



Hans-Georg Elias

# Makromoleküle

## **Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften**

Sechste, vollständig überarbeitete Auflage

 **WILEY-VCH**

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

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

Hans-Georg Elias

# Makromoleküle

**Band 2:  
Physikalische Strukturen  
und Eigenschaften**

 **WILEY-VCH**

Hans-Georg Elias

# **Makromoleküle**

Sechste, vollständig überarbeitete Auflage

Band 1: Chemische Struktur und Synthesen

Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften

Band 3: Rohstoffe, Industrielle Synthesen, Polymere

Band 4: Anwendungen

Hans-Georg Elias

# Makromoleküle

## **Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften**

Sechste, vollständig überarbeitete Auflage

 **WILEY-VCH**

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

Prof. Dr. Hans-Georg Elias  
Michigan Molecular Institute  
1920 W. St. Andrews Rd.  
Midland, MI 48640  
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  
Band 2: 2001  
Bände 3 und 4: in Vorbereitung

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

ISBN 3-527-29960-2

© WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001

Gedruckt auf säurefreiem 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.

**Was ihr nicht rechnet, glaubt ihr, sei nicht wahr ...**

**Johann Wolfgang von Goethe  
Faust II, 1. Akt**

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

## Vorwort zu Band II der sechsten Auflage

Im ersten Band des vierbändigen Werkes "Makromoleküle" wurden die chemischen Strukturen und Synthesen von natürlichen und synthetischen Makromolekülen besprochen. Der vorliegende zweite Band behandelt die physikalischen Strukturen und Eigenschaften von solchen Makromolekülen sowie diejenigen der aus ihnen aufgebauten makromolekularen Substanzen.

Wie ihre Vorgänger der 1.-5. Auflage verfolgt auch die 6. Auflage die gleichen Ziele: nicht zu elementare Darstellung des Stoffes, präzise Definitionen der Grundlagen, detaillierte Ableitung wichtiger physikalischer Beziehungen, breiter Überblick über das Gesamtgebiet, integrierende Behandlung der Chemie, Physik, Biologie und Technologie makromolekularer Substanzen sowie eine ausgewogene Behandlung von Tatsachen- und Verständniswissen. Ein solcher Ansatz stösst beim Betrachten *chemischer* Strukturen und Eigenschaften (Band I) selten auf Probleme, da hier die *spezifischen* stofflichen Charakteristiken individueller Moleküle im Vordergrund stehen, also *lokale* Gegebenheiten.

Anders ist es bei *physikalischen* Strukturen und Eigenschaften, dem Thema dieses Bandes. Physikalische Ansätze gehen in der Regel von den *globalen* Eigenschaften von Molekülen und Molekülverbänden aus; sie versuchen die *universalen* Gesetzmässigkeiten zu ergründen. Die Tendenz zum Abstrahieren wird noch durch das Verwenden eleganter mathematischer Methoden verstärkt. Solche Methoden gehören aber meist nicht zum täglichen Handwerkszeug der meisten Polymerwissenschaftler. Ihre detaillierte Behandlung würde zudem den Rahmen dieses Buches sprengen. Andererseits sind die Ergebnisse solcher theoretischen physikalischen Ansätze für das Verständnis physikalischer Eigenschaften sehr wichtig. Die Gleichungen werden daher oft vereinfachend abgeleitet oder die Gedankengänge nur qualitativ geschildert; für detailliertere Begründungen ist die Spezialliteratur zu konsultieren.

Der erste Teil des Bandes II schildert die Struktur isolierter Moleküle und die zur Strukturaufklärung verwendeten Verfahren. Damit dieser Band separat von Band I lesbar ist, wird zunächst kurz die chemische Konstitution von Makromolekülen repetiert (Kap. 2); zum Vertiefen ist Band I heranzuziehen. Um den Band II weitgehend unabhängig von Band I zu machen, war es notwendig, in Kapitel 2 und auch in einigen anderen Kapiteln einige wenige Abschnitte und Abbildungen des Bandes I zu wiederholen, mit geringen Ausnahmen allerdings nicht *verbatim*. In den Kap. 3 und 4 werden dann die Mikro- und Makrokonformationen von Makromolekülen beschrieben. Dieser Teil schliesst mit einem Kapitel 5 über Streuverfahren ab, den wichtigsten Methoden zum Bestimmen der globalen Struktur von Makromolekülen.

Der zweite Teil befasst sich mit der physikalischen Struktur von Molekülverbänden in amorphen Zuständen, Schmelzen und konzentrierten Lösungen (Kap. 6), im kristallinen Zustand (Kap. 7), in Mesophasen (Kap. 8), sowie in und an Grenzflächen (Kap. 9).

Im dritten Teil werden Makromoleküle in Lösungen diskutiert, und zwar deren Thermodynamik (Kap. 10), ihre Transporteigenschaften (Kap. 11) und, wegen ihrer grossen theoretischen und praktischen Bedeutung in einem besonderen Kapitel, die Viskosität verdünnter Lösungen (Kap. 12).

Der vierte Teil ist den Eigenschaften von Schmelzen gewidmet: zunächst den thermischen Eigenschaften einschl. den thermischen Umwandlungen (Kap. 13), dann der Moleküldynamik (Kap. 14) und schliesslich der Schmelzeviskosität (Kap. 15).

Der fünfte und letzte Teil ist den mechanischen Eigenschaften von polymeren Festkörpern gewidmet: Elastizität (Kap. 16), Viskoelastizität (Kap. 17) und Bruchverhalten (Kap. 18). Die in Band I der 5. Auflage enthaltenen Kapitel über elektrische und optische Eigenschaften werden wegen ihrer grossen technischen Bedeutung nunmehr im Band IV der 6. Auflage behandelt. Der Band II der 6. Auflage schliesst dann mit einem Anhang (Kap. 19) ab, der SI-Grundeinheiten, Umrechnungsfaktoren usw. auflistet.

### 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 ...

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

\*) *Operâ e dispersis passi optimorum autorum, verterum recentium exemplis potissimum, tum etiam praeceptis quibusdam operosè collecta, adhibitsq; ratione experientia, quanta potuit esse, methodo accuratâ explicata & in integrum corpus redacta.*

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.  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-$  (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.  $\text{H}_2\text{O}$  aus  $-\text{OH} + \text{HOOC}-$

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

*p*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
∴	entspricht (IUPAC: ≐)	×	Multiplikation (Matrizen)
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

- $\langle \rangle$  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
- $\bar{\quad}$  Mittelwertsstrich, z.B.  $\bar{M}_n$  = Zahlenmittel der Molmasse  $M$

## HOCHGESTELLTE SYMBOLE HINTER EINEM BUCHSTABEN

- $^\circ$  Winkelgrad
- ' Winkelminute
- " Winkelsekunde
- o 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-te Ordnung eines Momentes (immer in Klammern, um Verwechslungen mit der q-ten Potenz zu vermeiden)
- ‡ aktivierte Grösse, z.B.  $E^\ddagger$  = Aktivierungsenergie
- a allgemeiner Exponent in  $P = K_P M^a$  ( $P$  = Eigenschaft)
- q allgemeiner Exponent mit wechselnder Bedeutung
- $\alpha$  Exponent in der Grenzviskositätszahl/Molmasse-Beziehung  $[\eta] = K_\nu M^\alpha$
- $\nu$  Exponent in der Beziehung  $\langle s^2 \rangle^{1/2} = K_s M^\nu$
- $\epsilon$  Exponent in der Beziehung  $\eta_0 = K_\eta M^\epsilon$
- $\delta$  Exponent in der Beziehung  $D = K_D M^\delta$
- $\varsigma$  Exponent in der Beziehung  $S = K_S M^\varsigma$

## TIEFGESTELLTE SYMBOLE HINTER EINEM BUCHSTABEN

- o Grund- oder Standardzustand (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: <i>catena</i> ), z.B. Netzwerkkette
c	kritisch (nur bei thermodynamischen Grenztemperaturen, weil dort international gebräuchlich, sonst "crit").
cl	Korrelation ( $L_{cl}$ = Korrelationslänge)
comb	Kombination
cr	kristallin
crit	kritisch
cryst	Kristallisation
cycl	ringförmig (cyclisch)
D	bezogen auf Diffusion
e	Verhakung, Verschlaufung (E: entanglement)
el	elastisch
eff	effektiv
end	Endgruppe
eq	Gleichgewicht (L: <i>aequilibrium</i> )
exc	Exzess (Überschuss)
F	Füllstoff
f	biegsam, Biege- (E: flexural)
G	Glaszustand
g	beliebige statistische Wichtung, z. B. n, m, z oder x, w, Z
H	hydrodynamisch effektive Grösse oder Hydratation
h	hydrodynamisch (z.B. h,D bei der Diffusion, h,v bei der Viskosität)
I	Initiator
i	Laufzahl, z.B. <i>i</i> . Komponente
i	isotaktische Diade (IUPAC schlägt das Symbol m = meso vor; vgl. Band I)
ii	isotaktische Triade (IUPAC: mm)
iii	isotaktische Tetrade (IUPAC: mmm)
is	heterotaktische Triade (IUPAC: mr)
lisl	Summe der heterotaktischen Triaden is + si
j	Laufzahl
k	Laufzahl
kn	Knäuel

