

Inhaltsübersicht

Vorwort	V
1 Einführung	1
2 Struktur der Makromoleküle	2
2.1 Grundbegriffe	2
2.2 Konstitution	18
2.3 Konfiguration	25
2.4 Konformation	30
3 Synthese von Makromolekülen, Polyreaktionen	48
3.1 Kettenwachstumsreaktionen	50
3.2 Stufenwachstumsreaktionen	117
3.3 Organische Polymere mit anorganischen Gruppen	148
3.4 Polyreaktionstechnik	159
4 Das Makromolekül in Lösung	171
4.1 Verteilungsfunktionen	171
4.2 Thermodynamik von Polymerlösungen	182
4.3 Charakterisierung von Makromolekülen	241
Anhang A4: Verdünnte Polymerlösungen; Scalinggesetze; Hydrogele; Streufaktor $P(q)$; Gemischte Lösemittel; Copolymerlösungen	→CD
5 Das Makromolekül als Festkörper und als Schmelze	344
5.1 Strukturen	344
5.2 Thermische Eigenschaften und Umwandlungen	365
5.3 Mechanische Eigenschaften, Rheologie	384
5.4 Optische und elektrische Eigenschaften	421
5.5 Verarbeitung von Makromolekülen	434
6 Qualitative Analyse von Makromolekülen	472
6.1 Äußere Merkmale	472
6.2 Abtrennung von Hilfsstoffen	473
6.3 Qualitative Analysen	473
6.4 Löslichkeit von Polymeren	476
7 Reaktionen an Makromolekülen	478
7.1 Besonderheiten der Reaktionen an Makromolekülen	478
7.2 Polymeranaloge Reaktionen	480
7.3 Polysaccharidchemie	483
7.4 Vernetzungen	485
7.5 Alterung und Alterungsschutz von Polymeren	488

8 Verwertung von Kunststoffen	503
8.1 Kunststoffe und Umwelt – der Lebensweg zählt	503
8.2 Abfallmanagement: Ziele & Rahmen – Strategien & Konzepte.....	505
8.3 Kunststoffabfälle sind Rohstoffe.....	507
8.4 Abfallmanagement	512
8.5 Kunststoffabfälle und Sekundärressourcen.....	518
Anhang A8: Verwertung von Kunststoffen	→CD
Literatur	519
Abkürzungen von wichtigen Polymeren	523
Physikalische Größen	524
Register	525

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	V
1 Einführung.....	1
2 Struktur der Makromoleküle.....	2
2.1 Grundbegriffe	2
2.1.1 Klassifizierung der Makromoleküle.....	2
2.1.2 Nomenklatur.....	3
2.1.2.1 Anorganische Makromoleküle.....	3
2.1.2.2 Organische Makromoleküle.....	4
2.1.2.3 Biopolymere.....	6
2.1.3 Polymerisationsgrad und Molmasse.....	11
2.1.3.1 Das Zahlenmittel M_n	11
2.1.3.2 Das Massenmittel M_w	12
2.1.3.3 Das Zentrifugemittel M_z und die allgemeine Form für Mittelwerte.....	12
2.1.3.4 Darstellung der Mittelwerte als Momente.....	13
2.1.3.5 Die Uneinheitlichkeit U	13
2.1.3.6 Beispiele.....	14
2.1.3.7 Gewichtete Polymerisationsgrade.....	14
2.1.4 Differentielle und integrale Verteilungen.....	15
2.2 Konstitution	18
2.2.1 Konstitutionsisomerie.....	18
2.2.2 Copolymere.....	19
2.2.2.1 Statistische Bipolymere.....	19
2.2.2.2 Alternierende Bipolymere.....	20
2.2.2.3 Gradientbipolymere.....	20
2.2.2.4 Pfropf- oder Graftcopolymere.....	20
2.2.3 Molekularstruktur.....	21
2.2.3.1 Lineare Makromoleküle.....	21
2.2.3.2 Verzweigte Makromoleküle.....	21
2.2.3.3 Netzwerke.....	24
2.3 Konfiguration	25
2.3.1 Definition.....	25
2.3.2 Monotaktische Polymere.....	25
2.3.3 Ditaktische Polymere.....	27
2.3.4 Ataktische Polymere.....	28
2.3.5 <i>Cis-trans</i> -Isomerie.....	29
2.4 Konformation	30
2.4.1 Einleitung.....	30
2.4.2 Mikrokonformationen.....	31
2.4.3 Makrokonformationen.....	33
2.4.4 Konformationsstatistik.....	33
2.4.4.1 Einführung.....	33
2.4.4.2 Der mittlere Kettenendenabstand und der mittlere Trägheitsradius.....	34

