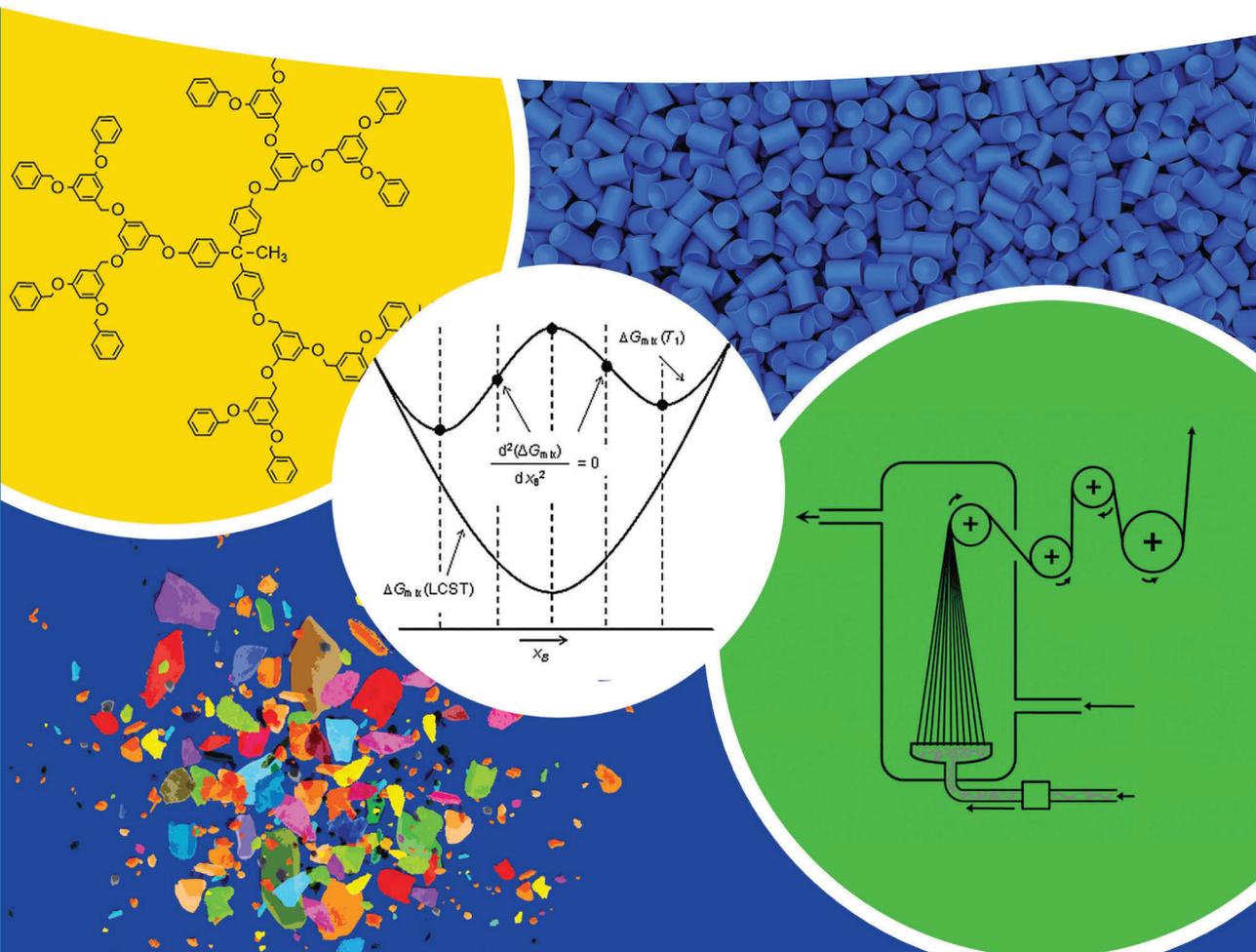


Bernd Tieke

Makromolekulare Chemie

Eine Einführung

Vierte Auflage



Makromolekulare Chemie

Makromolekulare Chemie

Eine Einführung

Bernd Tieke

Vierte Auflage

WILEY-VCH

Autor

Prof. i.R. Dr. Bernd Tieke

Universität zu Köln (1992–2014)
Institut für Physikalische Chemie
Luxemburger Str. 116
50939 Köln
Deutschland
tieke@uni-koeln.de

Cover: ©Bernd Tieke, Universität
Köln, ©Hammad Khan/Getty Images,
©smartboy10/Getty Images

■ Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

©2025 Wiley-VCH GmbH, Boschstraße 12,
69469 Weinheim, Germany

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.

Print ISBN: 978-3-527-35366-8

ePDF ISBN: 978-3-527-84646-7

ePub ISBN: 978-3-527-84647-4

Umschlaggestaltung: Wiley

Satz: Newgen KnowledgeWorks (P) Ltd.,
Chennai, India

Druck und Bindung:

Gedruckt auf säurefreiem Papier.
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort zur ersten Auflage	<i>xv</i>
	Vorwort zur zweiten Auflage	<i>xvii</i>
	Vorwort zur dritten Auflage	<i>xix</i>
	Vorwort zur vierten Auflage	<i>xxi</i>
	Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen	<i>xxiii</i>
1	Grundlegende Bemerkungen und Definitionen	1
1.1	Historisches	1
1.2	Begriffsdefinitionen	3
1.3	Klassifizierungen	5
1.4	Nomenklatur	7
1.5	Molmasse und Polymerisationsgrad	9
1.6	Thermisches Verhalten: T_g und T_m	11
1.7	Mechanisches Verhalten	12
1.8	Verarbeitung	13
1.9	Das Wichtigste im Überblick	14
1.10	Übungsfragen	14
2	Organische Makromolekulare Chemie	15
2.1	Stufenwachstumsreaktion (Polykondensation und Polyaddition)	15
2.1.1	Lineare Stufenwachstumsreaktion	15
2.1.2	Carothers-Gleichung	17
2.1.3	Kinetik	19
2.1.4	Molmassenverteilung	21
2.1.5	Molmassenmittelwerte und Polydispersität	22
2.1.6	Technisch genutzte Polymere	24
2.1.6.1	Polyester	24
2.1.6.2	Polyamide	24
2.1.6.3	Polycarbonat	26
2.1.6.4	Polyethersulfon	27
2.1.6.5	Polyphenylensulfid	28
2.1.6.6	Polyarylate	28

