

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	XIII
1. Radikal-Polymerisation	1
1.1. Allgemeiner Überblick	1
1.2. Radikalbildung	2
1.3. Polymerisationsgeschwindigkeit	7
1.3.1. Methoden zur Umsatzbestimmung	7
1.3.2. Empirische Gesetzmäßigkeiten	10
1.3.3. Aufstellen und Durchrechnen des Reaktionsschemas	12
1.4. Kinetische Kettenlänge und Polymerisationsgrad	14
1.4.1. Kinetische Kettenlänge	14
1.4.2. Molekulargewichtsbestimmung	17
1.4.3. Polymerisationsgrad und Abbruchmechanismus	19
1.5. Kettenübertragung	22
1.5.1. Prinzip	22
1.5.2. Bindungsfestigkeit von Wasserstoffatomen	26
1.5.3. Regelung des Polymerisationsgrades	26
1.5.4. Verzweigung und Pfropfung	29
1.6. Molekulargewichtsverteilung	32
1.6.1. Verteilung bei Disproportionierungs-Abbruch	33
1.6.2. Verteilung bei Kombinations-Abbruch	34
1.6.3. Allgemeine Kopplungsgleichung	36
1.6.4. Mittelwerte des Polymerisationsgrades und Uneinheitlichkeit	37
1.6.5. Experimentelle Verteilungskurven	40
1.7. Trommsdorff-Effekt (Gel-Effekt)	45
1.8. Lösungsmittel-Einflüsse	48
1.8.1. Elektron-Donator-Acceptor-Gleichgewichte zwischen Polymerradikal und Lösungsmittel	48
1.8.2. Lösungsmittel-bestimmte Diffusionskontrolle der Abbruchsreaktion	55

1.9. Copolymerisation	57
1.9.1. Kinetik der Copolymerisation	58
1.9.2. Experimentelle Bestimmung der Copolymerisations-Parameter und spezielle Beispiele	60
1.9.3. Relative Reaktionsfähigkeit der Monomeren	63
1.10. Inhibitionsprozesse	65
1.11. Polymerisation in heterogenen Systemen	70
1.11.1. Fällungspolymerisation	70
1.11.2. Polymerisation in Suspension (Perlpolymerisation)	71
1.11.3. Emulsionspolymerisation	72
1.12. Literaturverzeichnis	77
Anhang 1. I. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Bodensteinschen Stationaritätsbedingungen bei der Radikal-Polymerisation	82
Anhang 1. II. Hinweis zur Lösung der in Abschnitt 1.6 vorkommenden Integrale	83
Anhang 1. III. Fraktionierung und Verteilungsfunktion	83
2. Ionische Polymerisation	87
2.1. Allgemeiner Überblick	87
2.2. Anionische Polymerisation in polaren Lösungsmitteln	92
2.2.1. Experimentelle Methoden	93
2.2.2. Zweiweg-Mechanismus	96
2.2.3. Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung	103
2.2.4. Anionische Copolymerisation	112
2.3. Pseudoanionische Polymerisation in unpolaren Medien	117
2.3.1. Experimentelle Methoden	117
2.3.2. Einfluß der Assoziations-Gleichgewichte auf die Kinetik	119
2.3.3. Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung	123
2.4. Kationische Polymerisation	124
2.4.1. Kationische Katalysatoren	124
2.4.2. Monomere und Lösungsmittel	126
2.4.3. Freie Ionen – Ionenpaare	128
2.4.4. Polymerisationsgrad und Kettenübertragung	129

2.5. Literaturverzeichnis	131
Anhang 2. I. Integration von Gl. (28), Abschnitt 2.2.3.	134
Anhang 2. II. Zur Berechnung von $I(P)$ bei Poisson-Verteilung	134
3. Koordinative Polymerisation an Übergangsmetallen	137
3.1. Allgemeiner Überblick	137
3.2. Grundlagen der koordinativen Bindung	143
3.2.1. Atomorbitale	144
3.2.2. Molekülorbitale und chemische Bindung	149
3.2.3. Die koordinative Bindung	154
3.3. Experimentelle Methoden	159
3.3.1. Umsatzbestimmung mit gasförmigen Monomeren	159
3.3.2. Magnetische Methoden	160
3.4. Lösliche Katalysatoren	162
3.4.1. Äthylenpolymerisation mit $Cp_2TiRCl/R'AlCl_2$	162
3.4.2. Syndiotaktisches Polypropylen	176
3.4.3. Polymerisation konjugierter Diolefine an Katalysatoren der VIII. Gruppe	178
3.5. Heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren	184
3.5.1. Kinetische Untersuchungen	185
3.5.2. Kristallstruktur und Stereospezifizität	190
3.6. Copolymerisation an Übergangsmetall-Katalysatoren	197
3.7. Literaturverzeichnis	199
4. Polykondensation	205
4.1. Allgemeiner Überblick	205
4.1.1. Polyester	207
4.1.2. Polyamide	208
4.1.3. Polyurethane und Polyharnstoffe (Polyaddition)	210
4.1.4. Vernetzte Polykondensate	211
4.2. Kinetik der Polykondensation	212

4.3.	Polymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung	216
4.4.	Literaturverzeichnis	219
5.	Register	221