



Hans-Georg Elias

Makromoleküle

Band 1: Chemische Struktur und Synthesen

Sechste, vollständig überarbeitete Auflage

 **WILEY-VCH**

Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto

This Page Intentionally Left Blank

Hans-Georg Elias

Makromoleküle

**Band 1: Chemische Struktur
und Synthesen**

 **WILEY-VCH**

Hans-Georg Elias

Makromoleküle

Sechste, vollständig überarbeitete Auflage

Band 1: Chemische Struktur und Synthesen

Band 2: Physikalische Struktur und Eigenschaften

Band 3: Rohstoffe, Industrielle Synthesen, Polymere

Band 4: Anwendungen

Hans-Georg Elias

Makromoleküle

Band 1: Chemische Struktur und Synthesen

Sechste, vollständig überarbeitete Auflage

 **WILEY-VCH**

Weinheim · New York · Chichester · Brisbane · Singapore · Toronto

Prof. Dr. Hans-Georg Elias
4009 Linden Drive
Midland, MI 48640-2612
USA

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

1. Auflage 1971
- 2., überarbeitete Auflage 1972
- 3., überarbeitete und erweiterte Auflage 1975
- 4., überarbeitete und erweiterte Auflage 1981
- 5., überarbeitete und erweiterte Auflage: Band 1: 1990
Band 2: 1992
- 6., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage: Band 1: 1999
Bände 2 bis 4: in Vorbereitung

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Elias, Hans-Georg:

Makromoleküle / Hans-Georg Elias. - Weinheim ; New York ; Chichester ; Brisbane ;
Singapore ; Toronto : WILEY-VCH
5. Aufl. im Verl. Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York

Bd. 1. Chemische Struktur und Synthesen. -
6., vollst. überarb. Aufl. - 1999
ISBN 3-527-29872-X

© WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1999

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation in other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Druck: Strauss Offsetdruck, D-69509 Mörlenbach
Bindung: Buchbinderei Osswald & Co., D-67433 Neustadt (Weinstraße)

Printed in the Federal Republic of Germany.

**Didici in mathematicis ingenio,
in natura experimentis,
in legibus divinis humanisque auctoritate,
in historia testimoniis nitendum esse.**

**Gottfried Wilhelm Leibniz
(1646-1716)**

**(Ich lernte,
dass man sich in der Mathematik auf die Eingebung des Geistes,
in der Naturwissenschaft auf das Experiment,
in der Lehre vom göttlichen und menschlichen Recht auf die Autorität
und in der Geschichte auf beglaubigte Quellen zu stützen habe.)**

This Page Intentionally Left Blank

Vorwort zu Band I der 6. Auflage

Panta rhei - alles fließt, besonders in den Polymerwissenschaften. Um die Fülle der neuen Befunde und Erkenntnisse zu bändigen, wurde entsprechend den Wünschen des Wiley-VCH-Verlages als neuem Eigentümer der Verlagsrechte der naturwissenschaftlichen Aktivitäten des Hüthig und Wepf-Verlages die beiden Bände der 5. Auflage in jeweils zwei Bände der 6. Auflage geteilt: Chemische Strukturen und Synthesen (Band I), Physikalische Strukturen und Eigenschaften (Band II), Technische Synthesen und Polymere (Band III) und Technologie der Polymeren (Band IV). Jeder Band ist weitgehend in sich abgeschlossen, weist aber auch auf die anderen Bände hin.

Im vorliegenden ersten Band "Chemische Strukturen und Synthesen" wurde die bewährte Gliederung beibehalten: zuerst die chemische Struktur (Konstitution, Konfiguration und Konformation), dann die Synthesen, geordnet nach Mechanismen. An die Stelle des Kapitels "Molmassen und Molmassenverteilungen" tritt nunmehr ein neues Kapitel "Charakterisierung von Polymeren", welches das Rüstzeug für den präparativ bzw. mechanistisch arbeitenden Chemiker bereitstellt. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Routinemethoden zur *molekularen* Charakterisierung von Polymeren beschrieben: Massenspektroskopie, Grössenausschlusschromatographie, Fraktionierung und Viskosimetrie. Aufwendigere und nicht so routinemässig verwendete physikalische Methoden werden mit ihren Grundlagen in Band II behandelt (Osmometrie, Lichtstreuung, usw.).

Bei den Synthesemethoden wurde wie bei der 5. Auflage vorgegangen: zunächst einige Grundlagen (speziell Statistik), dann die Thermodynamik der Polyreaktionen, gefolgt von den ionischen, insertierenden und radikalischen Polymerisationen, anderen Polymerisationsarten, Copolymerisationen, Polykondensationen und Polyadditionen, biologischen Polyreaktionen und Polymertransformationen. Den Abschluss bildet ein neues Kapitel über Strategien zur Synthese komplexerer Molekülarchitekturen.

Alle Kapitel wurden überarbeitet und in den meisten Fällen umgeschrieben, Satz für Satz und Absatz für Absatz, teilweise auch mit neuen Untergliederungen. Mehr als 50 % der Abbildungen sind neu, ebenso viele Tabellen. Bei den *termini technici* und den Polymernamen wurde auf die neuesten Definitionen der IUPAC-Nomenklaturkommission verwiesen. Zu den wichtigsten Fachausdrücken wurden die griechischen und lateinischen Sprachwurzeln angegeben und, weil Englisch nunmehr die internationaler Wissenschaftssprache ist, auch die entsprechenden englischen Ausdrücke (in amerikanischer Schreibweise). Den meisten Kapiteln wurden ausserdem "Historische Notizen" angehängt, welche die Befunde und Aussagen der wichtigsten *frühen* Arbeiten auf den betreffenden Teilgebieten beleuchten.

Neu im Band I sind ferner: Dendrimere und ihre Synthesen, hyperververzweigte Polymere, pseudolebende anionische Polymerisationen, lebende kationische Polymerisationen, trägergestützte Mehrzentreninsertionen, Metallocen-Katalysen, ringöffnende Metathese-Polymerisationen (ROMP), acyclische Dien-Synthesen (ADMET), radikalische Polymerisationen mit pulsierenden Lasern (PLP-MMD), radikalische Ringpolymerisationen, radikalische Eliminationspolymerisation, quasilebende radikalische Polymerisationen, Statistik der Polyreaktionen zu Sternpolymeren, Dendrimeren und hyperververzweigten Polymeren, Polycatenanen, Polyrotaxanen, Röhrenpolymeren, und Folienpolymeren.

Aus dem Vorwort zur 1.-5. Auflage

Dieses Lehrbuch ist – wie so viele seiner Art – aus den Bedürfnissen des Unterrichts entstanden. Im obligatorischen Unterricht in den makromolekularen Wissenschaften für die Chemiker und Werkstoffkundler des 3.-7.Semesters (ETH Zürich) hatte ich seit vielen Jahren ein Lehrbuch vermisst, das von den Grundlagen der Chemie und Physik makromolekularer Substanzen bis zu den Anwendungen der Makromoleküle in der Technik führte. Dieses Lehrbuch sollte die Lücke zwischen den kurzen und daher oft zu sehr simplifizierenden Einführungen und den hochspezialisierten Lehrbüchern und Monographien über Teilgebiete der makromolekularen Wissenschaften schliessen und einen Überblick über das Gesamtgebiet vermitteln ...

Bei den einzelnen Kapiteln wird eine angemessene Kenntnis der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie einschliesslich der dort verwendeten Methoden vorausgesetzt. Alle für die Wissenschaft der Makromoleküle wichtigen Überlegungen und Ableitungen wurden jedoch – wenn immer möglich – von den Grundphänomenen und -überlegungen aus Schritt für Schritt vorgenommen. Ich hoffe daher, dass sich dieses Buch zum Selbststudium eignet. In einigen Fällen war ich gezwungen, strengere Ableitungen mit ihrem zwangsläufig grösseren mathematischen Aufwand zugunsten halbquantitativer, aber durchsichtigerer Ansätze zu vernachlässigen ...

In allen Fällen wurde weniger Wert darauf gelegt, möglichst viele Fakten zu vermitteln als vielmehr das Denken zu schulen und die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Teilgebieten aufzuzeigen. Ich habe also ähnlich wie Dr. Andreas Libavius den Lehrstoff in

"mühevoller Arbeit, hauptsächlich aus den allerorten verstreuten Einzelangaben der besten alten und neueren Autoren, ferner auch aus etlichen allgemeinen Lehrvorschriften zusammengetragen und anhand theoretischer Überlegung und grösstmöglicher praktischer Erfahrung nach sorgfältiger Methode dargelegt und zu einem einheitlichen Gesamtwerk verarbeitet." *)

Der Leser möge beurteilen, inwieweit dies für das vorliegende Lehrbuch gelungen ist.

Hans-Georg Elias

*) Gmelin Institut für anorganische Chemie, Hrsg., Die Alchemie des Andreas Libavius (Ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597), VCH, Weinheim, 2.Nachdruck der 1.Auflage 1964.