2.1.6.7	Polyetherketone	29
2.1.6.8	Aromatische Polyamide	29
2.1.6.9	Polyimide	30
2.1.6.10	Polyetherimide	32
2.1.6.11	Polybenzimidazole	32
2.1.7	Nichtlineare Stufenwachstumsreaktion	33
2.1.7.1	Modifizierte Carothers-Gleichung	34
2.1.7.2	Statistische Ableitung nach Flory und Stockmayer	35
2.1.8	Technisch genutzte Netzwerkpolymere	37
2.1.8.1	Phenoplaste (Phenol-Formaldehyd-Harze, PF-Harze)	37
2.1.8.2	Aminoplaste (Melamin-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, MF- und UF-Harze)	39
2.1.8.3	Polyepoxide (Epoxidharze)	42
2.1.8.3.1	Härtung	42
2.1.8.4	Netzwerke auf Isocyanatbasis (Polyurethane)	47
2.1.8.5	Siliconharze	50
2.1.8.6	Alkydharze	52
2.1.8.7	Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze)	53
2.1.9	Das Wichtigste im Überblick	55
2.1.10	Übungsfragen	55
2.2	Kettenwachstumsreaktion	56
2.2.1	Radikalische Polymerisation	57
2.2.1.1	Initiierung	58
2.2.1.2	Startreaktion	60
2.2.1.3	Wachstumsreaktion	61
2.2.1.4	Abbruchreaktion	61
2.2.1.5	Kinetik	61
2.2.1.6	Kinetische Kettenlänge und Polymerisationsgrad	63
2.2.1.7	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_i , k_p und k_t	64
2.2.1.8	Einflüsse auf die Polymerisationsgeschwindigkeit	65
2.2.1.8.1	Temperatureffekte	65
2.2.1.8.2	Selbstbeschleunigung bei hohem Umsatz	66
2.2.1.8.3	Inhibierung und Verzögerung	66
2.2.1.9	Molmassenverteilung	68
2.2.1.10	Einflüsse auf den Polymerisationsgrad	70
2.2.1.10.1	Kettenübertragung	70
2.2.1.10.2	Temperatureffekte	72
2.2.1.11	Ceiling-Temperatur und Depolymerisation	73
2.2.1.12	Radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung	74
2.2.1.12.1	Metallkatalysierte Polymerisation (ATRP)	76
2.2.1.12.2	Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMRP)	77
2.2.1.12.3	RAFT-Prozess	78
2.2.1.13	Polymerisation in heterogener Phase	79

2.2.1.14	Emulsionspolymerisation	80
2.2.1.15	Kinetik der Emulsionspolymerisation	82
2.2.1.16	Technisch genutzte Polymere	82
2.2.1.16.1	Lineare Polymere	82
2.2.1.16.2	Netzwerke	88
2.2.2	Anionische Polymerisation	90
2.2.2.1	Anionische Vinylpolymerisation	91
2.2.2.1.1	Initiierung und Wachstum	91
2.2.2.1.2	Kettenübertragung und -abbruch	92
2.2.2.1.3	Kinetik bei Abbruch durch Kettenübertragung	93
2.2.2.1.4	Lebende anionische Polymerisation	94
2.2.2.1.5	Einfluss der Ionendissoziation auf die Kinetik	98
2.2.2.1.6	Gruppenübertragungspolymerisation	101
2.2.2.2	Anionische ringöffnende Polymerisation	102
2.2.2.3	Anionische Formaldehyd-Polymerisation	104
2.2.2.4	Technische Anwendung	104
2.2.3	Kationische Polymerisation	108
2.2.3.1	Kationische Vinylpolymerisation	109
2.2.3.2	Kationische ringöffnende Polymerisation	111
2.2.3.3	Kinetik	112
2.2.3.4	Polymerisationsgrad	113
2.2.3.5	Temperatureinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit	114
2.2.3.6	Lebende kationische Polymerisation	114
2.2.3.7	Technische Anwendung	116
2.2.4	Stereochemie der Polymere	118
2.2.4.1	Konformative Isomerie	118
2.2.4.2	Konfigurative Isomerie	119
2.2.4.2.1	Struktur- und Stellungsisomerie	120
2.2.4.2.2	Stereoisomerie	120
2.2.4.2.3	Geometrische Isomerie	124
2.2.4.2.4	Chemische Isomerie	124
2.2.4.3	Stereoregulierung bei der radikalischen Polymerisation	125
2.2.4.4	Stereoregulierung bei der anionischen Polymerisation	125
2.2.4.5	Stereoregulierung bei der kationischen Polymerisation	125
2.2.5	Koordinative Polymerisation an Übergangsmetallen	126
2.2.5.1	Ziegler-Natta-Katalyse	127
2.2.5.1.1	Ausgangskomponenten	127
2.2.5.1.2	Reaktionsmechanismus	128
2.2.5.1.3	Trägerfixierte Ziegler-Natta-Katalysatoren	130
2.2.5.2	Metallocen-Katalysatoren	130
2.2.5.3	Polymerisation mit Einkomponentenkatalysatoren	132
2.2.5.4	Technische Anwendung	134
2.2.5.5	Ringöffnende Metathese-Polymerisation	136

2.2.5.5.1	Reaktionsmechanismus	137
2.2.5.5.2	Technische Anwendung	138
2.2.6	Das Wichtigste im Überblick	139
2.2.7	Übungsfragen	142
2.3	Polymerkombinationen	144
2.3.1	Copolymere	144
2.3.1.1	Copolymerisationsgleichung	145
2.3.1.2	Bestimmung der r -Parameter	146
2.3.1.3	Copolymerisationsdiagramm	147
2.3.1.4	Einflüsse auf die Reaktivitäten der Comonomere	149
2.3.1.4.1	Resonanzeffekte (Einfluss des Substituenten R in $\text{CH}_2=\text{CHR}$ auf die Reaktivität)	150
2.3.1.4.2	Polaritätseffekte	150
2.3.1.5	Q-e-Schema	151
2.3.1.6	Blockcopolymere	151
2.3.1.7	Überstrukturbildung von Blockcopolymeren	154
2.3.1.8	Pfropfcopolymere	154
2.3.1.9	Technisch wichtige Copolymere	157
2.3.2	Polymermischungen	161
2.3.2.1	Nichtmischbare Blends	161
2.3.2.2	Kompatible Blends	162
2.3.2.3	Mischbare Blends	163
2.3.2.4	Herstellung und technische Anwendung	165
2.3.3	Das Wichtigste im Überblick	167
2.3.4	Übungsfragen	168
2.4	Sonstige Synthesewege für Polymere	169
2.4.1	Polymere durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung	169
2.4.2	Oxidative Kupplung	171
2.4.3	Enzymatische Polymerisation	174
2.4.4	Acyclische Dienmetathese-Polymerisation	178
2.4.5	Polymere durch chemische Gasphasenabscheidung	179
2.4.5.1	CVD-Polymerisation	180
2.4.5.2	Plasmainduzierte Polymerisation	180
2.4.5.3	Plasmapolymerisation	180
2.4.6	Festkörperpolymerisation	182
2.4.6.1	Polymerisation im kristallinen Zustand	183
2.4.6.2	Nachkondensation von Präpolymeren	185
2.4.7	Synthese von Polymeren mit kontrollierter Molekülstruktur	186
2.4.7.1	Hyperverzweigte Polymere, Dendrimere und Sternpolymere	186
2.4.7.1.1	Hyperverzweigte Polymere	186
2.4.7.1.2	Dendrimere	187
2.4.7.1.3	Sternpolymere	188
2.4.7.2	Polymerstrukturen durch Click-Chemie	191

