erster Linie beteiligt Dr. L. Botzenbruch, Dr. G. Fritz, Dr. H. Krimm (Polycarbonate und Ausgangsmaterialien) und Dr. K. H. Meyer (Ausgangsmaterialien).

¹⁾ DRP. 318222 1917; Friedl. Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. 13, 184 [1916–1921].

²⁾ W. H. Carothers u. J. A. Arvin, J. Amer. chem. Soc. 51, 2560 [1929]; Collected Papers Interscience Publishers, New-York, 1940.

³⁾ EP. 578079 [1946]; Chem. Abstr. 41, 1495 e [1947].

⁴⁾ L. E. Amborsky u. D. W. Fiterl, Ind. Engng. Chem. 45, 2290 [1953].

Auf Grund der reichhaltigen wissenschaftlichen und Patentliteratur und unserer eigenen Erfahrungen auf dem Polyestergebiet war es unwahrscheinlich, aus den üblicherweise verwendeten leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien Polyester mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Wir zogen deshalb die Kohlensäure in den Kreis unserer Untersuchungen ein, die formal als das erste Glied der homologen Reihe der bifunktionellen organischen Carbonsäuren betrachtet werden kann und die in Form ihrer Derivate, der Dialkyl- oder Diarylcarbonate und des Phosgens reaktionsfähig genug ist, um zum Aufbau hochmolekularer Polyester herangezogen zu werden.

Der Gedanke, Polyester der Kohlensäure herzustellen, ist nicht neu. Bereits 1898 beschrieb A. Einhorn⁵⁾ die Umsetzung der drei isomeren Dioxybenzole mit Phosgen in Pyridin. Die o-Verbindung, das Brenzkatechin, lieferte ein cyclisches monomeres Carbonat, während aus Hydrochinon ein unschmelzbares und unlösliches Pulver, aus Resorcin ein um 200 °C unter Zersetzung schmelzendes amorphes Pulver erhalten wurde. Beide Produkte wurden von Einhorn als polymere Carbonate angesprochen.

Diese Ergebnisse wurden durch C. A. Bischoff und A. v. Hedenström⁶⁾ bestätigt, die dieselben Produkte durch Umesterung der drei isomeren Dioxybenzole mit Diphenylcarbonat erhielten. Im Rahmen ihrer systematischen Untersuchungen auf dem Polyestergebiet stellten W. H. Carothers und F. J. van Natta⁷⁾ 1930 durch Umesterung mit Diäthylcarbonat Polykohlensäureester der gesättigten ω,ω' -Diole mit 3,4,5,6 und 10 C-Atomen dar. Die erhaltenen niedermolekularen Produkte zeigten Schmelzpunkte zwischen 50 und 60 °C und stellten, mit Ausnahme des hornartigen elastischen Polycarbonats aus 1,6-Hexamethylen-glykol, mikrokristalline Pulver dar. p-Xylylenglykol bildete einen bei 137–138 °C schmelzenden löslichen Polyester neben einem unlöslichen Polymeren.

Das Verfahren der Umesterung mit Dialkylcarbonaten wurde später weiter entwickelt⁸⁾, so daß in einem sehr umständlichen Verfahren niedrigschmelzende Polycarbonate der Glykole mit mindestens 4 C-Atomen mit film- und faserbildenden Eigenschaften hergestellt werden konnten.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 300, 135 [1898]; vgl. auch K. Birnbaum u. G. Lurie, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1753 [1881].

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3431 [1902].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 314 [1930].

⁸⁾ W. R. Peterson, USP. 2210817 [1940]; Chem. Abstr. 35, 235^a [1941].

Auch in den Laboratorien der ehemaligen IG. Farben-industrie AG.⁹⁾ wurden Polyester der Kohlensäure hergestellt. So wurde in Ludwigshafen durch Umsetzung von 1,4-Butandiol mit dem Bis-chlorkohlensäureester des 1,4-Butandiols in Pyridin ein dickflüssiges Öl erhalten^{10).}

Auf Grund der Literaturangaben sind somit Polykohlensäureester mit folgenden Eigenschaften bekannt:

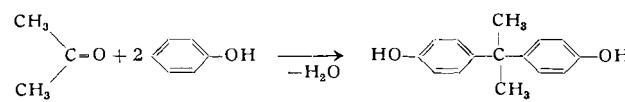
- aus aliphatischen Diolen viscose Öle oder niedrigschmelzende, kristallisierende, zum Teil film- und faserbildende Polymere,
- aus symmetrisch gebauten 2-wertigen Phenolen unlösliche und unschmelzbare Körper,
- aus unsymmetrisch gebauten 2-wertigen Phenolen amorphe, schmelzbare und lösliche Harze.

Es erschien somit wenig aussichtsreich, auf den bisher beschrittenen Wegen zu Produkten mit Kunststoffcharakter zu gelangen.

Wir stellten nun im Zuge unserer Arbeiten zunächst durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung verschiedener 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane in Pyridin oder Mischungen von Pyridin mit anderen organischen Lösungsmitteln Polykohlensäureester her. Je nach den verwendeten aromatischen Dioxy-Verbindungen fallen dabei die Polyester in fester oder gequollener Form oder gelöst an. Schon die ersten Vorversuche zeigten, daß aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen lösliche, kristallisationsfähige, verstreckbare Polymere mit Schmelzpunkten zwischen 200 und 300 °C hergestellt werden können. Wir haben das sich hier abzeichnende Gebiet der Herstellung von hochmolekularen Polycarbonaten mit Kunststoffcharakter in den vergangenen drei Jahren eingehend bearbeitet.

Herstellung von 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen

Eine große Zahl von 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen ist leicht zugänglich. 1891 beobachtete A. Dianin¹¹⁾, daß aus Aceton und Phenol unter der Einwirkung starker Mineralsäuren 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan¹²⁾ entsteht (Formel I).



Spätere Bearbeiter stellten fest, daß außer Aceton auch andere Ketone und Aldehyde mit Phenolen unter Bildung von 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen reagieren. Ferner ergab sich: Günstige Ausbeuten können erst bei einem Mol-Verhältnis Aceton: Phenol wie 1:3,7 erhalten werden¹³⁾. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel soll deren Konzentration 75% nicht übersteigen, um die Bildung wasserlöslicher sulfierter Produkte zu vermeiden. Die Reaktionstemperatur soll unter 80 °C liegen¹⁴⁾, um die Bildung harzartiger Nebenprodukte zu verringern. Die Reaktion wird durch Zusatz katalytischer Mengen ionisierbarer Schwefel-Verbindungen mit 2-wertigem Schwefel, wie Schwefeldichlorid, Natriumthiosulfat,

⁹⁾ DP-Anm. B 6008, 12 o II, Dat. des Patentblattes 13. 3. 1952.
¹⁰⁾ In Leverkusen stellte H. F. Piepenbrink während des Krieges durch Umsetzung von aliphatischen Polyesterestern der Kohlensäure mit Diisocyanaten gummielastische Produkte (Vulkollan) mit günstigen Eigenschaften her. Vgl. O. Bayer u. Mitarb., diese Ztschr. 62, 57 [1950].

¹¹⁾ J. russ. physikal. Ges. 1891, 488, 523, 601; Ber. dtsc. chem. Ges. 25, Ref. 344 [1892]; Über den Mechanismus der Reaktion, vgl. E. Leibnitz u. K. Naumann, Chem. Techn. 3, 5 [1951].