2.4.4.3	Das Zufallsknäuel.....	35
2.4.4.4	Die frei rotierende Polymerkette.....	36
2.4.4.5	Die Polymerkette mit eingeschränkter Rotation	38
2.4.4.6	Die Persistenzlänge	39
2.4.4.7	Das <i>Kuhnsche</i> Ersatzknäuel	39
2.4.4.8	Das Persistenzkettenmodell	40
2.4.4.9	Die Beziehung zwischen $\langle h \rangle$ und $\langle R \rangle$	42
2.4.4.10	Trägheitsradien für verschiedene Modell-Makromoleküle.....	44
2.4.4.11	Polydispersität.....	46
2.4.4.12	Verzweigte Polymere	46

3 Synthese von Makromolekülen, Polyreaktionen..... 48

3.1 Kettenwachstumsreaktionen..... 50

3.1.1	Radikalische Polymerisation.....	53
3.1.1.1	Startreaktion	54
3.1.1.2	Wachstumsreaktion	58
3.1.1.3	Abbruchreaktion.....	60
3.1.1.4	Kettenübertragungsreaktionen	62
3.1.1.5	Kinetik der radikalischen Polymerisation	66
3.1.1.6	Verteilungsfunktionen bei der radikalischen Polymerisation	68
3.1.1.7	Abweichungen von der normalen radikalischen Kinetik	70
3.1.1.8	Kontrollierte radikalische Polymerisation	72
3.1.2	Ionische Polymerisation	72
3.1.2.1	Anionische Polymerisation	76
3.1.2.2	Kationische Polymerisation	83
3.1.3	Koordinative Polymerisation	90
3.1.3.1	Polymerisation der Olefine	91
3.1.3.2	Polymerisation der Diene.....	96
3.1.3.3	Wachstumsreaktion und aktive Zentren.....	97
3.1.3.4	Kettenabbruch, Kettenübertragung	98
3.1.3.5	Polymerisation von Cycloolefinen.....	99
3.1.3.6	Polymerisation des Acetylens	101
3.1.4	Gruppentransferpolymerisation.....	102
3.1.5	Copolymerisation	102
3.1.5.1	Copolymerzusammensetzung	104
3.1.5.2	Kinetik der Copolymerisation.....	109
3.1.5.3	Alternierende Copolymere.....	110
3.1.5.4	Blockcopolymere	112
3.1.5.5	Pfropfcopolymere.....	115

3.2 Stufenwachstumsreaktionen..... 117

3.2.1	Polykondensation	119
3.2.1.1	Polyamidbildungsreaktionen.....	121
3.2.1.2	Weitere Polykondensate mit N-Atomen und Heterocyclen in der Kette	125
3.2.1.3	Polyestersynthesen	126
3.2.1.4	Flüssig-kristalline Polymere	130
3.2.1.5	Phenoplaste	130
3.2.1.6	Aminoplaste	132