2.4.8	Das Wichtigste im Überblick	192
2.4.9	Übungsfragen	194
2.5	Chemische Reaktionen an Polymeren	195
2.5.1	Polymeranaloge Reaktionen	195
2.5.1.1	Intramolekulare Reaktionen	195
2.5.1.2	Reaktionsverzögerung	196
2.5.1.3	Reaktionsbeschleunigung	197
2.5.1.4	Heterogene Reaktionsführung	197
2.5.2	Technisch durchgeführte Polymermodifizierungen	197
2.5.2.1	Modifizierung der Cellulose	197
2.5.2.2	Modifizierung von Polyvinylacetat	200
2.5.2.3	Kohlefasern durch Pyrolyse von Polyacrylnitrilfasern	200
2.5.2.4	Modifizierung von vernetztem Polystyrol	201
2.5.3	Vernetzungsreaktionen von Polymeren	202
2.5.4	Alterung und Abbau von Polymeren	204
2.5.4.1	Radikalbildung	205
2.5.4.2	Oxidation	205
2.5.4.3	Vernetzung	206
2.5.4.4	Kettenspaltung und Depolymerisation	206
2.5.4.5	Kinetik der Abbaureaktion	208
2.5.5	Das Wichtigste im Überblick	208
2.5.6	Übungsfragen	209
2.6	Natürliche Polymere und Biomakromoleküle	210
2.6.1	Naturkautschuk	210
2.6.1.1	Biosynthese	210
2.6.1.2	Eigenschaften und Anwendung	211
2.6.1.3	Guttapercha	211
2.6.2	Polysaccharide	211
2.6.2.1	Cellulose	212
2.6.2.2	Stärke	212
2.6.3	Lignin	214
2.6.3.1	Biosynthese	214
2.6.3.2	Eigenschaften und technische Gewinnung	215
2.6.3.3	Anwendung	216
2.6.4	Proteine	216
2.6.4.1	α -Aminosäuren	216
2.6.4.2	Struktur der Proteine	217
2.6.4.3	Biosynthese der Proteine	219
2.6.4.4	Chemische Peptidsynthesen	220
2.6.4.5	Anwendungen	221
2.6.5	Nukleinsäuren	222
2.6.5.1	Primärstruktur	223
2.6.5.2	Sekundärstruktur	223

2.6.5.3	Biosynthese	224
2.6.6	Das Wichtigste im Überblick	225
2.6.7	Übungsfragen	226
2.7	Funktionspolymere	227
2.7.1	Elektrisch leitfähige Polymere	227
2.7.2	Polymere für die Optoelektronik	230
2.7.2.1	Polymere Leuchtdioden	230
2.7.2.2	Polymere Solarzellen	231
2.7.3	Ferroelektrische Polymere	233
2.7.4	Polyelektrolyte	236
2.7.5	Flüssigkristalline Polymere	239
2.7.5.1	Flüssigkristalline Eigenschaften	239
2.7.5.2	Thermotrop flüssigkristalline Phasen	240
2.7.5.3	Thermotrop flüssigkristalline Polymere	241
2.7.5.4	Lyotrop flüssigkristalline Polymere	243
2.7.6	Biologisch abbaubare Polymere	244
2.7.7	Selbsteilende Polymere	246
2.7.7.1	Extrinsische SHP	246
2.7.7.2	Intrinsische SHP	246
2.7.7.3	Wichtige Kenngrößen	247
2.7.8	Das Wichtigste im Überblick	250
2.7.9	Übungsfragen	252
2.8	Vom Polymer zum Kunststoffprodukt	252
2.8.1	Polymeradditive	253
2.8.1.1	Änderung der mechanischen Eigenschaften	253
2.8.1.1.1	Füllstoffe	253
2.8.1.1.2	Weichmacher	255
2.8.1.1.3	Schlagzähmodifikatoren	255
2.8.1.1.4	Keimbildner	255
2.8.1.2	Änderung der chemischen Eigenschaften	256
2.8.1.2.1	Antioxidantien	256
2.8.1.2.2	UV-Stabilisatoren	257
2.8.1.2.3	Biozide	258
2.8.1.2.4	Flammschutzmittel	259
2.8.1.3	Änderung der ästhetischen Eigenschaften	261
2.8.1.3.1	Farbstoffe und Pigmente	261
2.8.1.3.2	Geruchsstoffe	263
2.8.1.4	Änderung der Oberflächeneigenschaften	263
2.8.1.4.1	Antistatikmittel	263
2.8.1.4.2	Antiblockiermittel	264
2.8.1.4.3	Antibeslagmittel	264
2.8.1.5	Verarbeitungshilfsmittel	265
2.8.1.5.1	Gleitmittel	265

