

Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition*

Von A. RENNER und F. WIDMER

Kunststoffdepartement der CIBA AG, Basel

Summary

The known types of the Diels-Alder polyaddition reaction which lead to linear polymers are discussed. A correlation is established between these reactions and the crosslinking of unsaturated polyesters and of polybutadiene by the addition of oligomer biscyclopentadienyl compounds. A number of biscyclopentadienyl oligomers with a latent diene reactivity is described.

During heat cure of oligo-bis-dienes these compounds also serve as dienophiles. For the polymeric structure of the macromolecular network a structure analogous to polycyclopentadiene, but crosslinked with bivalent radicals R is assumed. Since this type of heat cure proceeds without the aid of polar groups, molding and heat cure lead to tough and flexible synthetic resins, which excel by low dielectric losses and by a low dielectric constant.

Low polarity bis-dienes with perchlorinated aromatic bridge radicals at elevated temperatures are much more stable than chlorine-free bis-dienes against oxidation and are self-extinguishing. Laminates reinforced with glass fibres, which contain these resins as bonding material are well suited as base plates for printed circuits.

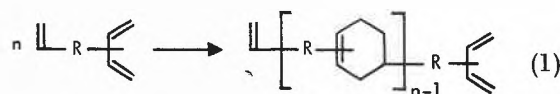
1. Definition und Einleitung

Unter der Diels-Alder-Polyaddition wird eine Polyadditionsreaktion verstanden, deren Kettenstart- und Wachstumsschritt die cyclisierende Addition eines Dienophils an eine konjugierte Doppelbindung ist. Dieser Reaktionsablauf ist bereits auf verschiedene Arten verwirklicht worden, und es wurde schon eine stattliche Anzahl von Diels-Alder-Polymeren sehr verschiedener Konstitution dargestellt. Es lohnt sich daher, auf die verschiedenen Reaktionsmechanismen der Diels-Alder-Polyaddition einzugehen, bevor diese als Vernetzungsreaktion besprochen wird. Es ist nicht beabsichtigt, hier einen vollständigen Überblick über die bis heute dargestellten Diels-Alder-Polymeren zu geben; solche Überblicke wurden bereits an anderen Stellen veröffentlicht^{1, 2, 3}. Er ist auch zum Verständnis des vorliegenden Problems nicht unbedingt nötig.

2. Systematik der «Diels-Alder-Polyaddition»

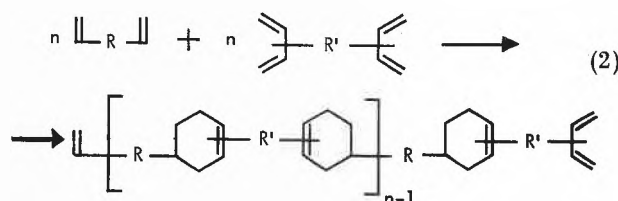
Im Prinzip könnte diese Polyreaktion entweder

2.1 in der Art einer Homopolymerisation von Verbindungen, die neben einem Paar konjugierter Doppelbindungen eine dienophile Gruppe aufweisen, gemäß



verwirklicht werden, oder

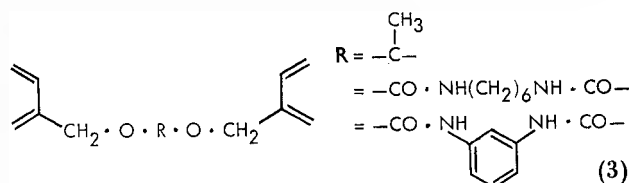
2.2 in der Art einer Copolymerisation von Bisdienophilen mit Bisdiene nach



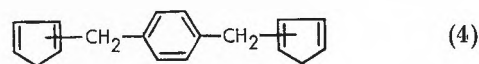
Eine «Diels-Alder-Homopolyaddition» gemäß (1) ist bis jetzt noch nicht bekanntgeworden. Möglicherweise ist es noch nicht gelungen, Monomere mit genügend differenzierter Dien- bzw. Dienophil-Reaktivität herzustellen. Die Copolyaddition gemäß (2) ist bereits auf zahlreiche verschiedene Arten realisiert worden (siehe z. B. 1, 2, 3).

Als Bisdiene dienten beispielsweise

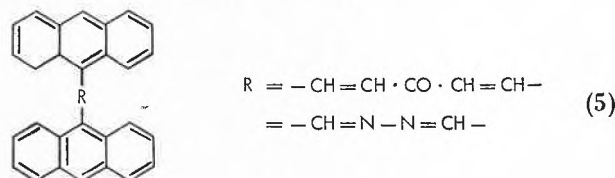
2.2.1 Bisbutadienylverbindungen², wie



2.2.2 Biscyclopentadienylverbindungen⁴, z. B.



2.2.3 Bis-Anthrenylverbindungen⁵



Deren Copolyaddition mit Bisdienophilen, wie *p*-Benzochinon und vor allem Bismaleinimiden,

* Vorgetragen vom erstgenannten Autor auf dem 4. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen am 8. September 1967.

