

ACHTZIG JAHRE MAKROMOLEKULARE FORSCHUNG:

**ein neues Konzept
entfaltet seine Wirkung**

*Henning Kausch-Blecken von
Schmeling*

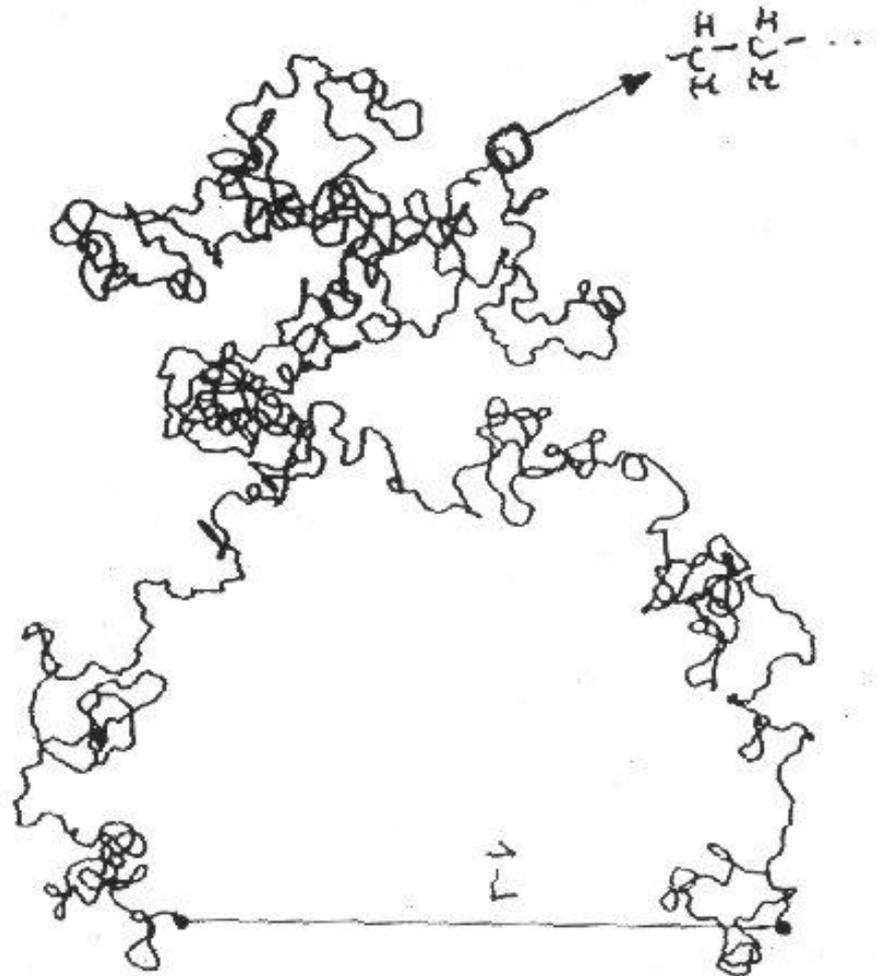
Eidgenöss. Technische
Hochschule Lausanne (EPFL)

*Hermann Staudinger
(1881 – 1965)
Vater der Makromoleküle*



Das Konzept *Makromolekül* scheint uns selbstverständlich zu sein und war doch eine schwierige Geburt: 1920 - 1932

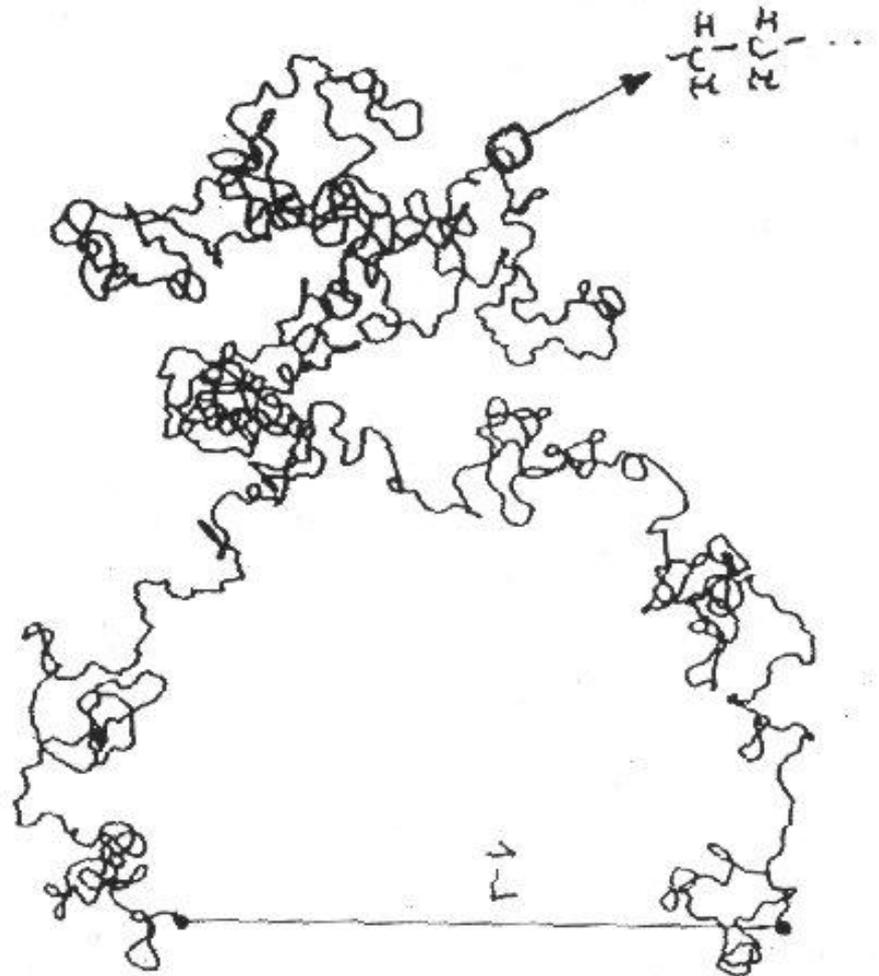
Das berühmte Treloar-Modell einer statistischen Molekülkonformation



Das Konzept *Makromolekül* scheint selbstverständlich zu sein und war doch eine schwierige Geburt: 1920 - 1932

Natürlich hat es auch vor der Geburt wichtige Entwicklungen gegeben

Das berühmte Treloar-Modell einer statistischen Molekülkonformation



Vorgeburtliche Entwicklungen: von *Polymer* zu *Makromolekül*

- 1833: Berzelius prägt den Begriff *Polymer*
- 1839 Vulkanisierter Kautschuk (Goodyear) ,
- 1849 Nitrocellulose (Schönbein)
- 1863 Berthelot (1827-1907):

Vorgeburtliche Entwicklungen: von *Polymer* zu *Makromolekül*

- 1833: Berzelius prägt den Begriff *Polymer*
- 1839 Vulkanisierter Kautschuk (Goodyear) ,
- 1849 Nitrocellulose (Schönbein)
- 1863 Berthelot (1827-1907): Jede Verbindung, die Wasserstoff oder Chlor anlagern kann, sollte fähig sein, ihresgleichen anzulagern.