2.8.1.5.2	Entschäumungsmittel	265
2.8.1.5.3	Wärmestabilisatoren	265
2.8.1.5.4	Antischumpfmittel	266
2.8.1.5.5	Emulgatoren	266
2.8.1.5.6	Verdickungsmittel	267
2.8.2	Kunststoffverarbeitung	267
2.8.2.1	Verarbeitung von Thermoplasten	267
2.8.2.1.1	Kontinuierliche Extrusion	267
2.8.2.1.2	Blasextrusion	268
2.8.2.1.3	Spritzgießen	269
2.8.2.1.4	Thermoplast-Schaumspritzgießen	269
2.8.2.1.5	Kalandrieren	269
2.8.2.2	Verspinnen von Polymeren	270
2.8.2.2.1	Schmelzspinnen	270
2.8.2.2.2	Trockenspinnen	270
2.8.2.2.3	Nassspinnen	272
2.8.2.2.4	Elektrospinnen	272
2.8.2.3	Verarbeitung von Duroplasten und Polyurethanen	273
2.8.2.4	Verarbeitung von Faserverbundwerkstoffen	275
2.8.2.5	3D-Druck	276
2.8.3	Das Wichtigste im Überblick	279
2.8.4	Übungsfragen	281
2.9	Verwertung von Kunststoffabfällen	282
2.9.1	Recycling	282
2.9.2	Mikroplastik	286
2.9.2.1	Eigenschaften und Risiken	286
2.9.2.2	Vorkommen	286
2.9.2.3	Wirkung	288
2.9.3	Das Wichtigste im Überblick	288
3	Charakterisierung von Polymeren	289
3.1	Polymere in Lösung	289
3.1.1	Konformation von Kohlenwasserstoffen	289
3.1.2	Die frei drehbare Kette	290
3.1.3	Die reale Kette	291
3.1.4	Thermodynamik von Polymerlösungen	292
3.1.4.1	Die ideale Lösung	292
3.1.4.2	Flory-Huggins-Theorie	294
3.1.4.3	Verdünnte Polymerlösung	295
3.1.4.4	Löslichkeitsparameter von Polymeren	297
3.1.5	Das Wichtigste im Überblick	298
3.1.6	Übungsfragen	299
3.2	Bestimmung von \bar{M}_n	300
3.2.1	Membranosmometrie	300

3.2.2	Dampfdruckosmometrie	301
3.2.3	Endgruppenanalyse	304
3.3	Bestimmung von \bar{M}_w	305
3.3.1	Lichtstreuung an Polymerlösungen	305
3.3.2	Lichtstreuung großer Moleküle	306
3.3.3	Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung	309
3.4	Bestimmung von \bar{M}_η	311
3.4.1	Viskosität von Polymerlösungen	311
3.4.2	Mark-Houwink-Beziehung	313
3.4.3	Flory-Fox-Theorie	314
3.5	Bestimmung der Molmassenverteilung	314
3.5.1	Gelpermeationschromatographie	314
3.5.2	MALDI-TOF-Massenspektrometrie	316
3.5.3	Andere Methoden	318
3.6	Bestimmung der chemischen Struktur und der sterischen Konfiguration	318
3.6.1	NMR-Spektroskopie	318
3.6.2	Taktizitätsanalyse mittels NMR-Spektroskopie	319
3.6.3	Infrarotspektroskopie	321
3.6.4	Das Wichtigste im Überblick	323
3.6.5	Übungsfragen	324
4	Polymere im festen Zustand	325
4.1	Struktur	325
4.1.1	Kristallinität von Polymeren	325
4.1.2	Bestimmung der Kristallstruktur	326
4.1.3	Kristallstrukturen von Polymeren	328
4.1.4	Polymerkristalle aus verdünnter Lösung	329
4.1.5	Schmelzkristallisierte Polymere	331
4.1.6	Kristallisationsgrad	332
4.1.6.1	Bestimmung aus Dichtemessungen	332
4.1.6.2	Bestimmung durch Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)	334
4.1.7	Einflüsse auf die Kristallisation	334
4.1.8	Defekte in kristallinen Polymeren	335
4.1.9	Kinetik der Kristallisation	337
4.1.10	Molekulare Mechanismen der Kristallisation	340
4.1.11	Das Wichtigste im Überblick	343
4.1.12	Übungsfragen	343
4.2	Thermisches Verhalten	344
4.2.1	Schmelzbereich und Gleichgewichtsschmelzpunkt	344
4.2.2	Schmelztemperatur und Kristalldicke	344
4.2.3	Experimentelle Charakterisierung des thermischen Verhaltens	345
4.2.4	Faktoren, die den Schmelzpunkt beeinflussen	347

4.2.5	Glastemperatur	349
4.2.6	Faktoren, die die Glastemperatur beeinflussen	351
4.2.7	Das Wichtigste im Überblick	353
4.2.8	Übungsfragen	354
4.3	Mechanische Eigenschaften	355
4.3.1	Phänomene	355
4.3.2	Energieelastizität	355
4.3.2.1	Hooke'sches Gesetz und Moduln	355
4.3.2.2	Theoretischer und realer E -Modul	357
4.3.3	Entropie- oder Gummielastizität	357
4.3.3.1	Thermodynamik der Gummielastizität	358
4.3.3.2	Statistische Theorie der Gummielastizität	361
4.3.3.2.1	Entropie der Einzelkette	361
4.3.3.2.2	Deformation des Polymernetzwerks	362
4.3.3.2.3	Sinn und Grenzen der Theorie	363
4.3.3.3	Zug-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren	364
4.3.4	Viskoelastizität	365
4.3.4.1	Zeitabhängiges mechanisches Verhalten	365
4.3.4.2	Viskoelastische mechanische Modelle	366
4.3.4.2.1	Maxwell-Modell	366
4.3.4.2.2	Voigt-Modell	368
4.3.4.3	Boltzmann'sches Superpositionsprinzip	369
4.3.5	Elastizitätsmessungen	371
4.3.5.1	Zugversuch	371
4.3.5.2	Spannungsrelaxations- und Kriechmessung	373
4.3.5.3	Zeit-Temperatur-Superposition	374
4.3.5.4	WLF -Gleichung	374
4.3.6	Dynamische Messung	376
4.3.6.1	Grundlagen	376
4.3.6.2	Torsionsschwingungsmessung	378
4.3.6.3	Frequenzabhängigkeit des viskoelastischen Verhaltens	379
4.3.6.4	Frequenz-Temperatur-Superposition	380
4.3.7	Das Wichtigste im Überblick	382
4.3.8	Übungsfragen	383
	Beispiele für thermoplastische, elastomere und faserbildende Kunststoffe	385
	Antworten auf die Übungsfragen	389
	Literatur	405
	Referenzen	405
	Lehrbücher und Nachschlagewerke	413
	Weiterführende Literatur zu einzelnen Abschnitten	414
	Stichwortverzeichnis	423