¹²⁾ Diese, auch als „Bisphenol A“ bezeichnete Substanz wird heute zum Aufbau der sog. Äthoxylinharze verwendet, die durch Umsatz von Bisphenol A mit Epichlorhydrin erhalten werden. Vgl. J. Schrade: Kunststoffe 43, 266 [1953].

¹³⁾ R. P. Perkins, USP. 2191831 [1940]; Chem. Abstr. 34, 4395^a [1940].
¹⁴⁾ R. Greenhalgh, USP. 1977627, ICI, [1934]; Chem. Abstr. 29, 181² [1935]; R. P. Perkins, USP. 2191831 [1940]; Chem. Abstr. 34, 4395^b [1940].

Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, Mercaptane, Thio-phenole, Thioessigsäure¹⁵⁾, aliphatische Mercaptosäuren mit 2–5 C-Atomen oder Mercaptale stark beschleunigt¹⁶⁾.

Während Ketone in den meisten Fällen 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane in guten Ausbeuten liefern, treten bei der Umsetzung von Aldehyden mit Phenolen in wechselnden Mengen harzartige Nebenprodukte in Erscheinung, die die Ausbeute herabsetzen und die Reinigung erschweren. Die Destillation der 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane ist infolge ihrer thermischen Instabilität¹⁷⁾ technisch nur schwierig möglich. Es ist deshalb eine besondere Aufgabe, die in vielen Fällen gut kristallisierenden Verbindungen farblos und frei von mono- und mehr als bifunktionellen Phenolen herzustellen, um unvernetzte Polycarbonate hohen Molekulargewichts zu erhalten.

Die wichtigsten bisher hergestellten 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane sind:

- 4,4'-Dioxy-diphenyl-methan^{18, 33)}
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-äthan^{18, 21)}
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-n-butan²¹⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-heptan¹⁸⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-phenyl-methan¹⁹⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan^{20–23, 26–28)}
- 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl-2,2-propan^{24, 26, 27, 30)}
- 4,4'-Dioxy-3,3'-diphenyl-diphenyl-2,2-propan³⁰⁾
- 4,4'-Dioxy-3,3'-dichlor-diphenyl-2,2-propan³⁰⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-butan^{21, 23, 27)}
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-pentan²⁶⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-methyl-isobutyl-methan³⁶⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-heptan³⁰⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-octan²⁰⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-3,3-pentan^{20, 27)}
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-4,4-n-heptan³¹⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-cyclopantan²¹⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-cyclohexan^{21, 22, 30, 32)}
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-methyl-phenyl-methan²⁶⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-äthyl-phenyl-methan³⁰⁾
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-(2,2,2-trichlor)-1,1-äthan³⁴⁾

Wir haben in unserem Laboratorium u. a. noch folgende 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane hergestellt:

- 4,4'-Dioxy-3-methyl-diphenyl-2,2-propan, Fp 113–115 °C
- 4,4'-Dioxy-3,3'-diathyl-diphenyl-2,2-propan, Kp_{1,5} 199–205 °C
- 4,4'-Dioxy-3,3'-diisopropyl-diphenyl-2,2-propan, Kp_{0,6} 186–195 °C
- 4,4'-Dioxy-3,3'-5,5'-tetrachlor-diphenyl-2,2-propan, Fp 127–128 °C
- 4,4'-Dioxy-3,3'-dicyclohexyl-diphenyl-2,2-propan, Fp 145,5 °C
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-isobutyl-methan, Fp 155 °C
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-n-nonan, Fp 80–83 °C (mit 1/2 Mol Toluol)
- 4,4'-Dioxy-diphenyl-β,β-dekalin, Fp 180–181 °C

Die Zusammenstellung zeigt, welche Fülle von Verbindungen durch Kondensation von Oxo-Verbindungen mit Phenolen — eine ganze Reihe davon ausgehend von leicht zugänglichen Substanzen — in guter Ausbeute hergestellt

- ¹⁵⁾ DBP. 905977 [1954].
- ¹⁶⁾ J. E. Jansen, USP. 2468982 [1949]; Chem. Abstr. 43, 5424 b [1949].
- ¹⁷⁾ Der thermische Zerfall der 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane ist an die Anwesenheit freier phenolischer OH-Gruppen in der Moleköl gebunden; wie schon J. v. Braun feststellte (Liebigs Ann. Chem. 472, 1 [1929]), sind die Methyläther und die Acetyl-Verbindungen thermisch stabil.
- ¹⁸⁾ A. Lunjak, J. russ. physik.-chem. Ges. 36, 301; Chem. Zbl. 1904, I, 1650.
- ¹⁹⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 363, 246 [1908].
- ²⁰⁾ A. Dianin, J. russ. physik.-chem. Ges. 1891, 488, 523, 601; Ber. dtsc. chem. Ges. 25, Ref. 334 [1891].
- ²¹⁾ J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. 472, 1 [1929].
- ²²⁾ J. Schmidtlin u. R. Lang, Ber. dtsc. chem. Ges. 43, 2806 [1910].
- ²³⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 343, 85 [1905].
- ²⁴⁾ Th. Zincke u. W. Gaebel, ebenda 388, 299 [1912].
- ²⁵⁾ Th. Zincke u. J. Goldemann, ebenda 362, 201 [1908].
- ²⁶⁾ A. Müller, Chemiker-Z. 45, 632 [1921].
- ²⁷⁾ E. Leibnitz u. K. Naumann, Chem. Techn. 3, 5 [1951].
- ²⁸⁾ P. W. Sherwood, Erdöl u. Kohle 8, 888 [1955].
- ²⁹⁾ H. L. Bender, A. G. Farnham u. J. W. Guyer, USP. 2464207 [1949]; Chem. Abstr. 43, 4698 e [1949]; R. W. Martin, USP. 2617832 [1952]; Chem. Abstr. 47, 9358 g [1953]; vgl. a. N. J. L. Megson u. A. A. A. Drummond, J. Soc. chem. Ind. 49, 251–257, T [1930].
- ³⁰⁾ DRP 905977.
- ³¹⁾ Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B 129, 528 [1940].
- ³²⁾ J. E. Johnson u. D. R. Mussel, USP. 2538725 [1951]; Chem. Abstr. 45, 4412F [1951].
- ³³⁾ E. P. 711122 [1954]; Chem. Abstr. 49, 11 713f [1955].
- ³⁴⁾ H. Pauly u. W. Schans, Ber. dtsc. chem. Ges. 56, 982 [1923].

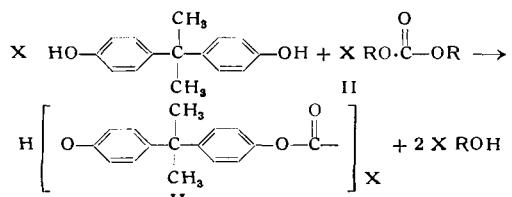
werden kann. Alle diese Verbindungen können unter sich und mit anderen aliphatischen und aromatischen Dioxy-Verbindungen in gemischte Polykohlensäureester übergeführt werden. So ergibt sich die Möglichkeit des Aufbaus einer sehr großen Zahl von aromatischen Polycarbonaten mit besonderen Eigenschaften³⁵⁾.