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)
mol	Molekül
mon	Monomeres (falls M missverständlich ist)
n	Zahlenmittel
P	Polymer
p	Polymerisation, insbesondere Wachstum (E: propagation)
pol	Polymer (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. $\alpha_r$ = auf den Fadenendenabstand bezogener Ausdehnungskoeffizient eines Knäuels
rel	relativ
red	reduziert
rep	Repetiereinheit
rlx	Relaxation
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)
sph	Kugel (G: <i>sphaira</i> )
ss	syndiotaktische Triade (IUPAC: rr)
st	Startreaktion
T	Temperatur
t	Zeit
t	Abbruchreaktion ("Terminierung")
tr	Übertragungsreaktion ("Transfer")
u	Grundbaustein, Monomereinheit im Polymeren
u	Umsatz

v	Viskosität (verdünnte Lösungen; $\eta$ bei Schmelzen)
w	Massenmittel ("Gewichtsmittel")
x	Vernetzung
y	Streckgrenze (E: yield)
z	z-Mittel
$\eta$	Viskosität (in Schmelzen; $\nu$ bei verdünnten Lösungen)

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); $\mu$ -net = Mikronetzwerk
per	periodisch
r	statistisch im Sinne einer Bernoulli-Verteilung (E: random)
sipn	semi-interpenetrierendes Netzwerk
stat	statistisch (mit un spezifizierter Verteilung)
sr	sternförmig (IUPAC empfiehlt star sowie f-star, wenn die Funktionalität des Kerns bekannt ist; <i>f</i> ist dann eine Zahl)
st	syndiotaktisch

tit threodiisotaktisch  
 tt trans-taktisch

ANDERE ABKÜRZUNGEN (Abkürzungen von Polymernamen siehe Kap. 19.4)

AIBN *N,N'*-Azobisisobutyronitril

BPO Dibenzoylperoxid

Bu Butylgruppe (*i*Bu = Isobutyl, *s*Bu = sekundäre Butylgruppe, *t*Bu = tertiäre Butylgruppe. Die normale Butylgruppe wird nach IUPAC unlogischerweise *nicht* durch *n*Bu gekennzeichnet, sondern lediglich durch Bu!)

C Katalysator (C\* = aktiver Katalysator oder aktives Katalysatorzentrum)

cell Cellulose

Cp Cyclopentadienyl(gruppe)

DMF *N,N*-Dimethylformamid

DMSO Dimethylsulfoxid

Et Ethyl(gruppe)

G gauche

GLC Glucose

GPC Gelpermeationschromatographie

glc Glucosegruppe

I Initiator

IR Infrarot

L Lösungsmittel

LC flüssig-kristallin (E: liquid crystalline)

MC Hauptkette (E: main chain)

Me Methyl(gruppe)

Mt Metall(atom)

NMR Magnetische Kernresonanz

P Polymeres

Ph Phenyl(gruppe)

Pr Propyl(gruppe)

SC Seitenkette (E: side chain)

SEC Ausschlusschromatographie

THF Tetrahydrofuran

UV Ultraviolett

## SYMBOLE

Symbole folgen im Allgemeinen den Empfehlungen der IUPAC-Kommissionen; Abweichungen sind gekennzeichnet.

- A* Absorptionsvermögen ( $A = \lg(I_0/I) = \lg(1/\tau)$ ); früher: Extinktion
- A* Fläche
- A* Helmholtz-Energie ( $A = U - TS$ ); früher: Freie Energie
- A*<sup>‡</sup> Aktionskonstante (in  $k = A^\ddagger \exp(-E^\ddagger/RT)$ )
- A*<sub>2</sub> Zweiter (thermodynamischer) Virialkoeffizient; *A*<sub>3</sub> = dritter Virialkoeffizient
- a* Thermodynamische Aktivität
- a* Linearer Absorptionskoeffizient ( $a = (1/L) \lg(I_0/I)$ )
- a*<sub>T</sub> Verschiebungsfaktor in der WLF-Gleichung
- b* Bindungslänge; *b*<sub>eff</sub> = effektive Bindungslänge
- C* Zahlenkonzentration (Anzahl Einheiten pro totales Volumen); siehe auch *c*
- C* Übertragungskonstante (immer mit Index, z.B. *C*<sub>g</sub> bei einem Regler)
- C* Wärmekapazität (meist in J/K); *C*<sub>m</sub> = molare Wärmekapazität (z.B. in J/(mol K))
- C* Elektrische Kapazität
- C*<sub>N</sub> Charakteristisches Verhältnis in der Knäuelstatistik; *C*<sub>∞</sub> = charakteristisches Verhältnis bei unendlich hoher Molmasse)
- C*<sub>p</sub> Wärmekapazität bei konstantem Druck
- C*<sub>tr</sub> Übertragungskonstante bei Polyreaktionen ( $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ )
- c* Spezifische Wärmekapazität (meist in J/(g K)); *c*<sub>p</sub> = isobare spezifische Wärmekapazität; *c*<sub>v</sub> = isochore spezifische Wärmekapazität. Früher: spezifische Wärme
- c* Massekonzentration (= (Masse Gelöstes)/(Volumen Lösung), "Gewichtskonzentration". IUPAC schlägt für diese Grösse den Namen "Massedichte" und das Symbol  $\rho$  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 (vgl. dazu Kap. 19.3).
- c*<sub>p</sub> Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
- $\hat{c}$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum oder Schallgeschwindigkeit (je nach Kapitel)
- D* Diffusionskoeffizient; *D*<sub>tot</sub> = Rotationskoeffizient
- D* Zugnachgiebigkeit
- d* Durchmesser von kompakten Teilchen (Kugeln, Stäbchen, Scheibchen)
- d* Dimensionalität
- E* Energie
- E* Elastizitätsmodul (Young-Modul)
- E* Elektrische Feldstärke
- e* Elementarladung

<i>e</i>	Parameter in der <i>Q,e</i> -Copolymerisationsgleichung
<i>e</i>	Kohäsionsenergiedichte
<i>e</i>	Dehnungs- oder Scherkomponenten (Tensoren)
<i>F</i>	Kraft
<i>f</i>	Bruchteil (soweit nicht spezifiziert als Stoffmengenanteil (= "Molenbruch") <i>x</i> , Massenanteil ("Massenbruch") <i>w</i> , Volumenanteil (Volumenbruch) <i>φ</i> , usw.)
<i>f</i>	Funktionalität (falls Verwechslungsgefahr: <i>f<sub>o</sub></i> )
<i>G</i>	Gibbs-Energie ( $G = H - TS$ ); früher: Freie Enthalpie
<i>G</i>	Schermodul, $G'$ = Scherspeichermodul, $G_N^o$ = Plateau-Modul
<i>G</i>	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 ( $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ 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<sub>B</sub></i>	Boltzmann-Konstante ( $k_B = R/N_A \approx 1,381 \cdot 10^{-23}$ J K <sup>-1</sup> )
<i>L</i>	Länge; $L_{cont}$ = Konturlänge (Länge der physikalisch maximal gestreckten Kette); $L_K$ = 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>	Moment

<i>M</i>	Molmasse (physikalische Einheit Masse/Stoffmenge, z.B. g/mol)
<i>M<sub>r</sub></i>	Relative Molmasse = relative Molekülmasse = "Molekulargewicht" (physikalische Einheit 1 = "dimensionslos")
<i>m</i>	Masse
<i>N</i>	Zahl
<i>N<sub>A</sub></i>	Avogadro-Konstante ( $N_A \approx 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
<i>n</i>	Stoffmenge einer Substanz (in mol); früher: Molzahl
<i>n</i>	Brechungsindex
<i>P</i>	Permeationskoeffizient ( $P = DS$ )
<i>P</i>	Leistung
<i>P</i>	Perrin-Faktor (Ellipsoide)
<i>p</i>	Wahrscheinlichkeit (E: probability)
<i>p</i>	Druck
<i>p</i>	Reaktionsausmass (z.B. $p_A$ = Umsatz an Gruppen A)
<i>p</i>	Anzahl konformativer Repetiereinheiten pro Helixwindung
<i>p</i>	Dipolmoment
<i>Q</i>	Elektrizitätsmenge
<i>Q</i>	Wärme
<i>Q</i>	Parameter in der <i>Q,e</i> -Copolymerisationsgleichung
<i>Q</i>	Polymolekularitätsindex, z.B. $Q = \bar{M}_w/\bar{M}_n$
<i>Q</i>	Wechselweise verwendeter Hilfsparameter für kompliziertere physikalische Größen, die nur in dem betreffenden Unterkapitel vorkommen
<i>q</i>	Ladung eines Ions
<i>q</i>	Wechselweise verwendeter Hilfsparameter für kompliziertere physikalische Größen, die nur in dem betreffenden Unterkapitel vorkommen
<i>q</i>	Streufunction (Kap. 5)
<i>R</i>	Allgemeine Gaskonstante ( $R = 8,314 \text{ 510 J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
<i>R</i>	Elektrischer Widerstand
<i>R</i>	Dichroitisches Verhältnis
<i>R</i>	Reaktionsgeschwindigkeit, z.B. $R_p$ = Polymerisationsgeschwindigkeit
<i>R</i>	Radius. Die jeweiligen Indices bedeuten: D = aus Diffusionsmessungen (Stokes-Radius); eq = bei äquivalenter Kugel (aus den äusseren Abmessungen); sph = für äquivalente Kugeln; H = hydrodynamischer Wert; S = aus Sedimentation; v = aus der Viskosität verdünnter Lösungen (Einstein-Radius)
<i>R<sub>0</sub></i>	Rayleigh-Verhältnis der Streuintensitäten
<i>r</i>	Radius
<i>r</i>	Fadenendenabstand; $r_{\text{cont}}$ = konventionelle Konturlänge (= Abstand der Fadenenden einer Kette in all-trans-Konformation)
<i>r</i>	Copolymerisationsparameter
<i>r<sub>0</sub></i>	Anfangsverhältnis der Stoffmengen an Gruppen bei der Polykondensation
<i>S</i>	Entropie
<i>S</i>	Löslichkeitskoeffizient

