

WTB

Wissenschaftliche Taschenbücher

- GÜNTHER WAGNER
HANS KÜHMSTEDT
Pharmazeutische Chemie
- ROLF SCHÖLLNER
Die Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff
- ULRICH BEHRENS
MANFRED RINGPFELL
Mikrobielle Polysaccharide
- MARTIN FINKE
WALTER LEIPNITZ
Moderne Methoden der Erdölanalyse
- ERICH GUNDERMANN
Chemie und Technologie des Braunkohlenteers
- GERHARD KEMPTER
Struktur und Synthese von Vitaminen
- FRIEDRICH JACOB
Bewegungsphysiologie der Pflanzen
- HELLMUTH GÄBLER
Forstschutz
- ALFRED PALISSA
Bodenzoologie in Wissenschaft, Naturhaushalt und Wirtschaft
- LUDWIG SPANNHOF
Zellen und Gewebe der Tiere
- JOACHIM RIEMER
Quantitative organische Mikroanalyse
- ALFRED FRIESER
Mikrowellenmeßtechnik
- HANS-WERNER NOLTE
Pflanzenschutz in der Landwirtschaft
- WERNER HABERDITZL
Magnetochemie
- HARRY PAUL
Lasertheorie, Teil I und II
- D. TER HAAR
Quantentheorie
- J. H. SANDERS
Die Lichtgeschwindigkeit
- JEAN KUNTZMANN
Unendliche Reihen
- JEAN KUNTZMANN
Systeme von Differentialgleichungen
- JEAN KUNTZMANN
Komplexe Veränderliche
- FERDINAND CAP
Einführung in die Plasmaphysik I. Theoretische Grundlagen
- FERDINAND CAP
Einführung in die Plasmaphysik II. Wellen und Instabilitäten
- FERDINAND CAP
Einführung in die Plasmaphysik III. Magnetohydrodynamik
- J. A. ROSANOW
Wahrscheinlichkeitstheorie
- HARRY PFEIFER
Theorie linearer Bauelemente Elektronik für den Physiker I
- HARRY PFEIFER
Die Elektronenröhre Elektronik für den Physiker II

- HARRY PFEIFER**
Schaltungen mit Elektronenröhren
Elektronik für den Physiker III
- HARRY PFEIFER**
Leitungen und Antennen
Elektronik für den Physiker IV
- HARRY PFEIFER**
Mikrowellenelektronik
Elektronik für den Physiker V
- HARRY PFEIFER**
Halbleiterelektronik
Elektronik für den Physiker VI
- HARRY PFEIFER**
Schaltungen mit Transistoren
Elektronik für den Physiker VII
- STEPHEN G. BRUSH**
Kinetische Theorie, Teil I und II
- EBERHARD HOFMANN**
Eiweiße und Nucleinsäuren als biologische Makromoleküle
Dynamische Biochemie, Teil I
- EBERHARD HOFMANN**
Enzyme und energiebereitstellende Reaktionen des Stoffwechsels
Dynamische Biochemie, Teil II
- EBERHARD HOFMANN**
Der Stoffwechsel lebendiger Systeme und seine Regulation
Dynamische Biochemie, Teil III
- EBERHARD HOFMANN**
Grundlagen der Molekularbiologie und Regulation des Zellstoffwechsels
Dynamische Biochemie, Teil IV
- HERBERT GOERING**
Elementare Methoden zur Lösung von Differentialgleichungsproblemen
- PETER KRUMBIEGEL**
Isotopieeffekte
- D. M. BRINK**
Kernkräfte
- DIETER ONKEN**
Sterolde
- DIETER KLAUA**
Elementare Axiome der Mengenlehre
Einführung
in die Allgemeine Mengenlehre I
- GÜNTER TEMBROCK**
Grundlagen der Tierpsychologie
- J. F. VINSON**
Optische Kohärenz in der klassischen Theorie und in der Quantentheorie
- W. R. HINDMARSH**
Atomsppektren
- GÜNTER TEMBROCK**
Biokommunikation
Informationsübertragung
im biologischen Bereich
Teil I und II
- DIETER MERKEL**
Riechstoffe
- JOHN CUNNINGHAM**
Vektoren
- ERNST SCHMUTZER**
Symmetrien und Erhaltungssätze der Physik
- GERHARD LERCH**
Pflanzenökologie
- MICHAEL GÖSSEL**
Angewandte Automatentheorie, Band I
- MICHAEL GÖSSEL**
Angewandte Automatentheorie, Band II
- HEINRICH KINDLER**
Der Regelkreis