Herstellung von Polycarbonaten

Die grundsätzlichen Möglichkeiten zur Herstellung von Estern und Polyester der Kohlensäure waren zu Beginn unserer Arbeiten bekannt. Es bestanden jedoch keine brauchbaren Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Produkte. Wir sahen uns deshalb vor die Aufgabe gestellt, technisch ausführbare Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polycarbonate zu entwickeln. Praktisch sind folgende Wege, Polyester der Kohlensäure herzustellen, gangbar:

1. Umesterung von Dioxy-Verbindungen mit Diestern der Kohlensäure aus monofunktionellen, aromatischen oder aliphatischen Oxy-Verbindungen,
2. Umesterung der Bis-Alkyl- oder -Arylcarbonate von Dioxy-Verbindungen mit sich selbst oder mit anderen Dioxy-Verbindungen,
3. Umsetzung von Dioxy-Verbindungen mit Phosgen in Gegenwart säurebindender Mittel,
4. Umsetzung der Bis-chlorkohlensäureester von Dioxy-Verbindungen mit Dioxy-Verbindungen in Gegenwart säurebindender Mittel.

Die Umesterung von 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen mit Diestern der Kohlensäure aus monofunktionellen Oxy-Verbindungen führt unter Abspaltung von 2 Mol der monofunktionellen Oxy-Verbindung zu Polycarbonaten:



Diester der Kohlensäure mit primären aliphatischen Alkoholen werden mit aliphatischen Diolen bei Verwendung stark alkalischer Umesterungskatalysatoren unter Bildung niedermolekularer Polykohlensäureester umgesetzt³⁶⁾. Zur Herstellung hochmolekularer Produkte müssen die stark alkalischen Umesterungskatalysatoren im Verlauf der Umesterung neutralisiert und die Umesterung muß mit sauren Katalysatoren zu Ende geführt werden³⁷⁾.

Auch aromatische Dioxy-Verbindungen können durch Umesterung mit Diestern der Kohlensäure mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, insbes. mit sek. oder tert. Alkoholen oder mit Phenolen in Polycarbonate übergeführt werden. Diester der Kohlensäure mit Phenolen wie Diphenylcarbonat, Dikresylcarbonat, Dinaphthylcarbonat spalten beim Erhitzen im Glaskolben im Gemisch mit der äquimolaren Menge einer aromatischen Dioxy-Verbindung zwischen 150 und 300 °C die entsprechenden Phenole unter Polycarbonat-Bildung ab. Durch Anlegen von Vakuum und Röhren wird die Umesterung beschleunigt. Auch der Zusatz der üblicherweise verwendeten Umesterungskatalysatoren bewirkt eine wesentliche Beschleunigung der Polycarbonat-Bildung.

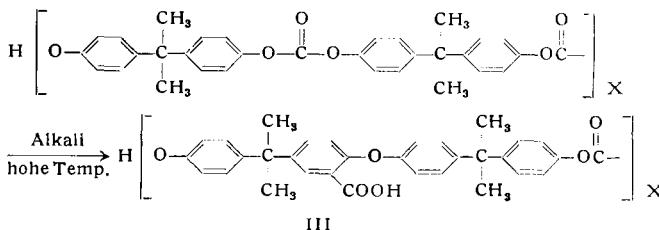
³⁵⁾ Selbstverständlich können Polyester der 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane auch mit anderen Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Terephthalsäure usw. hergestellt werden, doch zeigen diese Polyester weniger günstige Eigenschaften.

³⁶⁾ W. H. Carothers u. J. van Natta, J. Amer. chem. Soc. 52, 314 [1930].

³⁷⁾ R. W. Petersen, USP. 2210817 [1940]; Chem. Abstr. 35, 2358 [1941].

Saure Umesterungskatalysatoren wie Borsäure, p-Toluol-sulfonsäure, Zinkchlorid usw. sind wenig wirksam.

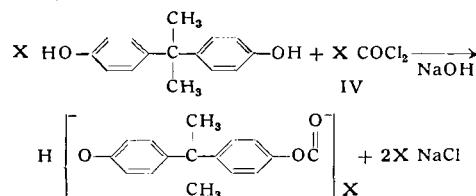
Basische Katalysatoren wie Alkali- und Erdalkalimetalle, deren Oxyde, Hydride, Amide oder andere basische Metalloxyde wie Zinkoxyd, Bleioxyd, Antimontrioxyd usw. beschleunigen die Umesterung wesentlich stärker. Bei der Umesterung bewirken große Mengen stark alkalischer Katalysatoren Nebenreaktionen, die zu Verzweigungen und Vernetzungen führen können. Die Ursache liegt wohl in einer unter dem Einfluß des Alkalis bei der hohen Umesterungstemperatur analog der Kolbe-Reaktion verlaufenden Umlagerung (III):



wodurch Äther-Bindungen und COOH-Gruppen in die Makromoleköl eingeführt werden³⁸⁾.

Die letzteren sind die Ursache von Verzweigungen und Vernetzungen über Ester-Bindungen. Es ist jedoch unter geeigneten Bedingungen möglich, auch in technischem Maßstab lineare Polycarbonate hohen Molekulargewichts durch Umesterung von 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen mit Diarylcarbonaten herzustellen. Das erreichbare Molekulargewicht wird begrenzt durch die hohe Schmelzviscosität der Produkte. Polycarbonate mit osmotischen Molekulargewichten über 50000 sind auf diese Weise nur noch schwierig herzustellen und über den Schmelzfluß zu verarbeiten.

Die Herstellung von Polycarbonaten durch Umsetzung von 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen mit Phosgen in Gegenwart säurebindender Mittel verläuft nach Gleichung:



Als säurebindende Mittel kommen u. a. Pyridin oder Alkalilauge in Frage. Das Verfahren unter Verwendung von Pyridin als säurebindendes Mittel ist technisch aus kalkulatorischen Gründen nicht möglich. Wir sahen uns deshalb vor die Aufgabe gestellt, hochmolekulare Polycarbonate durch Phosgenierung aromatischer Dioxy-Verbindungen in wässrig-alkalischem Milieu herzustellen.

Löst man die 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane in verdünnter Natronlauge und leitet bei 20–30 °C Phosgen ein, so bilden sich feste Polycarbonate, während ein erheblicher Teil des Phosgens in Natriumcarbonat übergeführt wird. Durch Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels, z. B. Benzol oder Toluol, kann die Natriumcarbonat-Bildung zurückgedrängt werden. Die Polycarbonate fallen dann in fester, gequollener Form während der Reaktion aus. Diese Produkte zeigen in vielen Fällen eine anomale Verteilungsfunktion. Am günstigsten verläuft die Phosgenierung in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel, die in der Lage sind,

³⁸⁾ Tatsächlich konnten beim Erhitzen von Diphenylcarbonat in Gegenwart von Alkali neben anderen Produkten Diphenyläther, 2-Phenoxy-benzoësäure und 2-Phenoxy-benzoësäure-phenylester nachgewiesen werden. Vgl. auch R. Fosse, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 136, 1074 [1903].

das gebildete Polycarbonat zu lösen. Werden 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane in Natronlauge gelöst oder suspendiert und in Gegenwart von Methylenechlorid bei 20–30 °C mit etwas mehr als der äquimolaren Menge Phosgen umgesetzt, so erhält man eine Lösung niedermolekularer Polycarbonate mit $-O \cdot CO \cdot Cl-$ Endgruppen in Methylenchlorid. Bei längerem Rühren oder rasch bei Zusatz von Katalysatoren, wie quaternären Ammoniumbasen, geht das primär gebildete niedermolekulare Produkt in das hochmolekulare Polycarbonat über, dessen Molekulargewicht durch Kettenabbrecher eingestellt werden kann. Der erhaltene zähe Teig wird mit Wasser elektrolytfrei gewaschen. Das Polycarbonat kann z. B. durch Eintragen des Teigs in fein verteilter Form in kochendes Wasser unter Wiedergewinnung des Lösungsmittels isoliert werden. Es sind auf diese Weise Polycarbonate mit osmotisch gemessenen Molekulargewichten bis über 150000 zugänglich.