- S* Sedimentationskoeffizient (in der Literatur als *s*, was jedoch leicht mit dem gleichen IUPAC-Symbol *s* für den Trägheitsradius verwechselt werden kann)
- S* Nachgiebigkeitskonstante
- s* Trägheitsradius (IUPAC); in der Literatur oft als  $R_g$
- 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  $\theta$  (was fälschlicherweise meist mit dem in der makromolekularen Wissenschaft für die Theta-Temperatur verwendeten Symbol  $\Theta$  identifiziert wird). DIN schlägt für Celsius-Temperaturen die Symbole *t* oder  $\vartheta$  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 = Anzahl der Monomereinheiten pro Molekül (nicht: Anzahl der *Repetiereinheiten*; siehe *Y*)
- X* Elektrischer Widerstand
- x* Stoffmengenanteil ("Molenbruch"), z.B.  $x_A$  = Stoffmengenanteil an A
- x<sub>br</sub>* Verzweigungsgrad
- Y* Brechungsindexinkrement (=  $dn/dc$ )
- Y* Polymerisationsgrad = Anzahl der *Repetiereinheiten* pro Molekül
- y* Ausbeute an Substanz (E: yield)
- Z* Stosszahl
- 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

- $\alpha$  Winkel, insbesondere Rotationswinkel der optischen Aktivität
- $\alpha$  Linearer Aufweitungsfaktor von Substanzen oder Knäueln ( $\alpha_D$  bei Bezug auf Diffusionsmessungen,  $\alpha_h$  bei Bezug auf hydrodynamische Abmessungen (allgemein),  $\alpha_r$  bei Bezug auf den Fadenendenabstand,  $\alpha_s$  bei Bezug auf den Trägheitsradius  $s$ ,  $\alpha_v$  bei Bezug auf die Viskosität verdünnter Lösungen)
- $\alpha$  Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (in der Literatur oft als  $\beta$  bezeichnet, dann mit  $\alpha$  für den kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten)
- $\alpha$  Kristallinitätsgrad (jeweils mit Index für die entsprechende Methode, z.B. X bei Röntgenmessungen)
- $\alpha$  Elektrische Polarisierbarkeit eines Moleküls
- [ $\alpha$ ] "Spezifische" optische Drehung
- $\beta$  Winkel
- $\beta$  Druckkoeffizient
- $\beta$  Kubischer Ausdehnungskoeffizient (in der Literatur oft als  $\alpha$  bezeichnet, dann mit  $\beta$  für den linearen Ausdehnungskoeffizienten)
- $\beta$  Integral des ausgeschlossenen Volumens
- $\Gamma_H$  Parameter der Vorzugssolvatation (Vorzugshydratation)
- $\gamma$  Winkel
- $\gamma$  Oberflächenspannung, Grenzflächenenergie
- $\gamma$  Vernetzungsindex
- $\dot{\gamma}$  Geschwindigkeitsgefälle = Schergeschwindigkeit = Geschwindigkeitsgradient
- $\delta$  Verlustwinkel
- $\delta$  Löslichkeitsparameter
- $\delta$  Chemische Verschiebung
- $\epsilon$  Lineare Dehnung [ $\epsilon = (L - L_0)/L_0$ ]
- $\epsilon$  Energie pro Molekül
- $\epsilon$  Erwartung
- $\epsilon_r$  Relative Permittivität (früher: Dielektrizitätskonstante)
- $\zeta$  Verhältnis  $R_h/R_s$  von hydrodynamischen Radien zu Trägheitsradien, z.B.  $\zeta_{sph}$  bei Kugeln,  $\zeta_{cn}$  bei Knäueln
- $\eta$  Dynamische Viskosität, z.B.  $\eta_0$  = Ruhe-Viskosität,  $\eta_1$  = Viskosität des Lösungsmittels
- $\eta_i$  Relatives Viskositätsinkrement ("spezifische Viskosität"),  $\eta_i = (\eta - \eta_1)/\eta_1$
- $\eta_{inh}$  Inhärente Viskosität, logarithmische Viskositätszahl,  $\eta_{inh} = (\ln \eta)/c$
- $\eta_r$  Viskositätsverhältnis ("relative Viskosität"),  $\eta_r = \eta/\eta_1$
- $\eta_{red}$  Reduzierte Viskosität, Viskositätszahl,  $\eta_{red} = (\eta - \eta_1)/(\eta_1 c)$
- $\eta_{sp}$  Spezifische Viskosität (=  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ ). IUPAC schlägt für diese Größe den Namen "relatives Viskositätsinkrement" und das Symbol  $\eta_i$  vor. Das Symbol  $\eta_i$  ist jedoch leicht mit dem Symbol  $\eta_i$  für die Viskosität der Substanz  $i$  zu verwechseln und wird daher nicht in diesem Buch verwendet
- [ $\eta$ ] Grenzviskositätszahl (Staudinger-Index, intrinsic viscosity),  $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_c \equiv \eta_{red}$ . Die Grenzviskositätszahl wird in DIN 1342  $J_o$  genannt

$\Theta$	Charakteristische Temperatur, insbesondere Theta-Temperatur
$\theta$	Winkel, insbesondere Torsionswinkel (makromolekulare Konvention)
$\vartheta$	Winkel, insbesondere Phasenwinkel bzw. Torsionswinkel (organisch-chemische Konvention)
$\kappa$	Isotherme (kubische) Kompressibilität
$\kappa$	Enthalpischer Wechselwirkungsparameter in der Theorie der Lösungen
$\Lambda$	Achsenverhältnis bei Stäbchen (Länge/Durchmesser) oder Rotationsellipsoiden (Hauptachse/Nebenachse)
$\lambda$	Wellenlänge ( $\lambda_0$ = Wellenlänge des Einfallslichtes)
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Verstreckungsverhältnis, $\lambda = L/L_0$
$\mu$	Chemisches Potential
$\mu$	Moment (Verteilungen)
$\mu$	Dipolmoment
$\mu$	Poisson-Verhältnis
$\nu$	Moment (Verteilungen), bezogen auf einen Referenzwert
$\nu$	Kinetische Kettenlänge
$\nu$	Frequenz
$\nu$	Effektive Stoffmengenkonzentration an Netzketten
$\nu$	Geschwindigkeit
$\Xi$	Zustandssumme
$\xi$	Reibungskoeffizient. IUPAC empfiehlt $f$ , was jedoch mit dem gleichen Symbol für den Anteil ("Fraktion") kollidiert.
$\Pi$	Osmotischer Druck
$\pi$	Mathematische Konstante $pi$
$\rho$	Dichte (= Masse/Volumen der jeweils gleichen Materie), z.B. Masse Substanz A pro Volumen Substanz A. $\rho$ wird von IUPAC auch für andere "Dichten" verwendet, z.B. für die Zahlenkonzentration $C$ ("Zahldichte")
$\rho$	Elektrischer Volumenwiderstand
$\sigma$	Mechanische Spannung; $\sigma_{11}$ = Normalspannung, $\sigma_{21}$ = Scherspannung
$\sigma$	Standardabweichung
$\sigma$	Behinderungsparameter (sterischer Faktor)
$\sigma$	Kooperativität
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\zeta$	Kopplungsgrad von Ketten bei Schulz-Zimm-Verteilungen; $\zeta = \overline{M}_n / (\overline{M}_w - \overline{M}_n)$
$\tau$	Bindungswinkel (Valenzwinkel)
$\tau$	Relaxationszeit
$\tau$	Scherspannung (= $\sigma_{21}$ )
$\tau_i$	Innere Durchlässigkeit (Transmission, Durchlässigkeitsfaktor)

$\Phi$	Flory-Parameter; $\Phi_{\theta}$ = Flory-Konstante (Theta-Zustand)
$[\Phi]$	"Molare" optische Drehung
$\phi$	Volumenanteil (Volumenbruch)
$\phi$	Winkel
$\varphi(r)$	Potential zwischen zwei durch einen Abstand $r$ getrennten Segmenten
$\chi$	Wechselwirkungsparameter bei der Theorie der Lösungen (Flory-Huggins-Parameter)
$\psi$	Simha-Faktor für Ellipsoide
$\psi$	Entropischer Wechselwirkungsfaktor in der Theorie der Lösungen
$\Omega$	Winkel
$\Omega$	Thermodynamische Wahrscheinlichkeit
$\Omega$	Schiefe einer Verteilung
$\omega$	Winkel­frequenz, Winkel­geschwindigkeit

## Inhaltsverzeichnis

Weiterführende Literatur und Quellennachweise befinden sich jeweils am Kapitelende.