Das Resultat nennt er *Polymere*

(zitiert nach Herbert Morawetz: *Polymers, The Origins and Growth of a Science*)

Vorgeburtliche Entwicklungen: von *Polymer* zu *Makromolekül*

- 1833: Berzelius prägt den Begriff *Polymer*
- 1839 Vulkanisierter Kautschuk (Goodyear) ,
- 1849 Nitrocellulose (Schönbein)
- 1863 Berthelot (1827-1907): Jede Verbindung, die Wasserstoff oder Chlor anlagern kann, sollte fähig sein, ihresgleichen anzulagern.

Das Resultat nennt er *Polymere*

(zitiert nach Herbert Morawetz: *Polymers, The Origins and Growth of a Science*)

***Berthelots prophetische Worte bleiben
60 Jahre lang ungehört***

Vorgeburtliche Entwicklungen: von *Polymer* zu *Makromolekül*

- 1833: Berzelius prägt den Begriff *Polymer*
 - 1839 Vulkanisierter Kautschuk (Goodyear) ,
 - 1849 Nitrocellulose (Schönbein)
 - 1863 Berthelot (1827-1907): Polymere
 - 1869 Celluloid (Gebrüder Hyatt)
 - 1885 die erste Kunstfaser (Chardonnet)
 - 1911 Phenol-Formaldehyd-Harze (Bakeland)
 - 1912 synthetischer Kautschuk (Hofmann)
- (Im gleichen Jahr wird Staudinger an die ETH-Zürich berufen)

Hermann Staudinger: wichtige Daten aus seinem Leben (1881 – 1965)

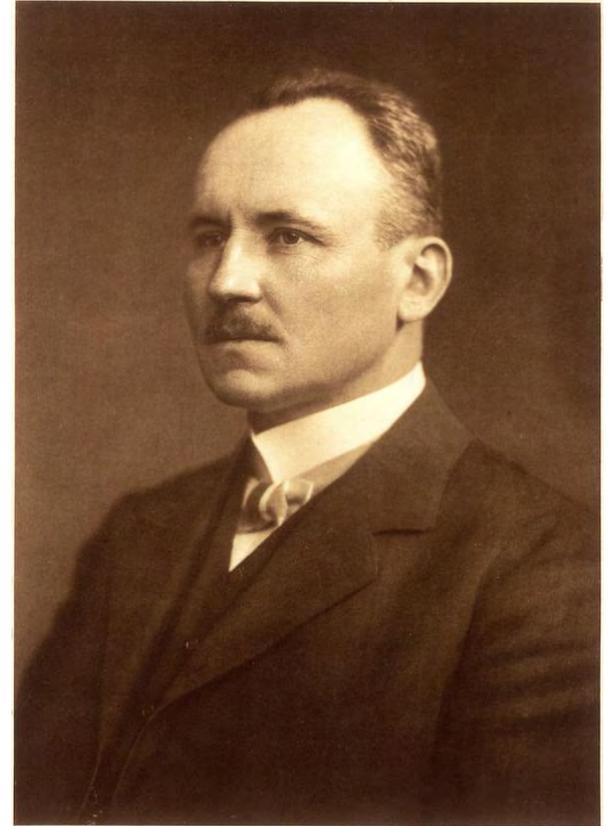
1881: in Worms geboren

1903: an der Universität Halle bei
Daniel Vorländer promoviert über

„Die Anlagerung des Malonesters an
ungesättigte Verbindungen“

1903: Ruf nach Strasburg

1907: Ruf nach Karlsruhe



D. Vorländer

Daniel Vorländer
(1867 – 1941)

Hermann Staudinger: wichtige Daten aus seinem Leben (1881 – 1965)

1881: in Worms geboren

1903: in Halle promoviert, danach Rufe
nach Strasburg und Karlsruhe

1912: Ruf an die ETH-Zürich

1920: Erste Erwähnung von « *hoch-
molekulare Polymerisationsprodukten
aus mehreren hundert Bausteinen* »

1924: Begriff « **Makromolekül** »

bis etwa 1932: lebhafte, oft beleidigende
Auseinandersetzungen zwischen
Staudinger und Mark und Meyer
(« Mizellenmodell »)

1926 – 1965 Freiburg/Breisgau

1953 Nobelpreis f. Chemie



Staudinger an der ETH-Zürich
(1912 – 1926)

**Das Konzept der Makromoleküle wird
Anfang der 30er Jahre allg. anerkannt**

und beflügelt die Forschung und Entwicklung der
nun entstehenden

makromolekularen Wissenschaft.

Das Konzept der Makromoleküle wird Anfang der 30er Jahre allg. anerkannt

und beflügelt die Forschung und Entwicklung der
nun entstehenden

makromolekularen Wissenschaft.

Deren Ziele sind die *Bestimmung* und *Kontrolle*:

der Kettenlänge (einschliesslich Synthese)

der Konstitution der Ketten (Konfiguration, Architektur,
Konformation)

der Anordnung und Wechselwirkung der Kettensegmente
(ein ausserordentlich grosses Gebiet: Kristallisation, Morpho-
logie, Beweglichkeit, mechanisches und thermodynamisches
Verhalten, Kautschukelastizität, Grenzflächen, Diffusion)

Das grundlegende Konzept führt zu neuen Diskussionen und Erkenntnissen

In den 30er Jahren:

Stäbchen- oder Knäuel-Konformation der Kettenmoleküle in Lösung, welche Molekulargewichtsbeziehung (Staudinger, Mark, Fikentscher, Houwink 1929 -1938)

Theorie der Gummielastizität: Kuhn, Guth/Mark 1934 - 1936;

Thermoelastisches Verhalten und Glasübergang: Meyer/Ferri 1935, Flory 1936, Ferry/Parks 1936

Mechanische Festigkeit: Douglas 1936, Flory, Bueche

Neue Polymerwerkstoffe: Röhm (PMMA), Perrin 1935 (LDPE), Caruthers 1937 (PA66), Schlack (PA 6), Castan (Epoxy)

Natur der chem. Bindungen: Pauling 1939 (Nobelpreis 1954)

TM-Elektronenmikroskop: Ruska 1933 (Nobelpreis 1986!)

