

M. D. Lechner  
K. Gehrke  
E. H. Nordmeier

# Makromolekulare

# Chemie *Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*

---

Mit Beiträgen von  
U. Guhr, S. Jovanović, R. Heering

2. überarbeitete und erweiterte Auflage

Birkhäuser Verlag  
Basel · Boston · Berlin

# 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 .....	115
3.3 Polyreaktionstechnik .....	141
4 Das Makromolekül in Lösung .....	151
4.1 Verteilungsfunktionen .....	151
4.2 Thermodynamik von Polymerlösungen .....	162
4.3 Charakterisierung von Makromolekülen .....	221
5 Das Makromolekül als Festkörper und als Schmelze .....	333
5.1 Strukturen .....	333
5.2 Thermische Eigenschaften und Umwandlungen .....	354
5.3 Mechanische Eigenschaften, Rheologie .....	373
5.4 Optische und elektrische Eigenschaften .....	410
5.5 Verarbeitung von Makromolekülen .....	423
6 Qualitative Analyse von Makromolekülen .....	451
7 Reaktionen an Makromolekülen .....	456
7.1 Besonderheiten der Reaktionen an Makromolekülen .....	456
7.2 Polymeranaloge Reaktionen .....	458
7.3 Cellulosechemie.....	461
7.4 Vernetzungen .....	462
7.5 Alterung und Alterungsschutz von Polymeren .....	465
8 Wiederverwertung von Kunststoffen .....	480
8.1 Einleitung .....	480
8.2 Werkstoff-Recycling .....	481
8.3 Rohstoff-Recycling .....	490
8.4 Energetische Verwertung .....	497
8.5 Ausblick .....	498
Literatur .....	500
Abkürzungen von Polymeren .....	503
Physikalische Größen .....	504
Register .....	505

# Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	V
1 Einführung.....	1
2 Struktur der Makromoleküle.....	2
<b>2.1 Grundbegriffe</b> .....	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 Zentrifugenmittel $M_z$ .....	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 Molmassenverteilungen.....	15
<b>2.2 Konstitution</b> .....	18
2.2.1 Konstitutionsisomerie.....	18
Polymerisation von Propen zu Poly(propylen).....	19
Polymerisation von Ethylen und 2-Buten zu Poly(1,2-dimethylbuten).....	19
Polymerisation von Poly(1,2-dimethylbuten) durch Hydrierung von 2,3-Dimethylbutadien.....	19
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
<b>2.3 Konfiguration</b> .....	25
2.3.1 Definition.....	25
2.3.2 Monotaktische Polymere.....	26
2.3.3 Ditaktische Polymere.....	27
2.3.4 Ataktische Polymere.....	28
2.3.5 <i>Cis-trans</i> -Isomerie.....	29

<b>2.4 Konformation</b> .....	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
<b>3 Synthese von Makromolekülen, Polyreaktionen</b> .....	48
<b>3.1 Kettenwachstumsreaktionen</b> .....	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 Idealkinetik .....	70
3.1.2 Ionische Polymerisation .....	72
3.1.2.1 Anionische Polymerisation .....	75
3.1.2.2 Kationische Polymerisation .....	83
3.1.3 Koordinative Polymerisation .....	89
3.1.3.1 Polymerisation der Olefine .....	90
3.1.3.2 Polymerisation der Diene .....	94
3.1.3.3 Wachstumsreaktion und aktive Zentren .....	96
3.1.3.4 Kettenabbruch, Kettenübertragung .....	97
3.1.3.5 Polymerisation von Cycloolefinen .....	98
3.1.3.6 Polymerisation des Acetylens .....	99
3.1.4 Gruppentransferpolymerisation .....	100
3.1.5 Copolymerisation .....	101
3.1.5.1 Copolymerzusammensetzung .....	102
3.1.5.2 Kinetik der Copolymerisation .....	107
3.1.5.3 Alternierende Copolymere .....	108
3.1.5.4 Blockcopolymere .....	110
3.1.5.5 Pfropfcopolymere .....	113