Verzeichnis der Abkürzungen

IUPAC, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Blackwell Scientific Publ., Oxford 1988 (Green Book)

IUPAC, Grössen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie, VCH, Weinheim 1996

Abkürzungen für Sprachhinweise:

D: Deutsch	E: Englisch (in amerikanischer Schreibweise)
F: Französisch	G: Griechisch
L: Lateinisch	

Bei *chemischen Formeln* wurden folgende Konventionen getroffen:

R: Symbol für einen monovalenten Liganden, z.B. CH_3- , C_6H_5- (IUPAC)

Z: Symbol für einen divalenten Rest, z.B. $-\text{CH}_2-$, $-p\text{-C}_6\text{H}_4-$

Y: Symbol für einen trivalenten Rest

X: Symbol für einen tetravalenten Rest

Weitere Konventionen in diesem Buch:

A, B entweder Monomere, die zu Grundbausteinen -a- bzw. -b- führen, oder abspaltbare Reste funktioneller Gruppen (z.B. $-\text{OH}$ von $-\text{COOH}$)

L = AB Symbol für ein Abgangsmolekül, z.B. H_2O aus $-\text{OH} + \text{HOOC}-$

$p\text{-C}_6\text{H}_4$ in para-Stellung (1,4-) substituierter Benzolrest (*para*-Phenylen) (Formeln)

$p\text{Ph}$ in para-Stellung (1,4-) substituierter Benzolrest (*para*-Phenylen) (Text)

MATHEMATISCHE SYMBOLE (entsprechend den IUPAC-Empfehlungen)

=	gleich	>	grösser als
≠	ungleich	≥	gleich oder grösser als
≡	identisch gleich	>>	sehr viel grösser als
≈	ungefähr gleich	<	kleiner als
~	proportional (IUPAC: ~ oder ∞)	≤	gleich oder kleiner als
→	nähert sich an	<<	sehr viel kleiner als
∞	unendlich	±	plus oder minus
Δ	Differenz	sin	Sinus
δ	Differential	cos	Cosinus
∂	partiell Differential	tan	Tangens
Σ	Summe	cot	Cotangens
∫	Integral	sinh	Sinus hyperbolicus
Π	Produkt	grad	Gradient (identisch mit dem Nablaoperator ∇)

lg dekadischer Logarithmus (Basis 10); IUPAC: lg oder \log_{10}

ln natürlicher Logarithmus (Basis e); IUPAC: ln oder \log_e

SYMBOLE UM BUCHSTABEN

- () Mittelwert bei räumlichen Grössen (IUPAC), z.B. $\langle r^2 \rangle$ = Mittel über die Quadrate der Fadenendenabstände r
 [] Stoffmengenkonzentration ("Molkonzentration")

HOCHGESTELLTE SYMBOLE ÜBER EINEM BUCHSTABEN

- \sim Partielle Grösse, z.B. \tilde{v}_A = partielles spezifisches Volumen der Komponenten A
 $\bar{}$ Mittelwertsstrich, z.B. \bar{M}_n = Zahlenmittel der Molmasse

HOCHGESTELLTE SYMBOLE HINTER EINEM BUCHSTABEN

- $^\circ$ Winkelgrad
 $'$ Winkelminute
 $''$ Winkelsekunde
 $^\circ$ reine Substanz oder Standardzustand
 $^\infty$ unendlich (z.B. Verdünnung oder Molmasse)
 m auf die Stoffmenge (in mol usw.) bezogene Grösse, wenn ein tiefgestelltes m unzweckmässig wäre. Beide Schreibweisen sind nach IUPAC zulässig.
 $^{(q)}$ q . Ordnung eines Momentes (immer in Klammern, da niemals zur q . Potenz)
 ‡ aktivierte Grösse, z.B. E^\ddagger = Aktivierungsenergie
 a allgemeiner Exponent in $P = K_P M^a$ (P = Eigenschaft)
 $^\alpha$ Exponent in der Grenzviskositätszahl/Molmasse-Beziehung $[\eta] = K_V M^\alpha$
 $^\nu$ Exponent in der Beziehung $\langle s^2 \rangle^{1/2} = K_S M^\nu$
 $^\delta$ Exponent in der Beziehung $D = K_D M^\delta$
 $^\zeta$ Exponent in der Beziehung $S = K_S M^\zeta$

TIEFGESTELLTE SYMBOLE HINTER EINEM BUCHSTABEN

- $^\circ$ Grund- oder Ausgangszustand (z.B. bei ungestörten Dimensionen)
 0 Anfangsbedingung (z.B. zur Zeit Null); nicht: Standardzustand
 1 Lösungsmittel (jedoch S , falls in Solvathülle)
 2 Gelöstes, meist Polymeres (in Ausnahmefällen als P)
 3 zusätzliche Komponente, z.B. Salz, Fällungsmittel, usw.
 $^\infty$ Endzustand

- A Substanz A, z.B. M_A = Molmasse der Substanz A
 a Gruppe, Grundbaustein oder Kettenglied, z.B. als Masse m_a von a
 am amorph
 B Substanz B
 B Bruch
 b Gruppe, Grundbaustein oder Kettenglied b in einem Makromolekül
 b Bindung (speziell Kettenbindung)
 bd Bindung (wenn Verwechslungsgefahr mit b für Gruppe, usw.)
 be effektive Bindungslänge (= auf die Kettenrichtung projizierte Länge z.B. der Monomereinheit)
 bp Siedeprozess (E: boiling point)
 br Verzweigung oder verzweigt (E: branch(ed))

c	Kette (L: catena), z.B. Netzwerkkette
c	kritisch (nur bei thermodynamischen Grenztemperaturen, weil dort international gebräuchlich, sonst "crit")
comb	Kombination
cr	kristallin
crit	kritisch
cryst	Kristallisation
cycl	ringförmig (cyclisch)
D	bezogen auf Diffusion
e	Verhakung, Verschlaufung (E: entanglement)
eff	effektiv
el	elastisch
end	Endgruppe
eq	Gleichgewicht (L: <i>aequilibrium</i>)
F	Füllstoff
f	biegsam (E: flexural)
G	Glaszustand
g	beliebige statistische Wichtung, z. B. n, m, z oder x, w, Z
H	hydrodynamisch effektive Grösse oder Hydratation
h	hydrodynamische Wichtung
I	Lichtintensität
I ₂	Initiator
i	Laufzahl, z.B. i.Komponente
i	isotaktische Diade (IUPAC schlägt das Symbol m = meso vor; vgl. Kap. 4)
ii	isotaktische Triade (IUPAC: mm)
is	heterotaktische Triade (IUPAC: mr)
isl	Summe der heterotaktischen Triaden is + si
j	Laufzahl
k	Laufzahl
L	Flüssigkeit, Schmelze (L: <i>liquidus</i>)
l	flüssig
M	Schmelzprozess
M	Monomermolekül
M	Matrix (bei Blends, verstärkten Polymeren, usw.)
Mt	Metall
m	Monomereinheit in Makromolekülen

m	molar (evtl. auch als Hochzahl m)
md	Median
mol	Molekül
mon	Monomeres (falls M missverständlich ist)
n	Zahlenmittel
P	Polymeres
p	Polymerisation, insbesondere Wachstum (E: propagation)
pol	Polymeres (falls P missverständlich ist)
ps	Persistenz
q	variable Hilfsgrösse, für jedes Unterkapitel verschieden definiert
q	elektrische Ladung
R	Reaktant
R	Verhaltung (E: retention)
r	auf den Fadenendenabstand bezogen, z.B. α_r = auf den Fadenendenabstand bezogener Ausdehnungskoeffizient eines Knäuels
red	reduziert
rep	Repetiereinheit
S	solvatisierendes Lösungsmittel
S	bezogen auf die Sedimentation
s	syndiotaktische Diade (IUPAC schlägt das Symbol r = <i>racemo</i> vor)
s	bezogen auf den Trägheitsradius
seg	Segment beliebiger Länge
si	heterotaktische Triade (IUPAC: rm)
ss	syndiotaktische Triade (IUPAC: rr)
st	Startreaktion
t	Abbruchreaktion ("Terminierung")
tr	Übertragungsreaktion ("Transfer")
u	Grundbaustein, Monomereinheit im Polymeren
u	Umsatz
v	Viskositätsmittel
w	Massenmittel ("Gewichtsmittel")
x	Vernetzung
y	Streckgrenze (E: yield)
z	z-Mittel

PRÄFIXES VON WORTEN (in systematischen Namen *kursiv* geschrieben)

alt	alternierend
at	ataktisch
b	block (IUPAC empfiehlt block)
blend	Polymerblend (Polymermischung)
br	verzweigt (nicht spezifiziert; E: branched). IUPAC empfiehlt sh-branch = kurzkettenverzweigt (E: short), l-branch = langkettenverzweigt, f-branch = verzweigt mit einem Verzweigungspunkt der Funktionalität <i>f</i> .
c	ringförmig ("cyclisch"). IUPAC empfiehlt cyclo.
cb	kammartig. IUPAC empfiehlt comb.
co	gemeinsam (unspezifiziert)
compl	Polymer-Polymer-Komplex
ct	cis-taktisch
eit	erythrodiisotaktisch
g	Graft- (Pfropf-)
ht	heterotaktisch
ipn	interpenetrierendes Netzwerk
it	isotaktisch
net	Netzwerk (IUPAC); μ -net = Mikronetzwerk
per	periodisch
r	statistisch im Sinne einer Bernoulli-Verteilung (E: random)
sipn	semi-interpenetrierendes Netzwerk
sr	sternförmig. IUPAC empfiehlt star und f-star, wenn die Funktionalität des Kerns bekannt ist; <i>f</i> ist dann eine Zahl.
st	syndiotaktisch
stat	statistisch (mit un spezifizierter Verteilung)
tit	threodiisotaktisch
tt	trans-taktisch

ANDERE ABKÜRZUNGEN

AIBN *N,N'*-Azobisisobutyronitril

BPO Dibenzoylperoxid

Bu	Butylgruppe (<i>i</i> Bu = Isobutyl, <i>s</i> Bu = sekundäre Butylgruppe, <i>t</i> Bu = tertiäre Butylgruppe; die normale Butylgruppe wird nach IUPAC nicht durch <i>n</i> gekennzeichnet).
C	Katalysator (C* = aktiver Katalysator oder aktives Katalysatorzentrum)
cell	Celluloserest
Cp	Cyclopentadienyl(gruppe)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl(gruppe)
G	gauche
GPC	Gelpermeationschromatographie
I	Initiator
IR	Infrarot
L	Lösungsmittel
LC	flüssig-kristallin (E: liquid crystalline)
Me	Methyl(gruppe)
Mt	Metall(atom)
NMR	Magnetische Kernresonanz (E: nuclear magnetic resonance)
P	Polymeres
Ph	Phenyl(gruppe)
SEC	Ausschlusschromatographie (E: size exclusion chromatography)
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

SYMBOLE

Symbole folgen im Allgemeinen den Empfehlungen der IUPAC-Kommissionen.

