



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  
absplaltbare 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</i> <sub>0</sub> )
<i>G</i>	Gibbs-Energie ( $G = H - TS$ ); früher: Freie Enthalpie
<i>G</i>	Schermodul, <i>G'</i> = Scherspeichermodul, $G_N^0$ = 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; <i>L</i> <sub>cont</sub> = Konturlänge (Länge der physikalisch maximal gestreckten Kette); <i>L<sub>K</sub></i> = Länge eines Kuhn-Segmentes; <i>L</i> <sub>kette</sub> = echte (historische) Konturlänge (= Zahl der Bindungen mal Länge der Valenzbindungen); <i>L</i> <sub>ps</sub> = Persistenzlänge; <i>L</i> <sub>seg</sub> = 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 ( $R = 8,314\ 510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
<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
<b>8.</b>	<b>Mesophasen .....</b>	<b>235</b>
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. Ebullioskopie 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