- A. R. KESSEL
Akustische Kernresonanz
- WOLFRAM BRAUER
HANS-WALDEMAR STREITWOLF
Theoretische Grundlagen
der Halbleiterphysik
- HARRY PAUL
Nichtlineare Optik, Teil I und II
- DIETRICH BENDER
ERNST-EGON PIPPIG
Einheiten — Maßsysteme — SI
- DIETER KLAUA
Grundbegriffe der axiomatischen
Mengenlehre
Teil 1 und 2
Einführung
in die Allgemeine Mengenlehre II
- E. G. GOLSTEIN
Konvexe Optimierung
- EBERHARD TEUSCHER
Pharmakognosie, Teil I und II
- SIEGFRIED HAUPTMANN
Über den Ablauf organisch-chemischer
Reaktionen
- A. S. SONIN
E. A. STRUKOW
Einführung in die Ferroelektrizität
- L. A. SKORNJAKOW
Elemente der Verbandstheorie
- HANS-MARTIN BAROCHET
Chemie photographischer Prozesse
- R. A. R. TRICKER
Frühe Elektrodynamik
- N. D. SHEWANDROW
Die Polarisation des Lichtes
- A. A. SMIRNOW
Metallphysik
- VOLKER KEMPE
Theorie stochastischer Systeme
- ROLF BORSDORF
MANFRED SCHOLZ
Spektroskopische Methoden in der
organischen Chemie
- KLAUS ODENING
Parasitismus
- WOLFGANG PAULI
Vierpoltheorie
und ihre Anwendung auf elektronische
Schaltungen
- DIETER KLAUA
Kardinal- und Ordinalzahlen
Teil 1 und 2
Einführung
in die Allgemeine Mengenlehre III
- R. A. R. TRICKER
Die Beiträge von Faraday und Maxwell
zur Elektrodynamik
- HANS DAWCZYNSKI
Temperaturbeständige Faserstoffe aus
organischen Polymeren
- HANS DAWCZYNSKI
Temperaturbeständige Faserstoffe
aus anorganischen Polymeren
- HELMUT FRIEMEL
JOSEF BROCK
Grundlagen der Immunologie
- GERALD WOLF
Neurobiologie
- HORST KEHLEN
FRANK KUSCHEL
HORST SACKMANN
Grundlagen der chemischen Kinetik
- HANS BERGNER
Tierernährung
- ULRICH SIEDLAG
Biologische Schädlingsbekämpfung

MARTIN SCHMIDT
Pflanzenschutz im Gartenbau

WOLFGANG WAGNER
Chemische Thermodynamik

HANNELORE FISCHER
JOACHIM PIEHLER
Modellsysteme
der Operationsforschung

ALBERT EINSTEIN
Grundzüge der Relativitätstheorie

ALBERT EINSTEIN
Über die spezielle und die allgemeine
Relativitätstheorie

MICHAEL GÖSSEL
Wahrscheinlichkeitsautomaten
und Zufallsfolgen

HANS-JÜRGEN TREDER
Elementare Kosmologie

PETER PAUFLER
DIETER LEUSCHNER
Kristallographische Grundbegriffe der
Festkörperphysik

PAUL HOFFMANN
Photosynthese

WOLFGANG MELLING
Kernphysikalische Elektronik

HEINZ GELLER
Ökologie der Land- und Süßwassertiere

JOACHIM NITSCHMANN
Entwicklung bei Mensch und Tier

KONRAD KREHER
Festkörperphysik

HANS BANDEMER
ANDREAS BELLMANN
WOLFHART JUNG
KLAUS RICHTER
Optimale Versuchsplanung