<i>A</i>	Absorptionsvermögen ($A = \lg(I_0/I) = \lg(1/\tau)$); früher: Extinktion
<i>A</i>	Fläche
<i>A</i>	Helmholtz-Energie ($A = U - TS$); früher: Freie Energie
A^\ddagger	Aktionskonstante (in $k = A^\ddagger \cdot \exp(-E^\ddagger/RT)$)
A_2	Zweiter Virialkoeffizient; A_3 = dritter Virialkoeffizient
<i>a</i>	Thermodynamische Aktivität

- a* Linearer Absorptionskoeffizient ($a = (1/L) \lg(I_0/I)$)
- α_T Verschiebungsfaktor in der WLF-Gleichung
- b* Bindungslänge; b_{eff} = effektive Bindungslänge
- C* Zahlenkonzentration (Anzahl Einheiten pro totales Volumen); siehe auch *c*
- C* Übertragungskonstante (immer mit Index, z.B. C_s bei einem Regler)
- C* Wärmekapazität (meist in J/K); C_m = molare Wärmekapazität (z.B. in J/(mol K))
- C* Elektrische Kapazität
- C_N Charakteristisches Verhältnis in der Knäuelstatistik; C_∞ = charakteristisches Verhältnis bei unendlich hoher Molmasse
- C_p Wärmekapazität bei konstantem Druck
- C_{tr} Übertragungskonstante bei Polyreaktionen ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$)
- c* Spezifische Wärmekapazität (meist in J/(g K)); c_p = isobare spezifische Wärmekapazität; c_V = isochore spezifische Wärmekapazität. Früher: spezifische Wärme
- c* Massekonzentration (= (Masse Gelöstes)/(Volumen Lösung), "Gewichtskonzentration". IUPAC schlägt für diese Grösse den Namen "Massedichte" und das Symbol ρ vor, was jedoch zu Verwechslungen mit dem gleichen IUPAC-Symbol für die "echte" Massedichte (= (Masse Substanz)/(Volumen Substanz)) führt. Bei der üblichen "Dichte" beziehen sich Masse und Volumen immer auf die gleiche Materie, bei der Massekonzentration jedoch auf zwei verschiedene Dinge (Masse Gelöstes pro Volumen Lösung). Nur bei reinen Substanzen werden Massekonzentration und Dichte identisch. Nach DIN 1304 kann man für andere Grössen als die "echte" Dichte auf andere Buchstaben ausweichen.
- c_p Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
- \hat{c} Lichtgeschwindigkeit im Vakuum oder Schallgeschwindigkeit (je nach Kapitel)
- D* Diffusionskoeffizient; D_{rot} = Rotationskoeffizient
- D* Zugnachgiebigkeit
- d* Durchmesser von kompakten Teilchen (Kugeln, Stäbchen, Scheibchen)
- E* Energie
- E* Elastizitätsmodul (Young-Modul)
- E* Elektrische Feldstärke
- e* Elementarladung
- e* Parameter in der Q,e -Copolymerisationsgleichung
- e* Kohäsionsenergiedichte
- F* Kraft
- f* Bruchteil (soweit nicht spezifiziert als Stoffmengenanteil ("Molenbruch") x , Massenanteil ("Massenbruch") w , Volumenanteil ("Volumenbruch") ϕ , usw.)
- f* Funktionalität (falls Verwechslungsgefahr: f_0)
- G* Gibbs-Energie ($G = H - TS$); früher Freie Enthalpie
- G* Schermodul, G' = Scherspeichermodul, G_N^0 = Plateau-Modul
- G* Anteil des statistischen Gewichtes ($G_i = g_i / \sum_i g_i$)

<i>G</i>	Elektrischer Leitwert
<i>g</i>	Erdbeschleunigung
<i>g</i>	Statistisches Gewicht (IUPAC empfiehlt <i>k</i> , was jedoch wegen der vielen anderen Bedeutungen von <i>k</i> problematisch ist und ferner den Gebrauch von <i>K</i> als Symbol für den Anteil des statistischen Gewichtes (statt <i>G</i>) ausschliesst).
<i>g</i>	Parameter für das Verhältnis der Dimensionen verzweigter Makromoleküle zu denen unverzweigter gleicher Masse (= Verzweigungsindex)
<i>H</i>	Höhe
<i>H</i>	Enthalpie
<i>h</i>	Höhe
<i>h</i>	Planck-Konstante ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s)
<i>h</i>	Verzweigungsindex aus hydrodynamischen Messungen
<i>I</i>	Elektrische Stromstärke
<i>I</i>	Intensität
<i>i</i>	Strahlungsintensität eines Moleküls
<i>i</i>	Laufzahl (<i>ite</i> Komponente usw.)
<i>J</i>	Fluss (von Masse, Volumen, Energie usw.)
<i>J</i>	Schernachgiebigkeit
<i>K</i>	Allgemeine Konstante
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
<i>K</i>	Kompressionsmodul
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante chemischer Reaktionen
<i>k_B</i>	Boltzmann-Konstante ($k_B = R/N_A = 1,380\ 658 \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹)
<i>L</i>	Länge; L_K = Länge eines Kuhn-Segmentes; L_{kette} = echte (historische) Konturlänge (= Zahl der Bindungen mal Länge der Valenzbindungen); L_{ps} = Persistenzlänge; L_{seg} = Segmentlänge
<i>L</i>	Phänomenologischer Koeffizient
<i>l</i>	Länge
<i>M</i>	Molmasse (physikalische Einheit Masse/Stoffmenge, z.B. g/mol)
<i>M_r</i>	Relative Molmasse = relative Molekülmasse = "Molekulargewicht" (physikalische Einheit 1 = "dimensionslos")
<i>m</i>	Masse
<i>N</i>	Zahl
<i>N_A</i>	Avogadro-Konstante ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹)
<i>n</i>	Stoffmenge einer Substanz (in mol); früher: Molzahl
<i>n</i>	Brechungsindex
<i>P</i>	Permeationskoeffizient ($P = DS$)
<i>P</i>	Leistung

- P* Perrin-Faktor
- p* Wahrscheinlichkeit (E: probability)
- p* Druck
- p* Reaktionsausmass (z.B. p_A = Umsatz an Gruppen A)
- p* Anzahl konformativer Repetiereinheiten pro Helixwindung
- p* Dipolmoment
- Q* Elektrizitätsmenge
- Q* Wärme
- Q* Parameter in der *Q,e*-Copolymerisationsgleichung
- Q* Polymolekularitätsindex, z.B. $Q = \bar{M}_w/\bar{M}_n$
- Q* Wechselweise verwendeter Hilfsparameter für kompliziertere physikalische Grössen, die nur in dem betreffenden Unterkapitel vorkommen.
- q* Ladung eines Ions
- q* Wechselweise verwendeter Hilfsparameter für kompliziertere physikalische Grössen, die nur in dem betreffenden Unterkapitel vorkommen.
- R* Allgemeine Gaskonstante ($R = 8,314\ 510\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$)
- R* Elektrischer Widerstand
- R* Dichroitisches Verhältnis
- R* Reaktionsgeschwindigkeit, z.B. R_p = Polymerisationsgeschwindigkeit
- R* Radius. Die jeweiligen Indices bedeuten: D = aus Diffusionsmessungen (Stokes-Radius); eq = bei äquivalenter Kugel (aus den äusseren Abmessungen); sph = Minimumwert von Kugeln (aus Molmasse und partiellem spezifischen Volumen); H = hydrodynamischer Wert; S = aus Sedimentationsmessungen; v = aus Viskositätsmessungen (Einstein-Radius)
- R₀* Rayleigh-Verhältnis der Streuintensitäten
- r* Radius
- r* Fadenendenabstand. r_{cont} = konventionelle Konturlänge (= Abstand der Fadenenden einer Kette in all-trans-Konformation)
- r* Copolymerisationsparameter
- r₀* Anfangsverhältnis der Stoffmengen an Gruppen bei der Polykondensation
- S* Entropie
- S* Löslichkeitskoeffizient
- S* Sedimentationskoeffizient (in der Literatur als *s*, was jedoch leicht mit dem gleichen Symbol *s* für den Trägheitsradius verwechselt werden kann)
- s* Trägheitsradius (IUPAC)
- s* Selektivitätskoeffizient (osmotischer Druck)
- T* Temperatur, und zwar sowohl in K (physikalische Gleichungen) als auch in °C (beschreibend). IUPAC empfiehlt für Celsius-Temperaturen entweder *t* (was mit dem gleichen Symbol für die Zeit verwechselt werden kann) oder θ (was fälschlicherweise meist mit dem in der makromolekularen Wissenschaft für die Theta-Temperatur verwendeten Symbol Θ identifiziert wird). DIN schlägt für Celsius-Temperaturen die Symbole *t* oder ϑ vor.

