

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 Idealkinetik	70
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	95
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	100
3.1.4	Gruppentransferpolymerisation	101
3.1.5	Copolymerisation	102
3.1.5.1	Copolymerzusammensetzung	103
3.1.5.2	Kinetik der Copolymerisation	108
3.1.5.3	Alternierende Copolymere	109
3.1.5.4	Blockcopolymere	111
3.1.5.5	Pfropfcopolymere	114
3.2	Stufenwachstumsreaktionen	116
3.2.1	Polykondensation	118
3.2.1.1	Polyamidbildungsreaktionen	120
3.2.1.2	Weitere Polykondensate mit N-Atomen und Heterocyclen in der Kette	124
3.2.1.3	Polyestersynthesen	125
3.2.1.4	Flüssig-kristalline Polymere	128
3.2.1.5	Phenoplaste	129

3.2.1.6	Aminoplaste	130
3.2.1.7	Poly(alkylensulfide)	131
3.2.1.8	Polyphenylene, Polyphenylenvinylene	132
3.2.1.9	Poly(arylensulfide), Polysulfone	132
3.2.1.10	Polyether, Polyethersulfone, -imide und -ketone	132
3.2.1.11	Ionene	134
3.2.2	Polyaddition	134
3.2.2.1	Polyurethane	135
3.2.2.2	Polyepoxide	136
3.2.3	Dendrimere	137
3.2.4	<i>In vitro</i> -Synthese von Biopolymeren	139
	<i>Polydiene, Polysaccharide, Lignin, Proteine, Polynucleotide</i>	140
3.3	Organische Polymere mit anorganischen Gruppen	146
3.3.1	Polyorganosiloxane (Silikone)	147
3.3.2	Polysilane	148
3.3.3	Polycarbosilane	149
3.3.4	Polygermane	149
3.3.5	Polymere abgeleitet von Zinn, Blei und weiteren Elementen der 4. Gruppe	150
3.3.6	Bor enthaltende Polymere	150
3.3.7	Aluminium enthaltende Polymere	151
3.3.8	Stickstoff enthaltende ungewöhnliche Polymere	151
3.3.9	Phosphor enthaltende Polymere	151
3.3.10	Arsen, Antimon und Wismut enthaltende Polymere	152
3.3.11	Selen und Tellur enthaltende Polymere	153
3.3.12	Polymere mit Übergangsmetallen in der Kette und Koordinationspolymere	153
3.4	Polyreaktionstechnik	156
3.4.1	Lösungspolymerisation	157
3.4.2	Fällungspolymerisation	158
3.4.3	Substanzpolymerisation	158
3.4.4	Gasphasenpolymerisation	161
3.4.5	Polymerisation in fester Phase	161
3.4.6	Polymerisation in Einschlußverbindungen	162
3.4.7	Suspensionspolymerisation	163
3.4.8	Emulsionspolymerisation	164
3.4.9	Polymerisation monomolekularer Schichten nach <i>Langmuir-Blodgett</i>	166
3.4.10	Interphasenpolykondensation (Grenzflächenpolykondensation)	166
4	Das Makromolekül in Lösung	167
4.1	Verteilungsfunktionen	167
4.1.1	Die Kettenendenabstandsverteilung	167
4.1.2	Verallgemeinerung auf drei Dimensionen	169
4.1.3	Segmentdichteverteilung	173
4.1.3.1	Die <i>Gaußsche</i> Segmentdichteverteilung	173
4.1.3.2	Die gleichmäßige Segmentdichteverteilung	174
4.1.3.3	Kraft-Dehnungs-Relationen	176

