

## Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort zur ersten Auflage</b>	<i>xv</i>
<b>Vorwort zur zweiten Auflage</b>	<i>xvii</i>
<b>Vorwort zur dritten Auflage</b>	<i>xix</i>
<b>Vorwort zur vierten Auflage</b>	<i>xxi</i>
<b>Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen</b>	<i>xxiii</i>

<b>1</b>	<b>Grundlegende Bemerkungen und Definitionen</b>	<b>1</b>
1.1	Historisches	1
1.2	Begriffsdefinitionen	3
1.3	Klassifizierungen	5
1.4	Nomenklatur	7
1.5	Molmasse und Polymerisationsgrad	9
1.6	Thermisches Verhalten: $T_g$ und $T_m$	11
1.7	Mechanisches Verhalten	12
1.8	Verarbeitung	13
1.9	Das Wichtigste im Überblick	14
1.10	Übungsfragen	14
<b>2</b>	<b>Organische Makromolekulare Chemie</b>	<b>15</b>
2.1	Stufenwachstumsreaktion (Polykondensation und Polyaddition)	15
2.1.1	Lineare Stufenwachstumsreaktion	15
2.1.2	Carothers-Gleichung	17
2.1.3	Kinetik	19
2.1.4	Molmassenverteilung	21
2.1.5	Molmassenmittelwerte und Polydispersität	22
2.1.6	Technisch genutzte Polymere	24
2.1.6.1	Polyester	24
2.1.6.2	Polyamide	24
2.1.6.3	Polycarbonat	26
2.1.6.4	Polyethersulfon	27
2.1.6.5	Polyphenylensulfid	28
2.1.6.6	Polyarylate	28

2.1.6.7	Polyetherketone	29
2.1.6.8	Aromatische Polyamide	29
2.1.6.9	Polyimide	30
2.1.6.10	Polyetherimide	32
2.1.6.11	Polybenzimidazole	32
2.1.7	Nichtlineare Stufenwachstumsreaktion	33
2.1.7.1	Modifizierte Carothers-Gleichung	34
2.1.7.2	Statistische Ableitung nach Flory und Stockmayer	35
2.1.8	Technisch genutzte Netzwerkpolymere	37
2.1.8.1	Phenoplaste (Phenol-Formaldehyd-Harze, PF-Harze)	37
2.1.8.2	Aminoplaste (Melamin-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, MF- und UF-Harze)	39
2.1.8.3	Polyepoxide (Epoxidharze)	42
2.1.8.3.1	Härtung	42
2.1.8.4	Netzwerke auf Isocyanatbasis (Polyurethane)	47
2.1.8.5	Siliconharze	50
2.1.8.6	Alkydharze	52
2.1.8.7	Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze)	53
2.1.9	Das Wichtigste im Überblick	55
2.1.10	Übungsfragen	55
2.2	Kettenwachstumsreaktion	56
2.2.1	Radikalische Polymerisation	57
2.2.1.1	Initiierung	58
2.2.1.2	Startreaktion	60
2.2.1.3	Wachstumsreaktion	61
2.2.1.4	Abbruchreaktion	61
2.2.1.5	Kinetik	61
2.2.1.6	Kinetische Kettenlänge und Polymerisationsgrad	63
2.2.1.7	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_p$ , $k_t$ und $k_{tr}$	64
2.2.1.8	Einflüsse auf die Polymerisationsgeschwindigkeit	65
2.2.1.8.1	Temperatoreffekte	65
2.2.1.8.2	Selbstbeschleunigung bei hohem Umsatz	66
2.2.1.8.3	Inhibierung und Verzögerung	66
2.2.1.9	Molmassenverteilung	68
2.2.1.10	Einflüsse auf den Polymerisationsgrad	70
2.2.1.10.1	Kettenübertragung	70
2.2.1.10.2	Temperatoreffekte	72
2.2.1.11	Ceiling-Temperatur und Depolymerisation	73
2.2.1.12	Radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung	74
2.2.1.12.1	Metallkatalysierte Polymerisation (ATRP)	76
2.2.1.12.2	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMRP)	77
2.2.1.12.3	RAFT-Prozess	78
2.2.1.13	Polymerisation in heterogener Phase	79

