

Erich Gruber

Polymerchemie

Eine Einführung in die Chemie und
Physikalische Chemie der Makromoleküle

Mit 111 Abbildungen und 19 Tabellen

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Darmstadt

Inhaltsverzeichnis

<i>Vorwort</i>	V
1. Einleitung	1
2. Aufbau der Polymeren	4
2.1. Grundbegriffe	4
2.2. Struktur einzelner Makromoleküle	7
2.2.1. Kettenbaufbau	7
2.2.2. Copolymermoleküle	7
2.2.3. Verknüpfung der Grundbausteine	8
2.2.4. Taktizität	9
2.2.5. Konformation von Kettenmolekülen	10
2.3. Chemischer Aufbau	11
2.4. Uneinheitlichkeit	13
2.4.1. Darstellung der Uneinheitlichkeit	14
2.4.2. Mittelwerte	17
3. Synthese von Makromolekülen	19
3.1. Polymerisation	21
3.1.1. Radikalische Polymerisation	24
3.1.1.1. Startreaktion	24
3.1.1.2. Wachstumsreaktion	27
3.1.1.3. Abbruchreaktion	28
Abbruch durch Rekombination	28
Abbruch durch Disproportionierung	28
Abbruch durch Übertragung	28
3.1.1.4. Kinetik der Polymerisation	29
Kinetische Kettenlänge und Polymerisationsgrad	31
Selbstbeschleunigung der Polymerisation	32
3.1.1.5. Thermodynamische Betrachtung	33
3.1.2. Ionische Polymerisation	34
3.1.2.1. Kationische Polymerisation	35
3.1.2.2. Anionische Polymerisation	37
Lebende Polymere	38
3.1.3. Koordinative Polymerisation (Ziegler-Natta-Polymerisation)	39
3.2. Stufenreaktionen	43
3.2.1. Polykondensation	43
3.2.2. Polyaddition	46
3.2.3. Polymerisationsgrad bei Stufenreaktionen	47

3.2.3.1.	Abhangigkeit vom Umsatz	47
3.2.3.2.	Verteilungsbreite des Polymerisationsgrads	49
3.2.4.	Polyreaktionen mehrfunktioneller Polymerer	53
3.3.	Copolymerisation	55
3.3.1.	Copolymerisationsgleichung fur die radikalische Polymerisation	56
4.	Reaktionen an Polymeren	64
4.1.	Abbaureaktionen	64
4.2.	Reaktionen ohne Abbau	67
4.3.	Block- und Ppropfcopolymerisation	68
5.	Losungen von Polymeren	70
5.1.	Thermodynamik von Losungen	70
5.1.1.	Beschreibung des Losungsvorganges	70
5.1.2.	Ideale Mischungsentropie	72
5.1.3.	Reale Mischungsentropie	73
5.1.4.	Mischungsenthalpie (Mischungswarme)	75
5.1.5.	Thermodynamische Einteilung der Losungstypen	78
5.1.6.	Theoretische Beschreibung des Losungszustandes und der Loslichkeitsgrenzen	79
5.2.	Fallung von Polymeren aus Losung	82
5.3.	Mehrkomponentensysteme (Mischlosungsmittel)	85
6.	Gestalt von Knaelmolekulen	88
6.1.	Idealisierte Valenzkette	88
6.2.	Einfache Valenzwinkelkette mit freier Drehbarkeit	90
6.3.	Valenzwinkelkette mit behinderter Drehbarkeit	90
6.4.	Valenzwinkelkette mit beschrankter Drehbarkeit und ausgeschlossenem Eigenvolumen	93
6.5.	Knaelaufweitung und Thermodynamik	93
6.6.	Kuhnscher Ersatzknael	95
6.7.	Persistenzmodell	96
6.7.1.	Knaelmolekule mit einfacher Krummungspersistenz	96
6.7.2.	Knael mit Richtungspersistenz	96
6.8.	Struktur geladener Knaelmolekule	96
6.9.	Strukturbildung bei Copolymermolekulen	99
7.	Eigenschaften von Polymerlosungen	102
7.1.	Kolligative Eigenschaften	102
7.1.1.	Dampfdruckerniedrigung	102
7.1.2.	Osmotischer Druck	104
7.1.3.	Messung des osmotischen Drucks	108
7.1.3.1.	Membranosmometrie	108