Kettenfaltung in Guttapercha: Storks 1939

Fortschritt in den 40er Jahren kam im Wesentlichen aus den USA



H. F. Mark (1895 – 1992) erreichte Brooklyn 1940. Ursprünglich ein konsequenter Gegner des makromolekularen Konzepts wurde er zum *Father of Polymer Science*. Mit seiner Kreativität und Initiative hat er alle Bereiche der Polymerwissenschaft befruchtet, die akademische Lehre (in den USA) begründet, sowie 1946 das J. Polym. Science

Fortschritt in den 40er Jahren kam im Wesentlichen aus den USA



H. F. Mark (1895 – 1992) erreichte Brooklyn 1940. Ursprünglich ein konsequenter Gegner des makromolekularen Konzepts wurde er zum *Father of Polymer Science*. Mit seiner Kreativität und Initiative hat er alle Bereiche der Polymerwissenschaft befruchtet, die akademische Lehre (in den USA) begründet, *J. Polym. Science* 1946

P.J. Flory (1910 - 1985) hatte umfassende industrielle Erfahrung ehe er (1948) an die Cornell University berufen wurde, wo er seine grundlegenden Arbeiten zur *Chemistry of polymers* und *Statistical thermodynamics of polymer solutions and melts* begann. Nobelpreis 1974



Die 50er Jahre: Vier grundlegende Entdeckungen

- 1953 J. Watson, F. Crick (Cambridge): Doppelhelix-Struktur der DNS
- 1953 K. Ziegler (Mühlheim/ G. Natta (Milano) : Metallorganische Katalysatoren für stereo-reguläre Polyolefine
- 1955 M.L.Williams, R.F. Landel, J. D.Ferry (Madison/Wisc.): Die WLF- Gleichung
- 1957 E. W. Fischer (Mainz)/ A. Keller (Bristol)/ P.H.Till: Die (Wieder)-Entdeckung der Kettenfaltung

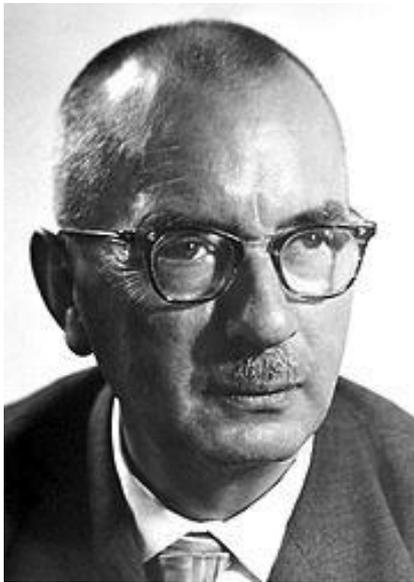
Die 50er Jahre: Vier grundlegende Entdeckungen

- 1953 J. Watson, F. Crick (Cambridge): Doppelhelix-Struktur der DNS
- 1953 K. Ziegler (Mühlheim/ G. Natta (Milano) : Metallorganische Katalysatoren für stereo-reguläre Polyolefine
- 1955 M.L.Williams, R.F. Landel, J. D.Ferry (Madison/Wisc.): Die WLF- Gleichung
- 1957 E. W. Fischer (Mainz)/ A. Keller (Bristol)/ P.H.Till: Die (Wieder)-Entdeckung der Kettenfaltung

Diese Entdeckungen zeigen deutlich, dass nun auch wieder europäische Institutionen erheblich zum Fortschritt beitragen

Die 50er Jahre: Vier grundlegende Entdeckungen

K. Ziegler/ G. Natta: Nobelpreis 1963 für Metall-organische Katalysatoren zur Synthese stereo-regulärer Polyolefine



Karl Ziegler
1898 – 1973

1920 Promotion Marburg
1936 Direktor des Chem.
Inst. **Univ. Halle/Saale**
1943 Dir. Kaiser-Wilhelm-
Inst. für Kohlenforschung

1922 Promotion in Milano
1936 Dir. Inst. of Industr.
Chemistry in Torino
1938 Dir. Dept. Industrial
Chem. Politechn. Milano



Giulio Natta
1903 - 1979

Die 50er Jahre: Vier grundlegende Entdeckungen

1955 M.L.Williams, R.F. Landel, J. D.Ferry (Madison/Wisc.):
Die WLF- Gleichung und das TTS-superposition principle



Ferry's Buch

« **Viscoelastic Properties of Polymers** »

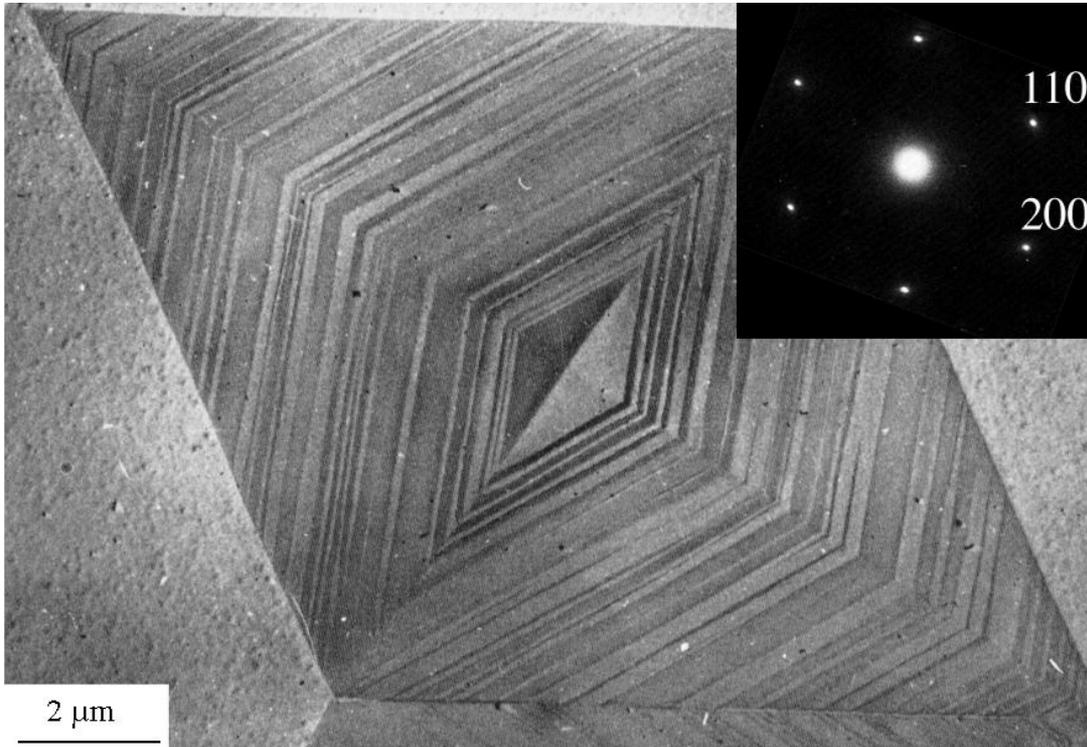
(Wiley 1961)

ist eines der acht klassischen Bücher der Makromolekularen Physik und Chemie

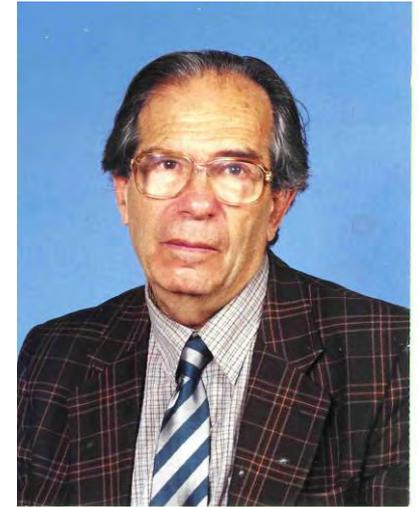
M.L.Williams, R.F. Landel, J. D.Ferry
(1955)