2.2.1.14	Emulsionspolymerisation	80
2.2.1.15	Kinetik der Emulsionspolymerisation	82
2.2.1.16	Technisch genutzte Polymere	82
2.2.1.16.1	Lineare Polymere	82
2.2.1.16.2	Netzwerke	88
2.2.2	Anionische Polymerisation	90
2.2.2.1	Anionische Vinylpolymerisation	91
2.2.2.1.1	Initiierung und Wachstum	91
2.2.2.1.2	Kettenübertragung und -abbruch	92
2.2.2.1.3	Kinetik bei Abbruch durch Kettenübertragung	93
2.2.2.1.4	Lebende anionische Polymerisation	94
2.2.2.1.5	Einfluss der Ionendissoziation auf die Kinetik	98
2.2.2.1.6	Gruppenübertragungspolymerisation	101
2.2.2.2	Anionische ringöffnende Polymerisation	102
2.2.2.3	Anionische Formaldehyd-Polymerisation	104
2.2.2.4	Technische Anwendung	104
2.2.3	Kationische Polymerisation	108
2.2.3.1	Kationische Vinylpolymerisation	109
2.2.3.2	Kationische ringöffnende Polymerisation	111
2.2.3.3	Kinetik	112
2.2.3.4	Polymerisationsgrad	113
2.2.3.5	Temperatureinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit	114
2.2.3.6	Lebende kationische Polymerisation	114
2.2.3.7	Technische Anwendung	116
2.2.4	Stereochemie der Polymere	118
2.2.4.1	Konformativ Isomerie	118
2.2.4.2	Konfigurative Isomerie	119
2.2.4.2.1	Struktur- und Stellungsisomerie	120
2.2.4.2.2	Stereoisomerie	120
2.2.4.2.3	Geometrische Isomerie	124
2.2.4.2.4	Chemische Isomerie	124
2.2.4.3	Stereoregulierung bei der radikalischen Polymerisation	125
2.2.4.4	Stereoregulierung bei der anionischen Polymerisation	125
2.2.4.5	Stereoregulierung bei der kationischen Polymerisation	125
2.2.5	Koordinative Polymerisation an Übergangsmetallen	126
2.2.5.1	Ziegler-Natta-Katalyse	127
2.2.5.1.1	Ausgangskomponenten	127
2.2.5.1.2	Reaktionsmechanismus	128
2.2.5.1.3	Trägerfixierte Ziegler-Natta-Katalysatoren	130
2.2.5.2	Metallocen-Katalysatoren	130
2.2.5.3	Polymerisation mit Einkomponentenkatalysatoren	132
2.2.5.4	Technische Anwendung	134
2.2.5.5	Ringöffnende Metathese-Polymerisation	136

2.2.5.5.1	Reaktionsmechanismus	137
2.2.5.5.2	Technische Anwendung	138
2.2.6	Das Wichtigste im Überblick	139
2.2.7	Übungsfragen	142
2.3	Polymerkombinationen	144
2.3.1	Copolymere	144
2.3.1.1	Copolymerisationsgleichung	145
2.3.1.2	Bestimmung der <i>r</i> -Parameter	146
2.3.1.3	Copolymerisationsdiagramm	147
2.3.1.4	Einflüsse auf die Reaktivitäten der Comonomere	149
2.3.1.4.1	Resonanzeffekte (Einfluss des Substituenten R in $\text{CH}_2=\text{CHR}$ auf die Reaktivität)	150
2.3.1.4.2	Polaritätseffekte	150
2.3.1.5	Q-e-Schema	151
2.3.1.6	Blockcopolymere	151
2.3.1.7	Überstrukturbildung von Blockcopolymeren	154
2.3.1.8	Pfropfcopolymere	154
2.3.1.9	Technisch wichtige Copolymere	157
2.3.2	Polymermischungen	161
2.3.2.1	Nichtmischbare Blends	161
2.3.2.2	Kompatible Blends	162
2.3.2.3	Mischbare Blends	163
2.3.2.4	Herstellung und technische Anwendung	165
2.3.3	Das Wichtigste im Überblick	167
2.3.4	Übungsfragen	168
2.4	Sonstige Synthesewege für Polymere	169
2.4.1	Polymere durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung	169
2.4.2	Oxidative Kupplung	171
2.4.3	Enzymatische Polymerisation	174
2.4.4	Acyclische Dienmetathese-Polymerisation	178
2.4.5	Polymere durch chemische Gasphasenabscheidung	179
2.4.5.1	CVD-Polymerisation	180
2.4.5.2	Plasmainduzierte Polymerisation	180
2.4.5.3	Plasmapolymerisation	180
2.4.6	Festkörperpolymerisation	182
2.4.6.1	Polymerisation im kristallinen Zustand	183
2.4.6.2	Nachkondensation von Präpolymeren	185
2.4.7	Synthese von Polymeren mit kontrollierter Molekülstruktur	186
2.4.7.1	Hyperverzweigte Polymere, Dendrimere und Sternpolymere	186
2.4.7.1.1	Hyperverzweigte Polymere	186
2.4.7.1.2	Dendrimere	187
2.4.7.1.3	Sternpolymere	188
2.4.7.2	Polymerstrukturen durch Click-Chemie	191

