

Inhalt

1.	Einleitung	1
1.1.	Historische Entwicklung	1
1.2.	Klassifizierung	3
1.3.	Grundlegende Begriffe	3
1.4.	Synthese von Polymeren	5
1.5.	Nomenklatur	6
1.6.	Mittlere Molmassen und Molmassenverteilungen	7
1.7.	Größe und Gestalt	9
1.8.	Glastemperatur T_g und Schmelztemperatur T_m	13
1.9.	Elastomere, Fasern und Kunststoffe	14
1.10.	Faserbildende Polymere	16
1.11.	Kunststoffe	18
1.11.1.	Thermoplaste	19
1.11.2.	Duroplaste	19
1.12.	Elastomere	21
2.	Polykondensation und Polyaddition	25
2.1.	Allgemeine Reaktionen	25
2.2.	Reaktivität funktioneller Gruppen	27
2.3.	Die Carothers-Gleichung	28
2.4.	Regelung der Molmasse	29
2.5.	Stöchiometrische Kontrolle von M_n	30
2.6.	Kinetik	31
2.7.	Molmassenverteilung in linearen Systemen	34
2.8.	Durchschnittliche Molmassen	35
2.9.	Charakteristika der Stufenreaktionen	36
2.10.	Typische Stufenreaktionen	36
2.11.	Ringbildung	38
2.12.	Ringöffnende Polymerisation	39
2.13.	Hochtemperaturpolymere	39
2.14.	Nichtlineare Stufenreaktionen	42
2.15.	Statistische Ableitung	44
2.16.	Vergleich von Theorie und Experiment	44
2.17.	Duroplaste	46
3.	Radikalische Polymerisation	49
3.1.	Polymerisation	49
3.2.	Wahl des Initiators	49
3.3.	Radikalische Polymerisation	51
3.4.	Initiatoren	51
3.5.	Kettenwachstum	54
3.6.	Abbruch	54

3.7.	Kinetik des stationären Zustands	55
3.8.	Der Trommsdorff-Norrish-Effekt	57
3.9.	Kettenübertragung	58
3.10.	Inhibitoren und Verzögerer	62
3.11.	Experimentelle Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ..	63
3.12.	Aktivierungsenergien und Einfluß der Temperatur	67
3.13.	Thermodynamik der radikalischen Polymerisation	70
3.14.	Charakteristika der radikalischen Polymerisation	71
3.15.	Polymerisationsprozesse	72
3.16.	Emulsionspolymerisation von SBR	75
4.	Ionische Polymerisation	77
4.1.	Grundzüge	77
4.2.	Kationische Polymerisation	78
4.3.	Wachstum bei der kationischen Polymerisation	79
4.4.	Abbruch bei der kationischen Polymerisation	81
4.5.	Allgemeines kinetisches Schema	81
4.6.	Energetische Betrachtung der kationischen Polymerisation	82
4.7.	Experimentelle Durchführung einer kationischen Polymerisation	83
4.8.	Stabile Carboniumionen	83
4.9.	Charge-Transfer-Komplexe als kationische Initiatoren	84
4.10.	Anionische Polymerisation	85
4.11.	Polymerisation von Styrol mit KNH_2	86
4.12.	„Lebende“ Polymere	87
4.13.	Metallalkylinitiatoren	89
4.14.	Lösungsmittel- und Gegenioneneffekte	90
5.	Copolymerisation	93
5.1.	Allgemeine Merkmale	93
5.2.	Änderung der Zusammensetzung während der Copolymerisation	94
5.3.	Copolymerisationsgleichung	95
5.4.	Copolymerisationsparameter	96
5.5.	Copolymerisationsparameter und Copolymeraufbau	97
5.6.	Copolymerisationsparameter und Kettenstart	100
5.7.	Einfluß der Monomerstruktur auf die Parameter	101
5.8.	<i>Q-e</i> -Schema	102
5.9.	Blockcopolymere	104
5.10.	Pfropfcopolymere	106
5.11.	Ionomere	107
6.	Stereochemie von Polymeren	109
6.1.	Konstitution	109
6.2.	Aufbau	109
6.3.	Konfiguration	111
6.4.	Geometrische Isomerie	114