<b>3.2</b>	<b>Stufenwachstumsreaktionen</b>	115
3.2.1	Polykondensation	117
3.2.1.1	Polyamidbildungsreaktionen	119
3.2.1.2	Weitere Polykondensate mit N-Atomen und Heterocyclen in der Kette	123
3.2.1.3	Polyestersynthesen	124
3.2.1.4	Phenoplaste	127
3.2.1.5	Aminoplaste	128
3.2.1.6	Poly(alkylensulfide)	129
3.2.1.7	Poly(arylensulfide)	130
3.2.1.8	Polysulfone	130
3.2.1.9	Polyether, Polyethersulfone, -imide und -ketone	130
3.2.1.10	Silikone, Polysiloxane	131
3.2.1.11	Polysilane	132
3.2.2	Polyaddition	133
3.2.2.1	Polyurethane	133
3.2.2.2	Polyepoxide	135
3.2.3	In vitro-Synthese von Biopolymeren	136
	Polydiene	137
	Polysaccharide	137
	Lignin	137
	Proteine	138
	Polynucleotide	138
<b>3.3</b>	<b>Polyreaktionstechnik</b>	141
3.3.1	Lösungspolymerisation	142
3.3.2	Fällungspolymerisation	143
3.3.3	Substanzpolymerisation	143
3.3.4	Gasphasenpolymerisation	146
3.3.5	Polymerisation in fester Phase	146
3.3.6	Suspensionspolymerisation	147
3.3.7	Emulsionspolymerisation	148
3.3.8	Interphasenpolykondensation	150
<b>4</b>	<b>Das Makromolekül in Lösung</b>	151
<b>4.1</b>	<b>Verteilungsfunktionen</b>	151
4.1.1	Die Kettenendenabstandsverteilung	151
4.1.2	Verallgemeinerung auf drei Dimensionen	153
4.1.3	Segmentdichteverteilung	157
4.1.3.1	Die <i>Gaußsche</i> Segmentdichteverteilung	157
4.1.3.2	Die gleichmäßige Segmentdichteverteilung	158
4.1.3.3	Kraft-Dehnungs-Relationen	160
<b>4.2</b>	<b>Thermodynamik von Polymerlösungen</b>	162
4.2.1	Ideale und reale Lösungen	162
	Enthalpie- und Entropieanteile des zweiten Virialkoeffizienten	165

4.2.2	Das Gittermodell und die <i>Flory-Huggins</i> Theorie .....	166
	Grundlagen .....	166
	Das Gittermodell für Polymerlösungen .....	167
	Die Mischungsenthalpie von Polymerlösungen; <i>Flory-Huggins</i> -Gleichung .....	170
	Der Theta-Zustand .....	174
4.2.3	Die Löslichkeitstheorie .....	175
4.2.4	Phasengleichgewichte .....	178
	4.2.4.1 Binäre Systeme .....	178
	Obere und untere kritische Lösungstemperaturen .....	183
	4.2.4.2 Polymere Mehrkomponentensysteme .....	184
4.2.5	Theorie des ausgeschlossenen Volumens .....	187
	Negative zweite Virialkoeffizienten .....	190
	Starre Makromoleküle .....	192
	Flexible Makromoleküle .....	193
	Die Funktion $r(\delta)$ .....	194
	Die Funktion $h(\bar{z})$ für die gleichmäßige Segmentdichteverteilung .....	196
	Die Funktion $h(\bar{z})$ für die <i>Gaußsche</i> Segmentdichteverteilung .....	198
	Experimentelle Überprüfung der Theorie des ausgeschlossenen Volumens .....	199
4.2.6	Scaling Theorie .....	201
	Der osmotische Druck in halbverdünnten Lösungen .....	202
	Die Korrelationslänge .....	203
4.2.7	Vernetzte Makromoleküle und Kautschuk-Elastizität .....	204
	Kautschuk-Elastizität .....	207
	Netzwerkfehler und Vernetzungseffizienz .....	209
	Weitere Netzwerkmodelle .....	210
	Nicht- <i>Gaußsche</i> Netzwerktheorie .....	211
	Gequollene Polymergele .....	212
	Verschiedene Quellungsgrade und der Schermodul .....	216
4.2.8	Zustandsgleichungen .....	217
	<i>Tait</i> -Gleichung .....	217
	Theorie des freien Volumens .....	218
	Löchermodell .....	219
<b>4.3</b>	<b>Charakterisierung von Makromolekülen</b> .....	<b>221</b>
4.3.1	Kolligative Eigenschaften .....	223
	Membranosmose .....	223
	Dampfdruckosmose .....	225
4.3.2	Ultrazentrifugation .....	226
	4.3.2.1 Sedimentationsgeschwindigkeit .....	227
	4.3.2.2 Sedimentationsgleichgewicht .....	234
	4.3.2.3 Experimentelle Techniken .....	236
4.3.3	Klassische Streumethoden .....	237
	4.3.3.1 Dielektrische Polarisierung .....	237
	4.3.3.2 Streuung von elektromagnetischer Strahlung .....	238