Vorwort zur ersten Auflage

Die Geschichte dieses Buches beginnt im Sommer 1992, als ich nach der Berufung an das Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln vor der Aufgabe stand, eine Einführungsvorlesung über Makromolekulare Chemie vorzubereiten. Die Vorlesung sollte im Wintersemester 1992/93 beginnen und der Vorlesungsstoff innerhalb von zwei Semestern in Portionen von zwei Vorlesungsstunden pro Woche vermittelt werden. Rasch zeigte sich, dass kein geeignetes Lehrbuch im Handel erhältlich war, das den Stoff für eine solche Vorlesung in knapper, verständlicher Form, in deutscher Sprache und zu einem vertretbaren Preis beinhaltet. Also blieb mir nichts anderes übrig, als den Stoff für die Vorlesung aus einer Vielzahl von Büchern – zumeist in englischer Sprache – mühsam zusammenzusuchen. Als gute Vorlagen für die Vorbereitung erwiesen sich insbesondere das klar gegliederte Buch „Introduction to Polymers“ von R.J. Young, das bis auf den sehr knappen organisch-chemischen Teil eine gute Einführung in die Polymerwissenschaft liefert, einige Teile des Buches „Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials“ von J.M.G. Cowie (und dessen deutsche Übersetzung), die sehr ausführlichen „Makromoleküle“ von H.-G. Elias, H. Batzers „Polymere Werkstoffe“ und die von F. Rodriguez stammenden „Principles of Polymer Systems“, von denen einige auch technische Aspekte der Makromolekularen Chemie ausführlicher behandeln. Der Mangel an geeigneten Lehrbüchern wirkte sich auch auf die Prüfungsvorbereitungen der Studenten aus. Oft wurde ich gefragt, welches Lehrbuch denn am besten geeignet sei. Um die Antwort nicht länger schuldig bleiben zu müssen, entstand im Laufe des Jahres 1993 allmählich ein Skript zur Vorlesung.

Für die zweite Vorlesung im Wintersemester 1994/95 und im nachfolgenden Sommersemester wurde dieses Skript überarbeitet, erweitert und aktualisiert. Die zweite Fassung ist bis auf eine textliche Überarbeitung mit dem vorliegenden Buch identisch. Das Buch soll in das Gebiet der Makromolekularen Chemie einführen und beschränkt sich daher fast ausschließlich auf die Vermittlung von Grundlagenwissen. Es wendet sich primär an Universitätsstudenten der Chemie im Hauptstudium (zwischen Vordiplom und Diplom) und eignet sich z. B. zur Vorbereitung auf die Diplomprüfung in einem Wahl(pflicht)fach/Spezialfach Makromolekulare Chemie, kann aber auch für Studenten an der Fachhochschule von Interesse sein.

Es richtet sich zudem an Doktoranten, die Makromolekulare Chemie als Nebenfach für eine Doktorprüfung wählen wollen, oder allgemein an Chemiker, die grundlegende Kenntnisse in Makromolekularer Chemie erwerben wollen. Es wird versucht, den Stoff in knapper, aber verständlicher Form und klar gegliedert zu vermitteln, wobei die Teilgebiete organische Polymerchemie, physikalische Polymerchemie und Physik der Polymeren gleichermaßen berücksichtigt werden.

Allerdings ist das Gebiet der Makromolekularen Chemie inzwischen so umfangreich, dass nicht alle Teile in einer einführenden Vorlesung gebührend berücksichtigt werden können. Also muss der Stoff reduziert werden. In diesem Buch fehlen z. B. Kapitel über Biopolymere, technische Verarbeitung und Recycling von Polymeren. Ebenso wurden z. B. flüssigkristalline Polymere, leitfähige Polymere und Dendrimere weggelassen, obwohl sie in letzter Zeit in der Forschung großes Interesse gefunden haben. Die heute technisch wichtigen Polymere werden dagegen ausführlich behandelt. Sicher kann die Stoffauswahl Anlass zur Kritik bieten, weil sie recht subjektiv ist. Kritik ist im Übrigen aber willkommen: Für Hinweise auf Fehler bin ich ebenso dankbar wie für Verbesserungsvorschläge.

Das vorliegende Buch ist nur durch intensive Hilfe möglich gewesen. Viel Unterstützung bekam ich von Frau Hannelore Jarke, die das handgeschriebene Skript in eine computergeschriebene Version übertrug, und insbesondere von Frau Burgunde Feist, die alle chemischen Formeln und Zeichnungen mit dem Computer erstellt und den Text nochmals technisch überarbeitet hat. Beiden sei hiermit ganz herzlich gedankt. Mein Dank gebührt auch allen Studentinnen und Studenten, die mich auf Fehler im Skript aufmerksam gemacht und so geholfen haben, die Zahl der Irrtümer zu reduzieren. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. G. Trafara und Frau Dr. M. Holota, Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln sowie Herrn Dr. G. Lieser, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, für die freundliche Überlassung von Material für dieses Buch.

Köln, im April 1997

Bernd Tieke

Vorwort zur zweiten Auflage

Als abzusehen war, dass die erste Auflage des Buches „Makromolekulare Chemie – Eine Einführung“ bald verkauft sein würde, hat mich der Verlag Wiley-VCH ermuntert, eine überarbeitete und erweiterte Version des Buches zu erstellen. Nach einigen Anläufen fand ich zu Beginn des Jahres 2005 endlich die hierfür nötige Zeit. Schreibfehler und sonstige Fehler wurden korrigiert, einzelne Kapitel umgeschrieben, erweitert und neue Kapitel ergänzt. Letzteres betrifft insbesondere die Kapitel über lebende kationische und radikalische Polymerisation, elektrisch leitfähige Polymere, flüssigkristalline Polymere, Polyelektrolyte, bioabbaubare Polymere, Polymerverarbeitung und Recycling von Polymeren. Trotz aller Ergänzungen wurde versucht, den bisherigen Charakter des Buches eines erweiterten Vorlesungsskripts, das sich insbesondere an Studenten im Grund- und Hauptstudium Chemie richtet, beizubehalten. Das Buch soll eine handliche Einführung in die Makromolekulare Chemie bieten, in der wichtige Aspekte des Fachgebiets behandelt werden. Ein Nachschlagewerk der Makromolekularen Chemie ist es sicher nicht und soll es auch nicht sein. Man mag daher verzeihen, dass wichtige Kapitel über Polymerblends, Kompositmaterialien, Dendrimere und Biopolymere auch weiterhin fehlen.