7.1.3.2. Dampfdruckosmometrie	109
7.2. Transporteigenschaften	110
7.2.1. Diffusion	112
7.2.2. Permeation	114
7.2.3. Sedimentation	116
7.2.4. Elektrophorese.	120
7.2.5. Viskosität	121
7.2.5.1. Grundgrößen zur Beschreibung des Fließens	121
7.2.5.2. Viskosität von Lösungen kompakter Teilchen	123
7.2.5.3. Grenzviskositätszahl = Staudinger-Index	125
7.2.5.4. Informationsinhalt des Staudinger-Index	126
7.2.5.5. Staudinger-Index von Knäuelmolekülen und Rotationsellipsoiden	128
7.2.5.6. Scherabhängigkeit der Viskosität	129
7.2.5.7. Elektroviskose Effekte	133
7.2.5.8. Strömungsdoppelbrechung	136
7.2.5.9. Messung der Lösungsviskosität	138
7.3. Optische Eigenschaften	140
7.3.1. Spektrale Eigenschaften	143
7.3.2. Lichtstreuung	145
7.3.2.1. Lichtstreuung an kleinen Teilchen	145
7.3.2.2. Streuung an großen Teilchen	151
7.3.2.3. Konzentrationsabhängigkeit der Streustrahlung	156
7.3.2.4. Streuung von Lösungen verschieden großer Teilchen	159
7.3.2.5. Streuung optisch anisotroper Systeme	161
7.3.3. Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung	162
7.3.3.1. Aussagemöglichkeiten der Partikelstreuemethoden	164
7.3.4. Optische Asymmetrie (chiro-optische Eigenschaften)	167
8. Struktur und Eigenschaften fester Polymerer	174
8.1. Strukturmodelle	174
8.2. Kristalline Phase	176
8.2.1. Charakterisierung und Bestimmung der Kristallgitterdimensionen	176
8.2.2. Kristallitmorphologie	179
8.2.3. Textur der Polymeren	180
8.3. Struktur des „amorphen“ Zustands	181
8.3.1. Glaszustand	182
8.3.2. Plastischer Zustand	183
8.3.3. Gummi-elastischer Zustand	183
8.3.4. Dichtvernetzter Zustand	184
8.4. Struktur fester Mehrkomponentensysteme	184
8.4.1. Polymermischungen (-legierungen)	184
8.4.2. Textur fester Copolymerer	186

8.5.	Bestimmung der Kristallinität	187
8.5.1.	Dichtemessung (Densitometrie)	188
8.5.2.	Röntgenbeugung	189
8.5.3.	Magnetische Breitlinien-Kernresonanz	190
8.5.4.	IR-Spektroskopie	190
8.5.5.	Reaktionskinetik	191
8.6.	Untersuchung der Polymertextur	191
8.6.1.	Elektronenmikroskopie	191
8.6.2.	Bestimmung der Orientierung durch Röntgenstreuung	192
8.6.3.	Optische Doppelbrechung	194
8.6.4.	Kleinwinkel-Lichtstreuung	194
9. Phasenübergänge in festen Polymeren	197
9.1.	Schmelzen und Kristallisieren	197
9.1.1.	Kristallisationskinetik	198
9.2.	Glasübergang und andere Phasenumwandlungen zweiter Ordnung	200
9.3.	Thermoanalyse (Thermogravimetrie, Differential- thermoanalyse und Differential-Scanning-Kalorimetrie)	201
10. Mechanische Eigenschaften von festen Polymeren und Schmelzen	204
10.1.	Spannungs-Deformationsverhalten von Festkörpern . .	204
10.2.	Mechanische Eigenschaften von Molekülknäueln . .	207
10.2.1.	Entropieelastizität, Verknäuelungs-Rückstellkraft . .	207
10.2.2.	Verhalten von Molekülknäueln bei dynamischer Beanspruchung	209
10.3.	Viskoelastizität	210
10.3.1.	Temperaturabhängigkeit der visko-elastischen Eigenschaften	212
10.4.	Mechanische Spektroskopie	213
10.5.	Thermomechanische Analyse	214
Anhang	216
<i>Sachverzeichnis</i>	219