

Bernd Tieke

Makromolekulare Chemie

Eine Einführung

2., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage



WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen	XVII
--	------

1	Grundlegende Bemerkungen und Definitionen	1
1.1	Historisches	1
1.2	Begriffsdefinitionen	1
1.3	Klassifizierungen.....	5
1.4	Nomenklatur	7
1.5	Molekulargewicht und Polymerisationsgrad	8
1.6	Thermisches Verhalten: T_g und T_m	11
1.7	Mechanisches Verhalten	13
1.8	Verarbeitung	14
2	Synthetische makromolekulare Chemie	19
2.1	Stufenwachstumsreaktion (Polykondensation und Polyaddition)	19
2.1.1	Lineare Stufenwachstumsreaktion.....	19
2.1.2	Carothers-Gleichung.....	21
2.1.3	Kinetik	24
2.1.4	Molekulargewichtsverteilung	27
2.1.5	Molekulargewichtsmittelwerte und Uneinheitlichkeit	29
2.1.6	Technisch genutzte Polymere	30
2.1.6.1	Polyethylenterephthalat (PET).....	30
2.1.6.2	Nylon 66 und 610	30
2.1.6.3	Polycarbonat	32
2.1.6.4	Polyethersulfon	33
2.1.6.5	Polyarylat	34
2.1.6.6	Polyetherketon	35
2.1.6.7	Aromatische Polyamide („Aramide“).....	36
2.1.6.8	Polyimid.....	37
2.1.6.9	Polyetherimid.....	38

2.1.6.10	Polybenzimidazol	39
2.1.7	Nichtlineare Stufenwachstumsreaktion	39
2.1.7.1	Modifizierte Carothers-Gleichung.....	40
2.1.7.2	Statistische Ableitung nach Flory und Stockmayer.....	42
2.1.8	Technisch genutzte Netzwerkpolymere.....	44
2.1.8.1	Phenoplaste (Phenol-Formaldehyd-Harze, PF-Harze)	44
2.1.8.2	Aminoplaste (Melamin-Formaldehyd-Harze, Harnstoff- Formaldehyd-Harze, MF- und UF-Harze).....	48
2.1.8.3	Epoxidharze	50
2.1.8.4	Netzwerke auf Isocyanatbasis (Polyurethane).....	56
2.1.8.5	Siliconharze	59
2.1.8.6	Alkydharze.....	62
2.1.8.7	Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze).....	63
2.2	Kettenwachstumsreaktion	65
2.2.1	Radikalische Polymerisation	65
2.2.1.1	Radikalbildung.....	66
2.2.1.2	Startreaktion.....	68
2.2.1.3	Wachstumsreaktion.....	68
2.2.1.4	Abbruchreaktion	68
2.2.1.5	Kinetik	69
2.2.1.6	Bestimmung des Polymerisationsgrades	71
2.2.1.7	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_i , k_p und k_t	73
2.2.1.8	Molekulargewichtsverteilung	73
2.2.1.9	Selbstbeschleunigung der Polymerisation (Geleffekt)	75
2.2.1.10	Kettenübertragung	76
2.2.1.11	Inhibierung und Verzögerung.....	79
2.2.1.12	Autoinhibierung.....	81
2.2.1.13	Temperatureffekte.....	82
2.2.1.14	Ceiling-Temperatur und Depolymerisation.....	84
2.2.1.15	Polymerisation in heterogener Phase.....	85
2.2.1.16	Emulsionspolymerisation	86
2.2.1.17	Kinetik der Emulsionspolymerisation	88
2.2.1.18	Netzwerke durch radikalische Polymerisation	90
2.2.1.19	Technisch genutzte radikalische Polymerisationen.....	94

2.2.2	Kationische Polymerisation	97
2.2.2.1	Kationische Vinylpolymerisation	98
2.2.2.2	Kationische ringöffnende Polymerisation	101
2.2.2.3	Kinetik	102
2.2.2.4	Polymerisationsgrad	104
2.2.2.5	Temperatureinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit	105
2.2.2.6	Technische Anwendung.....	105
2.2.3	Anionische Polymerisation.....	107
2.2.3.1	Anionische Vinylpolymerisation.....	107
2.2.3.2	Kinetik der anionischen Polymerisation mit Abbruch durch Kettenübertragung	110
2.2.3.3	Lebende anionische Polymerisation	111
2.2.3.4	Polymerisationsgrad und Umsatz bei der lebenden anionischen Polymerisation	113
2.2.3.5	Einfluss der Ionensolvatation auf die Kinetik	115
2.2.3.6	Molekulargewichtsverteilung	117
2.2.3.7	Anionische ringöffnende Polymerisation	118
2.2.3.8	Technische Anwendung.....	120
2.2.4	Stereoreguläre (koordinative) Polymerisation.....	123
2.2.4.1	Begriff „Isomerie“	123
2.2.4.1.1	Konformative Isomerie.....	123
2.2.4.1.2	Konfigurative Isomerie.....	125
2.2.4.2	Stereoregulierung bei der radikalischen Polymerisation	131
2.2.4.3	Stereospezifische kationische Polymerisation.....	131
2.2.4.4	Stereospezifische anionische Polymerisation.....	133
2.2.4.5	Ziegler-Natta-Polymerisation	133
2.2.4.5.1	Reaktionsmechanismen	134
2.2.4.5.2	Trägerfixierte Ziegler-Natta-Katalysatoren	138
2.2.4.5.3	Metallocen-Katalysatoren.....	139
2.2.4.5.4	Polymerisation mit Einkomponentenkatalysatoren	141
2.2.4.5.5	Technische Polymerisationsprozesse.....	144
2.3	Copolymerisation	146
2.3.1	Klassifizierung von Copolymeren	146
2.3.2	Copolymerisationsgleichung	146