3.2.1.7	Poly(alkylensulfide).....	133
3.2.1.8	Polyphenylene, Polyphenylvinylene	134
3.2.1.9	Poly(arylensulfide), Polysulfone.....	134
3.2.1.10	Polyether, Polyethersulfone, -imide und -ketone.....	134
3.2.1.11	Ionene	136
3.2.2	Polyaddition	136
3.2.2.1	Polyurethane.....	136
3.2.2.2	Polyepoxide.....	138
3.2.3	Dendrimere.....	139
3.2.4	<i>In vitro</i> -Synthese von Biopolymeren	141
	<i>Polydiene, Polysaccharide, Lignin, Proteine, Polynucleotide</i>	141
3.3	Organische Polymere mit anorganischen Gruppen	148
3.3.1	Polyorganosiloxane (Silikone).....	149
3.3.2	Polysilane	150
3.3.3	Polycarbosilane	151
3.3.4	Polygermane.....	151
3.3.5	Polymere abgeleitet von Zinn, Blei und weiteren Elementen der 4. Gruppe.....	152
3.3.6	Bor enthaltende Polymere	152
3.3.7	Aluminium enthaltende Polymere.....	153
3.3.8	Stickstoff enthaltende ungewöhnliche Polymere	153
3.3.9	Phosphor enthaltende Polymere.....	153
3.3.10	Arsen, Antimon und Wismut enthaltende Polymere.....	154
3.3.11	Selen und Tellur enthaltende Polymere	155
3.3.12	Polymere mit Übergangsmetallen in der Kette und Koordinationspolymere	155
3.4	Polyreaktionstechnik	159
3.4.1	Lösungspolymerisation	160
3.4.2	Fällungspolymerisation	161
3.4.3	Substanzpolymerisation	161
3.4.4	Gasphasenpolymerisation.....	164
3.4.5	Polymerisation in fester Phase	164
3.4.6	Polymerisation in Einschlussverbindungen	165
3.4.7	Suspensionspolymerisation	166
3.4.8	Emulsionspolymerisation	167
3.4.9	Polymerisation monomolekularer Schichten nach <i>Langmuir-Blodgett</i>	169
3.4.10	Interphasenpolykondensation (Grenzflächenpolykondensation)	170
4	Das Makromolekül in Lösung	171
4.1	Verteilungsfunktionen	171
4.1.1	Die Kettenendenabstandsverteilung.....	171
4.1.2	Verallgemeinerung auf drei Dimensionen	173
4.1.3	Segmentdichteverteilung.....	177
4.1.3.1	Die <i>Gaußsche</i> Segmentdichteverteilung.....	177
4.1.3.2	Die gleichmäßige Segmentdichteverteilung	178
4.1.3.3	Kraft-Dehnungs-Relationen.....	180

4.2 Thermodynamik von Polymerlösungen	182
4.2.1 Ideale und reale Lösungen.....	182
<i>Enthalpie- und Entropieanteile des zweiten Virialkoeffizienten</i>	185
4.2.2 Das Gittermodell und die Flory-Huggins Theorie	186
<i>Grundlagen</i>	186
<i>Das Gittermodell für Polymerlösungen</i>	187
<i>Die Mischungsenergie von Polymerlösungen; Flory-Huggins-Gleichung</i>	190
<i>Der Theta-Zustand</i>	194
4.2.3 Die Löslichkeitstheorie	195
4.2.4 Phasengleichgewichte	198
4.2.4.1 Binäre Systeme.....	198
<i>Obere und untere kritische Lösungstemperaturen</i>	203
4.2.4.2 Polymere Mehrkomponentensysteme	204
4.2.5 Theorie des ausgeschlossenen Volumens	207
<i>Negative zweite Virialkoeffizienten</i>	210
<i>Starre Makromoleküle</i>	212
<i>Flexible Makromoleküle</i>	213
<i>Die Funktion $r(\delta)$</i>	214
<i>Die Funktion $h(\bar{z})$ für die gleichmäßige Segmentdichteverteilung</i>	216
<i>Die Funktion $h(\bar{z})$ für die Gaußsche Segmentdichteverteilung</i>	218
<i>Experimentelle Überprüfung der Theorie des ausgeschlossenen Volumens</i>	219
4.2.6 Scaling Theorie	221
<i>Der osmotische Druck in halbverdünnten Lösungen</i>	222
<i>Die Korrelationslänge</i>	223
4.2.7 Vernetzte Makromoleküle und Kautschuk-Elastizität	224
<i>Kautschuk-Elastizität</i>	227
<i>Netzwerkfehler und Vernetzungseffizienz</i>	229
<i>Weitere Netzwerkmodelle</i>	230
<i>Nicht-Gaußsche Netzwerktheorie</i>	231
<i>Gequollene Polymergele</i>	232
<i>Verschiedene Quellungsgrade und der Schermodul</i>	235
4.2.8 Zustandsgleichungen	237
<i>Tait-Gleichung</i>	237
<i>Theorie des freien Volumens</i>	238
<i>Löchermodell</i>	239
4.3 Charakterisierung von Makromolekülen	241
4.3.1 Kolligative Eigenschaften	243
4.3.1.1 Membranosmose	243
4.3.1.2 Dampfdruckosmose.....	245
4.3.2 Ultrazentrifugation	246
4.3.2.1 Sedimentationsgeschwindigkeit.....	247
4.3.2.2 Sedimentationsgleichgewicht.....	254
4.3.2.3 Experimentelle Techniken	256
4.3.3 Klassische Streumethoden.....	257
4.3.3.1 Dielektrische Polarisation	257
4.3.3.2 Streuung von elektromagnetischer Strahlung	258
4.3.3.3 Lichtstreuung	261
<i>Lichtstreuung an kleinen Molekülen, Rayleigh-Streuung ($d < \lambda/20$)</i>	261