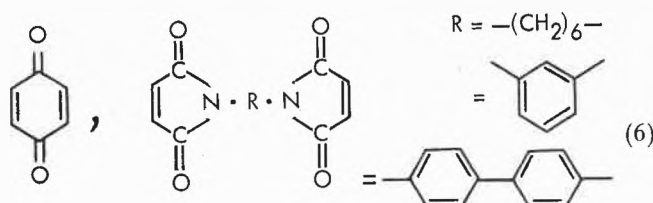
¹ J. K. STILLE, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.* 3 (1961) 48-58.

² W. J. BAILEY, J. P. ECONOMY und M. E. HERMES, *Polymers*, IV: Polymeric Diels-Alder Reactions, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3295-9.

³ YUJI MINOURA, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* 22 (1964) 11-9.

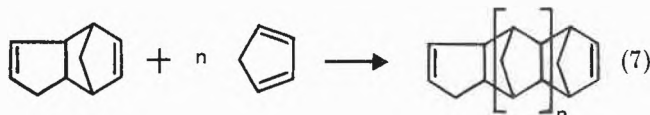
⁴ U.S. Pat. 2726232 vom 6. Dezember 1955 (Du Pont); Erfinder: R. W. UPSON.

⁵ J. S. MEEK, P. A. ARGABRIGHT und R. D. STACY, Diels-Alder Polyadducts, *Abstracts of Papers Presented at the 134th ACS Meeting Chicago, Ill., September 7-12 (1958)* 23 P.



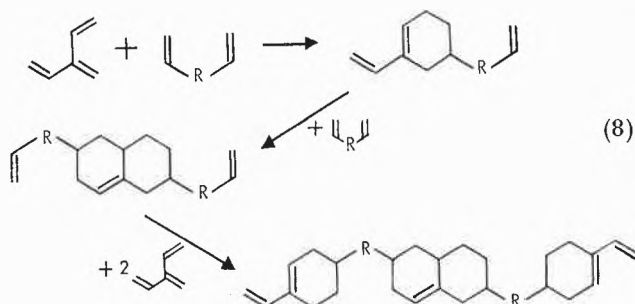
fürte zu relativ kurzkettingen Polyaddukten mit Grenzviskositäten zwischen 0,05 und 0,3 dl/g und Erweichungspunkten von höchstens 240°C.

2.3 Die thermische Oligomerisierung des Cyclopentadiens⁶⁻⁹



verkörpert ein weiteres Prinzip der Diels-Alder-Polyaddition. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Diensynthese entstehende Doppelbindung dienophilen Charakter hat und neues Dien anlagern kann. Dies ist die am längsten bekannte, von ALDER und STEIN seinerzeit selbst aufgefundene Polyaddition durch Diensynthese. Diese Autoren haben Tri-, Tetra-, Penta- und Hexacyclopentadien als reine kristallisierte Substanzen dargestellt und Polycyclopentadien als amorphes, unlösliches Pulver erhalten. Es wird angenommen, daß auch die Vinylpolymerisation als Nebenreaktion an der Polymerbildung beteiligt ist.

2.4 Kommt die bei der Diensynthese gebildete Doppelbindung in Konjugation zu einer bereits vorhandenen Doppelbindung, so resultiert eine weitere Variante der Diels-Alder-Polyaddition. Sie ist durch alternierenden Dien- und Dienophil-Charakter des wachsenden Makromoleküls gekennzeichnet.



⁶ K. ALDER und G. STEIN, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe, I: Die polymeren Formen des Cyclopentadiens, *Ann. Chem.* 485 (1931) 223.

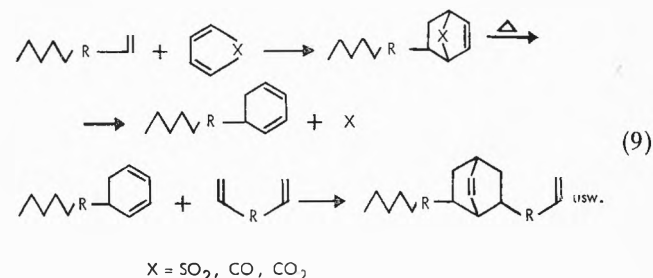
⁷ K. ALDER und G. STEIN, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe, III: Über α - und β -Tricyclopentadien, *Ann. Chem.* 496 (1932) 204.

⁸ K. ALDER und G. STEIN, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe, VII: Die Energie-Inhalte der polymeren Cyclopentadiene, ein Beitrag zur Spannungstheorie, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 67 (1934) 613.

⁹ U.S.Pat. 3084997 vom 9. April 1963 (OLIN MATHIESON); Erfinder: MARGOT BECKE-GOEHRING.

BAILEY und Mitarbeiter^{2,10} haben verschiedene Polymere mit 2-Vinylbutadien und Chinon, Bismaleinimiden oder Äthylendiacyrat in dieser originellen Reaktion erhalten.