Das Lösungsverfahren besitzt Bedeutung für die Herstellung besonders hochmolekularer löslicher Polycarbonate.

Eigenschaften der Polycarbonate³⁹⁾

Fast alle uns bekannten Polycarbonate und Mischpolycarbonate, die aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen hergestellt wurden, lösen sich in Methylenchlorid, eine Reihe auch in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Estern und Ketonen. Sie sind in Abwesenheit von Wasserdampf und alkalischen oder sauren Verunreinigungen bis über 300 °C, auch während längerer Zeiträume, in geschmolzenem Zustand beständig. Aus diesen Eigenschaften ergibt sich die Möglichkeit der Verarbeitung aus Lösung oder der thermoplastischen Verformung. Aus Lösungen von Polycarbonaten können mit den üblichen Verfahren Fasern, Filme und Lacküberzüge hergestellt werden. Über den Schmelzfluß sind Fasern, Filme, Blasfolien, Blaskörper, Spritzguß- und Preßkörper mit den üblichen Techniken und Hilfsmitteln herstellbar.

Aus konzentrierten Lösungen können Emulsionen in Wasser hergestellt werden.

Polycarbonate aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen besitzen keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie gehen in einem Schmelzbereich, der 10–20 °C betragen kann, vom festen in den flüssigen Zustand über. Die Schmelzviscosität ist sehr groß. Tabelle 1 gibt einen Überblick über den Schmelzbereich einer Reihe von Polycarbonaten.

Polycarbonat aus:	Schmelzbereich °C:
4,4'-Dioxy-diphenyl-methan	weit über 300
" " " -1,1-äthan	185–195
" " " -1,1-butanol	150–170
" " " -1,1-isobutan	170–180
" " " -1,1-cyclopentan	240–250
" " " -1,1-cyclohexan	250–260
" " " -phenyl-methan	200–215
" " " -2,2-propan	220–230
" " " -3,3'-dimethyl-diphenyl-2,2-propan	150–170
" " " -diphenyl-2,2-butanol	205–222
" " " -2,2-pentanol	200–220
" " " -methyl-isobutyl-methan	200–220
" " " -2,2-hexan	180–200
" " " -2,2-nonan	170–190
" " " -methyl-phenyl-methan	210–230
" " " -4,4-heptan	190–200
" " " -1,2-äthan	290–300

Tabelle 1. Schmelzbereiche von Polycarbonaten

³⁹⁾ Die physikalischen Untersuchungen wurden in unserem Physikalischen Laboratorium (Dr. J. Martens, Dr. U. Veiel und Dr. O. Petersen) und in der Kunststoffprüfstelle (Dr. L. Rössig) vorwiegend an Filmen vorgenommen, da diese im Laboratorium ohne besonderen Aufwand aus Lösung hergestellt werden können. Die Meßwerte sind an Laboratoriumsproben ermittelt und können nicht als Standardwerte betrachtet werden. Einzelne Meßwerte verdanken wir auch der Kautschuk- und Kunststoffabteilung, Leverkusen.

Das Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-methan, dem Grundkörper der Dioxy-diphenyl-alkane, schmilzt weit über 300 °C. Der Schmelzbereich wird bei Substitution der Wasserstoff-Atome am zentralen C-Atom durch aliphatische Reste erniedrigt, ebenso durch Verlängerung der Alkylen-Gruppe zwischen den Phenol-Resten. Die Erniedrigung des Schmelzbereichs hält sich jedoch in relativ geringen Grenzen. Überraschend ist der hohe Schmelzbereich von Polycarbonaten aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen, deren zentrales C-Atom einen aromatischen Rest als Substituent trägt oder Teil eines cycloaliphatischen Ringes ist. Sämtliche von uns untersuchten Polycarbonate schmelzen zwischen 150 und 300 °C, eine große Zahl zwischen 200 und 300 °C, in einem für die Verarbeitung und Anwendung günstigen Bereich.

Neben dem Schmelzbereich ist die Einfriertemperatur⁴⁰⁾ von besonderem Interesse. Wir haben die Einfriertemperatur aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Brechungsexponenten ermittelt (Tabelle 2). Als Einfriertemperatur ist der Schnittpunkt der beiden linearen Äste der Brechungsindex-Temperatur-Kurve angegeben.

Polycarbonat aus:	E. T. °C	n _D 25°	D ₂₅ °
4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-äthan	+ 130	1,594	1,22
" " " -1,1-butanol	+ 123	1,579	1,17
" " " -1,1-isobutan	+ 149	1,570	1,18
" " " -2,2-propan	+ 149	1,584	1,20
" " " -2,2-butanol	+ 130	1,584	1,18
" " " -1,1-cyclohexan	+ 171	1,590	1,20

Tabelle 2. Einfriertemperatur, Brechungsindex und Dichte⁴¹⁾ verschiedener Polycarbonate

Im Vergleich zu anderen Polymeren, wie z. B. Polyäthylen-terephthalat, E. T. +67–69 °C, Polyurethan aus Hexamethylen-diisocyanat und Butandiol, E. T. –20 °C, 6,6-Nylon, E. T. +49 °C, Polystyrol, E. T. +100 °C und Polyäthylen, E. T. –68 °C, liegt die Einfriertemperatur der untersuchten Polycarbonate außergewöhnlich hoch zwischen 130 und 170 °C. Die Dichte der untersuchten Polycarbonate liegt mit 1,17–1,22 zwischen der Dichte der Polyamide: 1,13–1,14 und des Polyäthylen-terephthalats: 1,38–1,39.

Das Kristallisierungsverhalten der Polycarbonate aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen ist stark von ihrem Aufbau abhängig.

Die Polycarbonate aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-methan und -1,2-äthan sind sehr kristallisationsfreudig, schmelzen sehr hoch und sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Auch das Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan zeigt eine, wenn auch wesentlich geringere Kristallisationsstendenz. Je unsymmetrischer und sperriger die Substituenten am zentralen C-Atom der 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane sind, umso geringer wird die Kristallisationsneigung. Sämtliche uns bekannten Polycarbonate bilden beim Abkühlen aus der Schmelze, unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit und den Abmessungen der Formkörper farblose, klar durchsichtige Festkörper. Die Größe der Kristallite, soweit sie vorhanden sind, ist also in allen Fällen kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes. Durch Tempern konnten wir bisher noch keine sichtbare Kristallisation erreichen. Dagegen gelieren Lösungen kristallisationsfähiger Polycarbonate hohen Festkörpergehaltes durch Kristallisation. Auch bei der Herstellung von Filmen aus Lösung können unter geeigneten Bedingungen (langsam Abdampfen des Lösungsmittels, Her-

⁴⁰⁾ E. Jenckel u. K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. A 182, 361 [1938], vgl. auch H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren Bd. II, Springer-Verlag 1955, S. 608, 639.

⁴¹⁾ Bestimmt nach der Schwebemethode in wäßriger Natriumnitrat-Lösung an aus Lösung gegossenen Filmen.