Die 50er Jahre: Vier grundlegende Entdeckungen

1957 E. W. Fischer (Mainz)/ A. Keller (Bristol)/ P.H.Till: (Wieder)-Entdeckung der Kettenfaltung



PE-Monokristall (Bassett/Frank/Keller 1963)



A. Keller 1925 - 1999



E. W. Fischer 1929 – 2011



Bernard Cohen, *At this Moment*, London 1965

Ein künstlerisches Modell eines nicht-orientierten Thermoplasten, der gefaltete Ketten enthält.

Ein solcher Werkstoff ist ein Van-der-Waals Festkörper: weniger als 1% der Last wird von Haupt-Valenzbindungen getragen.

* H.H. Kausch
Polymer Fracture
Springer 1978/1987

Wenn nicht zur Übernahme von Kräften, welche mechanische Bedeutung hat eine Hauptvalenzkette dann?

- die **Kohäsionsenergie** *pro Kette* nimmt mit M zu
- die Anzahl der (beweglichen) **Kettenenden** nimmt

ab

- Bildung von **Kristalliten** und/oder

Verschlaufungen
ermöglichen weit-
Kräften

und die verzögerte Entschlaufung
reichende Übertragung von



Polymer-Schmelze = Entanglement-Netzwerk, $M_e = E/3RT\rho$



Erstarrung

Kristallisation

Glasübergang $T < T_g$

Polymer-Schmelze = Entanglement-Netzwerk, $M_e = E/3RT\rho$

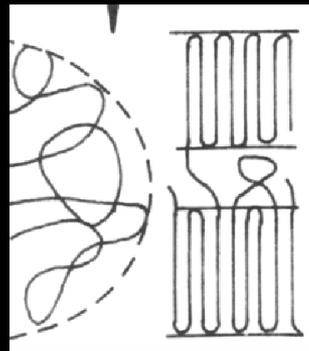
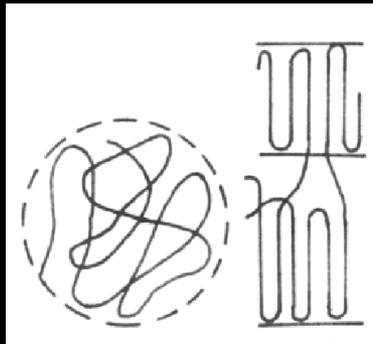
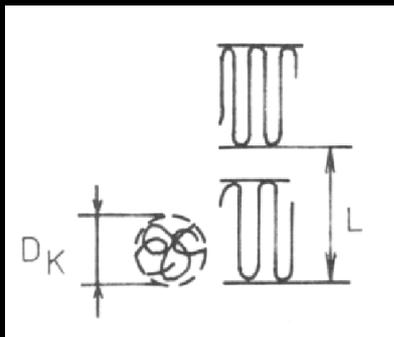


(teil-) kristalline Polymere

Kristallinitätsgrad

Kristall-Defekte und –Plastizität

Tie-Moleküle



$M_w = 10\ 000$

$100\ 000$

$200\ 000$

(Goerg Michler)



(Teil-)kristalline Polymere

Kristallinitätsgrad

Kristall-Defekte und –Plastizität

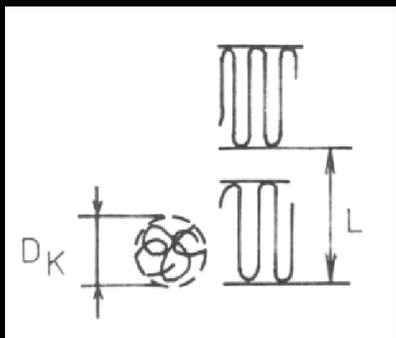
Tie-Moleküle

amorphe Thermoplaste

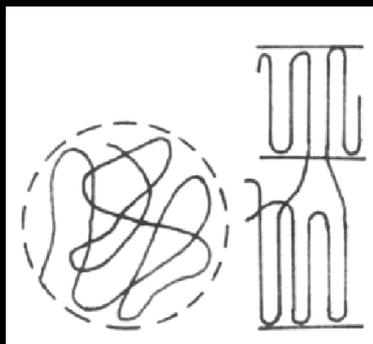
Entanglement-Dichte

Segmentbeweglichkeit

(β -Relaxation, Kooperativität)

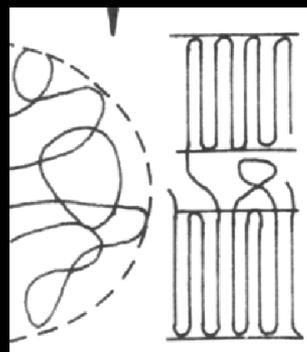


$M_w = 10\ 000$



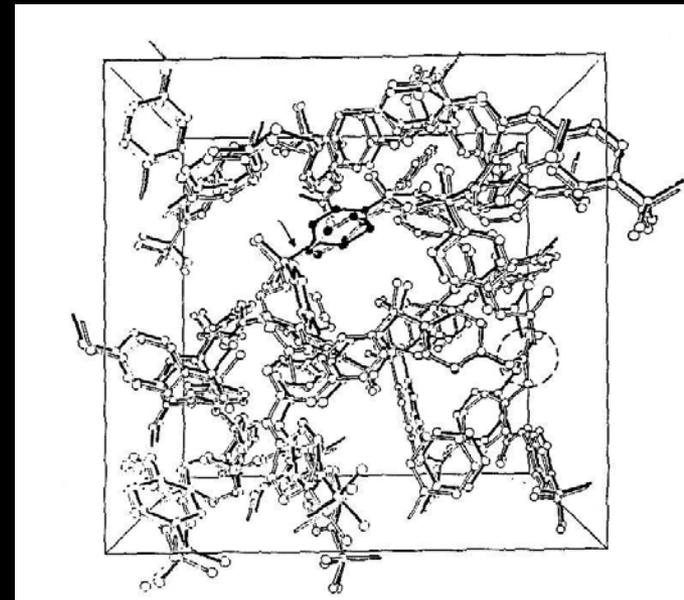
100 000

(Goerg Michler)