2.3.3	Bestimmung der r -Parameter.....	148
2.3.4	Copolymerisationsdiagramm.....	150
2.3.5	Faktoren, die die r -Werte bestimmen	152
2.3.5.1	Resonanzeffekte.....	152
2.3.5.2	Polaritätseffekte	152
2.3.6	Q - e -Schema	153
2.3.7	Blockcopolymere.....	155
2.3.7.1	Herstellung.....	155
2.3.7.2	Überstrukturbildung.....	156
2.3.8	Pfropfcopolymere	158
2.3.9	Technisch wichtige Copolymere	161
2.4	Sonstige Polymerisationen	164
2.4.1	Metathese-Polymerisation cyclischer Olefine	164
2.4.2	Polyrekombination.....	166
2.4.3	Oxidative Kupplung.....	167
2.4.4	Gruppentransferpolymerisation	168
2.4.5	Lebende kationische Polymerisation	169
2.4.6	Lebende radikalische Polymerisation.....	172
2.4.6.1	Metallkatalysierte Polymerisation (ATRP)	173
2.4.6.2	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMRP).....	174
2.4.6.3	RAFT-Prozess.....	175
2.4.7	Plasmapolymerisation.....	177
2.4.7.1	Plasmazustand.....	177
2.4.7.2	Polymerstruktur	177
2.4.7.3	Reaktionsmechanismus.....	178
2.4.8	Polymerisation in geordneten Systemen.....	179
2.4.8.1	Polymerisation in Kristallen	179
2.4.8.2	Polymerisation in Einschlussverbindungen.....	181
2.4.8.3	Polymerisation in monomolekularen Schichten un2 Langmuir-Blodgett-Filmen.....	182
2.4.8.4	Polymerisation in Mikroemulsion und lyotrop flüssigkristalliner Phase ...	183

2.5	Chemische Modifizierung von Polymeren.....	185
2.5.1	Polymeranaloge Reaktionen	186
2.5.1.1	Intramolekulare Reaktionen.....	186
2.5.1.2	Reaktionsverzögerung	187
2.5.1.3	Reaktionsbeschleunigung	187
2.5.1.4	Heterogene Reaktionsführung	188
2.5.2	Technisch durchgeführte polymeranaloge Reaktionen	189
2.5.2.1	Verseifung von Poly(vinylacetat) zu Poly(vinylalkohol).....	189
2.5.2.2	Herstellung von Ionenaustauschern.....	189
2.5.2.3	Festphasensynthese von Peptiden (Merrifield-Synthese).....	190
2.5.2.4	Cellulosemodifizierung.....	190
2.5.3	Polymeranaloge intramolekulare Cyclisierung.....	192
2.5.4	Vernetzungsreaktionen von Polymeren	194
2.5.5	Abbaureaktionen von Polymeren	195
2.5.5.1	Depolymerisation und Kettenspaltung	197
2.5.5.2	Kinetik der Abbaureaktion	197
2.5.6	Alterung von Polymeren.....	198
2.5.7	Stabilisierung von Polymeren.....	200
2.5.7.1	Antioxidantien	200
2.5.7.2	UV-Stabilisatoren	201
2.6	Polymere mit besonderen Eigenschaften.....	203
2.6.1	Elektrisch leitfähige Polymere.....	203
2.6.2	Polyelektrolyte.....	207
2.6.3	Flüssigkristalline Polymere	211
2.6.3.1	Flüssigkristalline Eigenschaften	211
2.6.3.2	Thermotrop flüssigkristalline Polymere	212
2.6.3.3	Lyotrope LC-Polymere	216
2.6.4	Biologisch abbaubare Polymere	217
2.7	Kunststoffverarbeitung.....	220
2.7.1	Verarbeitung von Thermoplasten	220
2.7.2	Verarbeitung von Duroplasten und Polyurethanen.....	223