2.4.8	Das Wichtigste im Überblick	192
2.4.9	Übungsfragen	194
2.5	Chemische Reaktionen an Polymeren	195
2.5.1	Polymeranaloge Reaktionen	195
2.5.1.1	Intramolekulare Reaktionen	195
2.5.1.2	Reaktionsverzögerung	196
2.5.1.3	Reaktionsbeschleunigung	197
2.5.1.4	Heterogene Reaktionsführung	197
2.5.2	Technisch durchgeführte Polymermodifizierungen	197
2.5.2.1	Modifizierung der Cellulose	197
2.5.2.2	Modifizierung von Polyvinylacetat	200
2.5.2.3	Kohlefasern durch Pyrolyse von Polyacrylnitrilfasern	200
2.5.2.4	Modifizierung von vernetztem Polystyrol	201
2.5.3	Vernetzungsreaktionen von Polymeren	202
2.5.4	Alterung und Abbau von Polymeren	204
2.5.4.1	Radikalbildung	205
2.5.4.2	Oxidation	205
2.5.4.3	Vernetzung	206
2.5.4.4	Kettenspaltung und Depolymerisation	206
2.5.4.5	Kinetik der Abbaureaktion	208
2.5.5	Das Wichtigste im Überblick	208
2.5.6	Übungsfragen	209
2.6	Natürliche Polymere und Biomakromoleküle	210
2.6.1	Naturkautschuk	210
2.6.1.1	Biosynthese	210
2.6.1.2	Eigenschaften und Anwendung	211
2.6.1.3	Guttapercha	211
2.6.2	Polysaccharide	211
2.6.2.1	Cellulose	212
2.6.2.2	Stärke	212
2.6.3	Lignin	214
2.6.3.1	Biosynthese	214
2.6.3.2	Eigenschaften und technische Gewinnung	215
2.6.3.3	Anwendung	216
2.6.4	Proteine	216
2.6.4.1	$\alpha$ -Aminosäuren	216
2.6.4.2	Struktur der Proteine	217
2.6.4.3	Biosynthese der Proteine	219
2.6.4.4	Chemische Peptidsynthesen	220
2.6.4.5	Anwendungen	221
2.6.5	Nukleinsäuren	222
2.6.5.1	Primärstruktur	223
2.6.5.2	Sekundärstruktur	223