4.3.3.3	Lichtstreuung .....	241
	Lichtstreuung an kleinen Molekülen, Rayleigh-Streuung ( $d < \lambda/20$ ) .....	241
	Frequenzgemittelte Lichtstreuung.....	243
	Zwei-Komponentensysteme .....	244
	Der Cabannes-Faktor .....	248
	Mehr-Komponentensysteme .....	248
	Lichtstreuung an großen Molekülen ( $\lambda > d > \lambda/20$ ).....	249
	Die allgemeine Berechnungsformel für $P(\theta)$ .....	250
	Die Beziehung zwischen $P(q)$ und dem Trägheitsradius $\langle R \rangle$ .....	253
	Die Auswertemethode von <i>Zimm</i> .....	253
4.3.3.4	Röntgenstreuung .....	256
4.3.3.5	Neutronenstreuung.....	260
	Kontrastvariation .....	262
4.3.4	Dynamische Lichtstreuung.....	264
4.3.4.1	Grundlagen.....	264
4.3.4.2	Experimentelle Techniken .....	267
4.3.5	Transportprozesse .....	269
4.3.5.1	Viskosität .....	269
4.3.5.2	Reibungskoeffizienten .....	279
4.3.5.3	Diffusion .....	284
4.3.5.4	Das Makromolekül als hydrodynamisches Teilchen .....	290
4.3.6	Chromatographische Verfahren .....	295
4.3.6.1	Size Exclusion Chromatographie (SEC).....	295
4.3.6.2	Elektrophorese .....	299
4.3.7	Endgruppenanalyse .....	303
4.3.8	Spektroskopische Methoden .....	304
4.3.8.1	Ultraviolett Spektroskopie (UV/VIS).....	304
4.3.8.2	Infrarot Spektroskopie (IR).....	304
4.3.8.3	Kernresonanz Spektroskopie (NMR).....	305
4.3.8.4	Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circular dichroismus (CD).....	307
4.3.8.5	Massen-Spektroskopie (MS).....	311
4.3.9	Elektrische Doppelbrechung und der Rotations-Diffusionskoeffizient .....	312
4.3.10	Feldfluß-Fraktionierung .....	314
4.3.11	Bestimmung der Kettenverzweigung von Polymeren .....	314
Anhang A4-I:	Verdünnte Polymerlösungen, Scalinggesetze.....	317
Anhang A4-II:	Die exakte mathematische Form des Streufaktors $P(q)$ .....	321
Anhang A4-III:	Lichtstreuung an Polymeren in gemischten Lösemitteln .....	326
Anhang A4-IV:	Lichtstreuung an Copolymerlösungen .....	330
<b>5</b>	<b>Das Makromolekül als Festkörper und als Schmelze.....</b>	<b>333</b>
<b>5.1</b>	<b>Strukturen.....</b>	<b>333</b>
5.1.1	Klassifizierung .....	333
5.1.2	Kristalline Polymere.....	334
5.1.2.1	Kristallinität .....	334
5.1.2.2	Struktur der Kristalle.....	334
5.1.2.3	Röntgenstrukturanalyse.....	338
5.1.2.4	Polymer-Kristallstrukturen (ausgewählte Beispiele) .....	340

