

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 ausgeschlossenen 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 Partikelstremethoden . . . . .	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>	. . . . .	<b>219</b>