

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	V
Vorwort	XIII
1 Einleitung	1
1.1 Die Geburt einer Idee	1
1.2 Einteilung	3
1.3 Einige grundlegende Definitionen	3
1.4 Synthese von Polymeren	5
1.5 Nomenklatur	6
1.6 Mittlere Molmassen und Molmassenverteilungen	7
1.7 Größe und Gestalt	11
1.8 Die Glasübergangstemperatur T_g und die Schmelztemperatur T_m	15
1.9 Elastomere, Fasern und Kunststoffe	16
1.10 Faserbildende Polymere	18
1.11 Kunststoffe	19
1.12 Duroplaste	23
1.13 Elastomere	23
2 Stufenreaktionen - Polykondensation und Polyaddition	28
2.1 Allgemeine Reaktionen	28
2.2 Reaktivität funktioneller Gruppen	29
2.3 Die Carothers-Gleichung	31
2.4 Steuerung der Molmasse	32
2.5 Stöchiometrische Kontrolle von M_n	34
2.6 Kinetik	36
2.7 Molmassenverteilung in linearen Systemen	38
2.8 Durchschnittliche Molmassen	40
2.9 Die Merkmale der Stufenreaktionen	40
2.10 Typische Stufenreaktionen	41
2.11 Ringbildung	42
2.12 Nichtlineare Stufenreaktionen	43
2.13 Statistische Ableitung	44
2.14 Vergleich mit dem Experiment	45
2.15 Polyurethane	47
2.16 Wärmehärtende Polymere (Duroplaste)	52

3 Radikalische Polymerisation	57
3.1 Polymerisation	57
3.2 Die Wahl des Initiators	57
3.3 Radikalische Polymerisation.....	59
3.4 Initiatoren	59
3.5 Kettenwachstum	62
3.6 Abbruch	63
3.7 Kinetik des stationären Zustands	64
3.8 Substanz-Polymerisation bei hohem Umsatz (Trommsdorff-Norrish-Effekt).....	66
3.9 Kettenübertragung	69
3.10 Inhibitoren und Verzögerer	73
3.11 Experimentelle Bestimmung einzelner Geschwindigkeitskonstanten	74
3.12 Aktivierungsenergien und Temperatureinfluß.....	79
3.13 Thermodynamik der radikalischen Polymerisation	82
3.14 Polymerisationswärmen.....	85
3.15 Polymerisationsprozesse.....	86
3.16 Merkmale der radikalischen Polymerisation	90
 4 Ionische Polymerisation	 92
4.1 Allgemeine Merkmale	92
4.2 Kationische Polymerisation	93
4.3 Wachstum bei kationischen Kettenträgern	94
4.4 Kettenabbruch.....	96
4.5 Allgemeines kinetisches Schema.....	96
4.6 Energetische Betrachtung der kationischen Polymerisation	97
4.7 Telechelische Polymere durch kationische Polymerisation	98
4.8 Kationische Ringöffnungs-Polymerisation.....	98
4.9 Stabile Carbokationen.....	102
4.10 Anionische Polymerisation	103
4.11 Polymerisation von Styrol mit KNH_2	104
4.12 „Lebende“ Polymere.....	105
4.13 Kinetik und Molmassenverteilung in „lebenden“ anionischen Systemen	108
4.14 Metallalkylinitiatoren	111
4.16 Anionische Ringöffnungs-Polymerisation.....	113

5 Copolymerisation	116
5.1 Allgemeine Merkmale	116
5.2 Änderung der Zusammensetzung während der Copolymerisation	117
5.3 Die Copolymerisationsgleichung	118
5.4 Copolymerisationsparameter	119
5.5 Copolymerisationsparameter und Copolymeraufbau	120
5.6 Copolymerisationsparameter und Kettenstart	123
5.7 Einfluß der Monomerstruktur auf die Parameter	124
5.8 Das <i>Q-e</i> -Schema	125
5.9 Alternierende Copolymere	127
5.10 Synthese von Blockcopolymeren	129
5.11 Synthese von Pfropfcopolymeren	134
6 Stereochemie von Polymeren	138
6.1 Konstitution	138
6.2 Aufbau	138
6.3 Konfiguration	140
6.4 Geometrische Isomerie	143
6.5 Konformation stereoregulärer Polymerer	144
6.6 Faktoren, die die Stereoregulierung beeinflussen	147
6.7 Homogene stereospezifische kationische Polymerisation	149
6.8 Homogene stereoselektive anionische Polymerisationen	150
6.9 Homogene Dienpolymerisation	153
6.10 Zusammenfassung	154
7 Durch Metallkatalysatoren und Übertragungsreaktionen initiierte Polymerisationen	156
7.1 Polymerisationen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren	156
7.2 Die Natur des Katalysators	159
7.3 Die Natur der aktiven Zentren	159
7.4 Der bimetallische Mechanismus	160
7.5 Der monometallische Mechanismus	161
7.6 Stereoregulierung	163
7.7 Synthetischer Naturkautschuk – „Natsyn“ (IR)	164
7.8 Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)	164
7.9 Monocyclische Monomere	165
7.10 Bicyclische und tricyclische Monomere	167