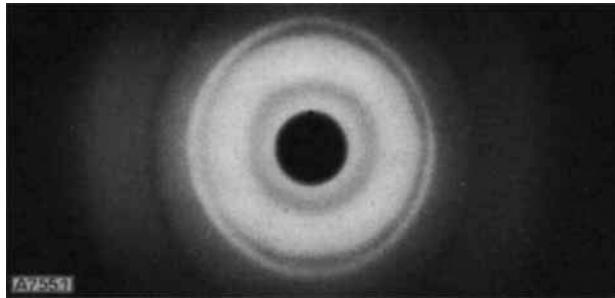


Bild 1

Röntgendiagramm eines durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen trüben Filmes des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan

stellung dicker Schichten) aus kristallisationsfähigen Polycarbonaten trübe Filme erhalten werden, die auf Grund der Röntgenuntersuchungen einen kristallinen Anteil besitzen.

Sphärolithe konnten in Polycarbonaten bisher noch nicht beobachtet werden. Auch durch Behandeln mit Quellmitteln können Polycarbonate zur Kristallisation gebracht werden. Polycarbonate, die einen größeren kristallinen Anteil besitzen, zeigen einen erhöhten Schmelzpunkt. So verliert teilweise kristallisiertes Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan seine Doppelbrechung erst bei 255 °C, während das weitgehend amorphe Produkt bei 220–230 °C schmilzt. Die stark gehemmte Kristallisation der meisten Polycarbonate aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen bringt es mit sich, daß auch unverstreckte Formkörper beim Lagern, auch bei hohen Temperaturen (bis 170 °C) ihre physikalischen Eigenschaften durch Kristallisation nicht verändern.

Zum Verständnis der beschriebenen Eigenschaften ist es nötig, die Ursache des hohen Schmelzpunktes der Polycarbonate aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen, ihrer hohen Einfriertemperatur und der gehemmten Kristallisation zu untersuchen.

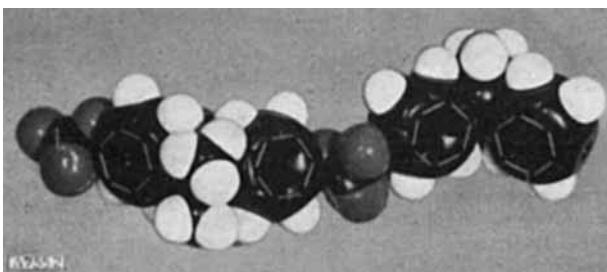


Bild 2

Stuart-Briegleb-Modell eines Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan

Das Modell (Bild 2) zeigt, daß es möglich ist, eine gestreckte Form der Makromolekel herzustellen. Das Modell ist jedoch außerordentlich steif. Die Drehbarkeit der aromatischen Ringe um das zentrale C-Atom des 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propans ist stark behindert. Wie wir aus dem niedrigen Schmelzpunkt der aliphatischen Polyester schließen können, sind die Nebenvalenzkräfte der Estergruppierung gering. Der hohe Schmelzpunkt des Polyäthylen-terephthalats (265 °C) wird wohl in erster Linie auf die Nebenvalenzkräfte der aromatischen Ringe, die infolge der dichten Packung der Moleküle ($D = 1,38$ bis 1,39) und der hohen kristallinen Ordnung besonders stark zur Geltung kommen, zurückzuführen sein. Eine der Ursachen des hohen Schmelzpunktes der Polycarbonate sind sicher die Nebenvalenzkräfte der aromatischen Ringe. Die geringere Dichte der Polycarbonate und der dadurch

gekennzeichnete größere Abstand der Makromoleküle im Festkörper wird diese Kräfte jedoch gegenüber dem Polyäthylen-terephthalat verringern. Die Ursache für den trotzdem sehr hoch liegenden Schmelzpunkt der Polycarbonate und seine relativ geringe Beeinflussung durch Substituenten am zentralen C-Atom der 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkane dürfte nun, ähnlich wie beim Polytetrafluoräthylen in der Starrheit und der geringen Biegungsfähigkeit der Fadenmoleküle zu suchen sein. Je steifer die Moleküle sind, um so kleiner wird unter sonst gleichen Bedingungen die Zahl der Konfigurationsmöglichkeiten in der Schmelze und damit die Entropie. Die Entropiezunahme ΔS beim Schmelzen wird kleiner und der durch die Beziehung $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ (ΔS = Schmelzenthalpie) bestimmte Schmelzpunkt erhöht*). Unter diesem Gesichtspunkt wird auch der sonst nicht zu erklärende hohe Schmelzpunkt der Polycarbonate aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen mit sperrigen Substituenten am zentralen C-Atom verständlich, da diese die Steifheit der Moleküle in besonderem Maße vergrößern. Die behinderte Beweglichkeit der Makromoleküle erklärt auch die hohe Einfriertemperatur und das Kristallisationsverhalten der Polycarbonate. Auch um einzelnen Segmenten der im Festkörper festgelegten Makromoleküle Beweglichkeit zu verleihen, ist infolge der Starrheit der Moleküle eine hohe thermische Energie nötig. Unterhalb der Einfriertemperatur können die starren Makromoleküle nur schwer in eine kristalline Nahordnung kommen. Oberhalb der Einfriertemperatur ist die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr klein. Es bedarf deshalb einer Herabsetzung der Einfriertemperatur durch Quellung oder der räumlichen Nähe und der Beweglichkeit der Makromoleküle in konzentrierten Lösungen, um auch bei diesen Polymeren eine weitgehende Kristallisation zu ermöglichen.

Wie die anderen Kondensationspolymeren können auch die Polycarbonate verstreckt werden. Sie bilden dabei eine Schulter aus, von der das Material in Streckrichtung abfließt und gewinnen durch die dabei eintretende Orientierung der Fadenmoleküle parallel zur Streckrichtung eine erhöhte Doppelbrechung und eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften. Unterhalb der Einfriertemperatur ist eine Verstreckung der Polycarbonate jedoch nur auf etwa die doppelte Länge möglich. Oberhalb der Einfriertemperatur werden, wohl durch eine überlagerte thermoplastische Verformung, höhere Streckgrade erreicht.

Die Löslichkeit der meisten Polycarbonate in gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Methylenchlorid und m-Kresol, erleichtert die Messung des Molekulargewichtes nach den üblichen Methoden der Messung des osmotischen Drucks⁴²) und der Viscosität⁴³) verdünnter Lösungen.

Das Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan besitzt günstige physikalische Eigenschaften bei osmotisch gemessenen Molekulargewichten zwischen etwa 25000 und 75000. Höhere Molekulargewichte (über 150000) können ohne Schwierigkeit hergestellt werden. Die

* Vgl. dazu die Betrachtungen von H. Stuart an Paraffinen, Äthern, sowie an vergleichbaren Polyurethanen in „Physik der Hochpolymeren“ Bd. III, § 51, Springer-Verlag 1955.

⁴²) Die osmotischen Messungen wurden von Dr. H. Stuck in Methylenchlorid bei 20 °C in Osmometern nach J. W. Breitenbach und E. L. Forster (Österr. Chemiker-Ztg. 54, 346 [1953] u. 56, 93 [1955]) mit „Ultracellfiltern feinst“ der Membranfilter-Gesellschaft, Göttingen, ausgeführt.