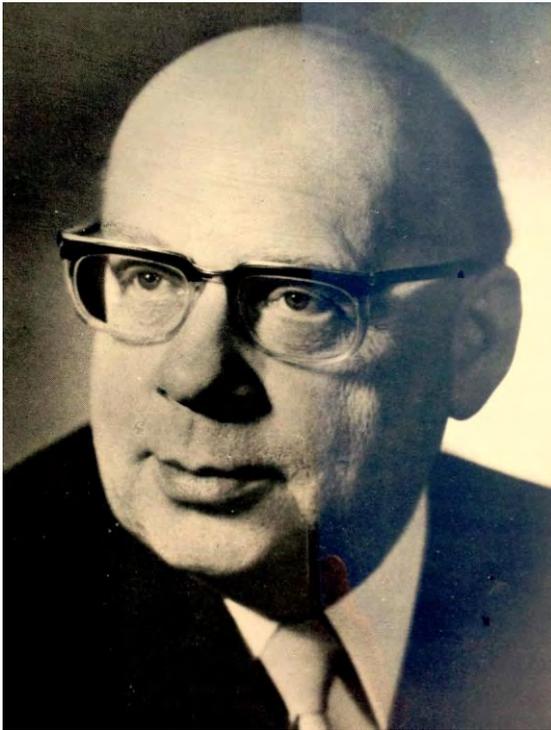
200 000

(Hutnik/Argon/Suter)



Molekulare Beweglichkeit

Zwei bedeutende Schüler von Peter Debye, Leipzig;
Platzwechsel-Modell f. dielektrische u. mechanische Relaxation;
Kontinuität der Polymerphysik in Deutschland nach dem Kriege



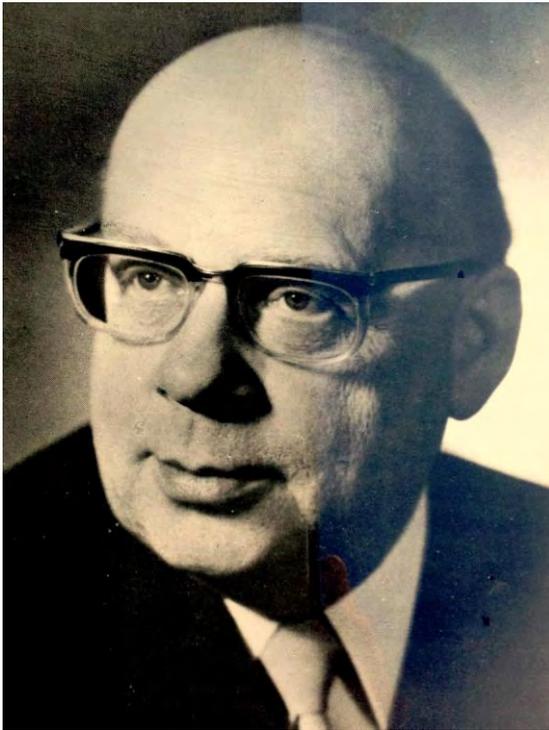
F. Horst Müller
1907 - 1986



Werner Holzmüller
1912 - 2011

Molekulare Beweglichkeit

Zwei bedeutende Schüler von Peter Debye, Leipzig;
Platzwechsel-Modell f. dielektrische u. mechanische Relaxation;
Kontinuität der Polymerphysik in Deutschland nach dem Kriege



F. H. Müller, Philipps-Univ. Marburg
1948 Herausgeber nach Wieder-
erscheinen der *Kolloid-Z.*,
1951 Gründung d. *Fachausschuss*
Physik der Hochpolymeren der DPG,
langjähriger Vorsitzender
1971 Denkschrift *Physik der Hoch-*
polymeren

F. Horst Müller

1907 - 1986

Molekulare Beweglichkeit

Zwei bedeutende Schüler von Peter Debye, Leipzig;
Platzwechsel-Modell f. dielektrische u. mechanische Relaxation;
Kontinuität der Polymerphysik in Deutschland nach dem Kriege

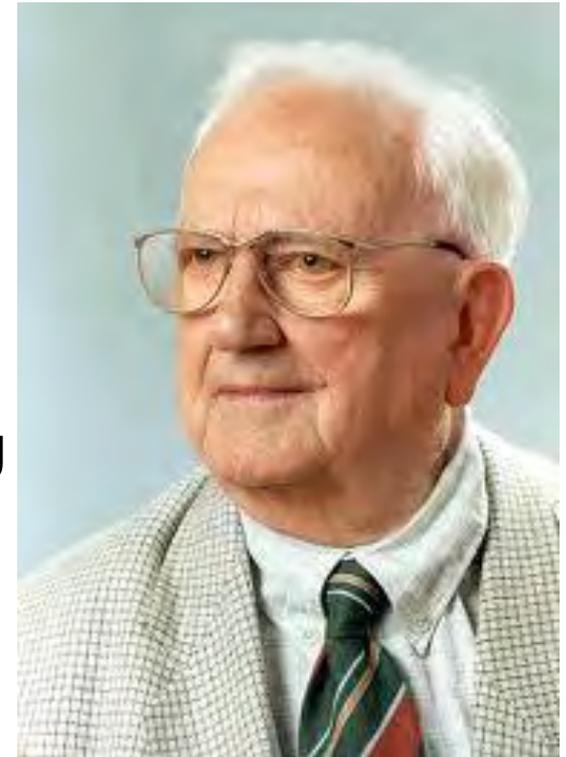
1945 Hochfrequenzphysiker in Gorki

1952 Technische Physik, Univ. Leipzig

1961 Makromoleküle als Träger von
Lebensprozessen

1978 Polym.Tagung mit Intern. Beteiligung

1981 12-th **EPS Conference on Macro-
molecular Physics: Molecular Mobility
in Polymer Systems**



Werner Holzmüller

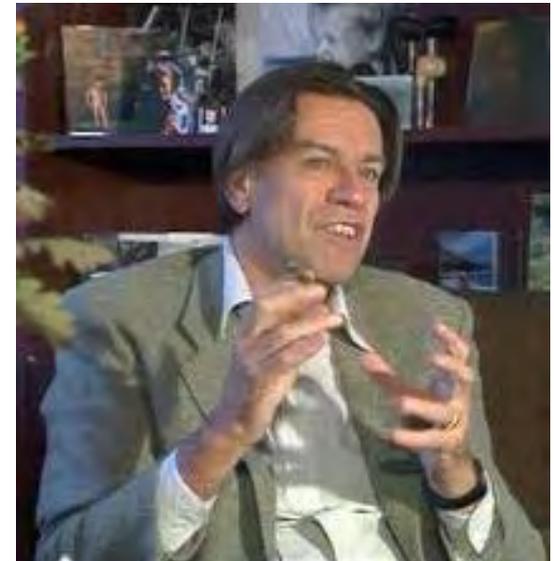
1912 - 2011

Bemerkenswerte Fortschritte der Mikromechanik von verschlauften Netzwerken durch neue Konzepte und Untersuchungsmethoden