4.2 Thermodynamik von Polymerlösungen	178
4.2.1 Ideale und reale Lösungen	178
<i>Enthalpie- und Entropieanteile des zweiten Virialkoeffizienten</i>	181
4.2.2 Das Gittermodell und die Flory-Huggins Theorie	182
<i>Grundlagen</i>	182
<i>Das Gittermodell für Polymerlösungen</i>	183
<i>Die Mischungsenergie von Polymerlösungen; Flory-Huggins-Gleichung</i>	187
<i>Der Theta-Zustand</i>	190
4.2.3 Die Löslichkeitstheorie	191
4.2.4 Phasengleichgewichte	194
4.2.4.1 Binäre Systeme	194
<i>Obere und untere kritische Lösungstemperaturen</i>	198
4.2.4.2 Polymere Mehrkomponentensysteme	200
4.2.5 Theorie des ausgeschlossenen Volumens	203
<i>Negative zweite Virialkoeffizienten</i>	206
<i>Starre Makromoleküle</i>	208
<i>Flexible Makromoleküle</i>	209
<i>Die Funktion $r(\delta)$</i>	210
<i>Die Funktion $h(\bar{z})$ für die gleichmäßige Segmentdichteverteilung</i>	212
<i>Die Funktion $h(\bar{z})$ für die Gaußsche Segmentdichteverteilung</i>	214
<i>Experimentelle Überprüfung der Theorie des ausgeschlossenen Volumens</i>	215
4.2.6 Scaling Theorie	217
<i>Der osmotische Druck in halbverdünnten Lösungen</i>	218
<i>Die Korrelationslänge</i>	219
4.2.7 Vernetzte Makromoleküle und Kautschuk-Elastizität	220
<i>Netzwerkfehler und Vernetzungseffizienz</i>	225
<i>Weitere Netzwerkmodelle</i>	226
<i>Nicht-Gaußsche Netzwerktheorie</i>	227
<i>Gequollene Polymergele</i>	228
<i>Verschiedene Quellungsgrade und der Schermodul</i>	231
4.2.8 Zustandsgleichungen	233
<i>Tait-Gleichung</i>	233
<i>Theorie des freien Volumens</i>	234
<i>Löchermodell</i>	235
4.3 Charakterisierung von Makromolekülen	237
4.3.1 Kolligative Eigenschaften	239
<i>Membranosmose</i>	239
<i>Dampfdruckosmose</i>	241
4.3.2 Ultrazentrifugation	242
4.3.2.1 Sedimentationsgeschwindigkeit	243
4.3.2.2 Sedimentationsgleichgewicht	250
4.3.2.3 Experimentelle Techniken	252
4.3.3 Klassische Streumethoden	253
4.3.3.1 Dielektrische Polarisierung	253
4.3.3.2 Streuung von elektromagnetischer Strahlung	254
4.3.3.3 Lichtstreuung	257
<i>Lichtstreuung an kleinen Molekülen, Rayleigh-Streuung ($d < \lambda/20$)</i>	257
<i>Frequenzgemittelte Lichtstreuung</i>	259

<i>Zweikomponenten-Systeme</i>	260
<i>Der Cabannes-Faktor</i>	263
<i>Mehrkomponenten-Systeme</i>	264
<i>Lichtstreuung an großen Molekülen ($\lambda > d > \lambda/20$)</i>	265
<i>Die allgemeine Berechnungsformel für $P(q)$</i>	266
<i>Die Beziehung zwischen $P(q)$ und dem Trägheitsradius $\langle R \rangle$</i>	269
<i>Die Auswertemethode von Zimm</i>	269
<i>Miesche Streuung</i>	272
4.3.3.4 Röntgenstreuung	272
4.3.3.5 Neutronenstreuung	276
<i>Kontrastvariation</i>	278
4.3.4 Dynamische Lichtstreuung	280
4.3.4.1 Grundlagen	280
4.3.4.2 Experimentelle Techniken	283
4.3.5 Transportprozesse	285
4.3.5.1 Viskosität	285
4.3.5.2 Reibungskoeffizienten	295
4.3.5.3 Diffusion	300
4.3.5.4 Das Makromolekül als hydrodynamisches Teilchen	306
4.3.6 Chromatographische Verfahren	311
4.3.6.1 Size Exclusion Chromatographie (SEC), Gelpermeationschromatographie (GPC)	311
4.3.6.2 Elektrophorese	315
4.3.7 Endgruppenanalyse	319
4.3.8 Spektroskopische Methoden	320
4.3.8.1 Ultraviolett Spektroskopie (UV/VIS)	320
4.3.8.2 Infrarot Spektroskopie (IR)	320
4.3.8.3 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)	320
4.3.8.4 Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circular dichroismus (CD)	322
4.3.8.5 Massen-Spektroskopie (MS)	327
4.3.9 Elektrische Doppelbrechung und der Rotations-Diffusionskoeffizient	327
4.3.10 Feldfluß-Fraktionierung	329
4.3.11 Bestimmung der Kettenverzweigung von Polymeren	330
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 333

5.1 Strukturen	333
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
5.2	Thermische Eigenschaften und thermische Umwandlungen	354
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
5.3	Mechanische Eigenschaften, Rheologie	373
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
5.4	Optische und elektrische Eigenschaften	410
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