Motto .....	V
Vorworte .....	VII
Verzeichnis der Abkürzungen .....	IX

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
----------------------------	----------

### Einzelne Makromoleküle

<b>2. Chemische Struktur .....</b>	<b>4</b>
2.1 Konstitution .....	4
2.1.1. Einfache Ketten .....	4
2.1.2. Bezeichnungen einfacher Ketten .....	6
2.1.3. Polymerarchitektur .....	8
Lineare Polymere .....	8
Verzweigte Polymere .....	9
2.1.4. Konstitutionell höherdimensionale Makromoleküle .....	10
2.2. Konfiguration .....	12
2.2.1. Grundbegriffe .....	12
2.2.2. Konfigurationsstatistik .....	13
2.3. Polymerisationsgrade und Molmassen .....	15
2.3.1. Übersicht .....	15
2.3.2. Molekülmassen, Molekulargewichte und Molmassen .....	16
2.3.3. Statistische Gewichte .....	17
2.3.4. Einfache Mittelwerte der Molmassen .....	19
2.3.5. Komplexere Mittelwerte der Molmassen .....	21
Einfache hydrodynamische Mittelwerte .....	21
Zusammengesetzte hydrodynamische Mittelwerte .....	21
2.3.6. Mittelwerte der Polymerisationsgrade .....	23
2.3.7. Mittelwerte anderer Eigenschaften .....	23
2.3.8. Momente .....	24
2.3.9. Molekulare Uneinheitlichkeit .....	25
2.3.10. Konstitutionelle Uneinheitlichkeit .....	25
2.3.11. Bestimmung von Molmassen .....	28
2.4. Verteilungsfunktionen .....	29
2.4.1. Darstellung von Verteilungsfunktionen .....	29
2.4.2. Gauss-Verteilung .....	31
2.4.3. Logarithmische Normalverteilung .....	33
2.4.4. Poisson-Verteilung .....	35
2.4.5. Schulz-Zimm- und Schulz-Flory-Verteilung .....	35

2.4.6.	Generalisierte Exponentialverteilungen .....	36
2.4.7.	Bestimmung von Molmassenverteilungen .....	37
	Historische Notizen .....	38
<b>3.</b>	<b>Mikrokonformationen .....</b>	<b>40</b>
3.1.	Grundlagen .....	40
3.2.	Lokale Konformationen .....	41
3.2.1.	Definitionen .....	41
3.2.2.	Rotationspotentiale .....	42
3.2.3.	Konstitutionseinflüsse .....	44
3.3.	Sequenzen von Mikrokonformationen .....	46
3.3.1.	Einleitung .....	46
3.3.2.	Helices .....	47
3.3.3.	Einfluss der Konstitution und Konfiguration .....	49
3.4.	Optische Aktivität .....	52
3.4.1.	Grundlagen .....	52
	Zirkulardichroismus .....	53
	Optische Aktivität .....	53
	Optische Rotationsdispersion .....	54
3.4.2.	Einfluss der Struktur .....	55
	Poly( $\alpha$ -aminosäure)n und Proteine .....	55
	Poly(1-olefin)e .....	58
	Copolymere .....	59
3.5.	Umwandlungen von Konformationen .....	60
3.5.1.	Phänomene .....	60
3.5.2.	Thermodynamik .....	61
3.5.3.	Kinetik .....	63
	Historische Notizen .....	64
<b>4.</b>	<b>Makrokonformationen .....</b>	<b>66</b>
4.1.	Übersicht .....	66
4.1.1.	Einleitung .....	66
4.1.2.	Konformation in Lösungen .....	67
	Helices in Lösungen .....	68
	Partielle Helices in Lösung .....	68
4.2.	Kompakte Moleküle .....	70
4.2.1.	Einführung .....	70
4.2.2.	Sphäroide .....	71
	Kugeln .....	71
	Ellipsoide .....	73
4.2.3.	Stäbchen .....	73
4.3.	Ungestörte Knäuel linearer Ketten .....	75
4.3.1.	Konturlängen .....	75
4.3.2.	Trägheitsradien .....	77
4.3.3.	Knäueltypen .....	79
4.3.4.	Molekülmodelle .....	80

	Irrflug-Kette .....	80
	Segment-Kette .....	83
	Valenzwinkel-Kette mit freier Drehbarkeit .....	84
	Valenzwinkel-Kette mit behinderter Drehbarkeit .....	85
	RIS-Modell .....	86
4.3.5.	Flexibilität von Ketten .....	89
	Sterischer Faktor (Behinderungsparameter) .....	89
	Charakteristisches Verhältnis .....	90
	Kuhn-Längen .....	91
	Persistenzlänge .....	92
4.3.6.	Trägheitsradien .....	92
4.3.7.	Knäueldichte .....	94
4.3.8.	Verteilung der Fadenendenabstände .....	97
4.3.9.	Wurmartige Ketten .....	98
4.4.	Gestörte Knäuel linearer Ketten .....	101
	4.4.1. Ausgeschlossene Volumina .....	101
	4.4.2. Aufweitungsfaktoren .....	102
	4.4.3. Helicale wurmartige Ketten .....	104
	4.4.4. Einfluss der Molmasse .....	106
	4.4.5. Einfluss der Polymolekularität .....	109
	4.4.6. Temperaturabhängigkeit der Trägheitsradien .....	110
4.5.	Ringförmige Makromoleküle .....	111
4.6.	Verzweigte Makromoleküle .....	112
	4.6.1. Einleitung .....	112
	4.6.2. Sternmoleküle .....	113
	4.6.3. Dendrimer-Moleküle .....	115
	4.6.4. Hyperverzweigte Moleküle .....	116
	4.6.5. Kamm-Moleküle .....	116
4.7.	Skalierung .....	118
	4.7.1. Einführung .....	118
	4.7.2. Fraktale .....	118
	4.7.3. Selbstähnlichkeit .....	120
4.8.	Atomistische und molekulare Modellierung .....	122
	4.8.1. Einführung .....	122
	4.8.2. Methoden .....	123
	Gruppeninkrement-Methoden .....	123
	Gittermethoden .....	123
	Gitterfreie Methoden .....	125
	4.8.3. Atomistische Kraftfelder .....	126
A-4.	Anhang .....	130
	A-4.1. Valenzwinkel-Kette mit freier Drehbarkeit .....	130
	A-4.2. Beziehung zwischen Fadenendenabstand und Trägheitsradius bei Phantom-Ketten .....	131
	A-4.3. Verteilung der Fadenendenabstände .....	133
	Historische Notizen .....	134
	Kraftfeld-Bibliographie .....	134

<b>5. Streumethoden</b>	138
5.1. Übersicht	138
5.2. Statische Lichtstreuung: Rayleigh-Bereich	139
5.2.1. Grundlagen	139
5.2.2. Copolymere	143
5.2.3. Konzentrationsabhängigkeit	144
5.2.4. Mischlöser	146
5.3. Statische Lichtstreuung: Debye-Bereich	149
5.3.1. Grundlagen	149
5.3.2. Streufunktion	150
5.3.3. Zimm-Diagramm	152
5.3.4. Einfluss der Teilchengestalt	153
Kugeln	153
Stäbchen	153
Statistische Knäuel	154
Wurmartige Ketten	156
Sternmoleküle	158
Kammoleküle	159
5.4. Röntgenkleinwinkelstreuung	160
5.4.1. Grundlagen	160
5.4.2. Streufunktionen	163
Knäuel	163
Verzweigte Polymere	165
5.5. Neutronenkleinwinkelstreuung	166
Historische Notizen	168