7.11 Copolyalkenamere	168
7.12 Lebende Systeme	169
7.13 Gruppenübertragungs-Polymerisation	171
7.14 Aldol-Gruppenübertragungs-Polymerisation	173
8 Polymere in Lösung	175
8.1 Thermodynamik von Polymerlösungen	175
8.2 Ideale Mischungen kleiner Moleküle	175
8.3 Nicht-ideale Lösungen	177
8.4 Die Flory-Huggins-Theorie	178
8.5 Enthalpieänderung beim Mischen	182
8.6 Die Freie Mischungsenthalpie	183
8.7 Der osmotische Druck	184
8.8 Grenzen der Flory-Huggins-Theorie	185
8.9 Phasengleichgewichte	186
8.10 Fraktionierung	189
8.11 Die Flory-Krigbaum-Theorie	192
8.12 Die Bestimmung der Theta-Temperatur	193
8.13 Untere kritische Lösungstemperaturen	195
8.14 Löslichkeit und Kohäsionsenergiedichte	198
8.15 Polymer-Polymer-Mischungen	203
9 Die Charakterisierung von Polymeren - Molmassen	210
9.1 Einleitung	210
9.2 Molmassen, Molekulargewichte und SI-Einheiten	210
9.3 Zahlenmittlere Molmassen M_n	210
9.4 Endgruppenanalyse	211
9.5 Kolligative Eigenschaften von Lösungen: Thermodynamische Überlegungen	211
9.6 Ebullioskopie und Kryoskopie	212
9.7 Der osmotische Druck	214
9.8 Transportmethoden – Dampfdruckosmometer	219
9.9 Lichtstreuung	220
9.10 Brechungsindexinkrement	227
9.11 Röntgenkleinwinkelstreuung	227
9.12 Ultrazentrifuge	228
9.13 Viskosität	233
9.14 Gelpermeationschromatographie	236

10 Die Charakterisierung von Polymeren - Kettendimensionen und Strukturen	241
10.1 Durchschnittliche Kettendimensionen	241
10.2 Das Segmentmodell	242
10.3 Nahordnungseffekte	243
10.4 Kettensteifigkeit	243
10.5 Behandlung von Daten verdünnter Lösungen	245
10.6 Die Kernmagnetische Resonanz (NMR)	248
10.7 Die Infrarotspektroskopie	252
10.8 Die Röntgenbeugung	253
10.9 Die Thermoanalyse	254
11 Der kristalline Zustand	257
11.1 Einführung	257
11.2 Mechanismus der Kristallisation	257
11.3 Temperatur und Wachstumsrate	259
11.4 Schmelzen	260
11.5 Thermodynamische Parameter	262
11.6 Der kristalline Aufbau von Polymeren	264
11.7 Morphologie und Kinetik	267
11.8 Morphologie	267
11.9 Die Kinetik der Kristallisation	273
12 Der amorphe Zustand	278
12.1 Molekulare Bewegung	278
12.2 Die fünf Bereiche des viskoelastischen Zustandes	278
12.3 Der viskose Bereich	280
12.4 Bewegungseinheiten in Polymerketten	281
12.5 Der Einfluß der Kettenlänge	282
12.6 Das Modell der Reptation	283
12.7 Die Temperaturabhängigkeit von η	286
12.8 Der kautschukelastische Zustand	287
12.9 Der Glasübergangsbereich	288
12.10 Faktoren, die T_g beeinflussen	293
12.11 Theoretische Betrachtungen	296
12.12 Die Abhängigkeit von T_g von der Molmasse	303
12.13 Der Glaszustand	305
12.14 Relaxationsprozesse im Glaszustand	305