<i>Frequenzgemittelte Lichtstreuung</i>	263
<i>Zweikomponenten-Systeme</i>	264
<i>Der Cabannes-Faktor</i>	267
<i>Mehrkomponenten-Systeme</i>	268
<i>Lichtstreuung an großen Molekülen ($\lambda > d > \lambda/20$)</i>	269
<i>Die allgemeine Berechnungsformel für $P(q)$</i>	270
<i>Die Beziehung zwischen $P(q)$ und dem Trägheitsradius $\langle R \rangle$</i>	272
<i>Die Auswertemethode von Zimm</i>	273
<i>Miesche Streuung</i>	276
4.3.3.4 Röntgenstreuung	276
4.3.3.5 Neutronenstreuung	280
<i>Kontrastvariation</i>	282
4.3.4 Dynamische Lichtstreuung.....	284
4.3.4.1 Grundlagen.....	284
4.3.4.2 Experimentelle Techniken	287
4.3.5 Transportprozesse.....	289
4.3.5.1 Viskosität	289
4.3.5.2 Reibungskoeffizienten.....	299
4.3.5.3 Diffusion	304
4.3.5.4 Das Makromolekül als hydrodynamisches Teilchen	310
4.3.6 Chromatographische Verfahren	315
4.3.6.1 Size Exclusion Chromatographie (SEC), Gelpermeationschromatographie (GPC)	315
4.3.6.2 Elektrophorese	319
4.3.7 Endgruppenanalyse	323
4.3.8 Spektroskopische Methoden	324
4.3.8.1 Ultraviolett Spektroskopie (UV/VIS)	324
4.3.8.2 Infrarot Spektroskopie (IR).....	324
4.3.8.3 Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circular dichroismus (CD).....	324
4.3.8.4 Massen-Spektroskopie (MS).....	329
4.3.9 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR).....	330
4.3.9.1 Theoretische Grundlagen	330
4.3.9.2 Anwendungen	335
4.3.10 Elektrische Doppelbrechung und der Rotations-Diffusionskoeffizient	337
4.3.11 Feldfluss-Fraktionierung	339
4.3.12 Bestimmung der Kettenverzweigung von Polymeren.....	341
Anhang A4-I: Verdünnte Polymerlösungen, Scalinggesetze	→CD
Anhang A4-II: Hydrogele	→CD
Anhang A4-III: Die exakte mathematische Form des Streufaktors $P(q)$	→CD
Anhang A4-IV: Lichtstreuung an Polymeren in gemischten Lösemitteln	→CD
Anhang A4-V: Lichtstreuung an Copolymerlösungen	→CD