Reptationsbewegung einer Kette in
ihrer *tube* (P-G. de Gennes: Scaling
concepts in polymer physics, 1979)

Computer Simulation (Prager/Tirrell)

FTIR, 3-D NMR, Rutherford back-scattering, FRES, atomic force microscopy, Mikro-Indentation Technik, verbesserte optische und Elektronenmikroskopie, etc etc



P.G. de Gennes
1932 - 2007

Reptation across interfaces

de Gennes: The concept of *tube escape* by reptation

Kausch/Jud: Mechanical effects (toughness $K_{Ic} \approx t^{0.25}$, $M_w^{0.125}$)

Prager/Tirrell: Computer simulation of profile of interdiffusion

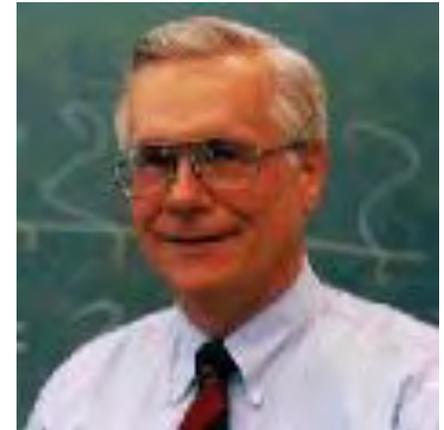
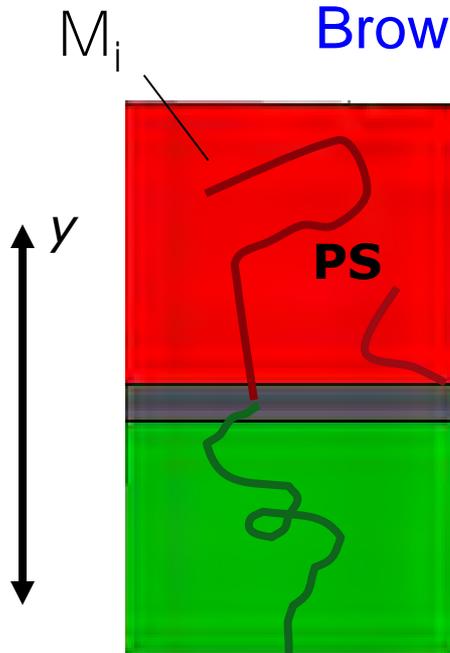
Kramer et al.: Depth profiling by Rutherford backscattering technique

Brown/Char/Kramer/Creton:

Dynamic stress transfer
(through PS/P2VP
copolymer chains):

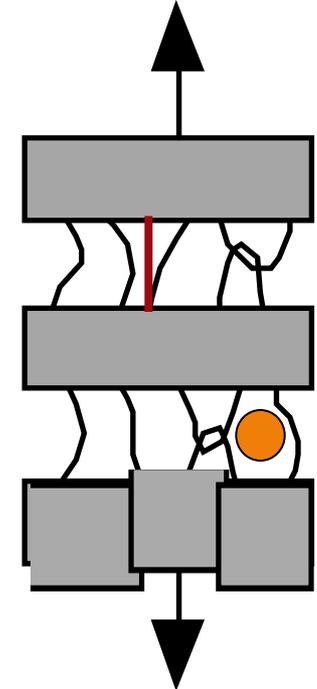
$$f_{M_i} = (2\dot{\gamma}\zeta_0 M_i) / M_0$$

- Chain scission (few and long connectors)
- Chain pull-out (small interpenetration, $M < M_e$)
- Matrix break-up by crazing or fracture (if total stress transfer $\Sigma f_{M_i} > \sigma_c$)



Progress in Micro-Mechanics

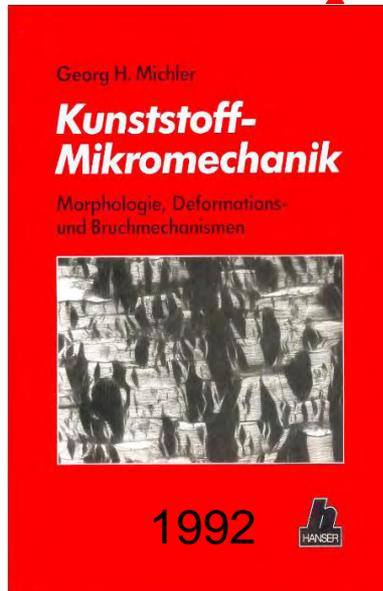
- The **micro-structure** even of macroscopically isotropic polymers is mechanically and geometrically highly **heterogeneous**.
- Stress- and strain concentrations occur, **segments reptate, disentangle, change con-formation and orientation, and they break**



• **Voids, crazes, shear zones**
or **cracks** are formed

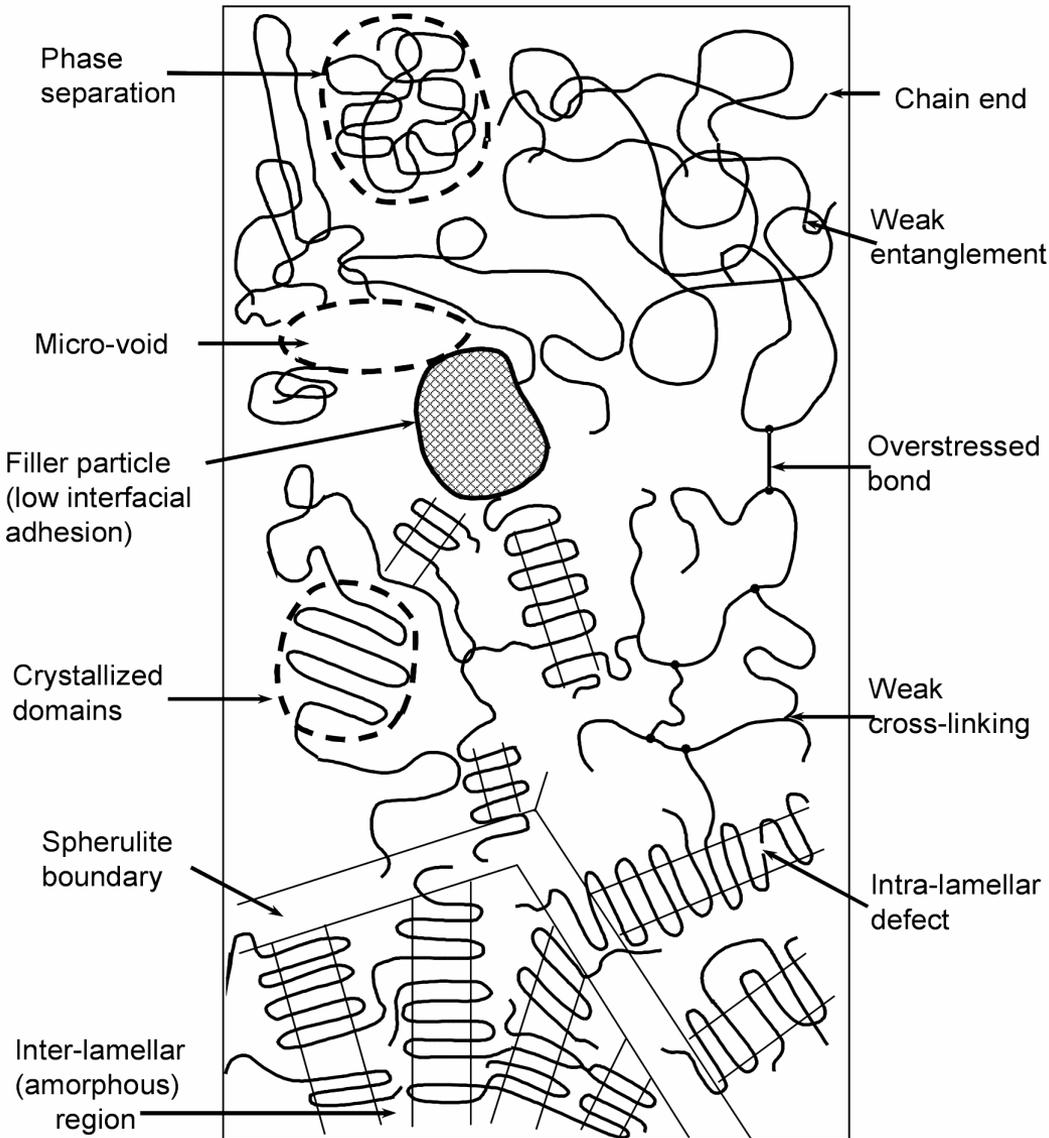
- **Micro-mechanics has to take into account all of these interacting mechanisms**