x | Inhaltsverzeichnis

2.6.5.3	Biosynthese	224
2.6.6	Das Wichtigste im Überblick	225
2.6.7	Übungsfragen	226
2.7	Funktionspolymere	227
2.7.1	Elektrisch leitfähige Polymere	227
2.7.2	Polymere für die Optoelektronik	230
2.7.2.1	Polymere Leuchtdioden	230
2.7.2.2	Polymere Solarzellen	231
2.7.3	Ferroelektrische Polymere	233
2.7.4	Polyelektrolyte	236
2.7.5	Flüssigkristalline Polymere	239
2.7.5.1	Flüssigkristalline Eigenschaften	239
2.7.5.2	Thermotrop flüssigkristalline Phasen	240
2.7.5.3	Thermotrop flüssigkristalline Polymere	241
2.7.5.4	Lyotrop flüssigkristalline Polymere	243
2.7.6	Biologisch abbaubare Polymere	244
2.7.7	Selbstheilende Polymere	246
2.7.7.1	Extrinsische SHP	246
2.7.7.2	Intrinsische SHP	246
2.7.7.3	Wichtige Kenngrößen	247
2.7.8	Das Wichtigste im Überblick	250
2.7.9	Übungsfragen	252
2.8	Vom Polymer zum Kunststoffprodukt	252
2.8.1	Polymeradditive	253
2.8.1.1	Änderung der mechanischen Eigenschaften	253
2.8.1.1.1	Füllstoffe	253
2.8.1.1.2	Weichmacher	255
2.8.1.1.3	Schlagzähmodifikatoren	255
2.8.1.1.4	Keimbildner	255
2.8.1.2	Änderung der chemischen Eigenschaften	256
2.8.1.2.1	Antioxidantien	256
2.8.1.2.2	UV-Stabilisatoren	257
2.8.1.2.3	Biozide	258
2.8.1.2.4	Flammschutzmittel	259
2.8.1.3	Änderung der ästhetischen Eigenschaften	261
2.8.1.3.1	Farbstoffe und Pigmente	261
2.8.1.3.2	Geruchsstoffe	263
2.8.1.4	Änderung der Oberflächeneigenschaften	263
2.8.1.4.1	Antistatikmittel	263
2.8.1.4.2	Antiblockiermittel	264
2.8.1.4.3	Antibeschlagmittel	264
2.8.1.5	Verarbeitungshilfsmittel	265
2.8.1.5.1	Gleitmittel	265

2.8.1.5.2	Entschäumungsmittel	265
2.8.1.5.3	Wärmestabilisatoren	265
2.8.1.5.4	Antischrumpfmittel	266
2.8.1.5.5	Emulgatoren	266
2.8.1.5.6	Verdickungsmittel	267
2.8.2	Kunststoffverarbeitung	267
2.8.2.1	Verarbeitung von Thermoplasten	267
2.8.2.1.1	Kontinuierliche Extrusion	267
2.8.2.1.2	Blasextrusion	268
2.8.2.1.3	Spritzgießen	269
2.8.2.1.4	Thermoplast-Schaumspritzgießen	269
2.8.2.1.5	Kalandrieren	269
2.8.2.2	Verspinnen von Polymeren	270
2.8.2.2.1	Schmelzspinnen	270
2.8.2.2.2	Trockenspinnen	270
2.8.2.2.3	Nassspinnen	272
2.8.2.2.4	Elektrospinnen	272
2.8.2.3	Verarbeitung von Duroplasten und Polyurethanen	273
2.8.2.4	Verarbeitung von Faserverbundwerkstoffen	275
2.8.2.5	3D-Druck	276
2.8.3	Das Wichtigste im Überblick	279
2.8.4	Übungsfragen	281
2.9	Verwertung von Kunststoffabfällen	282
2.9.1	Recycling	282
2.9.2	Mikroplastik	286
2.9.2.1	Eigenschaften und Risiken	286
2.9.2.2	Vorkommen	286
2.9.2.3	Wirkung	288
2.9.3	Das Wichtigste im Überblick	288
<b>3</b>	<b>Charakterisierung von Polymeren</b>	<b>289</b>
3.1	Polymere in Lösung	289
3.1.1	Konformation von Kohlenwasserstoffen	289
3.1.2	Die frei drehbare Kette	290
3.1.3	Die reale Kette	291
3.1.4	Thermodynamik von Polymerlösungen	292
3.1.4.1	Die ideale Lösung	292
3.1.4.2	Flory-Huggins-Theorie	294
3.1.4.3	Verdünnte Polymerlösung	295
3.1.4.4	Löslichkeitsparameter von Polymeren	297
3.1.5	Das Wichtigste im Überblick	298
3.1.6	Übungsfragen	299
3.2	Bestimmung von $\bar{M}_n$	300
3.2.1	Membranosmometrie	300