Missverständnisse beim Verwenden von T für Kelvin- und Celsius-Temperaturen sind bei Angabe der physikalischen Einheiten nicht möglich. In physikalischen Gleichungen ist ausschliesslich T in K zu verwenden.

t	Zeit
t	Rotationswinkel um die Helixachse
U	Innere Energie
U	Elektrische Spannung
u	Umsatz an Monomermolekülen (p = Umsatz an Gruppen; y = Ausbeute an Substanz)
u	Ausgeschlossenes Volumen
V	Volumen
V	Elektrisches Potential
v	Spezifisches Volumen
v	Geschwindigkeit (lineare Geschwindigkeit $v = dL/dt$)
W	Arbeit (E: work)
w	Massenanteil (Massenbruch, "Gewichtsbruch")
X	Polymerisationsgrad, bezogen auf den Grundbaustein
X	Elektrischer Widerstand
x	Stoffmengenanteil ("Molenbruch"), z.B. x_A = Stoffmengenanteil an A
x_{br}	Verzweigungsgrad
Y	Brechungsindexinkrement (= dn/dc)
Y	Polymerisationsgrad, bezogen auf die Repetiereinheit
y	Ausbeute an Substanz (E: yield)
Z	z -Anteil ($Z_i = z_i/\sum_i z_i$)
z	z -statistisches Gewicht
z	Koordinationszahl, Anzahl der Nachbarn
z	Dissymmetrie (Lichtstreuung)
z	Parameter in der Theorie des ausgeschlossenen Volumens
α	Winkel, insbesondere Rotationswinkel der optischen Aktivität
α	Linearer Aufweitungsfaktor von Substanzen oder Knäueln (α_D bei Bezug auf Diffusionsmessungen, α_h bei Bezug auf hydrodynamische Abmessungen (allgemein), α_r bei Bezug auf den Fadenendenabstand, α_s bei Bezug auf den Trägheitsradius s , α_v bei Bezug auf die Viskosität verdünnter Lösungen)
α	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (in der Literatur oft als β bezeichnet, dann mit α für den kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten)
α	Kristallinitätsgrad (jeweils mit Index für die entsprechende Methode, z.B. X bei Röntgenmessungen)
α	Elektrische Polarisierbarkeit eines Moleküls
$[\alpha]$	"Spezifische" optische Drehung

β	Winkel
β	Druckkoeffizient
β	Kubischer Ausdehnungskoeffizient (in der Literatur oft als α bezeichnet, dann mit β für den linearen Ausdehnungskoeffizienten)
β	Integral des ausgeschlossenen Volumens
Γ_H	Parameter der Vorzugssolvatation (Vorzugshydratation)
γ	Winkel
γ	Oberflächenspannung, Grenzflächenenergie
γ	Vernetzungsindex
$\dot{\gamma}$	Geschwindigkeitsgefälle, Schergeschwindigkeit, Geschwindigkeitsgradient
δ	Verlustwinkel
δ	Löslichkeitsparameter
δ	Chemische Verschiebung
ε	Lineare Dehnung [$\varepsilon = (L - L_0)/L_0$]
ε	Energie pro Molekül
ε	Erwartung
ε_r	Relative Permittivität (früher: Dielektrizitätskonstante)
ζ	Verhältnis R_H/R_S von hydrodynamischen Radien zu Trägheitsradien, z.B. ζ_{sph} bei Kugeln, ζ_{cn} bei Knäueln
η	Dynamische Viskosität, z.B. η_0 = Ruhe-Viskosität, η_1 = Viskosität des Lösungsmittels
η_i	Relatives Viskositätsinkrement ("spezifische Viskosität"), $\eta_i = (\eta - \eta_1)/\eta_1$
η_{inh}	Inhärente Viskosität, logarithmische Viskositätszahl, $\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$
η_r	Viskositätsverhältnis ("relative Viskosität"), $\eta_r = \eta/\eta_1$
η_{red}	Reduzierte Viskosität, Viskositätszahl, $\eta_{red} = (\eta - \eta_1)/(\eta_1 c)$
η_{sp}	Spezifische Viskosität (= $(\eta - \eta_0)/\eta_0$) (IUPAC schlägt für diese Grösse den Namen relatives Viskositätsinkrement und das Symbol η_i vor; das Symbol ist leicht mit dem Symbol η_i für die Viskosität der Substanz i zu verwechseln.)
$[\eta]$	Grenzviskositätszahl (Staudinger-Index, intrinsic viscosity), $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_c \equiv \eta_{red}$; die Grenzviskositätszahl wird in DIN 1342 J_o genannt.
Θ	Charakteristische Temperatur, insbesondere Theta-Temperatur
θ	Winkel, insbesondere Torsionswinkel (makromolekulare Konvention)
ϑ	Winkel, insbesondere Phasenwinkel bzw. Torsionswinkel (organisch-chemische Konvention)
κ	Isotherme (kubische) Kompressibilität
κ	Enthalpischer Wechselwirkungsparameter in der Theorie der Lösungen
Λ	Achsenverhältnis bei Stäbchen (Länge/Durchmesser) oder Rotationsellipsoiden (Hauptachse/Nebenachse)

λ	Wellenlänge (λ_0 = Wellenlänge des Einfallslichtes)
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ	Verstreckungsverhältnis, $\lambda = L/L_0$
μ	Chemisches Potential
μ	Moment (Verteilungen)
μ	Dipolmoment
μ	Poisson-Verhältnis
ν	Moment (Verteilungen), bezogen auf einen Referenzwert
ν	Kinetische Kettenlänge
ν	Frequenz
ν	Effektive Stoffmengenkonzentration an Netzketten
ν	Geschwindigkeit
Ξ	Zustandssumme
ξ	Reibungskoeffizient
Π	Osmotischer Druck
π	Mathematische Konstante pi
ρ	Dichte (= Masse/Volumen der jeweils gleichen Materie), z.B. Masse Substanz A pro Volumen Substanz A oder Masse Lösung pro Volumen Lösung
ρ	Elektrischer Volumenwiderstand
σ	Mechanische Spannung; σ_{11} = Normalspannung, σ_{21} = Scherspannung
σ	Standardabweichung
σ	Behinderungparameter (sterischer Faktor)
σ	Kooperativität
σ	Elektrische Leitfähigkeit
ζ	Kopplungsgrad von Ketten
τ	Bindungswinkel (Valenzwinkel)
τ	Relaxationszeit
τ	Scherspannung (= σ_{21})
τ_i	Innere Durchlässigkeit (Transmission, Durchlässigkeitsfaktor)
Φ	Flory-Parameter; Φ_{θ} = Flory-Parameter
$[\Phi]$	"Molare" optische Drehung
ϕ	Volumenanteil (Volumenbruch)
ϕ	Winkel
$\phi(r)$	Potential zwischen zwei durch einen Abstand r getrennten Segmenten
χ	Wechselwirkungsparameter bei der Theorie der Lösungen (Flory-Huggins-Parameter)

Ψ	Simha-Faktor für Ellipsoide
ψ	Entropischer Wechselwirkungsfaktor in der Theorie der Lösungen
Ω	Winkel
Ω	Thermodynamische Wahrscheinlichkeit
Ω	Schiefe einer Verteilung
ω	Winkelfrequenz, Winkelgeschwindigkeit

Inhaltsverzeichnis

Weiterführende Literatur und Quellennachweise befinden sich jeweils am Kapitelende.

Motto	V
Vorworte	VII
Verzeichnis der Abkürzungen	IX

Chemische Strukturen

1. Einführung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Grundbegriffe	2
1.3. Argumente für und gegen Makromoleküle	8
1.4. Erfindungen und Entdeckungen	16
2. Konstitution	21
2.1. Atombau und Molekülbildung	21
2.1.1. Der Molekülbegriff	21
2.1.2. Chemische und physikalische Moleküle	22
2.2. Nomenklatur chemischer Strukturen	24
2.2.1. Übersicht	24
2.2.2. Typen von Polymernamen	24
2.2.3. Namen anorganischer Makromoleküle	27
2.2.4. Namen organischer Makromoleküle	29
Kohlenstoffketten	30
Kohlenstoffringe	31
Heteroketten	31
Heterocyclen	32
2.3. Atombau und Kettenbildung	34
2.3.1. Übersicht	34
2.3.2. Homoketten	34
Unsubstituierte Homoketten	34
Substituierte Homoketten	36
Einfluss des Atombaus	37
2.3.3. Heteroketten	38
2.4. Klassifizierung von Polymeren	41
2.4.1. Strukturbezogene Begriffe	41
2.4.2. Verfahrensbezogene Begriffe	43
2.4.3. Begriffe bei geladenen Polymeren	45
2.5. Molekülarchitektur	47
2.5.1. Einführung	47
2.5.2. Lineare Ketten und Ringe	48
2.5.3. Statistisch verzweigte Polymere	48
2.5.4. Sternmoleküle	50
2.5.5. Dendrimere	50
2.5.6. Arborole	53