2.5 Diengruppierungen können an Kettenenden auch durch Zersetzungsreaktionen entstehen. Hiefür haben CHOW und WHELAN sowie KRAIMEN¹¹⁻¹⁴ elegante Wege gewiesen, die sich allgemein folgendermaßen formulieren lassen:



Auch bei dieser Diels-Alder-Polyaddition reagiert das Ende der wachsenden Polymerkette abwechselnd als Dien und als Dienophil. Monofunktionelle Diene, die nach erfolgter Anlagerung Diengruppen in Zersetzungsreaktionen regenerieren, sind α -Pyron, substituierte Cyclopentadienone und Thiophendioxyd, aus denen nach der Anlagerung CO_2 bzw. CO bzw. SO_2 abgespalten werden. Die *in situ* gebildeten Diene sind offenbar sehr reaktiv – und zwar einsinnig reaktiv; es wurden mit verschiedenen Maleinsäurebisimiden als Dienophile zähe, amorphe Polyaddukte mit Eigenviskositäten bis 2,0 dl/g und Erweichungspunkten von über 300°C erhalten. Zweifellos eignet sich diese schöne Variante am besten zum Aufbau von Makromolekülen durch Diels-Alder-Polyaddition.

Bis heute ist noch keine technische Anwendung von linearen Diels-Alder-Polyadditionsprodukten bekanntgeworden. Wenigstens zum Teil mag dies in der nicht ganz leichten Zugänglichkeit der Monomeren begründet sein.

3. Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition

Bei manchen Polyadditionsversuchen sind auch unlösliche und unschmelzbare Reaktionsprodukte erhalten worden, so z. B. bei der Copolyaddition von 2-Vinylbutadien und *m*-Phenylbismaleinimid¹⁰ oder bei der Blockpolymerisation von 1,6-Biscyclopentadienylhexan

¹⁰ W. J. BAILY und J. P. ECONOMY, Polymeric Diels-Alder Reactions with 2-Vinylbutadiene, *Abstracts of Papers Presented at the 126th ACS Meeting, New York, N. Y., September 12-17 (1954)*, 19S.

¹¹ U.S.Pat. 2971944 vom 14. Februar 1961; Erfinder: S. W. CHOW und J. M. WHELAN jr.

¹² U.S.Pat. 2890206 vom 9. Juni 1959; Erfinder: E. A. KRAIMEN, Maleimide Polymers.

¹³ U.S.Pat. 2890207 vom 9. Juni 1959; Erfinder: E. A. KRAIMEN, Maleimide Polymers.

¹⁴ J. M. WHELAN jr., Diels-Alder Polymers, *Presented at the Polymer Chemistry Symposium, A. A. S. Meeting, New York (N. Y.), 29. Dezember 1960, Chem. Abstr.* 54 (1960) 4535 e.

oder 1,9-Biscyclopentadienylnonan¹⁵. Im letztgenannten Fall führen die Autoren die Vernetzung auf Vinylpolymerisation zurück. In diesen Fällen ist die Vernetzung offenbar als unerwünschte Nebenreaktion aufgetreten. UPSON⁴ hat in Gegenwart von Radikalbildnern oder Lewis-Säuren α, α' -Biscyclopentadienyl-*p*-xylol in Emulsion, in Lösung und im Block polymerisiert und die noch löslichen und schmelzbaren Polymeren durch Erhitzen gehärtet. Unlösliche und unmelzbare Produkte wurden – wahrscheinlich durch Diels-Alder-Copolyaddition – aus *m*-Phenylbismaleinimid und α, α' -Biscyclopentadienyl-*p*-xylol erhalten. Im allgemeinen ist es auf Grund der wenigen Angaben schwierig, zu entscheiden, ob die Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition oder durch Vinylpolymerisation zustande gekommen ist oder ob beide Mechanismen am Aufbau des makromolekularen Netzwerkes beteiligt waren.

Grundsätzlich sollte sich die Diels-Alder-Reaktion als Vernetzungs- oder besser gesagt als Härtingsreaktion eignen, denn sie verläuft in vielen Fällen rasch, mit hohem Umsatz und ohne Abspaltung von Nebenprodukten. Betrachtet man die unter 2.2 bis 2.5 erwähnten, heute bekannten Varianten der linearen Diels-Alder-Polyaddition unter dem Gesichtspunkt einer möglichen Vernetzung bzw. Härtung, so erscheint sie realisierbar:

3.1 Durch Reaktion eines Bisdiens mit einem mehr als zweiwertigen Dienophil,

3.2 in Analogie zu 2.3 durch Verknüpfung von zwei Cyclopentadienylresten durch ein Brückenglied.

3.3 Die Reaktion eines verzweigt konjugierten Triens (2-Vinylbutadien) hat schon mit einem Bisdienophil zu unmelzbaren, unlöslichen Produkten geführt. Mit > 2 -wertigen Dienophilen würden unter allen Umständen vernetzte Stoffe erhalten werden.

3.4 Die Erzeugung von Diengruppen durch Zersetzungsreaktionen nach 2.5 würde sich wohl auch als Vernetzungsreaktion eignen – als Härtingsreaktion jedoch nicht, sofern man die Herstellung kompakter Formkörper ins Auge faßt.