5 Das Makromolekül als Festkörper und als Schmelze

5.1 Strukturen	344
5.1.1 Klassifizierung	344
5.1.2 Kristalline Polymere.....	345
5.1.2.1 Kristallinität	345
5.1.2.2 Struktur der Kristalle.....	345

5.1.2.3	Röntgenstrukturanalyse.....	349
5.1.2.4	Polymer-Kristallstrukturen (ausgewählte Beispiele).....	351
5.1.2.5	Morphologie und Textur.....	353
5.1.2.6	Kristallisationsgrad.....	355
5.1.2.7	Kristallitdicke.....	357
5.1.2.8	Kristallitfehler.....	357
5.1.2.9	Kristallisationskinetik.....	358
5.1.3	Amorphe Polymere.....	363
5.1.3.1	Morphologie.....	363
5.1.3.2	Mesomorphe Phasen.....	363
5.2	Thermische Eigenschaften und thermische Umwandlungen	365
5.2.1	Phasenübergänge der ersten und zweiten Art.....	365
5.2.2	Messmethoden zur Ermittlung thermischer Umwandlungen.....	366
5.2.3	Thermische Größen.....	367
5.2.4	Glasübergänge.....	371
5.2.5	Schmelzen.....	377
5.2.6	Andere Umwandlungstemperaturen.....	383
5.3	Mechanische Eigenschaften, Rheologie	384
5.3.1	Dehnung und Dehnungsmodul.....	384
5.3.2	<i>Poissonsche</i> Zahl.....	385
5.3.3	Kompression und Kompressionsmodul.....	386
5.3.4	Scherung und Schubmodul.....	386
5.3.5	Die Konstanten E , G , K und die Schallgeschwindigkeit.....	387
5.3.6	Viskoelastizität und Zeitabhängigkeit.....	389
5.3.7	Das <i>Boltzmannsche</i> Superpositionsprinzip.....	393
5.3.8	Mechanisch dynamische Prozesse.....	394
5.3.9	Das Torsionspendel.....	395
5.3.10	Die Frequenzabhängigkeit der Elastizitätskonstanten E_R , E_I und $\tan\delta$	399
5.3.11	Die Temperaturabhängigkeit von E für $\omega = 0$	400
5.3.12	Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip.....	402
5.3.13	Molekulare Interpretation des Elastizitätsmoduls.....	405
5.3.14	Anelastisches Verhalten.....	408
5.3.15	Der Teleskop-Effekt.....	410
5.3.16	Die nominelle Spannung.....	411
5.3.17	Bruchvorgänge.....	412
5.3.18	Schlag- und Kerbschlagzähigkeit.....	414
5.3.19	Spannungskorrosion.....	416
5.3.20	Zeitstandzugfestigkeiten und Ermüdungsbrüche.....	417
5.3.21	Reibung.....	418
5.3.22	Abrieb.....	420
5.4	Optische und elektrische Eigenschaften	421
5.4.1	Optische Eigenschaften.....	421
5.4.1.1	Brechung, Reflexion, Absorption, Transparenz und Streuung.....	421
5.4.1.2	Totalreflexion, Wellenleitung, optische Speicher.....	422
5.4.1.3	Glanz, Trübung, Farbe.....	423
5.4.1.4	Nichtlineare optische Eigenschaften.....	423
5.4.2	Elektrische Eigenschaften.....	424