2.5.7.	Hyperverzweigte Polymere	53
2.5.8.	Kamm-Moleküle	55
2.5.9.	Leiterpolymere	55
2.5.10.	Phyllo- und Tectopolymere	56
2.5.11.	Ungeordnete Netzwerke	57
	Phänomene	57
	Aufbau	58
	Charakterisierung	59
3.	Charakterisierung von Polymeren	63
3.1.	Einleitung	63
3.2.	Chemische Zusammensetzung	64
3.2.1.	Monomereinheiten	64
3.2.2.	Endgruppen	66
3.2.3.	Verzweigungen	66
3.3.	Molmassenverteilungen	67
3.3.1.	Übersicht	67
3.3.2.	Verteilungsfunktionen	67
3.3.3.	Typen von Verteilungen	69
	Gauss-Verteilung	70
	Logarithmische Normalverteilung	71
	Poisson-Verteilung	71
	Schulz-Zimm- und Schulz-Flory-Verteilungen	71
	Generalisierte Exponentialverteilungen	72
3.3.4.	Bestimmung von Molmassenverteilungen	72
	Massenspektroskopie	73
	Grössenausschlusschromatographie	75
	Fraktionierung	80
3.4.	Mittelwerte	81
3.4.1.	Mol- und Molekülmassen	81
3.4.2.	Einfache Mittelwerte der Molmassen	82
3.4.3.	Molekulare Uneinheitlichkeiten	83
3.4.4.	Komplexere Mittel der Molmassen	84
	Exponentenmittel	84
	Zusammengesetzte Mittel	85
3.4.5.	Polymerisationsgrade	87
3.4.6.	Mittelwerte anderer Eigenschaften	88
3.4.7.	Bestimmung von Molmassen	89
3.5.	Viskosimetrie	89
3.5.1.	Grundbegriffe	89
3.5.2.	Experimentelle Methoden	90
3.5.3.	Konzentrationsabhängigkeit bei Nichtelektrolyten	91
3.5.4.	Konzentrationsabhängigkeit bei Polyelektrolyten	93
3.5.5.	Grenzviskositätszahlen und Molmassen	94
	Mittelwerte	94
	Einfluss der Teilchenform	96

Historische Notizen: Viskosität verdünnter Lösungen	100
4. Konfiguration	104
4.1. Stereoisomere	104
4.1.1. Geschichtliche Entwicklung	104
4.1.2. Konfigurations- und Konformationsisomere	105
4.1.3. Symmetrie	107
4.1.4. Enantiomere und Diastereomere	110
4.1.5. Stereoformeln	112
4.1.6. D,L- und R,S-Systeme	114
4.2. Ideal-taktische Polymere	115
4.2.1. Definitionen	115
4.2.2. Relative und absolute Konfigurationen	117
4.2.3. Darstellung relativer Konfigurationen	119
4.2.4. Hemitaktische Polymere	120
4.2.5. Ditaktische Polymere	121
4.2.6. Geometrische Isomere	122
4.3. Real-taktische Polymere	123
4.3.1. Übersicht	123
4.3.2. J-Aden	124
4.3.3. Experimentelle Methoden	126
Röntgenographie	126
Kernresonanzspektroskopie	126
Infrarotspektroskopie	129
Kristallinität und Lösungseigenschaften	130
Historische Notizen: Prochiralität	131
5. Konformation	133
5.1. Grundlagen	133
5.2. Mikrokonformationen	135
5.2.1. Definitionen	135
5.2.2. Rotationsbarrieren	138
5.2.3. Konstitutions-Einflüsse	139
5.3. Makrokonformationen	142
5.3.1. Kristalline Polymere	143
Gleichgewichtszustände	143
Nichtgleichgewichtszustände	144
5.3.2. Polymerlösungen	145
5.3.3. Schmelzen	146
Historische Notizen	146
Synthesen	
6. Polyreaktionen	148
6.1. Übersicht	148
6.1.1. Voraussetzungen	148

6.1.2.	Geschichtliche Entwicklung	148
6.1.3.	Klassifikationen	150
6.1.4.	Funktionalität	153
6.1.5.	Cyclopolymerisation	154
6.2.	Mechanismus und Kinetik von Polyreaktionen	156
6.2.1.	Aktivierung von Monomeren	156
6.2.2.	Elementarschritte bei Polymerisationen	159
6.2.3.	Unterscheidung von Mechanismen	161
6.2.4.	Charakterisierung von Polyreaktionen	163
6.2.5.	Aktivierungsgrößen	164
6.3.	Statistik von Polyreaktionen	165
6.3.1.	Grundbegriffe	165
6.3.2.	Bernoulli- und Markow-Mechanismen	167
6.3.3.	Enantiomorphe Katalysatoren	169
6.3.4.	Geschwindigkeitskonstanten	171
6.3.5.	Aktivierungsgrößen	173
6.4.	Polymerisation chiraler Monomere	174
6.4.1.	Definitionen	174
6.4.2.	Chirale Monomere	175
6.4.3.	Enantioasymmetrische Polymerisationen	176
6.4.4.	Andere stereoselektive Polymerisationen	179
6.4.5.	Enantiogene Polymerisationen	180
6.5.	Experimentelle Verfolgung von Polyreaktionen	181
6.5.1.	Nachweis und quantitative Bestimmung der Polymerbildung ..	181
6.5.2.	Isolieren und Reinigen der Polymeren	183
	Historische Notizen: Taktizitäten	184
7.	Gleichgewichte bei Polyreaktionen	187
7.1.	Übersicht	187
7.2.	Polymer-Monomer-Gleichgewichte	189
7.2.1.	Typen	189
7.2.2.	Polymerisationsgrade	190
7.2.3.	Polymerisationsgrad-Verteilungen	192
7.2.4.	Unvollständige Gleichgewichte	192
7.3.	Grenztemperaturen	193
7.3.1.	Grundlagen	193
7.3.2.	Ceiling- und Floortemperaturen	196
7.3.3.	Druckeinflüsse	197
7.3.4.	Thermodynamische Nichtidealität	198
7.4.	Konstitutionseinflüsse	200
7.4.1.	Polymerisationsentropien	200
7.4.2.	Polymerisationsenthalpien	203
7.4.3.	Grenztemperaturen	207
7.5.	Ring-Kette-Gleichgewichte	207
7.5.1.	Thermodynamik	208
7.5.2.	Kinetik	210

A-7. Anhang: Polymerisationsgrade	211
8. Ionische Polymerisationen	214
8.1. Übersicht	214
8.1.1. Grundlagen	214
8.1.2. Ionengleichgewichte	215
8.2. Lebende Polymerisationen	217
8.2.1. Unsterbliche und lebende Polymere	217
8.2.2. Polymerisationsgrade	219
8.2.3. Kinetik	222
8.2.4. Pseudolebende Polymerisationen	222
Übertragung zum Monomeren	223
Kettenabbruch	224
Langsamer Kettenstart	225
8.3. Anionische Polymerisationen	226
8.3.1. Monomere	226
8.3.2. Initiatoren	227
Basenstärke	227
Metallalkyle	228
Alkoholate	229
Alkalimetalle	229
8.3.3. Ionenpaar-Gleichgewichte	230
8.3.4. Ionen-Assoziat	234
8.3.5. Wachstum	236
Vinyl- und Dien-Polymerisationen	236
Polymerisation von Lactamen	236
Polymerisation von Leuchs-Anhydriden der α -Amino- säuren	238
8.3.6. Stereokontrolle	240
8.3.7. Abbruchreaktionen	243
8.3.8. Kettenübertragungen	244
8.4. Kationische Polymerisationen	244
8.4.1. Übersicht	244
8.4.2. Initiatoren	246
Initiation durch Salze	247
Initiation durch Brønsted- und Lewis-Säuren	248
8.4.3. Wachstum	249
8.4.4. Phantom-Polymerisationen	251
8.4.5. Abbruch und Übertragung	252
Übersicht	252
Fragmentierungen	253
8.4.6. Lebende kationische Polymerisationen	254
8.5. Zwitterionen-Polymerisationen	256
A-8 Anhang: Ableitung der Poisson-Verteilung	257
Historische Notizen	260

9. Polyinsertionen	262
9.1. Übersicht	262
9.1.1. Einführung	262
9.1.2. Geschichtliche Entwicklung	263
9.2. Polymerisationen mit Mehrzentren-Katalysatoren	264
9.2.1. Ziegler-Katalysatoren	264
9.2.2. Monomere	265
9.2.3. Verfahren	266
9.2.4. Katalysatorstruktur	267
9.2.5. Aktive Zentren	268
9.2.6. Mechanismen	270
9.2.7. Stereokontrolle bei 1-Olefinen	272
Stereokontrolle	272
Annäherung der Monomeren	273
Geometrie der Einlagerung	273
Verknüpfung	273
Kontrolle der Molmassen	274
9.2.8. Technische Katalysatorsysteme für Ethen und Propen	274
9.2.9. Andere Polymerisationen	276
9.2.10. Kinetik bei Reaktionen ohne Abbruch und Übertragung	280
9.2.11. Kinetik bei Reaktionen mit Abbruch und Übertragung	282
9.3. Polymerisationen mit Einzentren-Katalysatoren	280
9.3.1. Aluminoxane	282
9.3.2. Metallocen-Katalysatoren	283
9.3.3. Polymerisierbarkeit	285
9.3.4. Stereo- und Regiokontrolle	287
9.4. Metathesen	289
9.4.1. Einführung	289
9.4.2. Metathesen acyclischer Olefine	289
9.4.3. Katalysatoren	290
9.4.4. Polymerisation von Cycloolefinen	290
Produkte	290
Mechanismen	292
Polymerisierbarkeit	293
9.4.5. Acyclische Dien-Synthese	294
9.5. Gruppenübertragungs-Polymerisationen	294
Historische Notizen: Übergangsmetall-Katalysatoren	296
Historische Notizen: Mechanismen	296
10. Radikalische Polymerisationen	299
10.1. Einführung	299
10.1.1. Übersicht	299
10.1.2. Polymerisierbare Monomere	300
Radikalische Polymerisation von Ringen	300
Radikalische Polymerisation von Doppelbindungen	301
10.2. Initiation und Start	303