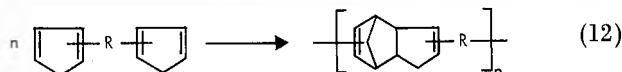
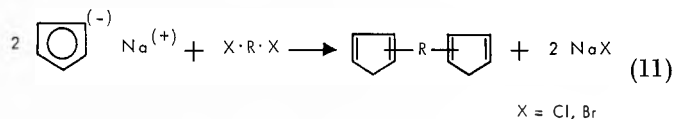
4. Oligomere Biscyclopentadienylverbindungen und deren Härtung

Wir haben vor einiger Zeit begonnen, die Härtung von Bisdiene mit mehrwertigen Dienophilen zu studieren. Die nach unserer Erfahrung am besten zugänglichen Bisdiene sind solche, in denen zwei Cyclopentadienylreste über ein Brückenglied verbunden sind:



Das Brückenglied R kann aliphatischer, araliphatischer oder auch siliciumorganischer Natur sein. Diese Bis-

cyclopentadienylverbindungen sind außerordentlich reaktionsfähig. Bereits unter den Bedingungen ihrer Herstellung aus Cyclopentadienyl-natrium und dem entsprechenden Dihalogenid und vor allem bei Versuchen, sie durch Destillation zu reinigen, und selbst während der Lagerung bei Raumtemperatur gehen sie in höhermolekulare Produkte über.



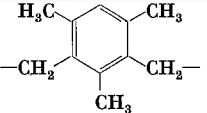
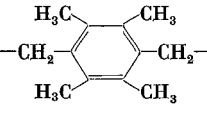
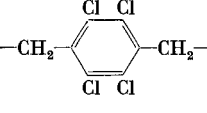
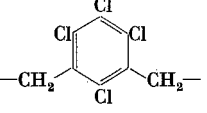
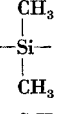
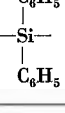
Auf Grund ihrer schwierigen Isolierbarkeit, ihrer Instabilität und ihrer leichten Oxydierbarkeit durch Luft-sauerstoff sind die monomeren Bisdiene als Kunststoffvorprodukte nicht brauchbar. Glücklicherweise kann die Diels-Alder-Polyaddition gemäß (12) leicht im Stadium von Oligomeren mit $n = 2-8$ angehalten werden, oder anders ausgedrückt: unter praktischen, auch technisch realisierbaren Synthesebedingungen werden aus Cyclopentadienyl-natrium und Dichloralkanen, -aralkanen usw. in Toluol oder Xylol oligomere Bisdiene erhalten. Wir haben an anderer Stelle¹⁶ bereits eine Anzahl dieser Oligomeren beschrieben. Die folgende Tabelle ist ergänzt mit neuen Produkten, die wir seither hergestellt haben:

Tabelle 1. Oligomere Bisdiene

Nr.	R	\bar{M}	n	η_{20} (Poise)	EP (°C)
1	-(CH ₂)-	460	3,2	-	~25
2	-(CH ₂) ₃ -	540	3,1	5000	-
3	-(CH ₂) ₅ -	1600	8	2730	-
4	-(CH ₂) ₆ -	1100	5,2	1000	-
5	-(CH ₂) ₈ -	830	3,4	45	-
6	-(CH ₂) ₁₀ -	750	2,8	14,4	-
7	-(CH ₂) ₁₂ -	1100	3,7	580	-
8	-CH ₂ · CH=CH · CH ₂ -	440	2,4	830	-
9	-CH ₂ --CH ₂ -	1160	4,85	-	50
10	-CH- C ₆ H ₅	630	2,9	-	107
11	-CH ₂ --CH ₂ -	465	2,0	fl.	-
12	-CH ₂ -	1450	5,6	-	116

¹⁵ J. Org. Chem. 26 (1961) 4026-9.

¹⁶ A. RENNER, F. WIDMER und A. v. SCHULTHESS, *Kunststoffe* 53 (1963) 509-15.

Nr.	R	\bar{M}	n	η_{20} (Poise)	EP (°C)
13		765	2,7	—	84
14		1100	3,8	—	140
15		950	2,55	—	135
16		1150	3,1	—	115
17		390	2,1	—	—
18		555	1,8	—	66

Bisdiene mit aliphatischen Brückengliedern sind flüssige, viskose Harze. Eine Ausnahme macht das erste Glied der Reihe, das Biscyclopentadienylmethan, ein bei Raumtemperatur gerade noch festes Harz. Mit steigender Kohlenstoffanzahl der aliphatischen Brücke und damit abnehmendem zyklischem Anteil nimmt die Viskosität der Oligomeren ab. Oligomere Bisdiene mit cyclisch-aliphatischen und besonders aromatischen Ringen an/oder in der Brücke sind Festharze von niedriger bis mittlerer Erweichungstemperatur.

Die als Vernetzungsreaktion zur Diskussion gestellten Varianten der Diels-Alder-Polyaddition (siehe 3.1 bis 3.3) beruhen auf der Reaktion monomerer Bisdiene. Es stellt sich die Frage, ob die in der Tabelle 1 beschriebenen Oligomeren überhaupt noch in diesem Sinne reagieren können, nachdem sie ja bereits Reaktionsprodukte einer Diels-Alder-Polyaddition sind.

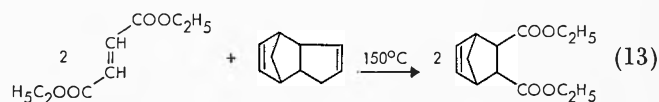
Wir haben die Beobachtungen gemacht, daß diese bei Raumtemperatur und mäßig erhöhter Temperatur durchaus stabilen Oligomeren

4.1 oberhalb 150°C mit mehrwertigen dienophilen, z. B. ungesättigten Polyestern oder ungesättigten, polymeren Kohlenwasserstoffen, vernetzt bzw. unter Formgebung gehärtet werden können.