⁴³) Die Viscositätsmessungen geschahen an Lösungen in Methylenchlorid im Ostwald-Viscosimeter bei 20 °C. Die Viscositätszahl wurde in einigen Fällen durch Messung von Konzentrationsreihen, normalerweise durch Berechnung mit Hilfe der von G. V. Schulz und F. Blaschke (J. prakt. Chem. 158, 130 [1941]), angegebenen Beziehung mit den Konstanten $K_n = 0,28$ ermittelt. Zur Berechnung der Viscositätszahl Z_n wurde die Konzentration in g/l eingesetzt, vgl. H. Staudinger: Organ. Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 210, Verlag Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1950.

Schmelz- und Lösungsviskosität dieser extrem hochmolekularen Produkte liegt jedoch für eine rationelle Verarbeitung zu hoch.

Viscositätszahl und osmotisch gemessenes Molekulargewicht von Fraktionen⁴⁴⁾ des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan zeigen keinen linearen Zusammenhang. Wohl aber besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log Z\eta$ und $\log \bar{M}_{osm}$ (Bild 3).

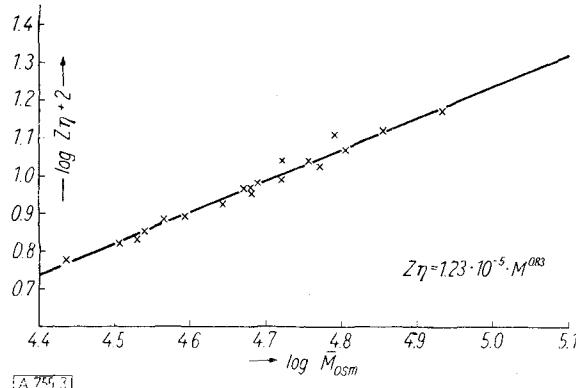


Bild 3

Logarithmus $Z\eta$ als Funktion von Logarithmus \bar{M}_{osm} , bei Fraktionen des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan

Es besteht die Beziehung $Z\eta = 1,23 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,83}$ zwischen Viscositätszahl und osmotischem Molekulargewicht.

Polycarbonate, die durch Phosgenierung von 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan in Natronlauge in Gegenwart eines Xylool-Isomeren-Gemisches hergestellt wurden, unterscheiden sich von in Lösung oder im Schmelzfluß hergestellten Produkten u. a. dadurch, daß sie günstige mechanische Eigenschaften erst bei relativ hohen Molekulargewichten erreichen und daß Folien einen knisternden Griff, etwa wie dünne Aluminium-Folien, besitzen. Die Ursache liegt in einer anomalen Verteilungsfunktion mit zwei Maxima⁴⁵⁾, wie Bild 4 zeigt. In Lösung und im Schmelzfluß hergestellte Produkte besitzen dagegen eine normale Verteilungsfunktion (Bilder 5 und 6).

Der aromatische Aufbau und der wenig polare Charakter lassen eine geringe Wasseraufnahme der Polycarbonate erwarten. Die Wasseraufnahme verschiedener Polycarbo-

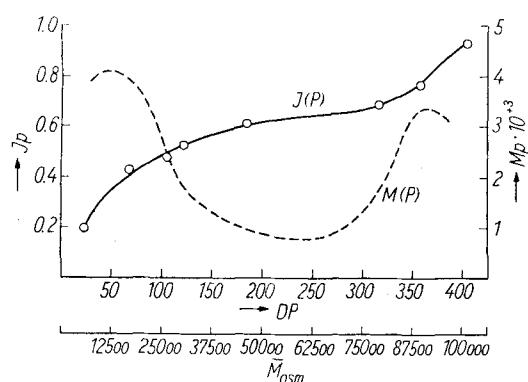


Bild 4

Integrale- und Massenverteilungsfunktion eines in Suspension hergestellten Polycarbonates aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan; K-Wert 68,8⁴⁶⁾

⁴⁴⁾ Die Fraktionierung ist ohne besondere Schwierigkeiten aus verdünnten Lösungen in Methylenchlorid mit Methanol als Fällungsmittel bei 28 °C möglich.

⁴⁵⁾ Das bei der Reaktion primär gebildete niedermolekulare Polycarbonat setzt sich nur an den Grenzflächen zu höhermolekularem Polycarbonat um, wodurch das im Innern befindliche niedermolekulare Produkt an der Weiterreaktion gehindert wird.

⁴⁶⁾ Gemessen an einer 0,5 % igen Lösung in Kresol DAB 6, vgl. H. Fikentscher, Cellulosechemie 13, 58 [1932].

nate bei Lagerung trockener Filme bei 95 % relat. Feuchtigkeit bis zur Gewichtskonstanz liegt zwischen 0,1 und 0,3 %.

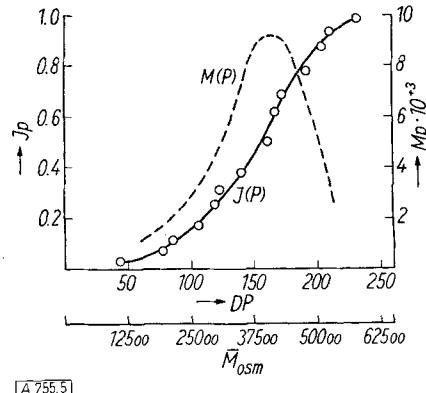


Bild 5

Integrale- und Massenverteilungsfunktion eines in Lösung hergestellten Polycarbonates aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan; K-Wert 56,8.

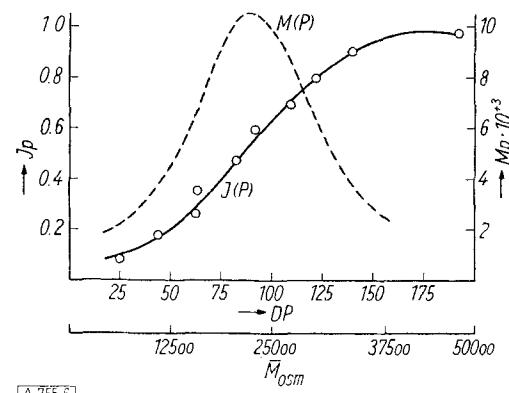


Bild 6

Integrale- und Massenverteilungsfunktion eines im Schmelzfluß hergestellten Polycarbonates aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan; K-Wert 52,8

In der Tabelle 3 ist die Wasseraufnahme⁴⁷⁾ eines Filmes aus dem Polycarbonat des 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propans in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit im Vergleich mit einigen anderen Kunststoffen wiedergegeben.

	40 %	60 %	80 %	95 % rel. Feuchtigkeit
Polyaminocapronsäure .	2,35	3,59	5,25	7,28
Cellulose-acetat (Cellit F)	0,88	1,7	2,95	4,20
Polyäthylen-terephthalat verstrekt	0,12	0,19	0,27	0,32
Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan unverstrekt.....	0,01	0,06	0,12	0,16
Polyäthylen	—	0,02	0,04	0,05

Tabelle 3. Die Wasseraufnahme von Kunststoff-Folien bei 25 °C

Die Wasseraufnahme des untersuchten Polycarbonats liegt mit 0,16 % bei 95 % relat. Feuchtigkeit und 25 °C zwischen der von Polyäthylen und Polyäthylenterephthalat.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Folien aus dem Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-cyclohexan liegt bei $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ (20 °C), des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan mit $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ (20 °C) ebenfalls bei niedrigen Werten.

⁴⁷⁾ Messungen von Dr. H. Stuck. Trockene Filme wurden in einem auf 25 °C temperierten Gefäß freihängend in einer durch Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen eingestellten Atmosphäre definierter relat. Feuchtigk. gelagert. Die Gewichtszunahme in Abhängigkeit von Zeit und relat. Feuchtigk. wurde mit Hilfe einer Torsionswaage gemessen.