10.2.1.	Thermische und spontane Polymerisationen	303
10.2.2.	Thermische Initiatoren	304
10.2.3.	Initiatorzerfall und Radikalausbeute	305
10.2.4.	Zerfallsgeschwindigkeit	307
10.2.5.	Startreaktionen	308
10.2.6.	Redox-Initiatoren	309
10.2.7.	Photo-Initiatoren	311
10.2.8.	Elektrolytische Polymerisationen	311
10.3.	Wachstum und Abbruch	312
10.3.1.	Polymerisierbarkeit, Regio- und Stereokontrolle	312
10.3.2.	Abbruchreaktionen	315
10.3.3.	Stationärer Zustand	316
10.3.4.	Ideale Kinetik im stationären Zustand	317
10.3.5.	Kinetische Kettenlänge	319
10.3.6.	Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	321
10.3.7.	Geschwindigkeitskonstanten	323
10.3.8.	Dead End-Polymerisation	325
10.3.9.	Gel- und Glaseffekt	326
10.3.10.	Nichtideale Kinetik	329
	Geschwindigkeit = $f(\text{Monomerkonzentration})$	330
	Geschwindigkeit = $f(\text{Initiatorkonzentration})$	330
	Polymerisationsgrad = $f(\text{Umsatz})$	331
10.3.11.	Vernetzende Polymerisationen	331
10.4.	Kettenübertragungen	334
10.4.1.	Übersicht	334
10.4.2.	Mayo-Gleichung	334
10.4.3.	Übertragung zu Monomeren	336
10.4.4.	Übertragung zu Polymeren	338
10.4.5.	Übertragung zu Initiatoren	339
10.4.6.	Übertragung zu Lösungsmitteln und Reglem	339
10.4.7.	Inhibitoren und Verzögerer	340
10.4.8.	Kontrollierte radikalische Polymerisationen	342
10.5.	Technische Polymerisationen	344
10.5.1.	Übersicht	344
10.5.2.	Polymerisation in Substanz	345
10.5.3.	Polymerisation in Lösung und unter Fällung	346
10.5.4.	Polymerisation in der Gasphase	346
10.5.5.	Polymerisation in Suspension	347
10.5.6.	Polymerisation in Emulsion	347
A-10	Anhang: Schulz-Flory-Verteilung	349
	Historische Notizen: Polymerisationsmechanismus	350
11.	Polymerisation durch Strahlung und in geordneten Zuständen	353
11.1	Übersicht	353
11.2.	Photochemische Polymerisationen	354
11.2.1.	Angeregte Zustände	354

11.2.2.	Photoinitiation	357
11.2.3.	Photopolymerisationen	359
11.2.4.	Photoaktive Polymere	360
11.3.	Strahlungsschemische Polymerisationen	360
11.3.1.	Strahlung und Initiation	360
11.3.2.	Polymerisation	362
11.4.	Plasma-Polymerisationen	363
11.4.1	Plasmen	363
11.4.2.	Monomere und Polymerisationen	363
11.5.	Polymerisationen im festen Zustand	365
11.5.1.	Übersicht	365
11.5.2.	Startreaktionen	365
11.5.3.	Wachstum, Abbruch und Übertragung	366
11.5.4.	Morphologie	368
11.6	Polymerisation in anderen geordneten Zuständen	369
11.6.1.	Polymerisation von Mizellen und Vesikeln	369
11.6.2.	Matrizen-Polymerisationen	372
11.6.3.	Trägergestützte Polymerisationen	372
12.	Copolymerisationen	376
12.1.	Übersicht	376
12.2.	Theorie der Copolymerisation	378
12.2.1.	Einführung	378
12.2.2.	Terminal-Modell	379
12.2.3.	Typen von Copolymerisationen	380
12.2.4.	Sequenzstatistik	383
12.2.5.	Bestimmung der Copolymerisationsparameter	386
	Aus Stoffmengenanteilen	386
	Aus integralen Copolymerisationsgleichungen	386
	Aus differentiellen Copolymerisationsgleichungen	388
12.2.6.	Copolymerisationen mit Depolymerisation	389
12.2.7.	Lebende Copolymerisationen	390
12.3.	Radikalische Copolymerisationen	391
12.3.1.	Einfluss der Konstitution	391
12.3.2.	Kreuzabbruch-Faktor	393
12.3.3.	Penultimate-Modell	395
12.3.4.	Q,e-Schema	397
12.3.5.	Terpolymerisationen	399
12.4.	Ionische Copolymerisationen	401
12.4.1.	Copolymerisationsparameter	401
12.4.2.	Anionische Copolymerisationen	403
12.4.3.	Insertionscopolymerisationen	407
12.5.	Spontane Copolymerisationen	407
12.5.1.	Redox-Copolymerisationen	408
12.5.2.	Polymerisation von Zwitterionen	409
12.5.3.	Polymerisation von CT-Komplexen	411

12.5.4. Regulierte Copolymerisationen	413
Historische Notizen	414
13. Polykondensationen und Polyadditionen	417
13.1. Übersicht	417
13.1.1. Ketten- und Stufenreaktionen	417
13.1.2. Typen von Polykondensationen und Polyadditionen	418
13.1.3. Polyadditionen	419
13.1.4. AB-Polykondensationen	420
13.1.5. AA/BB-Polykondensationen	421
13.2. Stöchiometrische lineare Stufenreaktionen	422
13.2.1. Einleitung	422
13.2.2. Gleichgewichte	423
13.2.3. Reaktionsausmass, Umsatz und Ausbeute	427
13.2.4. Reaktionsausmass und Polymerisationsgrad	430
13.2.5. Reaktionsausmass und Polymerisationsgradverteilung	430
13.2.6. Mittel der Polymerisationsgrade	432
13.3. Nicht-stöchiometrische lineare Stufenreaktionen	434
13.3.1. Polymerisationsgrad	434
13.3.2. Ausbeuten	435
13.3.3. Duplikationsverfahren	436
13.3.4. Kettenstabilisierung	437
13.4. Kinetik bifunktionaler Stufenreaktionen	438
13.4.1. Experimentelle Voraussetzungen	438
13.4.2. Kinetische Gleichungen	439
13.5. Reaktivitäten	443
13.5.1. Struktureffekte	443
Einfluss des Lösungsmittels	444
Unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten	445
13.5.2. Extern aktivierte Polykondensationen	448
13.5.3. Heterogene lineare Polykondensationen	450
13.5.4. Reaktive Zwischenprodukte	453
13.6. Ringbildung	455
13.6.1. Cyclische Moleküle	455
Gleichgewichte	455
Kinetisch kontrollierte Ringbildung	456
13.6.2. Cyclo-Polykondensationen	459
13.7. Co-Polykondensationen und -additionen	461
13.7.1. Echte Co-Polykondensationen und -additionen	461
13.7.2. Polykondensation unsymmetrischer Monomere	464
13.8. Verzweigende Polykondensationen und -additionen	468
13.8.1. Einführung	468
13.8.2. Sternpolymere	469
13.8.3. Hyperverzweigte Polymere	470
13.8.4. Dendrimere	472
13.9. Vernetzende Polykondensationen und -additionen	475

13.9.1.	Einführung	475
13.9.2.	Duroplaste	476
13.9.3.	Funktionalitäten	477
13.9.4.	Gelpunkte	478
13.9.5.	Molmassen	480
A-13	Anhang: Ableitung der Gl.(13-25)	484
	Historische Notizen	484
14.	Biologische Polyreaktionen	487
14.1.	Einführung	487
14.1.1.	Übersicht	487
14.1.2.	Zellen	488
	Zellmembranen	489
	Zellwände	490
	Zellkerne	490
	Cytoplasma	491
	Zellorganellen	491
	Biologische Reaktionen	491
14.2.	Nucleinsäuren	492
14.2.1.	Chemische Struktur	492
14.2.2.	Desoxyribonucleinsäuren	494
14.2.3.	Ribonucleinsäuren	497
14.2.4.	Nucleoproteine	499
14.2.5.	Funktion der Nucleinsäuren	500
	Replikation	501
	Transkription	502
14.2.6.	Zellfreie Polynucleotid-Synthesen	503
14.2.7.	Chemische Polynucleotid-Synthesen	504
14.3.	Proteine	505
14.3.1.	Aminosäuren	505
14.3.2.	Einteilung und Vorkommen	507
14.3.3.	Primärstrukturen	508
14.3.4.	Sekundär- und Tertiärstrukturen	509
14.3.5.	Quartärstrukturen	511
14.3.6.	Denaturierung	511
14.3.7.	Präbiotische Synthesen	512
14.3.8.	Biosynthesen	512
14.3.9.	Sphäroidale Proteine	515
14.3.10.	Enzyme	516
14.3.11.	Skleroproteine	518
14.3.12.	Mutationen	519
14.3.13.	Peptid-und Proteinsynthesen	521
	Poly(α -aminosäure)n	521
	Synthetische Peptide	521
	Technische Proteine	522