4.2 Die Oligomeren können ohne Zusätze von Dienophilen und auch ohne Katalysatoren durch einfaches Erhitzen auf 180 bis 220°C gehärtet werden.

ad 4.1: Vernetzung durch Diels-Alder-Copolyaddition von oligomeren Bisdiene und Poly-dienophilen

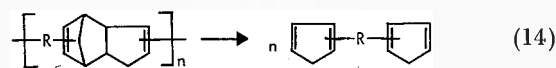
Zum Verständnis dieser beiden Härtungsreaktionen ist es angezeigt, das Verhalten des Dicyclopentadiens selbst zu betrachten: Dicyclopentadien depolymerisiert im gleichen Temperaturbereich (150 bis 180°C), in dem ein Gemisch aus Oligo-Bisdiene und einem ungesättigten Polyester härtet. Bei der gleichen Temperatur kann man Dicyclopentadien und beispielsweise Fumarsäurediäthylester gemäß



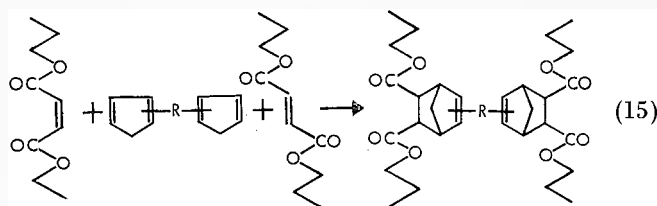
mit 65% Ausbeute zum Endomethylen- Δ^3 -tetrahydrophthalsäureester umsetzen.

Die Reaktion (13) sehen wir als niedermolekulare Modellreaktion für die Härtung von Gemischen aus ungesättigten Polyestern und oligomeren Bisdiene an:

1. Schritt: Retrodienspaltung des Oligo-Bisdiens:



2. Schritt: Verknüpfung von Polyesterketten durch *in situ* gebildetes Bisdiene:



Baut man einen auf diese Weise vernetzten Polyester $[\text{R} = -(\text{CH}_2)_5-]$ mit butanolischer KOH ab und verestert man mit Methanol, so kann man – wenn auch nur mit geringer Ausbeute – den Pentamethylen-bis-[endomethylen- Δ^3 -tetrahydrophthalsäuredimethylester] erhalten, der mit dem aus monomerem 1,5-Biscyclopentadienylpentan und Fumarsäuredimethylester hergestellten Addukt identisch ist.

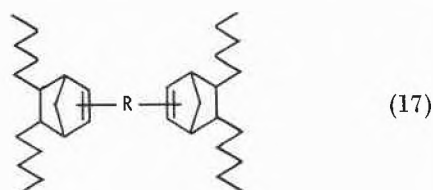
Mit Hilfe dieser Vernetzungsreaktion können harte, homogene Festkörper mit guten mechanischen Eigenschaften unter Formgebung erhalten werden. Beispielsweise ergab ein ungesättigter Polyester aus Maleinsäure, Isophthalsäure und Propylenglykol im Molverhältnis 1 : 1 : 2,2 mit äquivalenten Mengen des Bisdiens Nr. 8 aus Tabelle 1 ($\text{R} = -\text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2-$) nach Härtung bei 180°C Gießlinge mit folgenden Eigenschaften:

Biegefestigkeit (nach vsm 77103)	1050 kg/cm ²
Schlagbiegefestigkeit (nach vsm 77105)	9,3 cm kg/cm ²
E-Modul (nach vsm 77111)	630 kg/mm ²
Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS	61 °C

Vernetzte Festkörper mit ähnlichen Eigenschaften erhielten MARTIN, DOBINSON und STARK, als sie ungesättigte Polyester mit Glykol-disorbat und ähnlichen Verbindungen umsetzten¹⁷. Die durch Diels-Alder-Polyaddition vernetzten Polyester unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nicht sehr von jenen, die durch Kopolymerisation mit Styrol vernetzt wurden. Letztere sind aber wesentlich leichter zu verarbeiten und zudem noch viel billiger. Wir haben diese Linie deshalb nicht weiter verfolgt, sondern haben uns jenen Möglichkeiten zugewendet, die sich aus dem Umstand ergeben, daß bei der Diensynthese unter Verwendung geeigneter Reaktanden nur Kohlenstoffbindungen geknüpft werden. Dadurch unterscheidet sich die Vernetzung durch Diels-Alder-Polyaddition von anderen technisch angewendeten Härtungsmechanismen, in denen außer Kohlenstoffatomen bewegliche Wasserstoffatome, Sauerstoff- oder Stickstoffatome die reaktiven Gruppen konstituieren. Im Falle der Diels-Alder-Polyaddition kann man auf diese anderen Elemente verzichten und härtbare Kohlenwasserstoffharze aufbauen. Eine Möglichkeit hiezu ergibt sich aus dem Reaktionstyp Bisdien-Polydienophil gemäß 3.2, wenn man den ungesättigten Polyester durch einen polymeren ungesättigten Kohlenwasserstoff, beispielsweise durch ein Butadienpolymerisat, ersetzt. Dieses ist ein wesentlich weniger reaktives Dienophil als Fumar- oder Maleinsäurepolyester, es ist also eine höhere Härtungstemperatur, nämlich 180 bis 220 °C nötig. Die analoge niedermolekulare Modellreaktion, die Synthese des Norbornens aus Dicyclopentadien und Äthylen¹⁸ im Überschuß, gemäß