DIETER KÖNIG
DIETRICH STOYAN
Methoden der Bedienungstheorie

KLAUS KÜHNE
Werkstoff Glas

WERNER DÖPKE
Stereochemie
organischer Verbindungen

SIEGFRIED BREHMER
Einführung in die Maßtheorie

ULRICH RÖSEBERG
Determinismus und Physik

I. S. SHELUDEW
Elektrische Kristalle

BURKART PHILIPP
GERHARD REINISCH
Grundlagen
der makromolekularen Chemie

Vorschau auf die nächsten Bände:

VOLKER KEMPE
Analyse stochastischer Systeme, Teil I

REGINE WITKOWSKI
FALKO H. HERRMANN
Einführung in die klinische Genetik

WTB

BAND 18

Burkart Philipp
Gerhard Reinisch

Grundlagen der makromolekularen Chemie

Mit 53 Abbildungen und 9 Tabellen



AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

Reihe C H E M I E

Herausgegeben im Auftrage
der Akademie der Wissenschaften der DDR

von:

Prof. Dr. H. Klare, Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. mult. K. Schwabe, Meinsberg

Prof. Dr. Dr. h. c. E. Thilo, Berlin

Verantwortlicher Herausgeber dieses Bandes:

Prof. Dr. H. Klare

Verfasser:

Prof. Dr. B. Philipp

Prof. Dr. G. Reinisch

Institut für Polymerchemie
der Akademie der Wissenschaften der DDR
Teltow-Seehof

ISBN 978-3-663-01967-1 ISBN 978-3-663-01966-4 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-663-01966-4

1976

2., bearbeitete Auflage

Erschienen im Akademie-Verlag, 108 Berlin, Leipziger Straße 3—4

© Akademie-Verlag, Berlin, 1976

Lizenznummer: 202 · 100/483/76

Herstellung: VEB Druckhaus „Maxim Gorki“, 74 Altenburg

Bestellnummer: 760 014 2 (7018) · LSV 1274

12,50

Inhalt

Vorwort	7
0. Einführung	11
1. Chemische Grundlagen	23
1.1. Systematik der Polymerstrukturen	23
1.2. Mittelwerte von Polymerisationsgrad und Mol- masse.	34
1.3. Grundlagen der Polymersynthese	37
1.3.1. Mechanismen und Kinetik von Polymerisations- reaktionen.	49
1.3.1.1. Radikalische Polymerisation	49
1.3.1.2. Kationische Polymerisation	72
1.3.1.3. Anionische Polymerisation.	76
1.3.1.4. Koordinative Polymerisation.	81
1.3.2. Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen	86
1.4. Chemische Umsetzungen am Makromolekül	99
1.5. Abbaureaktionen von Polymeren	104
2. Kurze Beschreibung der wichtigsten makromole- kularen Substanzklassen.	108
2.1. Makromolekulare Naturstoffe	108
2.1.1. Natürliche Polyisoprene	109
2.1.2. Polysaccharide (Cellulose)	112
2.1.3. Lignin	131
2.1.4. Proteine.	138
2.1.5. Nucleinsäuren	145
2.2. Synthetische Polymere	150
2.2.1. Polymere mit durchlaufender C-Kette.	150
2.2.1.1. Polymere Monoolefine	150
2.2.1.2. Polymere Diolefine; Synthetikgumme	153
2.2.1.3. Vinylpolymere	157