Microstructure and its changes for the whole range of multi-phase polymers (amorphous and semi-crystalline, blended and/or filled polymers)



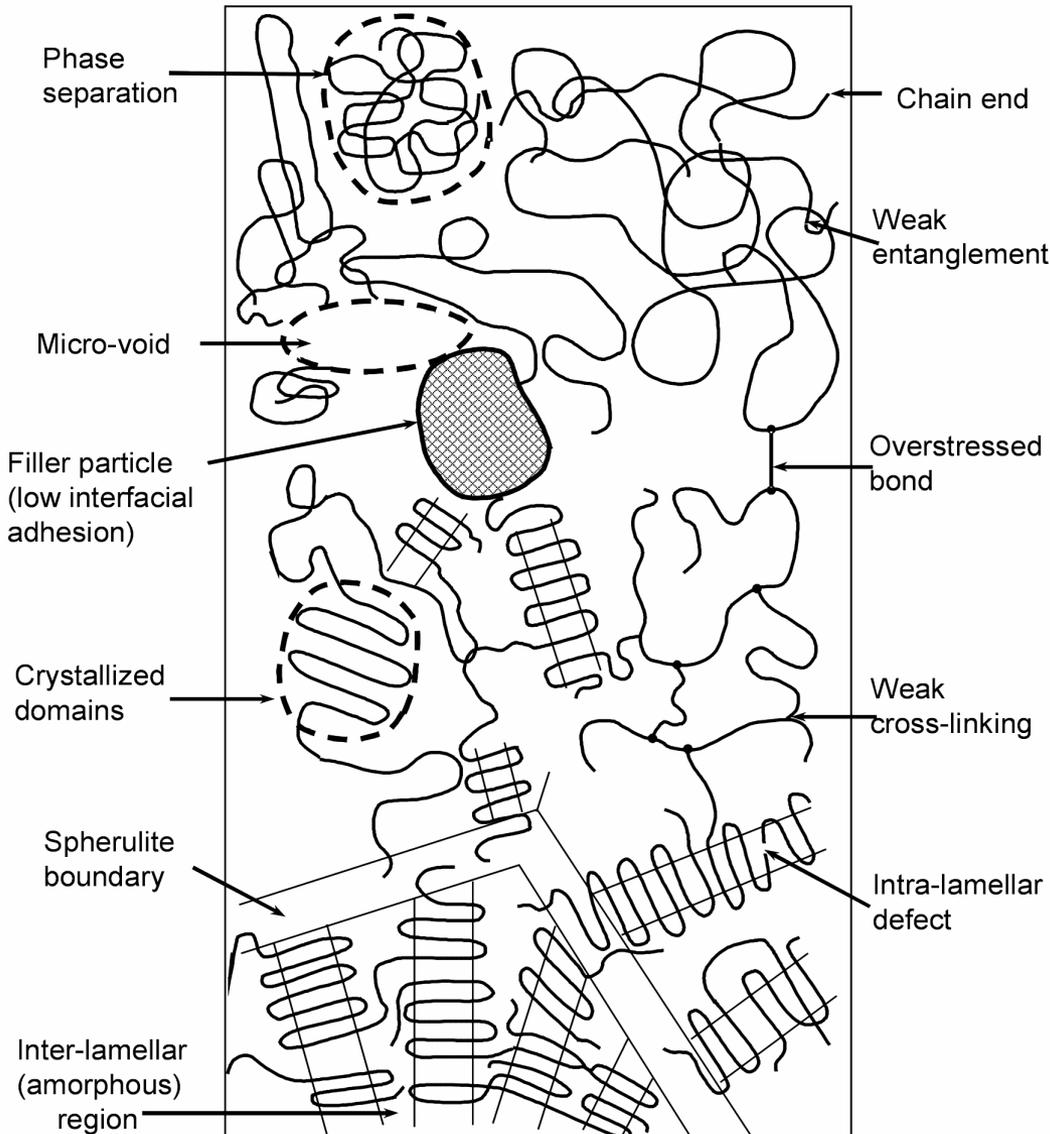
Goerg Michler: Resumé seines der Struktur-

aufklärung und Mikromechanik von Polymeren, Blends und Nanocomposites gewidmeten Lebens.



