

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
<b>1. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>2. Aufbau der Polymeren</b> . . . . .	4
2.1. Grundbegriffe . . . . .	4
2.2. Struktur einzelner Makromoleküle . . . . .	7
2.2.1. Kettenaufbau . . . . .	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
<b>3. Synthese von Makromolekülen</b> . . . . .	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.	Abhängigkeit 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 für die radikalische Polymerisation . . . . .	56
<b>4.</b>	<b>Reaktionen an Polymeren . . . . .</b>	<b>64</b>
4.1.	Abbaureaktionen . . . . .	64
4.2.	Reaktionen ohne Abbau . . . . .	67
4.3.	Block- und Pfropfcopolymerisation . . . . .	68
<b>5.</b>	<b>Lösungen von Polymeren . . . . .</b>	<b>70</b>
5.1.	Thermodynamik von Lösungen . . . . .	70
5.1.1.	Beschreibung des Lösungsvorganges . . . . .	70
5.1.2.	Ideale Mischungsentropie . . . . .	72
5.1.3.	Reale Mischungsentropie . . . . .	73
5.1.4.	Mischungsenthalpie (Mischungswärme) . . . . .	75
5.1.5.	Thermodynamische Einteilung der Lösungstypen . . . . .	78
5.1.6.	Theoretische Beschreibung des Lösungszustandes und der Löslichkeitsgrenzen . . . . .	79
5.2.	Fällung von Polymeren aus Lösung . . . . .	82
5.3.	Mehrkomponentensysteme (Mischlösungsmittel) . . . . .	85
<b>6.</b>	<b>Gestalt von Knäuelmolekülen . . . . .</b>	<b>88</b>
6.1.	Idealisierte Valenzkette . . . . .	88
6.2.	Einfache Valenzwinkelkette mit freier Drehbarkeit . . . . .	90
6.3.	Valenzwinkelkette mit behinderter Drehbarkeit . . . . .	90
6.4.	Valenzwinkelkette mit beschränkter Drehbarkeit und ausgeschlossenem Eigenvolumen . . . . .	93
6.5.	Knäuelaufweitung und Thermodynamik . . . . .	93
6.6.	Kuhnscher Ersatzknäuel . . . . .	95
6.7.	Persistenzmodell . . . . .	96
6.7.1.	Knäuelmoleküle mit einfacher Krümmungspersistenz . . . . .	96
6.7.2.	Knäuel mit Richtungspersistenz . . . . .	96
6.8.	Struktur geladener Knäuelmoleküle . . . . .	96
6.9.	Strukturbildung bei Copolymermolekülen . . . . .	99
<b>7.</b>	<b>Eigenschaften von Polymerlösungen . . . . .</b>	<b>102</b>
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 Partikelstreuethoden . . . . .	164
7.3.4.	Optische Asymmetrie (chiro-optische Eigenschaften) . . . . .	167
<b>8.</b>	<b>Struktur und Eigenschaften fester Polymerer . . . . .</b>	<b>174</b>
8.1.	Strukturmodelle . . . . .	174
8.2.	Kristalline Phase . . . . .	176
8.2.1.	Charakterisierung und Bestimmung der Kristall- gitterdimensionen . . . . .	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
<b>9.</b>	<b>Phasenübergänge in festen Polymeren . . . . .</b>	<b>197</b>
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
<b>10.</b>	<b>Mechanische Eigenschaften von festen Polymeren und Schmelzen . . . . .</b>	<b>204</b>
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
<b>Anhang . . . . .</b>		<b>216</b>
<i>Sachverzeichnis . . . . .</i>		<i>219</i>