14.4. Polysaccharide	522
14.4.1. Vorkommen und Bedeutung	522
14.4.2. Monosaccharide	523
14.4.3. Oligosaccharide	527
14.4.4. Bau und Nomenklatur der Polysaccharide	528
14.4.5. Biosynthesen	532
14.4.6. Enzymatische Polyreaktionen	533
14.4.7. Stufenweise Synthesen	537
14.4.8. Ringöffnungpolymerisationen	538
14.5. Andere Biopolymere	539
14.5.1. Poly(isoprene)	539
14.5.2. Polyester	540
14.5.3. Lignine	541
15. Reaktionen von Makromolekülen	547
15.1. Überblick	547
15.2. Polymere Katalysatoren	547
15.3. Isomerisierungen	551
15.3.1. Austauschgleichgewichte	551
15.3.2. Konstitutions-Umwandlungen	552
15.3.3. Konfigurations-Umwandlungen	552
Cis-trans-Isomerisierungen	553
Isomerisierung von taktischen Polymeren	553
15.4. Polymeranaloge Reaktionen	554
15.4.1. Übersicht	554
15.4.2. Säure-Base-Reaktionen	555
15.4.3. Ionenaustauscher	557
15.4.4. Polymer-Transformationen	558
15.4.5. Intramolekulare Ringschluss-Reaktionen	561
15.4.6. Polymer-Reagenzien	564
15.5. Abbau-Reaktionen	565
15.5.1. Übersicht	565
15.5.2. Kettenspaltungen	565
Abbaugrad	565
Geschwindigkeitskonstanten	567
Kinetik	568
Nicht-statistische Kettenspaltungen	570
15.5.3. Depolymerisationen	571
15.5.4. Pyrolyse	574
A-15 Anhang: Intramolekulare Cyclisierung	577
Historische Notizen	579
16. Konstruieren von Makromolekülen	582
16.1. Architektonik	582
16.2. Ringe, Röhren und Kugeln	583
16.2.1. Einfache Ringe	583

16.2.2.	Kombinationen von Ringen	583
16.2.3.	Röhrenpolymere und Mikroröhren	585
16.2.4.	Hohlkugeln und Polymersäcke	586
16.2.5.	Kompakte Kugeln	586
16.3.	Fäden und Borsten	586
16.3.1.	Suprapolymere	586
16.3.2.	Blockpolymere	588
	Blockbildende Copolymerisationen	588
	Blockcopolymerisationen	588
	Blockpolymerisationen	588
	Blockkopplungen	590
	Polymerisationsgrade bei Kopplungen	591
16.3.3.	Sternpolymere	592
16.3.4.	Kammpolymere	592
16.4.	Doppelstränge, Schichten und Folien	594
16.4.1.	Leiterpolymere	594
16.4.2.	Schichtenpolymere	595
16.5.	Gitter und Netzwerke	597
16.5.1.	Typen von Netzwerken	597
16.5.2.	Vernetzungsreaktionen	598
A-16	Anhang: Vereinen von Primärmolekülen	600
17.	Anhang	603
17.1.	SI-Einheiten und IUPAC-Symbole	603
Tab. 17-1	Physikalische Grundgrössen und SI-Grundeinheiten	603
Tab. 17-2	Abgeleitete SI-Einheiten und IUPAC-Symbole	604
Tab. 17-3	Neben oder mit SI-Einheiten verwendete ältere Einheiten ..	605
Tab. 17-4	Vorsätze für SI-Einheiten	606
Tab. 17-5	Andere Symbole für Zahlen	606
Tab. 17-6	Römische Zahlzeichen	606
17.2.	Zahlwörter	607
17.3.	Fundamentale Konstanten	608
17.4.	Konzentrationen	608
17.5.	Verhältnisse physikalischer Grössen	609
Sachregister	611
Englische Fachausdrücke	635

This Page Intentionally Left Blank

1. Einführung

1.1. Einleitung

Der vorliegende erste Band des nunmehr vierbändigen Werkes "Makromoleküle" befasst sich mit der chemischen Struktur und den Synthesen von Makromolekülen und den aus ihnen erhältlichen Polymeren.

Makromoleküle sind Moleküle aus einer grossen Zahl von Atomen. Ohne Makromoleküle gäbe es kein Leben: Desoxyribonucleinsäuren enthalten den Code für die Erbanlagen, Cellulosen und Lignine sind Gerüststoffe für Pflanzen, Skleroproteine bauen die Muskeln der Tiere auf, Enzyme katalysieren biochemische Reaktionen, Stärke ist ein Energiespeicher für Pflanzen. Die Lehre von den Polymeren ist daher eine der Basiswissenschaften für Molekularbiologie, Biochemie, Biophysik und Lebensmittelchemie.

Natürlich vorkommende Polymere (Biopolymere) werden von der Menschheit schon seit Urzeiten verwendet. Die Proteine des Fleisches und die Polysaccharide des Getreides sind wichtige Nahrungsmittel. Wolle und Seide, beides Proteine, dienen als Bekleidung. Holz mit dem Hauptbestandteil Cellulose wird als Bau- und Brennmaterial benutzt. Bernstein, ein hochmolekulares Harz, wurde bereits von den Griechen als Schmuck getragen. Asphalt ist als Adhäsiv schon in der Bibel erwähnt.

Um Biopolymere haltbarer zu machen, wurden einige von ihnen schon frühzeitig chemisch umgewandelt, z.B. das Kollagen der Häute durch Gerben in Leder. Ungenügende Gebrauchseigenschaften wie die Klebrigkeit von rohem Naturkautschuk führten 1839 zur Erfindung der Vulkanisation, einer chemischen Vernetzung von Kautschukmolekülen. Not macht erfinderisch: wegen der Knappheit von Hadern (Lumpen) als Rohmaterial für Papier wurde im 19. Jahrhundert die Gewinnung von Cellulose aus Holz entwickelt. Die 1846 durch Zufall entdeckte Nitrocellulose ergab 1869 im Gemisch mit Campher den ersten semisynthetischen Kunststoff als Ersatz für Elfenbein. Als Seidenraupen durch eine Seuche dahingerafft wurden, erspann man 1884 aus Nitrocellulose die erste semisynthetische Faser.

Tab. 1-1 Jährlicher Weltverbrauch an organischen polymeren Materialien (ohne Nahrungsmittel).

Typ	Jahresverbrauch in Millionen Tonnen					
	1940	1950	1960	1970	1980	1990
Brennmaterialien (Brennholz, Holzkohle)				400	500	600
Baumaterialien (Bauholz, Holzwerkstoffe)				1100	1300	1300
Papier und Karton (Cellulosebasis)				300	350	400
Kunststoffe (einschl. Hilfsstoffe)	0,36	1,6	6,7	31	59	100
Fasern, voll-synthetisch	0,005	0,069	0,70	5,0	11,5	15,9
Rayon (regenerierte Cellulose)	1,1	1,6	2,6	3,4	3,3	3,2
Baumwolle, Wolle, Seide	8,7	8,0	12,8	14,0	17,7	21
Kautschuke, synthetische	0,043	0,54	1,94	5,9	8,7	9,9
natürliche	1,44	1,89	2,02	3,1	3,9	5,2
Verticker, natürliche (ohne Lebensmittel)						6,5
synthetische						4,6
Klebstoffe und Dichtungsmassen						5,5
Harze für graphische Zwecke						1,0
Bevölkerung (in Milliarden)	2,25	2,53	3,04	3,70	4,43	5,29

Der erste vollsynthetische Kunststoff aus Phenol und Formaldehyd wurde 1906 erfunden; ohne die hervorragenden elektrischen Isoliereigenschaften dieses Materials wäre die Elektroindustrie nicht so rasch gewachsen. Da Naturkautschuk knapp war, wurde im 1. Weltkrieg ein vollsynthetischer Gummi auf Basis von Dimethylbutadien hergestellt.

Alle diese Entwicklungen erfolgten jedoch empirisch ohne Kenntnis des makromolekularen Charakters dieser Stoffe, der erst ab ca. 1920 vor allem durch Hermann Staudinger systematisch erforscht wurde (Kap. 1.3). Die wissenschaftlichen Grundlagen ermöglichten dann in rascher Folge die Herstellung des ersten wirtschaftlich und technisch erfolgreichen Synthesekautschuks im Jahre 1929 (Poly(chloropren)), des ersten grosstechnischen Thermoplasten im Jahre 1930 (Poly(styrol)) und der ersten vollsynthetischen Fasern in den Jahren 1931 (Poly(vinylchlorid)) und 1939 (Polyamid 66 = Nylon 66).

1.2. Grundbegriffe

Viele technische Fachausdrücke wandelten im Laufe der Zeit ihre Bedeutung. Es ist daher zweckmässig, zuerst die modernen Definitionen einzuführen und später im Text auf ältere oder andere Bedeutungen hinzuweisen. Die nachstehenden Begriffe basieren im Allgemeinen auf IUPAC-Definitionen und -Empfehlungen (IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry).

Makromolekül (E: macromolecule) ist ein griechisch-lateinisches Zwitterwort, dessen heutige Bedeutung nicht mehr den Wortstämmen entspricht (G: *makros* = gross, L: *molecula* = kleine Masse, Diminutiv von *moles* = Masse). Dem Wortsinn nach ist es ein Widerspruch in sich selbst, denn es bezeichnet eine kleine Masse (*molecula*), die gross ist (*makros*). Nun gibt "Molekül" heutzutage nicht mehr eine kleine Masse an, sondern ein mehr oder weniger stabiles, durch *chemische Bindungen* zusammengehaltenes Teilchen aus zwei oder mehr Atomen (Kap. 2.1.1). Staudinger als klassischer organischer Chemiker wollte dabei die "chemische Bindung" auf die covalente Bindung beschränkt sehen.

Makromoleküle sind nach dem heutigen Sprachgebrauch einfach sehr grosse Moleküle. Lösliche synthetische Makromoleküle besitzen Molekulargewichte von einigen Hundert bis zu einigen Millionen, einige biologische Makromoleküle auch bis zu Milliarden. Eine strenge untere Abgrenzung zu niedermolekularen Molekülen besteht nicht.