2.8	Recycling von Kunststoffen	225
3	Charakterisierung von Polymeren	229
3.1	Polymere in Lösung	229
3.1.1	Konformation von Kohlenwasserstoffen	229
3.1.2	Die frei drehbare Kette	230
3.1.3	Die reale Kette	232
3.1.4	Thermodynamik von Polymerlösungen	233
3.1.4.1	Die ideale Lösung	233
3.1.4.2	Flory-Huggins-Theorie	235
3.1.4.3	Verdünnte Polymerlösung	237
3.1.4.4	Löslichkeitsparameter von Polymeren	239
3.2	Bestimmung von \overline{M}_n	242
3.2.1	Membranosmometrie	242
3.2.2	Dampfdruckosmometrie	245
3.2.3	Endgruppenanalyse	248
3.3	Bestimmung von \overline{M}_w	249
3.3.1	Lichtstreuung an Polymerlösungen	249
3.3.2	Lichtstreuung großer Moleküle	251
3.4	Bestimmung von \overline{M}_η	255
3.4.1	Viskosität von Polymerlösungen	255
3.4.2	Mark-Houwink-Beziehung	258
3.4.3	Flory-Fox-Theorie	259
3.5	Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung	259
3.5.1	Gelpermeationschromatografie (GPC)	259
3.5.2	Andere Methoden	262

3.6	Bestimmung der chemischen Struktur und der sterischen Konfiguration	262
3.6.1	NMR-Spektroskopie	262
3.6.2	Taktizitätsanalyse mittels NMR-Spektroskopie	263
3.6.3	Infrarotspektroskopie	265
4	Polymere im festen Zustand	269
4.1	Struktur	269
4.1.1	Kristallinität von Polymeren	269
4.1.2	Bestimmung der Kristallstruktur	271
4.1.3	Kristallstrukturen von Polymeren	274
4.1.4	Polymerkristalle aus verdünnter Lösung	276
4.1.5	Schmelzkristallisierte Polymere	277
4.1.6	Kristallisationsgrad	280
4.1.6.1	Bestimmung aus Dichtemessungen	280
4.1.6.2	Bestimmung durch Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	281
4.1.7	Einflüsse auf die Kristallisation	281
4.1.8	Defekte in kristallinen Polymeren	284
4.1.9	Kinetik der Kristallisation	296
4.1.10	Molekulare Mechanismen der Kristallisation	290
4.2	Thermisches Verhalten	293
4.2.1	Schmelzbereich und Gleichgewichtsschmelzpunkt	293
4.2.2	Schmelztemperatur und Kristalldicke	294
4.2.3	Experimentelle Charakterisierung des thermischen Verhaltens	295
4.2.4	Faktoren, die den Schmelzpunkt beeinflussen	297
4.2.5	Die Glastemperatur	300
4.2.6	Faktoren, die die Glastemperatur beeinflussen	302
4.3	Mechanische Eigenschaften	306
4.3.1	Phänomene	306
4.3.2	Energieelastizität	307
4.3.2.1	Hooke'sches Gesetz und Moduln	307

4.3.2.2	Theoretischer und realer E -Modul.....	308
4.3.3	Entropie- oder Gummielastizität.....	310
4.3.3.1	Thermodynamik der Gummielastizität.....	311
4.3.3.2	Statistische Theorie der Gummielastizität.....	315
4.3.3.2.1	Entropie der Einzelkette	315
4.3.3.2.2	Deformation des Polymernetzwerks.....	317
4.3.3.2.3	Sinn und Grenzen der Theorie.....	318
4.3.3.3	Zug-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren	319
4.3.4	Viskoelastizität	321
4.3.4.1	Zeitabhängiges mechanisches Verhalten.....	321
4.3.4.2	Viskoelastische mechanische Modelle	323
4.3.4.2.1	Maxwell-Modell	323
4.3.4.2.2	Voigt-Modell	325
4.3.4.3	Boltzmann'sches Superpositionsprinzip.....	327
4.3.5	Elastizitätsmessungen.....	330
4.3.5.1	Zugversuch	330
4.3.5.2	Spannungsrelaxations- und Kriechmessung.....	333
4.3.5.3	Zeit-Temperatur-Superposition	334
4.3.5.4	WLF-Gleichung.....	335
4.3.6	Dynamische Messung.....	337
4.3.6.1	Grundlagen	337
4.3.6.2	Torsionsschwingungsmessung	339
4.3.6.3	Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens.....	340
4.3.6.4	Frequenz-Temperatur-Superposition.....	343
5	Literatur	345
5.1	Referenzen	345
5.2	Literatur	351
5.2.1	Lehrbücher und Nachschlagewerke.....	351
5.2.2	Literatur zu einzelnen Abschnitten.....	352
Register		357