**Molekülverbände**

<b>6. Ungeordnete kondensierte Systeme</b>	170
6.1. Amorphe Polymere	170
6.1.1. Struktur	170
6.1.2. Dichte	172
6.2. Polymerschmelzen	174
6.2.1. Mikrokonformationen	174
6.2.2. Makrokonformationen	175
6.3. Mässig konzentrierte Lösungen	176
6.3.1. Konzentrationsbereiche	176
6.3.2. Temperaturabhängigkeit der Knäueldimensionen	177
6.3.3. Verschlaufungen	179
6.3.4. Blobs	180
6.3.5. Trägheitsradien von Sternmolekülen	182
Historische Notizen	183
<b>7. Kristalline Zustände</b>	185
7.1. Kristallstrukturen	185

7.1.1.	Definitionen des Kristalls .....	185
7.1.2.	Gitterstrukturen .....	185
7.1.3.	Symmetrie-Eigenschaften .....	187
7.1.4.	Röntgenstrukturanalyse .....	189
7.1.5.	Gitterkonstanten .....	193
7.1.6.	Gitterstrukturen .....	195
7.1.7.	Polymorphie .....	197
7.1.8.	Isomorphie .....	198
7.1.9.	Einheitszellen .....	198
7.2.	Kristallitstrukturen .....	199
7.2.1.	Fransenmizellen .....	199
7.2.2.	Polymereinkristalle .....	200
7.3.	Kristallisation .....	206
7.3.1.	Keimbildung .....	207
	Homogene Keimbildung .....	207
	Heterogene Keimbildung .....	208
	Keimbildner .....	209
	Kristallisation aus Lösungen .....	209
	Kristallisation aus Schmelzen .....	211
7.3.2.	Kristallisationsgeschwindigkeit .....	212
7.4.	Überstrukturen .....	215
7.4.1.	Sphärolithe .....	216
7.4.2.	Andere Überstrukturen .....	217
7.4.3.	Einfluss der Kristallisationsbedingungen .....	218
7.5.	Kristallinität .....	221
7.5.1.	Ideale Kristalle .....	221
7.5.2.	Kristallisierbarkeit und Kristallinität .....	221
7.5.3.	Gitterdefekte .....	222
7.5.4.	Ein- und Zweiphasen-Modelle .....	223
7.5.5.	Röntgenographie .....	224
7.5.6.	Dichte-Messungen .....	225
7.5.7.	Kalorimetrie .....	226
7.5.8.	Infrarot-Spektroskopie .....	226
7.5.9.	Indirekte Methoden .....	227
7.6.	Orientierung .....	227
7.6.1.	Röntgen-Interferenzen .....	227
7.6.2.	Optische Doppelbrechung .....	228
7.6.3.	Schallfortpflanzung .....	229
7.6.4.	Infrarotdichroismus .....	230
7.6.5.	Polarisierte Fluoreszenz .....	231
	Historische Notizen .....	231
8.	<b>Mesophasen</b> .....	235
8.1.	Einführung .....	235
8.1.1.	Klassen von Mesophasen .....	235
8.1.2.	Andere Mesophasen .....	236

8.2.	Mesomorphe Zustände .....	237
8.2.1.	Mesogene .....	237
8.2.2.	Anordnung der Mesogene .....	239
8.3.	Lyotrope Flüssigkristalle .....	240
8.3.1.	Übersicht .....	240
8.3.2.	Phasentrennung .....	242
	Onsager-Theorie .....	243
	Flory-Theorie .....	243
8.3.3.	Chemische Potentiale .....	247
8.3.4.	Orientierung der Mesogene .....	250
8.3.5.	Amphotrope Flüssigkristalle .....	251
8.4.	Thermotrope Flüssigkristalle .....	252
8.4.1.	Strukturelle Voraussetzungen .....	253
8.4.2.	Strukturen in Mesophasen .....	254
8.4.3.	Eigenschaften von Mesophasen .....	255
8.5.	Blockpolymere .....	257
8.5.1.	Übersicht .....	257
8.5.2.	Thermotrope Domänen .....	257
8.5.3.	Lyotrope Strukturen .....	262
8.6.	Ionomere .....	264
	Historische Notizen .....	265
<b>9.</b>	<b>Polymere in und an Grenzflächen .....</b>	<b>268</b>
9.1.	Oberflächen von Polymeren .....	268
9.1.1.	Grundlagen .....	268
9.1.2.	Methoden .....	268
9.1.3.	Zusammensetzung .....	270
9.2.	Grenzflächenspannungen .....	271
9.2.1.	Grundlagen .....	271
9.2.2.	Messmethoden .....	271
9.2.3.	Zeiteffekte .....	273
9.2.4.	Oberflächenspannung von Polymerschmelzen .....	275
9.2.5.	Oberflächenspannung von Polymerlösungen .....	276
9.2.6.	Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten .....	276
9.2.7.	Kritische Oberflächenspannung Festkörper-Flüssigkeit .....	277
9.3.	Spreitung von Polymeren auf Hypophasen .....	279
9.4.	Adsorption auf festen Oberflächen .....	281
9.4.1.	Grundlagen .....	281
9.4.2.	Methoden .....	282
9.4.3.	Zeitabhängigkeit .....	283
9.4.4.	Adsorptionsgleichgewichte .....	284
9.5.	Bürsten .....	285
9.5.1.	Abstossungskräfte .....	286
9.5.2.	Blob-Theorie .....	286
9.5.3.	Rheologie .....	289
	Historische Notizen .....	290

## Lösungen

<b>10. Thermodynamik von Lösungen</b> .....	292
10.1. Phänomenologische Thermodynamik .....	292
10.1.1. Gestalt und Lösungseigenschaften .....	292
10.1.2. Thermodynamische Einteilung von Lösungen .....	293
10.1.3. Löslichkeitsparameter .....	295
Löslichkeitsparameter von Lösungsmitteln .....	296
Löslichkeitsparameter von Polymeren .....	296
Mischungsenthalpie .....	297
10.1.4. Molekulare Betrachtungen .....	299
Selbstassoziation von Lösungsmittelmolekülen .....	299
Solvatation .....	300
Vorzugssolvatation .....	300
10.1.5. Lösegeschwindigkeit .....	302
10.2. Statistische Thermodynamik .....	303
10.2.1. Einführung .....	303
10.2.2. Gittertheorie .....	304
Mischungsenthalpie .....	305
Wechselwirkungsparameter .....	305
Mischungsentropie .....	307
Gibbs-Mischungsenergie .....	308
Chemische Potentiale .....	309
Zusammenfassung .....	310
10.2.3. Phasentrennung .....	311
Lösungen amorpher Polymerer .....	311
Quasibinäre Systeme .....	312
Fäll- und Lösefraktionierung .....	313
Trübungstitration .....	315
Fällfraktionierung chemisch uneinheitlicher Polymerer ..	316
Polymerblends .....	316
Kritische Mischungstemperaturen .....	318
Kristalline Polymere .....	319
10.3. Osmotischer Druck .....	319
10.3.1. Grundlagen .....	321
10.3.2. Membranosmometrie .....	322
Semipermeable Membranen .....	322
Nichtsemipermeable Membranen .....	323
10.3.3. Ebulioskopie und Kryoskopie .....	324
10.3.4. Dampfdruckosmometrie .....	325
10.4. Virialkoeffizienten .....	326
10.4.1. Grundlagen .....	326
10.4.2. Gittertheorie .....	328
10.4.3. Einfluss des ausgeschlossenen Volumens .....	331
10.4.4. Einfluss der Molmasse .....	331
10.4.5. Einfluss der Temperatur .....	333

10.4.6.	Osmotischer Druck mässig konzentrierter Lösungen .....	334
10.5.	Assoziation und Selbstassoziation .....	336
10.5.1.	Grundlagen .....	336
10.5.2.	Offene Selbstassoziation .....	336
10.5.3.	Geschlossene Selbstassoziation .....	339
10.5.4.	Komplexierung kleiner Moleküle .....	343
10.5.5.	Polymer-Polymer-Komplexe .....	345
10.6.	Polyelektrolyte .....	348
10.6.1.	Struktur von Polyelektrolytlösungen .....	348
10.6.2.	Thermodynamische Aktivität .....	350
10.6.3.	Osmotischer Druck .....	351
10.6.4.	Gibbs-Mischungsenergie und Polyelektrolyt-Dimensionen .	353
10.7.	Gele .....	354
10.7.1.	Übersicht .....	354
10.7.2.	Quellung chemisch vernetzter Gele .....	355
10.7.3.	Quellung elektrisch geladener, chemisch vernetzter Gele ...	357
10.7.4.	Physikalisch vernetzte Gele .....	358
<b>11.</b>	<b>Transport in Lösungen .....</b>	<b>363</b>
11.1.	Translationsdiffusion .....	363
11.1.1.	Einführung .....	363
11.1.2.	Messverfahren .....	365
Klassisches Verfahren .....	365	
Dynamische Lichtstreuung .....	366	
11.1.3.	Reibungskoeffizienten der Translation .....	368
Kugeln .....	368	
Ellipsoide .....	368	
Stäbchen .....	369	
Knäuel .....	370	
11.1.4.	Diffusionskoeffizienten .....	373
Kugeln .....	373	
Stäbchen .....	375	
Knäuel .....	375	
11.1.5.	Konzentrationsabhängigkeit .....	376
11.1.6.	Mässig konzentrierte Lösungen .....	377
11.1.7.	Strukturierter Fluss .....	379
11.2.	Rotationsdiffusion .....	380
11.2.1.	Einleitung .....	380
11.2.2.	Strömungsdoppelbrechung .....	380
11.2.3.	Reibungskoeffizienten der Rotation .....	382
Kugeln und Ellipsoide .....	382	
Starre Stäbchen .....	382	
11.3.	Sedimentation .....	383
11.3.1.	Grundlagen .....	383
11.3.2.	Sedimentationsgeschwindigkeit .....	384
11.3.3.	Konzentrationsabhängigkeit .....	386