2.2.1.4.	Phenol-Formalin-Kondensate; Poly-styrol-co-divinylbenzol (Ionenaustauscher)	163
2.2.2.	Polymere mit Ätherbindung	167
2.2.2.1.	Polyoxamethylene	167
2.2.2.2.	Polyäther mit Alkylen- oder Arylengliedern	168
2.2.2.3.	Polyepoxide	169
2.2.3.	Polymere mit Schwefelatomen in der Kette	171
2.2.4.	Polymere mit Esterbindung	172
2.2.4.1.	Lineare Polyester	172
2.2.4.2.	Vernetzte Polyester	174
2.2.5.	Polymere mit Stickstoffatomen in der Kette	176
2.2.5.1.	Lineare Polyamide	176
2.2.5.2.	Polyimide	182
2.2.5.3.	Polyurethane	182
2.2.5.4.	Harnstoff-Formalin-Kondensate	186
2.2.5.5.	N-heterocyclische Polymere	188
2.2.6.	Siliciumorganische Polymere	190
3.	Makromoleküle im festen Aggregatzustand	192
3.1.	Ordnungszustände im Polymerfestkörper und ihre Charakterisierung	193
3.1.1.	Modellvorstellungen zum Ordnungszustand polymerer Festkörper	193
3.1.2.	Methoden zur Charakterisierung von Ordnungszuständen im Polymerfestkörper mit einigen Anwendungsbeispielen	206
3.1.3.	Begriffliche und experimentelle Erfassung des Orientierungsgrades von Polymeren	219
3.1.4.	Übergeordnete morphologische Strukturen im Polymerfestkörper	221
3.1.5.	Strukturdynamik und Kettenbeweglichkeit	227
3.2.	Eigenschaften des Polymerfestkörpers im Hinblick auf Verarbeitung und Werkstoffeinsatz	231
3.2.1.	Vorgänge beim Schmelzen und Erstarren von Polymeren	232
3.2.2.	Deformationsverhalten polymerer Festkörper und Schmelzen	242
3.2.3.	Einige Grundlagen der Verformung und Verarbeitung von Polymeren	248
3.2.4.	Einige Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur, Ordnungszustand und Werkstoffeigenschaften von Polymeren	255

4.	Polymerlösungen	267
4.1.	Grundbegriffe der Statistik und Thermodynamik von Polymerlösungen	268
4.2.	Bestimmung von Molmasse und Molekülform in verdünnter Lösung	279
4.2.1.	Molmassebestimmung durch Endgruppenmetho- den	281
4.2.2.	Bestimmung von Molekülgröße und Molekül- gestalt mit physikalischen Methoden	283
4.2.2.1.	Thermodynamische Methoden	283
4.2.2.2.	Auf Transporterscheinungen beruhende Methoden	290
4.2.2.3.	Optische Methoden	301
4.2.3.	Bestimmung der Molmasseverteilung („Fraktio- nierung“)	307
4.3.	Konzentrierte Systeme	314
4.3.1.	Konzentrierte Polymerlösungen	314
4.3.2.	Polymerdispersionen	322
4.3.3.	Gequollene Polymerfestkörper	324
4.4.	Eigenschaften und Anwendung von Polyelektro- lyten	329
4.4.1.	Begriffsabgrenzung und stoffliche Merkmale . . .	329
4.4.2.	Physikochemisches Verhalten gelöster Polyelek- trolyte	332
4.4.3.	Polyelektrolytgele	339
4.4.4.	Verwendung von Polyelektrolyten	343
	Literatur	347
	Sachwortverzeichnis	356

Vorwort zur 2. Auflage

Der rasche Erkenntnisfortschritt auf dem Gesamtgebiet der organischen Hochpolymeren und die damit verbundene zunehmend engere Verflechtung chemischer, physikalischer und neuerdings auch biologischer Aspekte der Polymerforschung wie auch die immer breitere Anwendung solcher Erkenntnisse in vielen Zweigen der Volkswirtschaft, insbesondere auch der Konsumgüterindustrie, machten für die jetzt vorgelegte zweite Auflage eine völlige Neubearbeitung erforderlich, bei der zugleich die vielfältigen Anregungen und kritischen Hinweise zahlreicher Fachkollegen zur 1. Auflage berücksichtigt werden konnten. Beibehalten wurde dabei die Zielstellung des Buches als einer Einführung in das Gesamtgebiet unter noch stärkerer Betonung der interdisziplinären Aspekte wie auch die durch langjährige Vorlesungstätigkeit in ihrer Zweckmäßigkeit bestätigte grundsätzliche Gliederung in Syntheseprozesse, Systematik der Stoffklassen, physikalische und physikochemische Grundlagen des Polymerfestkörpers und physikalische Chemie der Polymerlösungen. Wesentlich erweitert hinsichtlich der theoretischen Fundierung wie auch hinsichtlich aktueller Beispiele wurde der Abschnitt über Syntheseprozesse organischer Polymerer unter besonderer Betonung neuerer Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymerisation. Notwendige Ergänzungen bei der systematischen Beschreibung der wichtigsten Stoffklassen organischer Polymerer ließen sich ohne wesentliche Umfangserweiterung durch Fortlassen der Monomersynthesen einfügen, womit gleichzeitig eine Straffung dieses Teils angestrebt wurde. Wie in der 1. Auflage