Mein herzlicher Dank gilt zuallererst Frau Burgunde Feist, die aus der Rohfassung des Manuskripts die vorliegende Computerversion angefertigt hat. Vielen Dank auch an zahlreiche Leser, die mich auf Fehler hingewiesen und Verbesserungsvorschläge gemacht haben.

Köln, im Juli 2005

Bernd Tieke

Vorwort zur dritten Auflage

Die dritte Auflage stellt eine erweiterte Fassung der bisherigen Einführung in die Makromolekulare Chemie dar. Insbesondere die ersten beiden Kapitel haben eine gründliche Überarbeitung erfahren. Einige Abschnitte wurden neu aufgenommen, wie z. B. über Polymerblends, Polymere durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung, enzymatische Polymerisation, Polymere für die Optoelektronik, ferroelektrische Polymere und MALDI-TOF-Massenspektrometrie. Viele andere Kapitel wurden überarbeitet, ergänzt und aktualisiert. Der präsentierte Stoff ist nun so umfangreich, dass er in einer einsemestrigen Vorlesung mit drei bis vier Wochenstunden kaum noch zu bewältigen ist und eine Auswahl getroffen werden muss. Auch in der neuen Auflage ist das Buch im Stil eines erweiterten Vorlesungsskripts gehalten und soll ein Lehrbuch und kein Nachschlagewerk sein. Das Buch richtet sich hauptsächlich an Studierende der Chemie im Bachelor- und Masterstudium und stellt eine Einführung in das Fachgebiet der Makromolekularen Chemie dar.

Einige Leser haben mich auf Fehler in der zweiten Auflage hingewiesen und mir Verbesserungsvorschläge zugesendet, die ich zum großen Teil berücksichtigt habe. Die Fehler wurden korrigiert. Allen sei hiermit gedankt. Besonders danken möchte ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern Kalie Cheng, Monika Domogalla, Nicolas Vogt und Daniel Vohs sowie meiner Frau Dr. Karin Tieke, die mir bei der elektronischen Herstellung und Überarbeitung der Zeichnungen, chemischen und sonstigen Formeln behilflich waren und aus der handgeschriebenen eine elektronische Version des Manuskripts erstellt haben.

Köln, im April 2014

Bernd Tieke

Vorwort zur vierten Auflage

In der vierten Auflage wurde der Inhalt erweitert, aktualisiert und teilweise überarbeitet. Neu hinzugekommen ist ein größerer Abschnitt über natürliche Polymere und Biomakromoleküle. Kleinere Abschnitte über komplexe Polymerstrukturen wie Dendrimere, hyperverzweigte Polymere und Sternpolymere sowie Synthesemöglichkeiten mittels Klick-Chemie wurden eingefügt, ebenso Abschnitte über Additive für Polymere, selbstheilende Polymere, Elektrosponnen, 3D-Druck von Polymeren und Mikroplastik. Durch die Änderungen sind der Materialaspekt und die technische Seite der Makromolekularen Chemie etwas stärker betont worden. Als wichtige Erweiterung wurden zu jedem Abschnitt Übungsfragen formuliert, die beim Lesen und Lernen des Stoffes hilfreich sein können.

Auch in der neuen Auflage ist das Buch im Stil eines erweiterten Vorlesungsskripts gehalten und soll ein Lehrbuch und kein Nachschlagewerk sein. Das Buch richtet sich hauptsächlich an Studierende der Chemie im Bachelor- und Masterstudium und stellt eine Einführung in das Fachgebiet der Makromolekularen Chemie dar. Da der präsentierte Stoff recht umfangreich ist, muss für eine Vorlesung eine Auswahl getroffen werden.

Ich danke allen, die mich auf Fehler in der letzten Auflage hingewiesen, Verbesserungsvorschläge gemacht und Wünsche für die neue Auflage geäußert haben. Diese wurden nach Möglichkeit berücksichtigt und Fehler korrigiert. Besonders danken möchte ich meiner Frau Dr. Karin Tieke, die mir bei der Abfassung der elektronischen Version des neuen Manuskripts sehr behilflich war.

Köln, im August 2024

Bernd Tieke

Verzeichnis häufig verwendeter Formelzeichen

A	Arrheniuskonstante der Initiierungsreaktion (A_i), Wachstumsreaktion (A_p), Abbruchreaktion (A_t), Übertragungsreaktion (A_{tr}); Abbaugrad des Ausgangspolymers (A_0) und des Polymers nach der Reaktionszeit t (A_t); Fläche, ursprüngliche Fläche (A_0), Fläche der Streuung der amorphen (A_a) bzw. kristallinen Bereiche (A_c)
A, B	Konstanten der Doolittle-Gleichung
$A_{2,3}$	2. bzw. 3. Virialkoeffizient
Ar	Arylrest
a	Exponent der Mark-Houwink-Gleichung, Verschiebungsfaktor (a_T)
B	magnetische Feldstärke, lokale magnetische Feldstärke (B_{lok})
B	Streulänge bei Neutronenstreuung, Streulängen von Wasserstoff (b_H) und Deuterium (b_D)
Bu	Butyl, <i>n</i> -Butyl
C	Kohäsionsenergiedichte; Wärmekapazität, bei konstanter Länge (C_l) und bei konstantem Feld und Zug ($C_{E,X}$);
c	Massenkonzentration der Lösung (zu Beginn der Reaktion: c_0)
c_1^g	universelle Konstanten der WLF-Gleichung ($c_1^g = 17,4$ K, $c_2^g = 51,6$ K)
c_p	Wärmekapazität, spezifische Wärme bei konstantem Druck
D	dielektrische Verschiebung (auch Q/A)
D_B	Verzweigungsgrad (degree of branching)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DS	Substitutionsgrad bei Polysacchariden
DSC	Differenzialkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
DTA	Differenzialthermoanalyse
d	Gitterkonstante, piezoelektrische Konstante (z.B. d_{31})
dn/dc	Brechungsinkrement der Polymerlösung