11.3.4. Molmassen .....	387
11.3.5. Sedimentationsgleichgewicht .....	389
11.3.6. Sedimentationsgleichgewicht im Dichtegradienten .....	390
11.4. Kraftfeld-Flussfraktionierung .....	391
11.5. Elektrophorese .....	392
<b>12. Viskosität verdünnter Lösungen .....</b>	<b>395</b>
12.1. Grundbegriffe .....	395
12.1.1. Definitionen .....	395
12.1.2. Experimentelle Methoden .....	396
12.2. Konzentrationsabhängigkeit .....	399
12.2.1. Nichtelektrolyte .....	399
12.2.2. Polyelektrolyte .....	402
12.3. Grenzviskositätszahlen .....	405
12.3.1. Mittelwerte .....	405
12.3.2. Hydrodynamische Volumina .....	407
12.3.3. Kugeln .....	407
12.3.4. Ellipsoide .....	408
12.3.5. Stäbchen .....	410
12.3.6. Ungestörte Knäuel .....	411
$\alpha$ -Werte .....	412
$K_V$ -Werte .....	413
Hydrodynamische Radien .....	414
12.3.7. Gestörte Knäuel .....	416
12.3.8. Verzweigte Polymermoleküle .....	417
Statistisch verzweigte Polymere .....	418
Sternpolymere .....	420
Hyperverzweigte Polymere .....	420
Dendrimere .....	421
Kammpolymere .....	422
12.3.9. Scheibchen .....	423
12.3.10. Polyelektrolyte .....	423
A 12. Anhang: Flory-Konstanten .....	423
Historische Notizen .....	424

## Schmelzen

<b>13. Thermische Eigenschaften .....</b>	<b>426</b>
13.1. Grundlagen .....	426
13.1.1. Einführung .....	426
13.1.2. Stoffzustände .....	427
13.1.3. Ordnungen von Zustandsumwandlungen .....	427
13.1.4. Methoden .....	430
13.2. Molekülbewegungen .....	432
13.2.1. Thermische Ausdehnung .....	432

13.2.2.	Wärmekapazität .....	433
13.2.3.	Wärmeleitfähigkeit .....	435
13.2.4.	Thermische Relaxationen .....	436
13.3.	Schmelzprozesse .....	438
13.3.1.	Grundlagen .....	438
13.3.2.	Einfluss der Morphologie .....	439
	Definition der Schmelztemperatur .....	439
	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit .....	440
	Einfluss der Kristallitgrösse .....	440
13.3.3.	Einfluss der Molmasse .....	442
13.3.4.	Einfluss der Konstitution .....	444
13.4.	Umwandlung von Flüssigkristallen .....	448
13.4.1.	Thermische Zustände .....	448
13.4.2.	Molmassenabhängigkeit .....	450
13.4.3.	Thermodynamische Grössen .....	450
13.5.	Glasübergänge .....	452
13.5.1.	Freies Volumen .....	453
13.5.2.	Molekulare Interpretationen .....	454
13.5.3.	Konstitutionseinflüsse .....	456
	Lineare Ketten .....	456
	Verzweigte Polymere .....	458
	Vernetzte Polymere .....	459
	Ionomere .....	460
13.5.4.	Weichmachung .....	461
	Äussere Weichmachung .....	461
	Innere Weichmachung .....	463
13.5.5.	Statische und dynamische Glastemperaturen .....	465
13.6.	Andere Umwandlungen und Relaxationen .....	467
14.	Transport in Polymeren .....	470
14.1.	Einleitung .....	470
14.2.	Transport in fluiden Polymerphasen .....	471
14.2.1.	Lösungsmittel in konzentrierten Polymerlösungen .....	471
14.2.2.	Polymere in Schmelzen .....	472
14.2.3.	Reptation von Polymerketten .....	474
14.2.4.	Polymerketten in Polymermatrizen .....	476
14.3.	Transport kleiner Moleküle durch Polymermatrizen .....	478
14.3.1.	Übersicht .....	478
14.3.2.	Permeationskoeffizienten .....	479
14.3.3.	Permeation von Gasen .....	481
14.3.4.	Permeation von Flüssigkeiten .....	483
14.4.	Transport von Polymeren durch Porenmembranen .....	484
14.4.1.	Porenmembranen .....	484
14.4.2.	Diffusion durch Poren .....	485
14.4.3.	Grössenausschlusschromatographie .....	487
	Historische Notizen .....	489

<b>15. Viskosität von Schmelzen</b> .....	491
15.1. Typen von Deformationen .....	491
15.2. Viskosimetrie .....	494
15.2.1. Typen von Viskositäten .....	494
15.2.2. Viskosimeter .....	495
15.3. Newton'sche Scherviskositäten .....	497
15.3.1. Lineare Polymere in Schmelzen .....	497
15.3.2. Rouse-Theorie .....	498
15.3.3. Korrekturen für das Rouse-Gebiet .....	499
15.3.4. Reptation .....	501
15.3.5. Nichtlineare Makromoleküle .....	502
15.4. Nicht-Newton'sche Scherviskositäten .....	504
15.4.1. Übersicht .....	504
15.4.2. Rheometrie .....	506
15.4.3. Schmelzeelastizität .....	508
15.5. Dehnviskositäten .....	509
15.5.1. Grundlagen .....	509
15.5.2. Schmelzen .....	510
15.5.3. Lösungen .....	512
Historische Notizen .....	514

## Festkörper

<b>16. Elastizität</b> .....	517
16.1. Einführung .....	517
16.2. Zugversuch .....	519
16.2.1. Grundbegriffe .....	519
Nominelle Zugwerte .....	519
Wahre Zugwerte .....	520
Spannungsweichmachung .....	521
16.2.2. Hooke'sches Gesetz .....	521
16.2.3. Poisson-Zahl .....	522
16.2.4. Prüfmethode .....	525
Zugmoduln .....	525
Biegemoduln .....	527
Moduln aus Schallgeschwindigkeiten .....	528
Gittermoduln .....	528
16.2.5. Einteilung von Polymeren .....	529
16.3. Energie-Elastizität .....	532
16.3.1. Generalisierte Hooke-Gleichung .....	533
16.3.2. Lineare Elastizitätstheorie .....	534
Spannungen .....	534
Verformungen .....	535
16.3.3. Steifheitskonstanten und Nachgiebigkeitskonstanten .....	538
Orthotrope Körper .....	537

- Orientierte Körper ..... 538
- Isotrope Körper ..... 540
- 16.3.4. Theoretische Moduln ..... 541
- 16.3.5. Reale Elastizitätsmoduln ..... 544
  - Mischungsregeln ..... 545
  - Takayanagi-Modelle ..... 546
  - Einfluss der Verarbeitung ..... 547
- 16.4. Entropie-Elastizität ..... 549
  - 16.4.1. Phänomene ..... 549
  - 16.4.2. Entropie-Elastizität einzelner Moleküle ..... 551
  - 16.4.3. Chemische Thermodynamik ..... 552
  - 16.4.4. Statische Thermodynamik ..... 555
  - 16.4.5. Modelle ..... 556
  - 16.4.6. Uniaxiale Dehnung ..... 559
  - 16.4.7. Biaxiale Dehnung ..... 561
  - 16.4.8. Dehnung realer Netzwerke ..... 561
  - 16.4.9. Scheren von Netzwerken ..... 563
- Historische Notizen ..... 565
- 17. Viskoelastizität ..... 568**
  - 17.1. Einführung ..... 568
    - 17.1.1. Übersicht ..... 568
    - 17.1.2. Definitionen ..... 568
  - 17.2. Streckgrenze ..... 571
    - 17.2.1. Considère-Diagramm ..... 571
    - 17.2.2. Molekulare Ursachen für Fließgrenzen ..... 572
    - 17.2.3. Streckgrenze und Teleskopeffekt ..... 575
    - 17.2.4. Fließkriterien ..... 576
  - 17.3. Fließbereich ..... 578
    - 17.3.1. Crazes und Scherbänder ..... 578
    - 17.3.2. Einfluss der Verhakungsdichte ..... 579
    - 17.3.3. Anteile von Crazes und Scherbändern ..... 580
    - 17.3.4. Grosse Dehnungen ..... 581
    - 17.3.5. Nachgeben als Fließprozess ..... 583
  - 17.4. Kriechen und Relaxation ..... 585
    - 17.4.1. 2-Parameter-Modelle ..... 585
    - 17.4.2. Spannungsrelaxation ..... 587
    - 17.4.3. Kriechversuch ..... 589
    - 17.4.4. 3- und 4-Parameter-Modelle ..... 590
    - 17.4.5. Boltzmannsches Superpositionsprinzip ..... 593
  - 17.5. Dynamische Beanspruchungen ..... 595
    - 17.5.1. Erzwungene Schwingungen ..... 595
    - 17.5.2. Freie Schwingungen ..... 597
    - 17.5.3. Komplexe Moduln ..... 598
    - 17.5.4. Dynamische Moduln fester Polymerer ..... 601
    - 17.5.5. Scherspeichermoduln von Schmelzen ..... 602