6.5.	Faktoren, die die Stereoregulierung beeinflussen	115
6.6.	Homogene stereospezifische kationische Polymerisationen	117
6.7.	Homogene stereoselektive anionische Polymerisationen	119
6.8.	Homogene Dienpolymerisation	121
6.9.	Zusammenfassung	123
6.10.	Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren	124
6.11.	Die Natur des Katalysators	127
6.12.	Die Natur der aktiven Zentren	127
6.13.	Bimetallischer Mechanismus	128
6.14.	Monometallischer Mechanismus	129
6.15.	Stereoregulierung	131
6.16.	Synthetischer Naturkautschuk – „Natsyn“	131
6.17.	Konformation stereoregulärer Polymerer	132
7.	Polymere in Lösung	137
7.1.	Thermodynamik von Polymerlösungen	137
7.2.	Flory-Huggins-Theorie	138
7.3.	Phasengleichgewichte	139
7.4.	Fraktionierung	141
7.5.	Flory-Krigbaum-Theorie	144
7.6.	Bestimmung der Theta-Temperatur	145
7.7.	Untere kritische Lösungstemperaturen	147
7.8.	Löslichkeit und Kohäsionsenergiedichte	150
8.	Charakterisierung von Polymeren – Molmassen	155
8.1.	Einleitung	155
8.2.	Molmassen, Molekulargewichte und SI-Einheiten	155
8.3.	Zahlenmittlere Molmassen M_n	155
8.3.1.	Endgruppenanalyse	156
8.3.2.	Thermodynamische Methoden	156
8.3.2.1.	Ebullioskopie und Kryoskopie	157
8.3.2.2.	Osmotischer Druck	157
8.3.3.	Transportmethoden – Dampfdruckosmometer	162
8.4.	Lichtstreuung	164
8.5.	Brechungssinkrement	170
8.6.	Röntgenkleinwinkelstreuung	171
8.7.	Ultrazentrifuge	171
8.8.	Viskosität	175
8.9.	Gelpermeationschromatographie	177
9.	Charakterisierung von Polymeren – Kettendimensionen und Strukturen	181
9.1.	Durchschnittliche Kettendimensionen	181
9.2.	Segmentmodell	182
9.3.	Nahordnungseffekte	183
9.4.	Kettensteifigkeit	183

9.5.	Behandlung von Daten verdünnter Lösungen	184
9.6.	Kernmagnetische Resonanz (NMR)	188
9.7.	Infrarotspektroskopie	191
9.8.	Röntgenbeugung	192
9.9.	Thermoanalyse	193
10.	Der kristalline Zustand	197
10.1.	Einleitung	197
10.2.	Mechanismus der Kristallisation	197
10.3.	Temperatur und Wachstumsgeschwindigkeit	199
10.4.	Schmelzen	200
10.5.	Thermodynamische Parameter	202
10.6.	Kristalliner Aufbau von Polymeren	203
10.7.	Morphologie und Kinetik	206
10.7.1.	Morphologie	206
10.7.2.	Kinetik der Kristallisation	211
11.	Der amorphe Zustand	217
11.1.	Molekularbewegung	217
11.2.	Die fünf Bereiche des viskoelastischen Zustandes	217
11.3.	Der viskose Bereich	219
11.4.	Bewegungseinheiten in Polymerketten	220
11.5.	Einfluß der Kettenlänge	221
11.6.	Temperaturabhängigkeit von η	222
11.7.	Der kautschukelastische Zustand	223
11.8.	Glasübergangsbereich	224
11.9.	Faktoren, die T_g beeinflussen	229
11.10.	Theoretische Betrachtungen	232
11.11.	Abhängigkeit von T_g von der Molmasse	236
11.12.	Der Glaszustand	238
12.	Mechanische Eigenschaften	241
12.1.	Viskoelastischer Zustand	241
12.2.	Mechanische Eigenschaften	241
12.3.	Wechselbeziehungen zwischen den Moduln	243
12.4.	Mechanische Modelle zur Beschreibung der Viskoelastizität	244
12.5.	Lineares viskoelastisches Verhalten amorpher Polymerer	247
12.6.	Boltzmannsches Superpositionsprinzip	251
12.7.	Spannungsrelaxation	253
12.8.	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	255
12.9.	Dynamisch mechanisches Verhalten	256
12.10.	Experimentelle Methoden	258
12.11.	Korrelation mechanischer Dämpfungsterme	262
12.12.	Molekulare Theorie der Viskoelastizität	263

13.	Der elastomere Zustand	267
13.1.	Allgemeine Einführung	267
13.2.	Experimentelle Durchführung einer Vulkanisation	269
13.3.	Eigenschaften von Elastomeren	270
13.4.	Thermodynamische Aspekte der Kautschukelastizität	270
13.5.	Nichtideale Elastomere	273
13.6.	Verteilungsfunktion für Polymerkonformationen	274
13.7.	Statistische Betrachtung	277
13.8.	Quellung elastomerer Netzwerke	279
13.9.	Netzwerkdefekte	280
13.10.	Rückprallelastizität von Elastomeren	281
14.	Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften	285
14.1.	Allgemeine Überlegungen	285
14.2.	Steuerung von T_m und T_g	285
14.3.	Beziehung zwischen T_m und T_g	289
14.4.	Statistische Copolymere	290
14.5.	Abhängigkeit von T_m und T_g von der Copolymerzusammensetzung	291
14.6.	Blockcopolymere	292
14.7.	Weichmacher	295
14.8.	Kristallinität und mechanisches Verhalten	295
14.9.	Anwendung auf Fasern, Elastomere und Kunststoffe	298
14.9.1.	Fasern	298
14.9.2.	Elastomere und Netzwerke	306
14.9.3.	Kunststoffe	308
14.10.	Hochtemperaturbeständige Fasern und Kunststoffe	311
14.11.	Kohlenstofffasern	312
14.12.	Abschließende Bemerkungen	314
Register		317