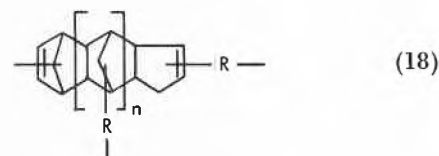
verläuft bei der gleichen Temperatur mit 96% Ausbeute. Wir vermuten deshalb, daß die Verknüpfungselemente dieser vernetzten Polymeren wenigstens zum Teil Norbornenringe sind, die durch Brückenglieder verbunden sind:



¹⁷ U.S. Pat. 3 283 032 vom 1. November 1966 (CIBA Ltd.); Erfinder: J. R. MARTIN, B. DOBINSON und B. P. STARK.

¹⁸ F. Pat. 1 230 826 vom 20. September 1960 (Esso); Erfinder: A. B. HILL, D. S. MAISEL und D. B. WOOD.

Bei der gleichen Reaktionstemperatur (> 180 °C) kommt aber noch ein anderer Mechanismus der Diels-Alder-Polyaddition zur Wirkung: In jenem Temperaturbereich haben auch die bicyclischen Doppelbindungen des Oligo-Bisdiens dienophilen Charakter und vermögen dessen thermische Spaltstücke in der Art anzulagern, wie dies das Dicyclopentadien tut, wenn man es unter Rückfluß auf über 170 °C erhitzt: es lagert sein eigenes Spaltungsprodukt, das Monocyclopentadien, unter Bildung der thermisch stabileren Polycyclopentadiene an, wie dies bereits im Abschnitt 2.3 erläutert wurde. Sind nun jeweils zwei Cyclopentadienylreste mit dem Brückenglied R verbunden, so ist für das vernetzte Makromolekül in Analogie zur Gleichung (7) folgende Struktureinheit anzunehmen:



wobei es aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich erscheint, daß n die Zahl 1 erheblich überschreitet.

Diese Vernetzung tritt besonders in Abwesenheit anderer Dienophile im Temperaturbereich zwischen 180 und 220 °C in Erscheinung. In Gegenwart von mehrwertigen Dienophilen wird sie als Nebenreaktion auftreten, deren Ausmaß von der Reaktivität und der relativen Menge des Dienophils abhängt.

Diese beiden Vernetzungsreaktionen können durch Radikalbildner kaum beschleunigt, durch Inhibitoren nicht verzögert werden. Die Vinylpolymerisation dürfte – wenn überhaupt – höchstens in untergeordnetem Maß am Aufbau des makromolekularen Netzwerkes beteiligt sein.

5. Eigenschaften von vernetzten Diels-Alder-Polyadditionsharzen

Einige wichtige Eigenschaften von vernetzten Diels-Alder-Polyadditionsharzen haben wir bereits an anderer Stelle¹⁶ beschrieben. Sowohl durch Homopolyaddition von oligomeren Bisdielen als auch durch Copolyaddition mit polymeren, ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden harte, schlagzähe bis flexible Formkörper erhalten, die infolge der Abwesenheit polarer Atome oder Gruppen sehr niedrige dielektrische Verluste und niedrige Dielektrizitätskonstanten auch bei hohen Temperaturen und hohen Feldfrequenzen aufweisen.

5.1 Mechanische und dielektrische Eigenschaften

Als Beispiel sei hier lediglich das 1,6-Biscyclopentadienylhexan, eines der am besten zugänglichen Bisdiene, erwähnt. Das Homopolyadditionsprodukt hat nach Härtung bei 220 °C eine Schlagbiegefestigkeit von etwa 30 cm kg/cm², eine Biegefestigkeit von 750 kg/cm² und

eine Zugfestigkeit von 420 kg/cm^2 . Copolyadditionsprodukte mit einem flüssigen Butadien-Styrol-Copolymeren (Buton 100¹⁹) haben mit steigendem Dienophil-Gehalt mehr flexiblen Charakter, wie dies im Diagramm 1 zum Ausdruck kommt.

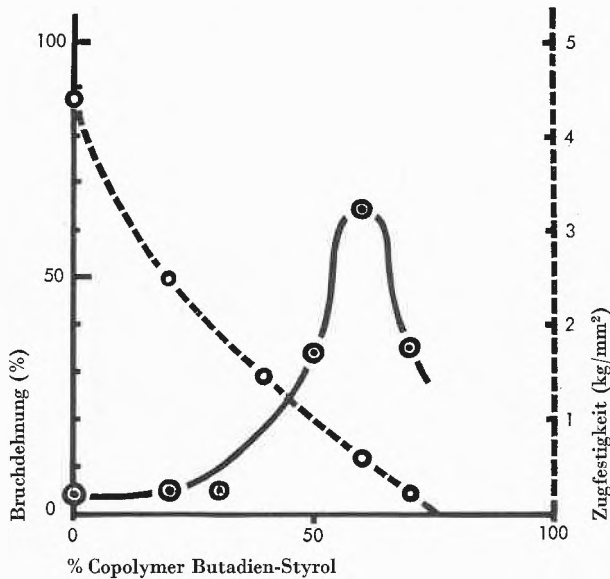


Diagramm 1. Mechanische Eigenschaften von gehärteten Kohlenwasserstoffharzen (1,6-Biscyclopentadienylhexan + Butadien-Styrol-Copolymer)