17.5.6. Scherspeichermoduln von Lösungen .....	606
A-17. Anhang: Alternierende Deformationen .....	608
Historische Notizen .....	609
<b>18. Bruch von Polymeren .....</b>	<b>611</b>
18.1. Einleitung .....	611
18.1.1. Definitionen .....	611
18.1.2. Einfluss der Molmasse .....	612
18.2. Zugfestigkeit .....	614
18.2.1. Einführung .....	614
18.2.2. Bruch spröder Polymerer .....	615
18.2.3. Brucheinleitung .....	618
18.2.4. Bruchfortpflanzung .....	620
18.2.5. Theoretische Zugfestigkeiten .....	622
18.3. Reale Zugfestigkeiten .....	624
18.3.1. Einleitung .....	624
18.3.2. Kritische Spannungsintensitätsfaktoren .....	625
18.3.3. Bruchzähigkeit .....	627
18.3.4. Bruch duktiler Polymerer .....	628
18.3.5. Schlagzähigkeit .....	629
Historische Notizen .....	632
<b>19. Anhang .....</b>	<b>634</b>
19.1. SI-Einheiten und IUPAC-Symbole .....	634
Tab. 19-1 Physikalische Grundgrössen und SI-Einheiten .....	634
Tab. 19-2 Abgeleitete SI-Einheiten und IUPAC-Symbole .....	635
Tab. 19-3 Neben oder mit SI-Einheiten verwendete ältere Einheiten .	636
Tab. 19-4 Vorsätze für SI-Einheiten im Dezimalsystem .....	637
Tab. 19-5 Vorsätze für binäre Systeme (Computerindustrie) .....	637
Tab. 19-6 Vorsatzzeichen in der U.S. Finanz- und Gaswirtschaft ....	638
Tab. 19-7 Römische Zahlzeichen .....	638
Tab. 19-8 Fundamentale Konstanten .....	638
Tab. 19-9 Umrechnungen von veralteten Einheiten .....	638
19.2. Verhältnisse physikalischer Grössen .....	643
19.3. Konzentrationen .....	644
19.4. Abkürzungen für Kunststoffe, Fasern, Elastomere usw. ....	645
<b>Sachregister .....</b>	<b>646</b>
<b>Englische Fachausdrücke .....</b>	<b>668</b>

# 1. Einleitung

Makromolekulare Substanzen, gewöhnlich Polymere genannt, besitzen eine ungeheure Vielfalt von chemischen und physikalischen Strukturen. Diese Strukturen rufen wiederum chemische und physikalische Eigenschaften hervor, die nicht von chemischen Elementen und niedermolekularen Verbindungen erzeugt werden können. Solchen Eigenschaften verdanken Polymere ihre eminente Rolle als Träger des Lebens und als vielseitig verwendbare Materialien (Tab. 1-1).

Niedermolekulare natürliche und synthetische Substanzen werden in Natur und Technik hauptsächlich wegen ihrer *chemischen* Eigenschaften verwendet, z.B. als Reagenzien (Chlor usw.), Energieträger (Kohlenwasserstoffe in Motoren, Zucker in Lebewesen usw.) oder Wirkstoffe (Hormone, Pharmaka, Herbizide usw.). Auch bei vielen natürlichen makromolekularen Substanzen (**Biopolymeren**) stehen die chemischen Eigenschaften im Vordergrund, z.B. bei chemischen Matrizen (Nucleinsäuren), Katalysatoren (Enzymen) und Reservestoffen (Glycogen in Tieren, Poly(alkylensäure)n in Bakterien, Amylose in Pflanzen).

Tab. 1-1 Verbrauch wichtiger organischer polymerer Stoffe im Jahre 1990 (ohne Lebensmittel; Stärke mit Lebensmitteln ca.  $1 \cdot 10^8$  t/a). Bevölkerung: 5 320 000 000 (Welt), 247 000 000 (USA). Kunststoffe, Elastomere, Klebstoffe usw. sind oft formuliert; sie enthalten noch Zusätze.

Material	Hauptsächliche polymere Komponente	Jahresverbrauch in		
		Tonnen Welt	Kilogramm/Kopf Welt	USA
<i>Brennstoffe</i>				
Brennholz, Holzkohle	Cellulose, Lignin	600 000 000	113	250
<i>Werkstoffe, Informationsträger</i>				
Bauholz	Cellulose, Lignin	900 000 000	169	474
Andere Holzmaterialien	Cellulose, Lignin	400 000 000	75	371
Papier, Pappe, Karton	Cellulose	400 000 000	75	560
Kunststoffe (nur Rohmaterialien)	verschiedene synthetische	54 500 000	12,0	113
Adhäsive, Dichtungen	verschiedene synthetische	4 500 000	0,85	
Harze für graphische Zwecke	verschiedene synthetische	940 000	0,18	
<i>Kautschuke, Elastomere</i>				
Synthetische Kautschuke	verschiedene	9 950 000	1,87	
Naturkautschuk (nur Rohmaterial)	<i>cis</i> -1,4-Poly(isopren)	4 900 000	0,92	
Thermoplastische Elastomere	verschiedene synthetische	650 000	0,12	1,04
<i>Fasern</i>				
Synthetische Fasern	verschiedene	15 900 000	3,0	16
Baumwolle	Cellulose	14 300 000	2,7	5,6
Bast- und Hartfasern	verschiedene Polysaccharide	4 000 000	0,75	0,50
Rayon, Acetatfasern	Cellulose	3 200 000	0,60	2,2
Wolle	Proteine	2 000 000	0,38	
Seide	Proteine	50 000	0,001	
<i>Verdicker</i>				
Stärke (ohne andere Anwendungen)	Amylose, Amylopectin	6 000 000	1,1	
Wasserlösliche synth. Polymere	verschiedene	4 600 000	0,86	
Gummen	verschiedene Polysaccharide	500 000	0,094	0,14
Öllösliche synthetische Polymere	verschiedene	500 000	0,094	0,22

Einige natürliche Polymere sind wegen ihrer *physikalischen* Eigenschaften bedeutsam, z.B. in der Natur als Gerüststoffe von Tieren (Kollagen) oder Pflanzen (Cellulose, Lignine) oder für menschliche Zwecke als Fasern (Seide, Wolle, Cellulose). Physikalische Eigenschaften stehen auch beim weitaus überwiegenden Teil aller synthetischen Polymeren im Vordergrund, und zwar vorwiegend das mechanische Verhalten als Festkörper. Beispiele sind Kunststoffe, Fasern und Elastomere. Die physikalischen Eigenschaften von Polymerlösungen fallen tonnagemässig weit weniger ins Gewicht. Beispiele sind hier Verdicker für Lebensmittel (wenn man von der Stärke absieht) oder Zusätze für Motorenöle (vgl. Tab. 1-1).

**Kunststoffe** (E: plastics) sind synthetische Polymere oder abgewandelte polymere Naturstoffe mit Glasübergangstemperaturen  $T_G$  oberhalb der Gebrauchstemperatur  $T$ . Chemisch unvernetzte Kunststoffe werden als **Thermoplaste** bezeichnet (E: thermoplastics), chemisch stark vernetzte als **Duroplaste** (E: thermosets). Chemisch schwach vernetzte Polymeren mit Glastemperaturen unterhalb der Gebrauchstemperatur heissen **Elastomere** (E: elastomers). **Fasern** (E: fibers) sind in der Regel "eindimensionale" Thermoplaste oder entsprechende Naturstoffe. **Thermoplastische Elastomere** (E: thermoplastic elastomers) und **elastomere Fasern** (E: elastomeric fibers) sind entsprechend schwach physikalisch vernetzte Polymere mit  $T_G < T$ .

Die physikalischen Eigenschaften von Polymeren werden zum einen von ihrer physikalischen Struktur kontrolliert und zum anderen von der Beweglichkeit der Polymermoleküle und -segmente. Die physikalische Struktur hängt aber sowohl von der chemischen Struktur der den Polymeren zugrundeliegenden Makromoleküle ab als auch von deren Wechselwirkung mit der Umgebung, d.h. mit dem Lösungsmittel in Lösungen bzw. mit anderen Polymermolekülen in Festkörpern und Schmelzen.