Die Gasdurchlässigkeit von Filmen des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan ist sehr niedrig. Die Permeabilitätskonstante⁴⁸⁾ liegt für Wasserstoff bei $1,35 \cdot 10^{-9}$, CO_2 $0,75 \cdot 10^{-9}$, O_2 $0,18 \cdot 10^{-9}$, Luft $0,04 \cdot 10^{-9}$ und Stickstoff $0,01 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1}$ ⁴⁹⁾.

Für die Alterungsbeständigkeit von Kunststoffen ist ihr Verhalten unter Einwirkung von Licht über einen großen Wellenlängenbereich, Luft, auch bei hohen Temperaturen, und Feuchtigkeit von Bedeutung. Wir haben diese Einflüsse auf Polycarbonate untersucht.

Während einer mehrjährigen Beobachtungsdauer konnten an Folien und Spritzgußkörpern aus einer Reihe verschiedener Polycarbonate weder Verfärbungen noch Veränderungen der physikalischen Eigenschaften beobachtet werden. Eine Folie des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan zeigte bei 72-stündiger Belichtung im UV⁵⁰⁾ weder Verfärbungen noch Änderungen ihrer mechanischen Eigenschaften. Folien aus dem Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan zeigten nach einer Lagerung von 26 Wochen in Luft bei 150°C keine Verfärbungen oder ins Gewicht fallende Änderungen ihrer mechanischen Eigenschaften. Auch eine 8-wöchentliche Lagerung bei 170°C wurde ohne wesentliche Veränderungen der Folien ausgehalten. Eine Folie aus dem Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan war nach 4-wöchentlicher Behandlung mit kochendem Wasser praktisch unverändert.

Das Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan ist beständig gegen Wasser, Neutralsalzlösungen, wässrige Mineralsäuren bis zu hohen Konzentrationen, auch Salpetersäure und Flußsäure, wässrige Lösungen organischer Säuren, wässrige Lösungen starker Oxydationsmittel, auch im sauren Milieu, schwache Alkalien, wie Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat-Lösung. Gegenüber starken Alkalien, wie Natronlauge und Kalilauge, ist Polycarbonat nicht unbeschränkt beständig. Es findet von der Oberfläche her ein langsamer Abbau statt, während der verbleibende Kunststoff weder im Molekulargewicht noch in seinen physikalischen Eigenschaften verändert wird.

Ein Film des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan von 110μ Dicke ist nach 13 Wochen in 5%iger Natronlauge um 24μ , in 10%iger Natronlauge um 29μ , in 20%iger Natronlauge um 46μ durch an der Oberfläche beginnenden Abbau dünner geworden. Gegen Ammoniak und Amine sind die Polycarbonate nicht beständig.

Dieses Verhalten beweist, daß die für einen Polyester erstaunliche Beständigkeit der Polycarbonate gegen Säuren und Alkalien durch den hydrophoben Charakter und den dadurch bedingten Schutz der verseifbaren Gruppen hervorgerufen wird. Entsprechend verseifen organophile Basen, wie Ammoniak und Amine, die Polycarbonate verhältnismäßig rasch.

Das untersuchte Polycarbonat ist weiterhin beständig gegen aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, gegen höhere Alkohole, synthetische und pflanzliche Öle und Fette, Fruchtsäuren usw. Methanol wirkt quellend und ruft bei diesem kristallisationsfähigen Polycarbonat, besonders bei höheren Temperaturen, eine Versprödung, bedingt durch Kristallisation, hervor. Die meisten anderen organischen Lösungsmittel wirken quellend auf das Polycarbonat.

Die mechanischen Eigenschaften einer großen Zahl bisher untersuchter Polycarbonate lassen keinen

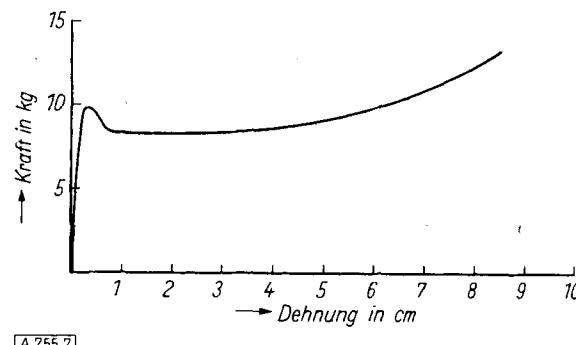
⁴⁸⁾ Entspricht einer Gasmenge in cm^3 , die in 1 sec durch 1 cm^2 einer 1 cm dicken Folie bei 10 Torr Überdruck tritt.

⁴⁹⁾ Die Werte wurden bei 20°C und 1 atm Überdruck gemessen.

⁵⁰⁾ Analysenlampe Hanau S 300 ohne Filter. Probenabstand 29 cm, Probentemperatur etwa 45°C .

eindeutigen Zusammenhang mit der Konstitution erkennen. Es sollen deshalb nur die mechanischen Eigenschaften des am besten untersuchten Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan wiedergegeben werden.

Das Kraft-Dehnungs-Diagramm einer aus Lösung gegossenen, unverstreckten Folie des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan (Bild 7) zeigt, daß bis zu einer Belastung von 700 kg/cm^2 eine der Belastung weitgehend proportionale elastische Verformung stattfindet.



A 755.7

Bild 7

Kraft-Dehnungs-Kurve eines 100μ dicken aus Lösung gegossenen Filmes aus dem Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan (Einspannlänge 5 cm, Breite 1,5 cm, Reißgeschwindigkeit 100 mm/min)

Oberhalb dieser Belastung beginnt das Material zu fließen, wobei eine Orientierung der Fadenmoleküle parallel zur Streckrichtung eintritt. Dabei verfestigt sich der Film, um bei einer Belastung von mehr als 800 kg/cm^2 bezogen auf den ursprünglichen Querschnitt, und einer Dehnung von etwa 200% zu reißen.

In Tabelle 4 sind die physikalischen Eigenschaften von Folien des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan zusammengestellt.

Herstellungsart	Orientierungszustand	Reißfestigkeit kg/cm^2	Reißdehnung %	Stoßfestigkeit cmkg/cm^2	Falzzahl:
aus Lösung gegossen	unverstreckt	820	180	900	> 10000
aus Lösung gegossen	um 200 % verstreckt	1400–1700	32–40	—	> 10000
Blasfolie	nicht zusätzlich verstreckt	890	155	700	> 10000

Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften eines Polycarbonat-Films $Z_\eta = 0,087$

Die Abhängigkeit der Festigkeiten von Filmen des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan von der Temperatur zeigt Tabelle 5.

Temp. $^\circ\text{C}$	Ausgangsfilm		Streckverhältnis 1,5		Streckverhältnis 1,9	
	Rf. kg/cm^2	Reißdehnung %	Rf. kg/cm^2	Reißdehnung %	Rf. kg/cm^2	Reißdehnung %
30	680	96	891	9	1110	17
50	540	99	871	18	970	19
100	475	133	555	22	826	44
150	100	460	186	54	411	66

Tabelle 5. Festigkeit eines aus Lösung gegossenen Filmes des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan verschiedenster Verstreckungsgrades in Abhängigkeit von der Temperatur

Die hohe Einfriertemperatur des Polycarbonats bringt es mit sich, daß der unverstreckte Film bei 100°C noch 70%, der um das 1,9-fach verstreckte noch 75% der Festigkeit bei Raumtemperatur besitzt. Der verstreckte Film zeigt bei 150°C noch fast 40% der ursprünglichen Festigkeit.