Diese makromolekularen, vernetzten Kohlenwasserstoffe haben spezifische Widerstandswerte zwischen 10^{15} und $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, Dielektrizitätskonstanten von 2,4 bis 2,7 und Verlustfaktoren von 0,001 bis 0,005 im Frequenzbereich von 50 bis 10^7 Hz und im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C .

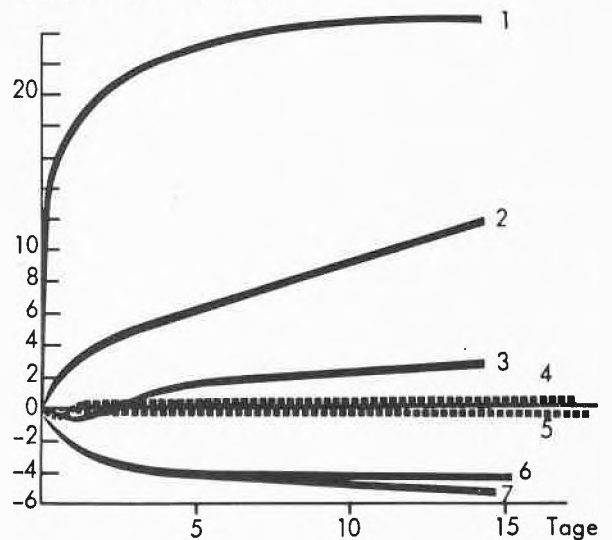
5.2 Verhalten gegenüber Luftsauerstoff bei erhöhter Temperatur

Bei der Diels-Alder-Reaktion wird jeweils eine Doppelbindung neu gebildet. Durch Diels-Alder-Polyaddition entstehen ungesättigte, in den vorliegenden Fällen vernetzte Makromoleküle. Die den Doppelbindungen benachbarten Methylene- oder Methingruppen können Radikale bilden, die durch Luftsauerstoff in einer Kettenreaktion oxydierbar sind. Es ist zunächst naheliegend, zu versuchen, diese Oxydationsreaktion durch Radikalfänger zu unterdrücken und hierbei auf das große, auf dem Kautschukgebiet vorliegende Erfahrungsmaterial zurückzugreifen. Leider zeigten viele sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Ester der phosphorigen Säure und andere auf dem Kautschukgebiet sehr bewährte Antioxydantien nur wenig oder gar keine Schutzwirkung.

¹⁹ Handelsprodukt der Firma Esso.

Ein hydriertes, polymeres Chinolinderivat, das Poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin²⁰, schnitt hierbei noch am besten ab. Die Wirkung dieses Antioxydants wird an einem auch im Brückenglied ungesättigten, gehärteten Bisdienharz demonstriert (Kurvenzüge 1 bzw. 2 des Diagramms 2). Die Oxydierbarkeit wurde durch die Gewichtszunahme einer feinen Pulverfraktion (75 bis 150μ) in einem schwachen Luftstrom bei erhöhter Temperatur charakterisiert. Das Diagramm 2 zeigt aber weiter, daß der Struktureinfluß viel ausgeprägter als die Wirkung des Antioxydants ist: Während die Gewichtszunahme durch Oxydation im Falle des im Brückenglied ungesättigten Bisdienharzes (siehe Tabelle 1, Nr. 8) geradezu erschreckend hohe Werte annimmt, bleibt sie beim Bisdienharz mit gesättigter Brücke (siehe Tabelle 1, Nr. 4) in sehr mäßigen Grenzen. Eine viel radikalere Verminderung der Oxydierbarkeit und damit eine Erhöhung der Beständigkeit bei erhöhter Temperatur gelingt jedoch durch Einführung von Halogen in das Bisdienharz. Will man das sonstige gute Eigenschaftsniveau der Bisdiene erhalten, muß das Halogen sehr fest gebunden sein – d. h. es kommt nur Fluor oder aromatisch ge-

Gewichtsänderung (%)



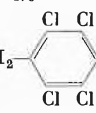
- | | |
|---|---------------------|
| 1: R = $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2-$ | 100°C |
| 2: wie 1, 2% Poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin | 100°C |
| 3: R = $-(\text{CH}_2)_6-$ | 100°C |
| 4: R = $-\text{CH}_2$  $-\text{CH}_2-$ | 100°C |
| 5: wie 4 | 150°C |
| Vergleichsversuch: | |
| 6: gehärtetes ungesättigtes Polyesterharz | 100°C |
| 7: gehärtetes Epoxydharz | 100°C |

Diagramm 2. Gewichtsänderung von gehärteten Bisdienharzen in Pulverform (75 bis 150μ) an der Luft bei erhöhter Temperatur

²⁰ Antioxydant 184; Versuchsprodukt der Anchor Chem.