E	Aktivierungsenergie für die Bindungsdissoziation (E_a), der Initiierungsreaktion (E_i), Wachstumsreaktion (E_p), Abbruchreaktion (E_t), Übertragungsreaktion (E_{tr}); Energie des assoziierten Zustands (E_{as}), des dissoziierten Zustands (E_{dis}), Elastizitätsmodul bzw. E -Modul, theoretischer (E_{th}), scheinbarer (E_{krist}) und realer E -Modul (E_σ); komplexer E -Modul (E^*), Speichermodul (E_1) und Verlustmodul (E_2); elektrische Feldstärke, elektrischer Feldvektor (\vec{E})
$E_r(t)$	Spannungsrelaxationsmodul
E_{bind}	Bindungsenergie der dynamischen (reversiblen) Bindungen
F	freie Energie
f	Funktionalität der Verzweigungseinheit (f) und des j -ten Monomers (f_j), durchschnittliche Funktionalität aller Monomere (f_{av}); Kraft; Depolarisations-(Cabannes-)Faktor; freier Volumenbruch V_f/V ($f_g : V_f^*/V$)
G	freie Enthalpie; freie Enthalpie von Lösungsmittel (G_1), Polymer (G_2) und Lösung (G_{12}); Schermodul (G -Modul); (Realteil: G_1 ; Imaginärteil: G_2)
GPC	Gelpermeationschromatographie
ΔG	Änderung der freien Enthalpie beim Mischen (ΔG_M ; ΔG_{mix}), bei der Kristallisation bzw. Schmelze pro Einheitsvolumen (ΔG_v), bei der Kristallisation von n Kettenstücken (ΔG_n)
$\Delta \bar{G}_1$	partielle molare freie Enthalpie (freie Exzess-Enthalpie: $\Delta \bar{G}_1^E$) der Mischung
g	Erdbeschleunigung
g^+, g^-	<i>gauche</i> (+)- und <i>gauche</i> (-)-Konformation
H	Enthalpie
ΔH	Änderung der Enthalpie beim Mischen (ΔH_M ; ΔH_{mix}), bei der Kristallisation bzw. Schmelze pro Einheitsvolumen (ΔH_v)
$\Delta \bar{H}$	Änderung der molaren Enthalpie beim Mischen ($\Delta \bar{H}_M$); beim Verdampfen ($\Delta \bar{H}_v$)
$\Delta \bar{H}_1^E$	partielle molare Exzess-Enthalpie der Mischung
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (high density polyethylene)
h	Abstand Primärstrahl–Streustrahl (bei der Röntgenstreuung); Planck'sches Wirkungsquantum ($6,26 \cdot 10^{-34}$ Js)
Δh	Höhendifferenz im Steigrohr zur Messung des osmotischen Druckes
I	Trägheitsmoment
$I(t)$	Kriechnachgiebigkeit
IR	Infrarot
i	Zahl der Monomereinheiten in der Polymerkette; Laufzahl der Monomere

i_θ	Streuintensität
K	Konstante bei der Lichtstreuung; Konstante der Mark-Houwink-Gleichung (K_θ : bei θ -Bedingungen); Kompressionsmodul
K_D	Gleichgewichtskonstante der Ionendissoziation
K_E	Konstante bei der Molmassenbestimmung durch Dampfdruckosmometrie
K_n	Kontrastfaktor bei Neutronenstreuung
K_X	Kontrastfaktor bei Röntgenkleinwinkelstreuung
k, k'	Geschwindigkeitskonstanten einer chemischen Reaktion: Initiierungsreaktion (k_i), Startreaktion (k_s), Wachstumsreaktion (k_p), Wachstumsreaktion des Ionenpaares ($k_{p(+)}$) und des freien Anions ($k_{p(-)}$), Abbruchreaktion (k_t), Abbruchreaktion durch Rekombination (k_{tc}) und Disproportionierung (k_{td}), Depolymerisation (k_{dp}), Übertragungsreaktion (k_{tr}), Übertragungsreaktion durch Monomer (k_{trM}), Initiator (k_{trI}) und Lösungsmittel (k_{trS}), Hydrolyse (k_H), Kettenspaltung (k_s)
L	Ligand
L	Dehnung
L_1	Verdampfungswärme des Lösemittels pro Gramm
LCST	untere kritische Entmischungstemperatur
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte (low density polyethylene)
l	Bindungslänge; Länge der Kapillaren im Viskosimeter; Lamellendicke, kritische Lamellendicke (l_0); Länge vor bzw. nach mechanischer Beanspruchung eines Probenkörpers (l_0 bzw. l); Kettenlänge; maximale Kettenlänge (l_{max}), Konturlänge (l_{cont})
Δl	Längenänderung bei der mechanischen Beanspruchung
M	Monomer, Kette aus i Monomereinheiten (M_i); Metall
M	Molmasse; Molmasse des Monomeren (M_0) und des Moleküls der Länge i (M_i)
\bar{M}	mittlere Molmasse des Polymers: Zahlenmittel (\bar{M}_n), Gewichtsmittel (\bar{M}_w), Zentrifugenmittel (\bar{M}_z), Viskositätsmittel (\bar{M}_η), Zahlenmittel der Molmasse der Kettenstücke zwischen zwei Netzpunkten (\bar{M}_c)
MDPE	Polyethylen mittlerer Dichte
Mt	Metallatom
m	Masse des Polymers; Masse der Polymerschmelze zur Zeit t_0 (m_0) bzw. zur Zeit t (m_t), Masse des einzelnen Sphärolithen (m'_s) bzw. des sphärolithischen Materials (m_s); Masse des amorphen bzw. kristallinen Polymers ($m_{a,c}$), Gesamtmasse der Polymerschmelze (m_0)

N	Zahl der Moleküle, Zahl der Moleküle zur Reaktionszeit, ursprüngliche Zahl der Moleküle (N_0), Zahl der Moleküle des j -ten Monomers (N_j), Zahl der Lösemittelmoleküle (N_1), Zahl der Polymermoleküle (N_2), Zahl der Polymermoleküle der Länge i (N_i); Zahl der Ketten pro Einheitsvolumen, Zahl der Nuklei pro Einheitsvolumen und -zeit, Zahl der Nuklei insgesamt (N_{ges})
N_A	Avogadro-Konstante
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
n	Molzahl; Zahl der Monomereinheiten in der Polymerkette; Ordnungszahl des Reflexes (bei der Röntgenstreuung)
n_0	Brechungsindex des Lösungsmittels
$n_{g,t}$	Zahl der <i>gauche</i> - bzw. <i>trans</i> -Konformationen pro Kette
P	Polarisation
$P(\theta)$	winkelabhängige Streufunktion
$P_{(i)}$	Wahrscheinlichkeit für die Bildung des Polymermoleküls aus i Monomereinheiten
P	Polymerkette, Polymerkette aus n Monomereinheiten (P_n)
PA 66	Polyamid-66
PAni	Polyanilin
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
POM	Poly(oxymethylen)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
PVA	Poly(vinylalkohol)
PVC	Polyvinylchlorid
p	Dampfdruck der Lösung (p_1) bzw. des reinen Lösungsmittels (p_1^0); Umsatz, Umsatz, bei dem Gelierung eintritt (p_G); Zahl der Kontakte in der Polymerlösung; Polarisationsfaktor; pyroelektrische Konstante (z.B. p_3)
Δp	relative Dampfdruckerniedrigung
Q	Ladung
R_θ	reduzierte Streuintensität