Die physikalischen Eigenschaften von Spritzgußkörpern aus demselben Polycarbonat gibt die Tabelle 6 im Vergleich mit Celluloseacetat und Poly-aminocapronsäure wieder^{51).}

	Poly-carbonat	Durethan BK ⁵²⁾	Cellidor AH ⁵²⁾
Biegefestigkeit kg/cm ²	800–1000	740	1300
Schlagbiegefestigkeit kg/cm ²	100 % nicht gebrochen	100 % nicht gebrochen	12
Kerbschlagzähigkeit kg/cm ²	9–10	15	10
Maximale Spannung σ M zu Beginn des Fließens kg/cm ²	650–700	560	940
Brinell-Härte kg/cm ² nach 10 sec.	930	850	—
nach 60 sec.	900	800	1100
E-Modul kg/cm ²	22000	12400	22000
Wärmestandfestigkeit nach Martens	~125 °C	53 °C	63 °C
nach Vicat	~165 °C	209 °C	110 °C
Dauerwärmestandfestigkeit	~140 °C	~120 °C	—

Tabelle 6. Physikalische Eigenschaften von Spritzgußkörpern aus dem im Schmelzfluß hergestellten Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan, Zn 0,065 im Vergleich zu Durethan BK und Cellidor AH

Der Vergleich zwischen dem untersuchten Polycarbonat, der Lactam-freien Poly-aminocapronsäure und dem wenig weichgemachten Celluloseacetat zeigt, daß das Polycarbonat die guten Festigkeitseigenschaften des Polyamids mit der Härte und dem hohen E-Modul des wenig weichgemachten Celluloseacetats verbindet, ohne dessen Sprödigkeit zu besitzen. Aus den Meßwerten nicht ersichtlich ist die außergewöhnliche Zähigkeit des Produktes bei plötzlichen Belastungen.

Spritzgußkörper aus Polycarbonat sind klar durchsichtig und farblos.

Der wenig polare Charakter, die geringe Wasseraufnahme und die hohe Einfriertemperatur ließen günstige elekt-

rische Eigenschaften der Polycarbonate erwarten. An einem aus Lösung gegossenen Film des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan wurden folgende Werte gemessen: Durchschlagsfestigkeit 100–120 KV/mm, Isolationswiderstand $7 \cdot 10^{-16} \Omega/\text{cm}$ bei 20 °C, Verlustwinkel $\tg \delta$ (800 Hz 20 °C) $10 \cdot 10^{-4}$, Dielektrizitätskonstante DK (800 Hz 20 °C) 2,6, Oberflächenwiderstand bei 80% relat. Feuchtigkeit $19 \cdot 10^{13} \Omega/\text{cm}$, Dauerwärmestandfestigkeit etwa 140 °C. Die gemessenen Werte zeigen, daß das untersuchte Polycarbonat hervorragende elektrische Eigenschaften besitzt. Die Abhängigkeit des Verlustwinkels und der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur zeigt Bild 8.

Es zeigt sich, daß $\tg \delta$ und DK bis über 150 °C praktisch konstant bleiben. Erst oberhalb der Einfriertemperatur streben diese Werte einem Maximum zu. Daß diese Eigenschaft auch den anderen Polycarbonat-Typen eigen ist, zeigt Tabelle 8.

Polycarbonat aus:	Einfriertemp. °C	Verlustwinkel $\tg \delta$ 1000 Hz, 25 °C	Dielektrizitätskonst. 1000Hz 25 °C	$\tg \delta$ u. Dielektrizitätskonst. bis °C	Maximum vontgδ bei °C
4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan	149	$10 \cdot 10^{-4}$	2,6	140	175
4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-butan	138	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,1	130	150
4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-cyclohexan	171	$30 \cdot 10^{-4}$	2,6	185	200
4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-äthan	130	$4,9 \cdot 10^{-4}$	2,9	100	130
4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-butanol	123	$5,2 \cdot 10^{-4}$	3,3	125	165
4,4'-Dioxy-diphenyl-1,1-isobutan	149	$5,2 \cdot 10^{-4}$	2,3	115	160

Tabelle 8.
Dielektrische Eigenschaften von verschiedenen Polycarbonaten

In allen Fällen ergibt sich eine Konstanz des dielektrischen Verlustwinkels bis etwa zur Einfriertemperatur. Bei Polycarbonaten aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen, die Substituenten am aromatischen Kern tragen, wie z. B. das Polycarbonat aus 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl-1,1-äthan oder 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenyl-2,2-propan steigen $\tg \delta$ und DK von Raumtemperatur an laufend bis zu einem Maximum bei etwa 120 °C an.

Zusammenfassung

Die von uns hergestellten Polyester der Kohlensäure aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-alkanen zeigen einen hohen Schmelzpunkt, hohe Einfriertemperatur, in vielen Fällen Löslichkeit in einer Reihe organischer Lösungsmittel, günstige mechanische und elektrische Eigenschaften bis zu hohen Temperaturen, niedrige Wasseraufnahmen, Beständigkeit gegen verseifende Agentien und hohe Temperaturen, auch in Gegenwart von Luft. Sie können aus Lösung oder aus dem Schmelzfluß mit üblichen Techniken und Hilfsmitteln verarbeitet werden.

Diese Eigenschaften im Verein mit der leichten Zugänglichkeit vieler Zwischenprodukte und der Möglichkeit, die Eigenschaften in weiten Grenzen zu variieren, dürften dieser Kunststoffklasse neben den bekannten Kunststoffen eine Reihe von Anwendungsgebieten erschließen.

Eingegangen am 13. August 1956 [A 755]

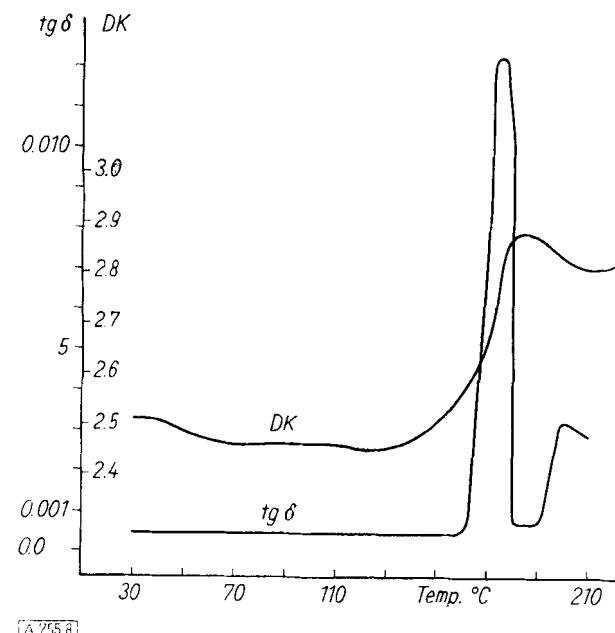


Bild 8

Verlustwinkel und Dielektrizitätskonstante eines Filmes des Polycarbonats aus 4,4'-Dioxy-diphenyl-2,2-propan in Abhängigkeit von der Temperatur

⁵¹⁾ Die thermoplastische Verarbeitung geschah in unserer Anwendungstechnischen Abteilung (Dr. W. Hechelhammer, Dr. G. Peilstöcker).

⁵²⁾ Bayer-Kunststoffe, Leverkusen, 1955.