wurde eine gewisse Betonung der Cellulosechemie als des speziellen Arbeitsgebietes eines der Verfasser beibehalten, während die in der 1. Auflage erfolgte Betonung der faserbildenden Polymeren zugunsten einer ausgewogeneren Betrachtung des Gesamtgebietes aufgegeben wurde. Die Ausführungen zur Physik und physikalischen Chemie des Polymerfestkörpers mußten sich wie in der 1. Auflage im wesentlichen auf den vereinfachten Modellfall beschränken; sie erfuhren einen Ausbau durch Aufnahme eines Abschnittes über die Strukturdynamik und durch eine stärkere Hervorhebung der immer enger werdenden Beziehungen zwischen Polymerphysik und Technologie der Polymerverarbeitung. Der gleiche Gesichtspunkt war auch maßgebend für die Aufnahme eines Abschnittes über Polymerdispersionen im Rahmen des Kapitels über die physikalische Chemie der Polymerlösungen. Eine Erweiterung des Abschnittes über Polyelektrolyte erwies sich als notwendig nicht nur auf Grund des großen Erkenntnisfortschrittes der letzten Jahre, sondern auch, um im Sinne der interdisziplinären Zielstellung des Buches notwendige Anschlußstücke zu anderen, biochemischen und biologischen Problemen gewidmeten, Bänden dieser Reihe zu liefern. Die einschlägige Literatur konnte im allgemeinen bis zum Jahre 1973 berücksichtigt werden, wobei eine bewußte Beschränkung auf Übersichtsarbeiten und ausgewählte neue Experimentalergebnisse unter angemessener Betonung von Arbeiten des Instituts für Polymerchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR erfolgte. Insgesamt ließ sich aus den dargelegten Gründen eine erhebliche Umfangserweiterung nicht vermeiden; dem Akademie-Verlag Berlin sei an dieser Stelle herzlich gedankt für das dafür aufgebrachte Verständnis und für die trotz dieser Erweiterung sehr zügig vorgenommene Bearbeitung und Drucklegung.

Hinsichtlich des mit diesem Buch angesprochenen Leserkreises gilt in vollem Umfange das im Vorwort zur 1. Auflage Gesagte: Das vorliegende Taschenbuch soll eine Einführung in das Fachgebiet für Studierende

naturwissenschaftlicher und technischer Fächer auf Basis der Grundvorlesungen in organischer und physikalischer Chemie sowie in Physik geben und wendet sich dabei besonders auch an Hochschulabsolventen, die ihre berufliche Tätigkeit auf dem Gebiet der organischen Hochpolymeren beginnen und sich dafür in das Gesamtgebiet einarbeiten wollen. Gleichzeitig soll das Buch dem in der Praxis stehenden Naturwissenschaftler und Ingenieur die Möglichkeit bieten, sich über die Grundlagen des heute erreichten Erkenntnisstandes bei der Herstellung, Charakterisierung und im gewissen Umfange auch der Verarbeitung organischer Hochpolymerer zu orientieren.

Für anregende Aussprachen und wertvolle Hinweise sind die Verfasser einer Reihe von Fachkollegen zu Dank verpflichtet, insbesondere dem Herausgeber dieser Serie, Herrn *Prof. Dr. Dr. hc. H. Klare*, der die Fertigstellung des Buches in jeder Weise förderte. Den Herren *Prof. Dr. sc. Ruscher*, *Dr. sc. Winkler*, *Dr. Zimmermann*, *Dr. sc. Dechant*, *Dr. Hirte*, *Dr. Schulz* und *Dr. Horst Dautzenberg* vom Institut für Polymerenchemie der AdW sei für Bildmaterial und kritische Diskussion gedankt. Für zahlreiche ergänzende und kritische Hinweise gilt unser Dank Frau *Prof. Dr. Elisabeth Schröder* und Herrn *Prof. Dr. J. Ulbricht*, Technische Hochschule Merseburg. Herrn *Dr. Schneider* danken die Verfasser für die Anfertigung des Sachverzeichnisses, für nützliche Hinweise und für die tatkräftige Unterstützung beim Lesen der Korrekturen.

Teltow-Seehof, im Juni 1975

B. Philipp