5.1.2.5	Morphologie und Textur .....	342
5.1.2.6	Kristallisationsgrad .....	344
5.1.2.7	Kristallitdicke .....	346
5.1.2.8	Kristallitfehler .....	346
5.1.2.9	Kristallisationskinetik .....	347
5.1.3	Amorphe Polymere .....	352
5.1.3.1	Morphologie .....	352
5.1.3.2	Mesomorphe Phasen .....	353
<b>5.2</b>	<b>Thermische Eigenschaften und thermische Umwandlungen .....</b>	<b>354</b>
5.2.1	Phasenübergänge der ersten und zweiten Art .....	354
5.2.2	Meßmethoden zur Ermittlung thermischer Umwandlungen .....	355
5.2.3	Thermische Größen .....	356
5.2.4	Glasübergänge .....	360
5.2.5	Schmelzen .....	366
5.2.6	Andere Umwandlungstemperaturen .....	372
<b>5.3</b>	<b>Mechanische Eigenschaften .....</b>	<b>373</b>
5.3.1	Dehnung und Dehnungsmodul .....	373
5.3.2	Poissonsche Zahl .....	374
5.3.3	Kompression und Kompressionsmodul .....	375
5.3.4	Scherung und Schubmodul .....	375
5.3.5	Die Konstanten $E$ , $G$ , $K$ und die Schallgeschwindigkeit .....	376
5.3.6	Viskoelastizität und Zeitabhängigkeit .....	378
5.3.7	Das Boltzmannsche Superpositionsprinzip .....	382
5.3.8	Mechanisch dynamische Prozesse .....	383
5.3.9	Das Torsionspendel .....	384
5.3.10	Die Frequenzabhängigkeit der Elastizitätskonstanten $E_R$ , $E_I$ und $\tan \delta$ .....	388
5.3.11	Die Temperaturabhängigkeit von $E$ für $\omega = 0$ .....	389
5.3.12	Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip .....	391
5.3.13	Molekulare Interpretation des Elastizitätsmoduls .....	394
5.3.14	Anelastisches Verhalten .....	397
5.3.15	Der Teleskop Effekt .....	399
5.3.16	Die nominelle Spannung .....	400
5.3.17	Bruchvorgänge .....	401
5.3.18	Schlag- und Kerbschlagzähigkeit .....	403
5.3.19	Spannungskorrosion .....	405
5.3.20	Zeitstandzugfestigkeiten und Ermüdungsbrüche .....	406
5.3.21	Reibung .....	407
5.3.22	Abrieb .....	409
<b>5.4</b>	<b>Optische und elektrische Eigenschaften .....</b>	<b>410</b>
5.4.1	Optische Eigenschaften .....	410
5.4.1.1	Brechung, Reflexion, Absorption, Transparenz und Streuung .....	410
5.4.1.2	Totalreflexion, Wellenleitung, optische Speicher .....	411
5.4.1.3	Glanz, Trübung, Farbe .....	412
5.4.1.4	Nichtlineare optische Eigenschaften .....	412
5.4.2	Elektrische Eigenschaften .....	413
5.4.2.1	Dielektrische Eigenschaften .....	413
5.4.2.2	Elektrische Leitfähigkeit .....	417