Das Wechselspiel zwischen Struktur und Eigenschaften wird in der Regel mit zwei grundverschiedenen Ansätzen untersucht. Chemiker stellen Polymere mit möglichst verschiedenen chemischen Strukturen her, die dann technologisch durch ihre unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften charakterisiert werden. Anschliessend werden chemische Strukturen und physikalische Eigenschaften korreliert, und zwar meist durch empirische oder semiempirische Regeln. Physiker betrachten dagegen wenn immer möglich die einfachste physikalische Struktur und leiten daraus Gesetzmässigkeiten für physikalische Eigenschaften in verschiedenen Stoffzuständen ab, oft mit intellektuell anspruchsvollen Theorien, die recht abstrakte mathematische Ansätze erfordern. Diese *globale* Betrachtungsweise besticht durch ihre Eleganz. Sie muss aber notwendigerweise die von Chemikern so hoch geschätzten *lokalen* Effekte vernachlässigen.

Das Problem lässt sich vereinfachend wie folgt darstellen. Physiker versuchen, die Funktion zu finden, nach der die Eigenschaft  $E$  von der Struktur  $S$  abhängt ( $E = AS$ ;  $E = A + BS$ ;  $E = A \exp(-BS)$  usw.). Chemiker sind dagegen hauptsächlich am Einfluss der Struktur auf die Parameter  $A$  und  $B$  interessiert. Beobachtete Eigenschaften werden dann anhand von als generell zutreffend erachteten physikalischen Theorien und Modellen diskutiert, ohne dass häufig hinterfragt wird, inwieweit die notwendigerweise vereinfachenden theoretischen Annahmen noch zutreffen.

Der vorliegende Band versucht einen Mittelweg zu gehen. Einerseits werden die verschiedenen physikalischen Theorien und Modelle samt ihren Ableitungen geschildert, häufig jedoch in vereinfachter Form und unter Verzicht auf eine rigorose mathematische Behandlung (siehe dazu die in der Bibliographie aufgeführten Lehrbücher der Physik). Andererseits wurde intensiver auf die stoffspezifischen Aspekte eingegangen als das üblicherweise in Lehrbüchern der Polymerphysik erfolgt. Weitere Informationen über einzelne Polymere finden sich in Band III (Technische Synthesen und Polymere) sowie Band IV (Technologie der Polymeren).

## Literatur zu Kap. 1

### GESCHICHTE

- W.H.Stockmayer, B.H.Zimm, When Polymer Science Looked Easy, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **35** (1984) 1  
H.-G.Elias, *Makromoleküle*, Band I, Kap. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 6. Aufl. 1999

### HANDBÜCHER

- Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (Hrsg. E. Müller), 4. Aufl., Bd. XIV (2 Teile), Thieme, Stuttgart 1961-63; 5. Aufl., Bd. E 20, *Makromolekulare Stoffe* (3 Teile), Thieme 1987  
G.W.Becker, D.Braun, Hrsg., *Kunststoff-Handbuch*, Hanser, München, 2. Ausgabe (seit 1983)  
H.Mark, C.Overberger, G.Menges, N.Bikales, Hrsg., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, 2. Aufl. 1985-1990, 19 Bde. + 2 Ergänzungsbände  
G.Allen, J.C.Bevington, Hrsg., *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon, Oxford, 7 Bde. (1989), First Supplement 1992, Second Supplement (1996), speziell Band 1 (Polymer Characterization) und Band 2 (Polymer Properties)  
J.E.Mark, Hrsg., *Physical Properties of Polymers Handbook*, AIP Press, Williston (VT) 1996 (enthält auch Datensammlungen)  
J.C.Salamone, Hrsg., *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton 1996, 12 Bände oder 1 CD-ROM. Kurzform: *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton (FL) 1999  
J.E.Mark, Hrsg., *Polymer Data Handbook*, Oxford Univ. Press, New York 1999

### DATENSAMMLUNGEN

- O.Griffin Lewis, *Physical Constants of Linear Homopolymers*, Springer, Berlin 1968  
W.J.Roff, J.R.Scott, *Handbook of Common Polymers*, Butterworths, London 1971  
B.Ellis, *Polymers - A Property Database*, Chapman & Hall, Boca Raton (FL) 1999 (CD-ROM)  
J.E.Mark, Hrsg., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York 1999  
J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, Hrsg., *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 4. Aufl. 1999  
N.A.Waterman, M.F.Ashby, Hrsg., *The Materials Selector*, Chapman & Hall, Boca Raton (FL) 1999  
D.J.David, A.Misra, *Relating Materials Properties to Structure. Handbook and Software for Polymer Calculations and Materials Properties*, Technomic Publ., Lancaster (PA) 2000

### WÖRTERBÜCHER, LEXIKA

- T.Whelan, *Polymer Technology Dictionary*, Chapman and Hall, London 1994  
M.S.M.Alger, *Polymer Science Dictionary*, Chapman and Hall, London, 2. Aufl. 1997

### BIBLIOGRAPHIEN

- O.A.Battista, *The Polymer Index*, McGraw Hill, New York 1976  
J.T.Lee, *Literature of Polymers*, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2. Aufl., **9** (1987) 62  
R.T.Adkins, Hrsg., *Information Sources in Polymers and Plastics*, K.G.Saur, New York 1989

### LEHRBÜCHER DER POLYMERPHYSIK

- F.Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience, New York 1962  
J.M.Schultz, Hrsg., *Treatise on Materials Science and Technology*, Band 10, *Properties of Solid Polymeric Materials*, Academic Press, New York 1977  
J.E.Mark, A.Eisenberg, W.W.Graessley, L.Mandelkern, J.L.Koenig, *Physical Properties of Polymers*, *Am.Chem.Soc.*, Washington (DC), 2. Aufl. 1993  
U.Eisele, *Introduction to Polymer Physics*, Springer, Berlin 1990  
W.Retting, H.M.Laun, *Kunststoff-Physik*, Hanser, München 1991  
L.H.Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York 1992  
R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, E.L.Thomas, Hrsg., *Materials Science and Technology*, Band 12, E.L.Thomas, Hrsg., *Structure und Properties of Polymers*, VCH, Weinheim 1993  
U.W.Gedde, *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London 1995  
M.Doï, *Introduction to Polymer Physics*, Oxford Univ. Press, New York 1996  
G.R.Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer, Berlin, 2. Aufl. 1997  
A.Grosberg, Hrsg., *Theoretical and Mathematical Models in Polymer Research*, Academic Press, San Diego 1998

## 2. Chemische Struktur

### 2.1. Konstitution

#### 2.1.1. Einfache Ketten

**Makromoleküle** sind grosse Moleküle (G: *makros* = gross; L: *molecula* = kleine Masse, Diminutiv von *moles* = Masse) aus Hunderten bis Millionen von Atomen. Die Atome werden wie bei kleinen Molekülen durch chemische Bindungen zusammengehalten (Band I, Kap. 2). Wie kleine Moleküle bestehen praktisch alle Makromoleküle auch aus zwei oder mehr verschiedenen Typen von Atomen, z.B. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beim Poly(oxymethylen). Makromoleküle aus nur einem einzigen Typ von Atomen sind die sehr seltene Ausnahme, z.B. der polymere Schwefel (Tab. 2-1).

**Makromoleküle** werden auch **Polymermoleküle** genannt (Band I, Kap. 1.2). Eine Kollektion gleicher Makromoleküle bildet eine **makromolekulare Substanz** (L: *substantia* = Stoff, Bestand, Wesen) bzw. ein **Polymer** (G: *polys* = viele, *meros* = Teil). "Polymer(molekül)" wird jedoch häufig im eingeschränkten Sinn als aus vielen *gleichen* oder *gleichartigen* Teilen bestehend gebraucht. Die Substanz Poly(ethylen) ist dann ein Polymer, nicht aber ein aus verschiedenen  $\alpha$ -Aminosäureresten aufgebautes Protein.

Tab. 2-1 Monomere sowie Monomereinheiten, Repetiereinheiten und Symbole der Polymeren.

Monomere	Monomereinheiten	Repetiereinheiten	Symbol
I $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	PE
II $\text{CH}_2\text{N}_2$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	PM
III $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	PP
IV $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	PEOX
V $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	PEOX
VI $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\   \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\   \quad / \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \\   \quad \backslash \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	PA 6
VII $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	PA 6
VIII $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} -\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}- \\ -\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}- \end{array} \right\}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_4\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	PA 66
IX $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$			
X $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_4\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_4\underset{\text{O}}{\text{C}}-$	PA 66
XI $\begin{array}{c} \text{S}-\text{S} \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \quad \text{S} \\   \quad   \\ \text{S} \quad \text{S} \\   \quad   \\ \text{S} \quad \text{S} \\   \quad   \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	$-(\text{S})_8-$	$-\text{S}-$	S