Unlösliche Makromoleküle können noch weit grössere Molekulargewichte aufweisen. Ein Diamant besteht z.B. aus lauter covalent miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen, stellt also ein einziges Molekül dar. Die Molmasse M eines einkarätigen Diamanten (1 Karat hat die Masse $m = 0,2 \text{ g}$) beträgt somit $M = mN_A \approx (0,2 \text{ g})(6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1,204 \cdot 10^{23} \text{ g/mol}$; N_A ist dabei die Avogadro-Konstante. Derartige *unlösliche* chemische Verbindungen werden allerdings von einigen Wissenschaftlern nicht zu den Makromolekülen gerechnet (Kap. 2.1.1).

Ein Makromolekül ist gemäss einer IUPAC-Empfehlung definiert als

"a molecule of high relative molecular mass, the structure of which essentially comprises the multiple repetition of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass"

Wegen dieser Definition werden "Makromolekül" und "Polymermolekül" (E: polymer molecule) von IUPAC als Synonyme betrachtet.

Im allgemeinen Sprachgebrauch sind jedoch "Makromolekül" und "Polymermolekül" nicht synonym. Ein "Makromolekül" ist einfach ein sehr grosses Molekül; das Wort sagt nichts über die chemische Struktur aus. Obwohl "Polymermolekül" dem Wortsinn nach ebenfalls nur ein Molekül ist, das aus vielen "Teilen" besteht (G: *polys* = viele, *meros* = Teil) und die Natur dieser Teile unbestimmt ist, werden die Teile meist im Sinne von vielen *gleichen* oder *gleichartigen* Teilen interpretiert. Ein Poly(ethylen)-Molekül mit der Strukturformel $H\{CH_2CH_2\}_N H$ besteht aus N Ethyleneinheiten $-CH_2CH_2-$; es ist ein Polymermolekül. Enzymmoleküle sind andererseits aus vielen *verschiedenen* α -Aminosäureresten $-NH-CHR-CO-$ (mit $R = H$ (gly), $R = CH_3$ (ala), usw.) aufgebaut, die sich in Sequenzen wie z.B. ala-lys-leu-glu-ala-trp....gly-gly-leu jedoch nicht regelmässig wiederholen. Solche Enzymmoleküle sind Makromoleküle, aber nicht Polymermoleküle im Sinne der Definition. Ein Polymermolekül ist stets ein Makromolekül, ein Makromolekül aber nicht notwendigerweise auch ein Polymermolekül.

"Polymermolekül" ist auch nicht synonym mit "Polymer". Ein Polymermolekül ist ein *Molekül*, während ein *Polymer(es)* (E: polymer) eine *Substanz* aus vielen Molekülen ist (das Gegenstück dazu ist "makromolekulare Substanz"). Polymermoleküle und Polymere werden daher in diesem Buch durch verschiedene Strukturformeln wiedergegeben. Da nach IUPAC Zahlen durch N symbolisiert werden und Stoffmengen (in Mol) durch n , gibt $\{CH_2-CH(C_6H_5)\}_N$ die Konstitutionsformel eines Poly(styrol)-*Moleküls* wieder und $\{CH_2-CH(C_6H_5)\}_n$ diejenige der *Substanz* Poly(styrol). Falls die Substanz Poly(styrol) aus Poly(styrol)-Molekülen mit verschiedenen Zahlen N an Styroleinheiten pro Molekül besteht, dann ist n ein Mittelwert. Dieser Mittelwert wird jedoch im Einklang mit den Literaturgepflogenheiten nicht als solcher gekennzeichnet.

Die Unterscheidung zwischen *Molekülen* und *Substanzen* ist sehr wichtig. Im festen Zustand sind z.B. viele Eigenschaften nicht diejenigen von Molekülen *per se*, sondern solche von Substanzen, d.h., von Molekülen und ihren Wechselwirkungen und gegenseitigen Anordnungen. Im Laborjargon wird dieser Unterschied oft verwischt. Wenn ein Chemiker von "Benzol" redet, geht meist aus dem Zusammenhang hervor, ob das Molekül oder die Substanz Benzol gemeint ist.

Im Deutschen wird sowohl "das Polymere" als auch "das Polymer" verwendet. "Das Polymere" ist die historisch ältere Bezeichnung, während "das Polymer" sich an das englische "the polymer" anlehnt:

ältere Bezeichnungen (ebenso: das Monomere und andere Wortzusammensetzungen mit "mer")

das Polymere	die Polymeren	ein Polymeres	einige Polymere
des Polymeren	der Polymeren	eines Polymeren	einiger Polymerer
dem Polymeren	den Polymeren	einem Polymeren	einigen Polymeren
das Polymere	die Polymeren	ein Polymeres	einige Polymere

neuere Bezeichnungen (ebenso: das Monomer, usw.)

das Polymer	die Polymere	ein Polymer	einige Polymere
des Polymers	der Polymere	eines Polymers	einiger Polymere
dem Polymer	den Polymeren	einem Polymer	einigen Polymeren
das Polymer	die Polymere	ein Polymer	einige Polymere

Makromoleküle werden aus Monomeren erzeugt (G: *monos* = einer, einzig). Styrol $CH_2=CH(C_6H_5)$ ist z.B. das *Monomer(e)* des Moleküls $\{CH_2-CH(C_6H_5)\}_N$ mit der *Monomereinheit* (E: monomer(ic) unit) bzw. dem *Mer* (E: mer) oder dem *Grundbaustein* $-CH_2-CH(C_6H_5)-$. Ein *Makromonomer* (E: macromonomer) ist ein *Monomer(es)* mit höherem Molekulargewicht; ein Beispiel ist $CH_2=CH\{COO[CH_2CH(C_6H_5)]_{25}H\}$.

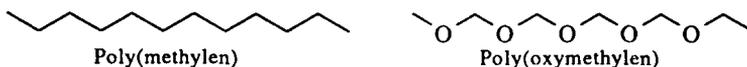
Die Zahl N der Monomereinheiten pro Polymermolekül wird als **Polymerisationsgrad X des Polymermoleküls** bezeichnet (E: degree of polymerization of the macromolecule). Bei **Makromolekülen**, die keine Polymermoleküle sind (z.B. Enzymmoleküle), ist es nicht sinnvoll, einen Polymerisationsgrad anzugeben. Bei polymeren **Substanzen** ist der **Polymerisationsgrad X des Polymeren** *numerisch* (aber nicht hinsichtlich der "Dimension") gleich der Stoffmenge n an Monomereinheiten. Da dieses X oft einen Mittelwert darstellt, kann es im Gegensatz zu N auch eine gebrochene Zahl sein.

Die einfachsten Makromoleküle bestehen aus sog. **linearen Ketten** (E: linear chains) von miteinander verknüpften **Kettenatomen** (E: chain atoms), die an beiden Enden je eine **Endgruppe** tragen. Beispiele sind

Polymerer Schwefel	$\bullet\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\dots-\text{S}-\text{S}-\text{S}\bullet$
Poly(methylen)	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots-\text{CH}_2-\text{R}'$
Poly(oxymethylen)	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\dots-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$
Poly(styrol)	$\text{R}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\dots-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{R}'$

Die Kettenatome können alle identisch sein (polymerer Schwefel, Poly(methylen), Poly(styrol)) oder aber verschiedenartig (Poly(oxymethylen)). Sie können anorganischer oder organischer Natur sein, im anorganischen Sinn unsubstituiert (z.B. polymerer Schwefel) oder im organischen Sinn unsubstituiert (z.B. Poly(methylen), Poly(oxymethylen)) bzw. substituiert (z.B. Poly(styrol)). Kettenatome mit ihren Substituenten bezeichnet man als **Kettenglieder** (E: chain units). Sie sind in den obigen Beispielen $-\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$ und $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$. Kettenglieder können auch grössere Einheiten sein, z.B. die Phenylenreste im Poly(1,4-phenylen) $\{-(p-\text{C}_6\text{H}_4)-\}_n$.

Staudinger bezeichnete Ketten des Poly(methylen)s, Poly(oxymethylen)s usw. als "linear", weil er annahm, dass sie sowohl in Kristallen als auch in Lösungen als völlig gestreckte Ketten vorliegen, d.h. als sog. Zickzack-Ketten (E: zig-zag chains) mit all-trans-Konformationen der Kettenatome (vgl. Kap. 5). Tatsächlich sind derartige Zickzack-Ketten der *ganzen* Moleküle auch in Polymerkristallen recht selten und in Lösungen völlig abwesend (Band II). Die Bezeichnung "linear" bezieht sich heute auf die konstitutionell eindimensionale Vereinigung der Kettenatome, also auf die Abwesenheit von Kettenverzweigungen.



Die **Bindungen** zwischen den Kettenatomen müssen nicht notwendigerweise covalent sein. Makromoleküle können innerhalb der Ketten auch koordinative Bindungen oder Elektronenmangelbindungen aufweisen. Ionenbindungen oder metallische Bindungen führen dagegen definitionsgemäss nicht zu makromolekularen Ketten (Kap. 2.1.1).

Makromoleküle aus linearen Ketten besitzen zwei **Endgruppen** (E: end groups). Bei $\text{H}-\{-(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})-\}_n-\text{OH}$ (Polyamid 66) aus stöchiometrischen Mengen von Hexamethyldiamin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ und Adipinsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ sind dies H und OH, wenn man die Strukturformel betrachtet, und H_2N und COOH , wenn man auf die chemische Reaktivität abstellt. In chemischen Strukturformeln von Makromolekülen werden Endgruppen meist nicht angegeben, z.B., weil sie bei hohen Molekulargewichten wegen ihres verschwindend kleinen Anteiles schwierig zu ermitteln sind. Die Konstitutionsformel des Polyamids 66 wird dann einfach als diejenige des Poly(hexamethylenadipamid)s $\{-(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})-\}_n$ geschrieben.