bundenen Chlor in Betracht. Die Kurven 4 und 5 des Diagramms 2 zeigen das Verhalten des gehärteten α, α' -Biscyclopentadienyl-2,3,5,6-tetrachlor-*p*-xylols (Tabelle 1, Nr. 15) bei 100 und 150°C. Im Gegensatz zu den beiden nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebauten Bisdienharzen (Kurven 1 und 3) bleibt das Bisdienharz mit dem perchlorierten aromatischen Brückenglied sowohl bei 100 als auch bei 150°C gewichtskonstant. Die zum Vergleich angeführten sauerstoffhaltigen vernetzten

Kunststoffe (Kurve 6: Styrol-vernetztes, ungesättigtes Polyesterharz, wie in Kapitel 4.1 auf S. 222 erwähnt; Kurve 7: Gehärtetes Epoxydharz aus technischem Bisphenol-A-diglycidyläther und Phthalsäureanhydrid) werden in Pulverform bei 100°C zwar nicht oxydiert, verlieren jedoch etwas an Gewicht durch Zersetzung.

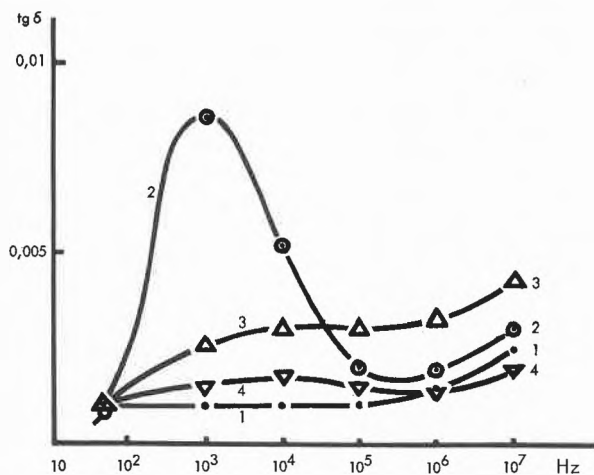
Die Verminderung der Oxydierbarkeit durch die Einführung des aromatisch gebundenen Chlors manifestiert sich auch in einer Verminderung der Brennbarkeit. Die perchlorierten aromatischen Bisdienharze enthalten im gehärteten Zustand nahezu 40% Chlor und sind dementsprechend selbstverlöschend nach der ASTM-Norm D-635.

Eigentlich war zu erwarten, daß durch den stärker polaren Charakter der C-Cl-Bindung die Polarität und die Polarisierbarkeit des vernetzten Makromoleküls erhöht werden, was sich in erhöhten dielektrischen Verlusten und in einer höheren Dielektrizitätskonstante auswirken sollte. Erstaunlicherweise ist dies nicht der Fall, wie das Diagramm 3 zeigt.

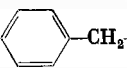
Diagramm 3 zeigt den dielektrischen Verlustfaktor halogenfreier und halogenhaltiger Bisdienharze: Kurve 1. ein Harz mit gesättigter aliphatischer Brücke. Der Übergang zum aromatischen System mit seinen leichter delokalisierten π -Elektronen führt zu einem Verlustmaximum – allerdings noch unterhalb 1% – bei 1 kHz. Dieses Maximum verschwindet merkwürdigerweise wieder durch den Ersatz der Kernwasserstoffatome durch Chloratome. Auch die Dielektrizitätskonstante bleibt niedrig – sie beträgt nur 2,7.

Die Einführung von perchloraromatischen Brückengliedern hatte auch noch eine erhebliche Reaktivitätserhöhung zur Folge. Dieser Umstand sowie die gute Löslichkeit gestatten eine einwandfreie Verarbeitung dieser Festharze im Laminierverfahren. Glasfaserverstärkte Schichtpreßstoffe mit gehärteten perchlorierten aromatischen Bisdienen als Bindemittel eignen sich wegen ihrer niedrigen Dielektrizitätskonstanten und ihrer niedrigen dielektrischen Verluste, wegen ihrer Beständigkeit und ihrer verminderten Brennbarkeit z. B. als Basismaterial für gedruckte Schaltungen.

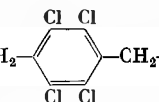
Wir danken der Geschäftsleitung des Kunststoff-Departementes der CIBA für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit und insbesondere Herrn Direktor Prof. Dr. H. BATZER für viele wertvolle Diskussionen und Anregungen.



1: Aliphatisches Bisdienharz Nr. 4, Tabelle 1
 $R = -(CH_2)_6-$ $\epsilon_{10^3} = 2,4$

2: Aromatisches Bisdienharz Nr. 11, Tabelle 1
 $R = -CH_2-$  $-CH_2-$ $\epsilon_{10^3} = 2,7$

3: Perchloraromatisches Bisdienharz Nr. 15, Tabelle 1

$R = -CH_2-$  $-CH_2-$ $\epsilon_{10^3} = 2,7$

4: Nr. 16, Tabelle 1

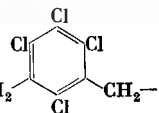
$R = -CH_2-$  $-CH_2-$ $\epsilon_{10^3} = 2,7$

Diagramm 3. Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors von der Frequenz bei 25°C und vom Brückenglied R