5.4.2.1	Dielektrische Eigenschaften.....	424
5.4.2.2	Elektrische Leitfähigkeit.....	427
5.5	Verarbeitung von Makromolekülen.....	434
5.5.1	Allgemeine Aspekte.....	434
5.5.2	Modifizierung des Rohpolymers.....	436
5.5.3	Verarbeitung der Thermoplaste und Duroplaste.....	438
5.5.3.1	Urformen.....	438
5.5.3.2	Umformen.....	453
5.5.3.3	Fügen, Spanen.....	456
5.5.4	Verarbeitung der Elastomere.....	457
5.5.4.1	Allgemeine Aspekte.....	457
5.5.4.2	Aufbereitung.....	458
5.5.4.3	Formgebung.....	459
5.5.5	Verarbeitung zu polymeren Verbundstoffen.....	461
5.5.5.1	Allgemeine Aspekte.....	461
5.5.5.2	Faser-Kunststoff-Verbund (FKV).....	463
5.5.6	Oberflächenveredlung.....	464
5.5.7	Verarbeitung zu Synthefasern.....	466
5.5.7.1	Allgemeine Aspekte.....	466
5.5.7.2	Spinnverfahren.....	467
5.5.7.3	Faserbehandlung.....	470
6	Qualitative Analyse von Makromolekülen.....	472
6.1	Äußere Merkmale.....	472
6.1.1	Aussehen, Farbe, Transparenz, Oberfläche.....	472
6.1.2	Spannungs-Dehnungsverhalten.....	472
6.2	Abtrennung von Hilfsstoffen.....	473
6.3	Qualitative Analysen.....	473
6.3.1	Beilsteinprobe auf Halogene.....	473
6.3.2	Brennprobe.....	473
6.3.3	Trockenes Erhitzen im Glührohr.....	473
6.3.4	Schmelzbereich.....	474
6.3.5	Nachweis von Heteroelementen.....	475
6.3.5.1	Nachweis der Halogene Chlor, Brom und Jod.....	475
6.3.5.2	Nachweis von Fluor.....	475
6.3.5.3	Nachweis von Stickstoff.....	475
6.3.5.4	Nachweis von Schwefel.....	476
6.3.5.5	Nachweis von Phosphor.....	476
6.3.5.6	Nachweis von Silicium.....	476
6.4	Löslichkeit von Polymeren.....	476
6.4.1	Homopolymere.....	476
6.4.2	Copolymere, Polymerblends.....	477

7 Reaktionen an Makromolekülen	478
7.1 Besonderheiten der Reaktionen an Makromolekülen	478
7.2 Polymeranaloge Reaktionen	480
7.3 Polysaccharidchemie	483
7.3.1 Cellulosechemie.....	483
7.3.2 Stärkechemie.....	484
7.4 Vernetzungen	485
7.5 Alterung und Alterungsschutz von Polymeren	488
7.5.1 Alterung von Polymeren.....	488
7.5.1.1 Thermische und thermooxidative Alterung.....	488
7.5.1.2 Photochemische Alterung von Polymeren.....	491
7.5.1.3 Alterung von Polymeren durch Einwirkung von energiereicher Strahlung.....	493
7.5.1.4 Alterung von Polymeren unter Einwirkung von mechanischer Energie.....	494
7.5.1.5 Alterung von Polymeren durch Einwirkung von Medien.....	495
7.5.1.6 Abbau von Polymeren.....	496
7.5.2 Alterungsschutz von Polymeren.....	500
8 Verwertung von Kunststoffen	503
8.1 Kunststoffe und Umwelt – Der Lebensweg zählt	503
8.2 Abfallmanagement: Ziele & Rahmen – Strategien & Konzepte	505
8.2.1 Rechtlicher Rahmen.....	505
8.2.2 Strategien & Konzepte.....	506
8.3 Kunststoffabfälle sind Rohstoffe	507
8.3.1 Kunststoffe in Abfallströmen.....	507
8.3.2 Verwertung statt Deponierung.....	508
8.3.3 Littering.....	511
8.4 Abfallmanagement	512
8.4.1 Abfallerfassung.....	512
8.4.2 Abfallvorbehandlung.....	515
8.5 Kunststoffabfälle und Sekundärressourcen	518
Anhang A8: Verwertung von Kunststoffen	→CD
Literatur	519
Abkürzungen von wichtigen Polymeren	523
Physikalische Größen	524
Register	525