<b>5.5 Verarbeitung von Makromolekülen</b> .....	423
5.5.1 Einleitung.....	423
5.5.2 Aufbereitung .....	424
5.5.3 Verarbeitung der Thermoplaste und Duroplaste.....	426
5.5.3.1 Formgebungsprozesse.....	426
5.5.3.2 Veredeln.....	439
5.5.4 Verarbeitung zu gummielastischen Erzeugnissen.....	440
5.5.4.1 Elastizität.....	440
5.5.4.2 Aufbereitung .....	441
5.5.4.3 Formgebungsprozesse.....	442
5.5.5 Verarbeitung zu Synthesefasern.....	444
5.5.5.1 Allgemeines über Fasern.....	444
5.5.5.2 Spinnverfahren.....	446
5.5.5.3 Faserbehandlung .....	449
<b>6 Qualitative Analyse von Makromolekülen</b> .....	451
<b>6.1 Äußere Merkmale</b> .....	451
6.1.1 Aussehen, Farbe, Transparenz, Oberfläche .....	451
6.1.2 Spannungs-Dehnungsverhalten.....	451
<b>6.2 Abtrennung von Hilfsstoffen</b> .....	452
<b>6.3 Qualitative Analysen</b> .....	452
6.3.1 <i>Beilsteinprobe</i> auf Halogene .....	452
6.3.2 Brennpobe.....	452
6.3.3 Trockenes Erhitzen im Glühröhr.....	453
6.3.4 Schmelzbereich .....	453
6.3.5 Nachweis von Heteroelementen.....	454
6.3.5.1 Nachweis der Halogene Chlor, Brom und Jod.....	454
6.3.5.2 Nachweis von Fluor .....	454
6.3.5.3 Nachweis von Stickstoff .....	454
6.3.5.4 Nachweis von Schwefel.....	454
6.3.5.5 Nachweis von Phosphor.....	454
6.3.5.6 Nachweis von Silicium .....	455
<b>6.4 Löslichkeit von Polymeren</b> .....	455
<b>7 Reaktionen an Makromolekülen</b> .....	456
<b>7.1 Besonderheiten der Reaktionen an Makromolekülen</b> .....	456
<b>7.2 Polymeranaloge Reaktionen</b> .....	458
<b>7.3 Cellulosechemie</b> .....	461
<b>7.4 Vernetzungen</b> .....	462
<b>7.5 Alterung und Alterungsschutz von Polymeren</b> .....	465
7.5.1 Alterung von Polymeren .....	465
7.5.1.1 Thermische und thermooxidative Alterung .....	465
7.5.1.2 Photochemische Alterung von Polymeren.....	468

7.5.1.3	Alterung von Polymeren durch Einwirkung von energiereicher Strahlung	470
7.5.1.4	Alterung von Polymeren unter Einwirkung von mechanischer Energie	471
7.5.1.5	Alterung von Polymeren durch Einwirkung von Medien	472
7.5.1.6	Abbau von Polymeren	473
7.5.2	Alterungsschutz von Polymeren	477
<b>8</b>	<b>Wiederverwertung von Kunststoffen</b>	<b>480</b>
<b>8.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>480</b>
<b>8.2</b>	<b>Werkstoff-Recycling</b>	<b>481</b>
8.2.1	Sortierung von Kunststoffen	482
8.2.1.1	Unzerkleinerte Kunststoffe	482
8.2.1.2	Zerleinerte Kunststoffe	482
8.2.2	Regranulierung von thermoplastischen Altkunststoffen	484
8.2.3	Formteil- und Halbzeugherstellung aus Altkunststoffen	487
8.2.4	Perspektiven des Werkstoff-Recyclings	489
<b>8.3</b>	<b>Rohstoff-Recycling</b>	<b>490</b>
8.3.1	Verwertung von Kondensationspolymeren	490
8.3.2	Verwertung von Standardkunststoffen, Kunststoff-Mischungen	491
8.3.2.1	Pyrolyse, Thermolyse	492
8.3.2.2	Hydrierung	493
8.3.2.3	Synthesegaserzeugung	494
8.3.3	Perspektiven des Rohstoff-Recyclings	497
<b>8.4</b>	<b>Energetische Verwertung</b>	<b>497</b>
8.4.1	Coverbrennung in Hausmüllverbrennungsanlagen	497
8.4.2	Coverbrennung in industriellen Hochtemperaturprozessen	498
8.4.3	Monoverbrennung	498
<b>8.5</b>	<b>Ausblick</b>	<b>498</b>
	<b>Literatur</b>	<b>500</b>
	<b>Abkürzungen von Polymeren</b>	<b>503</b>
	<b>Physikalische Größen</b>	<b>504</b>
	<b>Register</b>	<b>505</b>