13 Mechanische Eigenschaften	308
13.1 Der viskoelastische Zustand	308
13.2 Mechanische Eigenschaften.....	308
13.3 Wechselbeziehungen zwischen den Moduln	310
13.4 Mechanische Modelle zur Beschreibung der Viskoelastizität	311
13.5 Lineares viskoelastisches Verhalten amorpher Polymerer	313
13.6 Das Boltzmannsche Superpositionsprinzip.....	318
13.7 Spannungsrelaxation.....	319
13.8 Dynamisch mechanische und dielektrische Thermoanalyse.....	321
13.9 Dynamisch mechanische Thermoanalyse (DMTA).....	321
13.10 Experimentelle Methoden.....	324
13.11 Korrelation mechanischer Dämpfungsterme	328
13.12 Dielektrische Thermoanalyse	328
13.13 Vergleich zwischen DMTA und DETA	331
13.14 Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	334
13.15 Molekulare Theorie der Viskoelastizität.....	336
 14 Der elastomere Zustand	 341
14.1 Allgemeine Einführung	341
14.2 Experimentelle Durchführung einer Vulkanisation	343
14.3 Eigenschaften von Elastomeren.....	344
14.4 Thermodynamische Aspekte der Kautschukelastizität	344
14.5 Nichtideale Elastomere	347
14.6 Verteilungsfunktion für Polymerkonformationen	349
14.7 Statistische Näherung	351
14.8 Quellung elastomerer Netzwerke.....	353
14.9 Netzwerkdefekte	354
14.10 Rückprallelastizität von Elastomeren	356
 15 Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften.....	 360
15.1 Allgemeine Überlegungen	360
15.2 Die Steuerung von T_g und T_m	360
15.3 Der Zusammenhang zwischen T_m und T_g	364
15.4 Statistische Copolymere	365
15.5 Die Abhängigkeit von T_m und T_g von der Copolymerzusammensetzung	366
15.6 Blockcopolymere.....	367
15.7 Weichmacher	370
15.8 Kristallinität und mechanisches Verhalten	370

15.9 Anwendung auf Fasern, Elastomere und Kunststoffe.....	373
15.10 Fasern	373
15.11 Aromatische Polyamide.....	381
15.12 Polyethylen	384
15.13 Elastomere und Netzwerke	388
15.14 Kunststoffe.....	389
15.15 Spezielle hochtemperaturbeständige Polymere	393
15.16 Kohlenstoff-Fasern	403
15.17 Abschließende Bemerkungen	403
16 Polymere Flüssigkristalle.....	406
16.1 Einleitung	406
16.2 Flüssigkristalline Phasen.....	407
16.3 Identifikation der Mesophasen	413
16.4 Lyotrope flüssigkristalline Hauptkettenpolymere.....	419
16.5 Thermotrop flüssigkristalline Hauptkettenpolymere	426
16.6 Flüssigkristalline Seitenkettenpolymere	435
16.7 Chiral nematische flüssigkristalline Polymere.....	439
16.8 Weitere Strukturen.....	442
17 Polymere für die Elektronikindustrie.....	444
17.1 Einleitung	444
17.2 Polymerresits für die Produktion integrierter Schaltkreise	444
17.3 Der lithographische Prozeß.....	445
17.4 Polymerresists.....	447
17.5 Photolithographie.....	449
17.6 Elektronenstrahlempfindliche Photoresists.....	452
17.7 Röntgen- und ionenstrahlempfindliche Resists	455
17.8 Elektroaktive Polymere	456
17.9 Der Mechanismus der Leitfähigkeit	458
17.10 Darstellung leitfähiger Polymerer.....	458
17.11 Polyacetylen.....	461
17.12 Poly(<i>p</i> -phenylen)	465
17.13 Polyheterocyclische Systeme.....	467
17.14 Polyanilin.....	468
17.15 Poly(phenylensulfid)	469
17.16 Poly(1,6-heptadien)	469
17.17 Anwendungen.....	469

17.18 Anwendungen in der Photonik	470
17.19 Nichtlineare Optik	470
17.20 Langmuir-Blodgett-Filme.....	474
17.21 Optische Informationsspeicherung	476
17.22 Thermographie mit flüssigkristallinen Polymeren.....	478