5.5 Verarbeitung von Makromolekülen	423
5.5.1 Allgemeine Aspekte	423
5.5.2 Verarbeitung der Thermoplaste und Duroplaste	427
5.5.2.1 Urformen	427
5.5.2.2 Umformen	442
5.5.2.3 Fügen, Spanen	445
5.5.3 Verarbeitung der Elastomere	447
5.5.3.1 Allgemeine Aspekte	447
5.5.3.2 Aufbereitung	447
5.5.3.3 Formgebung	449
5.5.4 Verarbeitung zu polymeren Verbundstoffen	451
5.5.4.1 Allgemeine Aspekte	451
5.5.4.2 Faser-Kunststoff-Verbund (FKV)	451
5.5.5 Oberflächenveredlung	454
5.5.6 Verarbeitung zu Synthesefasern	455
5.5.6.1 Allgemeine Aspekte	455
5.5.6.2 Spinnverfahren	457
5.5.6.3 Faserbehandlung	460
6 Qualitative Analyse von Makromolekülen	461
6.1 Äußere Merkmale	461
6.1.1 Aussehen, Farbe, Transparenz, Oberfläche	461
6.1.2 Spannungs-Dehnungsverhalten	461
6.2 Abtrennung von Hilfsstoffen	462
6.3 Qualitative Analysen	462
6.3.1 Beilsteinprobe auf Halogene	462
6.3.2 Brennprobe	462
6.3.3 Trockenes Erhitzen im Glührohr	463
6.3.4 Schmelzbereich	463
6.3.5 Nachweis von Heteroelementen	464
6.3.5.1 Nachweis der Halogene Chlor, Brom und Jod	464
6.3.5.2 Nachweis von Fluor	464
6.3.5.3 Nachweis von Stickstoff	464
6.3.5.4 Nachweis von Schwefel	465
6.3.5.5 Nachweis von Phosphor	465
6.3.5.6 Nachweis von Silicium	465
6.4 Löslichkeit von Polymeren	465
6.4.1 Homopolymere	465
6.4.2 Copolymere, Polymerblends	466
7 Reaktionen an Makromolekülen	467
7.1 Besonderheiten der Reaktionen an Makromolekülen	467
7.2 Polymeranaloge Reaktionen	469
7.3 Cellulosechemie	472
7.4 Vernetzungen	473

7.5 Alterung und Alterungsschutz von Polymeren	476
7.5.1 Alterung von Polymeren	476
7.5.1.1 Thermische und thermooxidative Alterung	476
7.5.1.2 Photochemische Alterung von Polymeren	479
7.5.1.3 Alterung von Polymeren durch Einwirkung von energiereicher Strahlung	481
7.5.1.4 Alterung von Polymeren unter Einwirkung von mechanischer Energie	482
7.5.1.5 Alterung von Polymeren durch Einwirkung von Medien	483
7.5.1.6 Abbau von Polymeren	484
7.5.2 Alterungsschutz von Polymeren	488
8 Verwertung von Kunststoffen	491
8.1 Kunststoffe und Umwelt	491
8.2 Sortierung und Agglomeration von Altkunststoffen	494
8.3 Werkstoffliche Verwertung	497
8.3.1 Herstellung von Rezyklaten (Regranulierung)	497
8.3.2 Formteil- und Halbzeugherstellung aus vermischten Altkunststoffen	499
8.3.3 Materialspezifische werkstoffliche Verwertung	500
8.3.4 Perspektiven des Werkstoff-Recyclings	501
8.4 Rohstoffliche Verwertung	502
8.4.1 Verwertung von Kondensationspolymeren	502
8.4.2 Verwertung von Standardkunststoffen, Kunststoff-Mischungen und kunststoffreichen Abfallströmen	504
8.4.2.1 Pyrolyse, Thermolyse	505
8.4.2.2 Hydrierung	506
8.4.2.3 Synthesegaserzeugung	507
8.4.2.4 Perspektiven des Rohstoff-Recyclings	510
8.5 Energetische Verwertung	510
8.5.1 Coverbrennung in Hausmüllverbrennungsanlagen (MVA) und industriellen Feuerungsanlagen	511
8.5.2 Heizkraftwerke	512
8.5.3 Kunststoffmonoverbrennung	512
8.5.4 Perspektiven der energetischen Verbrennung	513
8.6 Verwertungsstrategien, Markt und Ökologie	513
8.7 Ausblick	514
Anhang A8: Verwertung von Kunststoffen	→CD
Literatur	515
Abkürzungen von Polymeren	519
Physikalische Größen	520
Register	521