3.2.2	Dampfdruckosmometrie	301
3.2.3	Endgruppenanalyse	304
3.3	Bestimmung von $\bar{M}_w$	305
3.3.1	Lichtstreuung an Polymerlösungen	305
3.3.2	Lichtstreuung großer Moleküle	306
3.3.3	Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung	309
3.4	Bestimmung von $\bar{M}_\eta$	311
3.4.1	Viskosität von Polymerlösungen	311
3.4.2	Mark-Houwink-Beziehung	313
3.4.3	Flory-Fox-Theorie	314
3.5	Bestimmung der Molmassenverteilung	314
3.5.1	Gelpermeationschromatographie	314
3.5.2	MALDI-TOF-Massenspektrometrie	316
3.5.3	Andere Methoden	318
3.6	Bestimmung der chemischen Struktur und der sterischen Konfiguration	318
3.6.1	NMR-Spektroskopie	318
3.6.2	Taktizitätsanalyse mittels NMR-Spektroskopie	319
3.6.3	Infrarotspektroskopie	321
3.6.4	Das Wichtigste im Überblick	323
3.6.5	Übungsfragen	324
<b>4</b>	<b>Polymere im festen Zustand</b>	<b>325</b>
4.1	Struktur	325
4.1.1	Kristallinität von Polymeren	325
4.1.2	Bestimmung der Kristallstruktur	326
4.1.3	Kristallstrukturen von Polymeren	328
4.1.4	Polymerkristalle aus verdünnter Lösung	329
4.1.5	Schmelzkristallisierte Polymere	331
4.1.6	Kristallisationsgrad	332
4.1.6.1	Bestimmung aus Dichtemessungen	332
4.1.6.2	Bestimmung durch Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	334
4.1.7	Einflüsse auf die Kristallisation	334
4.1.8	Defekte in kristallinen Polymeren	335
4.1.9	Kinetik der Kristallisation	337
4.1.10	Molekulare Mechanismen der Kristallisation	340
4.1.11	Das Wichtigste im Überblick	343
4.1.12	Übungsfragen	343
4.2	Thermisches Verhalten	344
4.2.1	Schmelzbereich und Gleichgewichtsschmelzpunkt	344
4.2.2	Schmelztemperatur und Kristalldicke	344
4.2.3	Experimentelle Charakterisierung des thermischen Verhaltens	345
4.2.4	Faktoren, die den Schmelzpunkt beeinflussen	347

4.2.5	Glastemperatur	349
4.2.6	Faktoren, die die Glastemperatur beeinflussen	351
4.2.7	Das Wichtigste im Überblick	353
4.2.8	Übungsfragen	354
4.3	Mechanische Eigenschaften	355
4.3.1	Phänomene	355
4.3.2	Energieelastizität	355
4.3.2.1	Hooke'sches Gesetz und Moduln	355
4.3.2.2	Theoretischer und realer $E$ -Modul	357
4.3.3	Entropie- oder Gummielastizität	357
4.3.3.1	Thermodynamik der Gummielastizität	358
4.3.3.2	Statistische Theorie der Gummielastizität	361
4.3.3.2.1	Entropie der Einzelkette	361
4.3.3.2.2	Deformation des Polymernetzwerks	362
4.3.3.2.3	Sinn und Grenzen der Theorie	363
4.3.3.3	Zug-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren	364
4.3.4	Viskoelastizität	365
4.3.4.1	Zeitabhängiges mechanisches Verhalten	365
4.3.4.2	Viskoelastische mechanische Modelle	366
4.3.4.2.1	Maxwell-Modell	366
4.3.4.2.2	Voigt-Modell	368
4.3.4.3	Boltzmann'sches Superpositionsprinzip	369
4.3.5	Elastizitätsmessungen	371
4.3.5.1	Zugversuch	371
4.3.5.2	Spannungsrelaxations- und Kriechmessung	373
4.3.5.3	Zeit-Temperatur-Superposition	374
4.3.5.4	WLF-Gleichung	374
4.3.6	Dynamische Messung	376
4.3.6.1	Grundlagen	376
4.3.6.2	Torsionsschwingungsmessung	378
4.3.6.3	Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens	379
4.3.6.4	Frequenz-Temperatur-Superposition	380
4.3.7	Das Wichtigste im Überblick	382
4.3.8	Übungsfragen	383

**Beispiele für thermoplastische, elastomere und faserbildende Kunststoffe** 385

**Antworten auf die Übungsfragen** 389

**Literatur** 405

Referenzen 405

Lehrbücher und Nachschlagewerke 413

Weiterführende Literatur zu einzelnen Abschnitten 414

**Stichwortverzeichnis** 423