R, R_n	Alkyl- oder Alkylenrest, auch Aryl- oder Arylenrest
r	stöchiometrisches Verhältnis der Ausgangskomponenten bei der Stufenwachstumsreaktion; Abstand Probe–Detektor bzw. Probe–Film bei der Röntgenstreuung; Kapillardurchmesser beim Viskosimeter; Sphärolithradius; Elektronenradius (r_e)
$r_{1,2}$	Reaktivitätsverhältnisse bei der Copolymerisation
$\langle r^2 \rangle$	mittleres Quadrat des Kettenabstands beim ungestörten Knäuel $\langle r^2 \rangle_0$ und bei Annahme fester Bindungswinkel $\langle r^2 \rangle_{fw}$
$\langle r^2 \rangle^{1/2}$	mittlerer Kettenendenabstand, im realen Knäuel $\langle r^2 \rangle_{real}^{1/2}$
S	Entropie; Scherspannung
S_N	nucleophile Substitution
ΔS	Änderung der Entropie beim Mischen (ΔS_M ; ΔS_{mix}), bei der Kristallisation bzw. Schmelze pro Einheitsvolumen ΔS_v , der Einzelkette (ΔS_v), der partiellen molaren Exzess-Entropie der Mischung ($\Delta \bar{S}_1^E$)
$\langle s^2 \rangle^{1/2}$	mittlerer Trägheitsradius
T	Temperatur; Glas temperatur (T_g), Glas temperatur bei unendlicher Molmasse (T_g^∞), Gleichgewichtsschmelztemperatur bzw. ideale Schmelztemperatur (T_m^0), Ceiling-Temperatur (T_c), Kristallisationstemperatur (T_c), Lösungstemperatur (T_s)
TMS	Tetramethylsilan
THF	Tetrahydrofuran
ΔT	Unterkühlung (bei der Kristallisation); Temperaturdifferenz bei der Dampfdruckosmometrie (theoretisch: ΔT_{th} ; experimentell: ΔT_{exp})
t	Zeit; <i>trans</i> -Konformation
U	Uneinheitlichkeit, innere Energie
UCST	obere kritische Entmischungstemperatur
ΔU_v	molare innere Verdampfungsenergie
V	Volumen der Lösung; Volumen des Polymers; tatsächliches Volumen (V_p), freies Volumen (V_f), eingefrorenes freies Volumen (V_f^*), Volumen des amorphen (V_a) und kristallinen Polymers (V_c), Volumen bei der Kristallisation; Ausgangsvolumen (V_0), Endvolumen (V_∞) und Volumen zur Zeit t (V_t); Elutionsvolumen (V_e); Volumen der Wiederholungseinheit (V_u)
\bar{V}	Molvolumen; Molvolumen der Gasphase (\bar{V}_g) und der flüssigen Phase (\bar{V}_l)
W	Arbeit; Wahrscheinlichkeit

w	isotherm reversible Deformationsarbeit pro Einheitsvolumen; Gewichtsbruch der Moleküle mit der Länge i (w_i), Gewichtsbruch der kristallinen Phase (= Kristallisationsgrad) (w_c)
X	Zug
\bar{X}	mittlerer Polymerisationsgrad; Zahlenmittel des Polymerisationsgrades (\bar{X}_n), Zahlenmittel des Polymerisationsgrades bei Kettenabbau zur Zeit t_0 ($\bar{X}_{n,0}$) und zur Zeit t ($\bar{X}_{n,t}$), Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades (\bar{X}_w)
x	Molenbruch der Moleküle mit der Länge i (x_i), der Lösungsmittelmoleküle (x_1), der Polymermoleküle (x_2) und des Weichmachers (x_w)
z	Koordinationszahl des Gitters
ΔZ	Differenz der Elektronendichte der Wiederholungseinheit und des Lösemittels bei der Röntgenkleinwinkelstreuung
α	Expansionsfaktor zur Berechnung der realen Knäuelgröße; Wahrscheinlichkeit (Abschnitt 2.2.1.8); Verzweigungskoeffizient, kritischer Verzweigungskoeffizient (α_c); thermischer Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens (α_f)
γ	Scherung; Verhältnis der Zahl der Endgruppen A an Verzweigungsstellen zur Gesamtzahl der vorhandenen Endgruppen A (Abschnitt 2.1.7.2); Oberflächenenergie; Faltoberflächenenergie (γ_e); laterale Oberflächenenergie (γ_s)
Δ	Änderung einer Größe
δ	Phasenwinkel; Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels (δ_1) und des Gelösten (δ_2); chemische Verschiebung
ϵ	dielektrische Konstante; Dehnung; Wechselwirkungsenergie in der Polymerlösung (Lösungsmittel-Lösungsmittel (ϵ_{11}); Lösungsmittel-Polymer (ϵ_{12}) und Polymer-Polymer (ϵ_{22}))
$\Delta\epsilon$	Energiedifferenz (zwischen Lösungsmittel und Polymerlösung)
η	Viskosität; Viskosität des Lösungsmittels (η_0); relative Viskosität (η_{rel}); spezifische Viskosität (η_{sp}); Grenzviskositätszahl, Staudinger-Index [η], Selbstheilungseffizienz (η)
θ	Winkel: Bindungswinkel, Streuwinkel, Drehwinkel; θ -Temperatur (Temperatur, bei der sich die Lösung pseudoideal verhält)
κ	Enthalpieparameter
Λ	Dämpfung
λ	Wellenlänge; Dehnverhältnis ($\lambda_{1,2,3}$; in x -, y -, z -Richtung)
$\Delta\lambda$	Wellenlängendifferenz der Streustrahlung (vordere: $\Delta\lambda_v$; hintere: $\Delta\lambda_h$)
μ	magnetisches Kernmoment; Poisson-Zahl