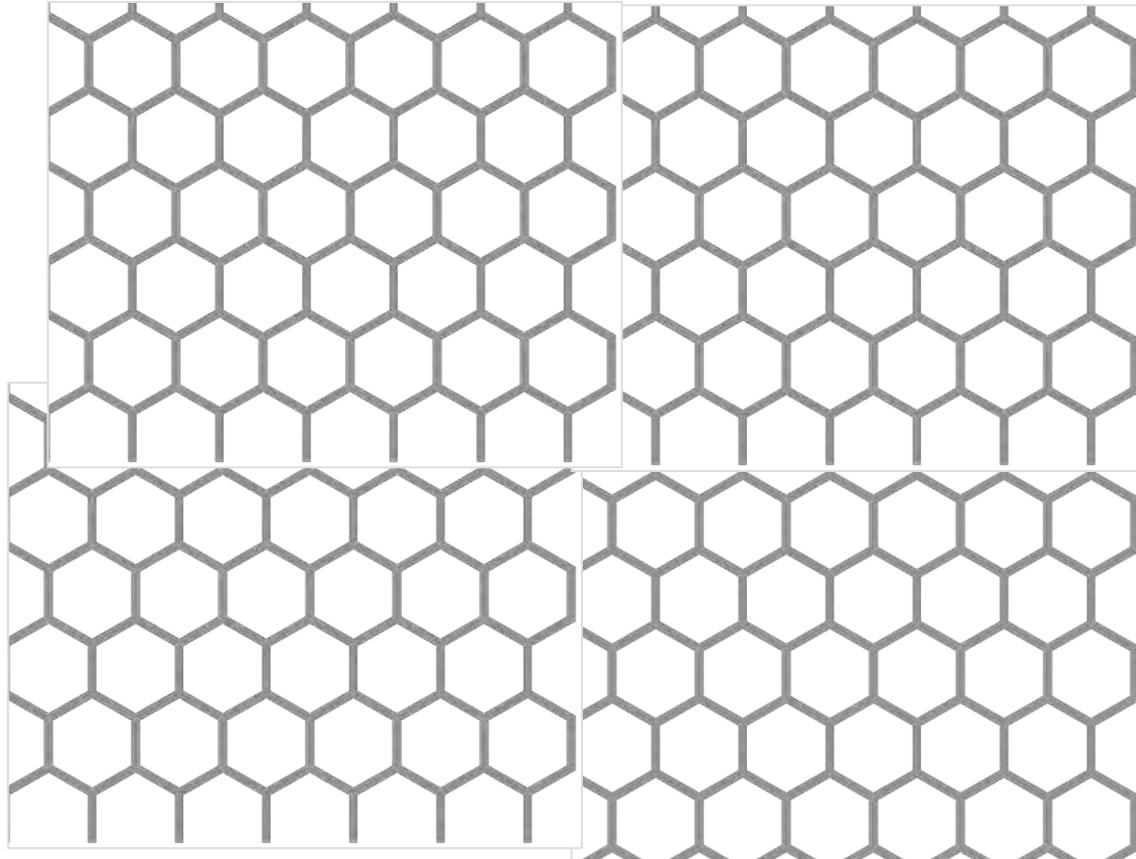
Goerg Michler: Resumé seines der Struktur-

aufklärung und
Mikromechanik
von Polymeren,
Blends und
Nanocomposites
gewidmeten
Lebens.
Nach den so
überraschenden
und
vielgestaltigen
Formen ●●●



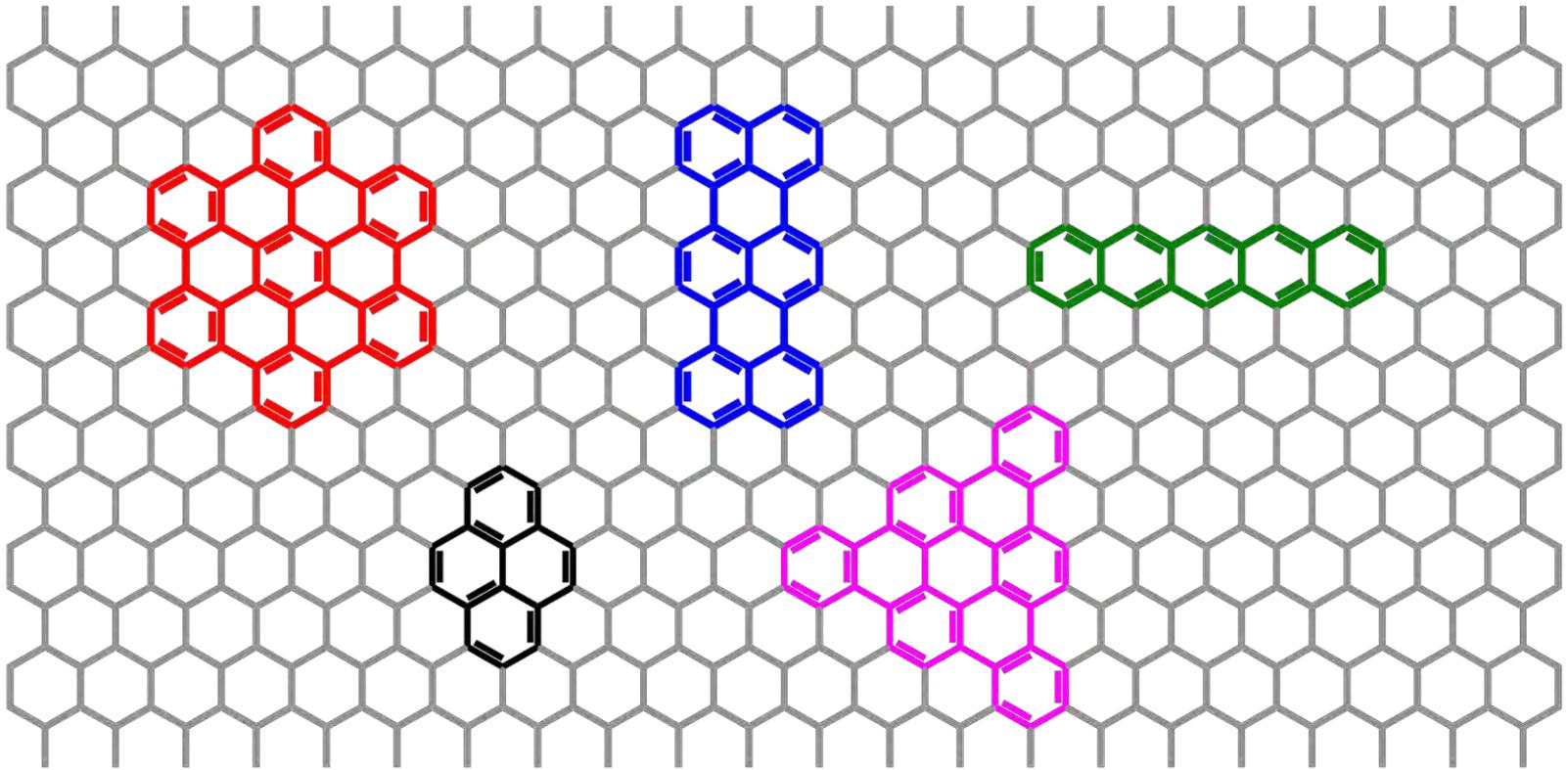
••• mit denen uns die *eindimensionalen* Makromoleküle seit 80 Jahren begeistert haben, erscheint uns die Struktur der *zweidimensionalen* Makromoleküle auf den ersten Blick •••

- **ziemlich gleichförmig zu sein:**



Graphene

••• auf den zweiten Blick eröffnen die mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften von Graphene-Molekülen allerdings vielversprechende Möglichkeiten



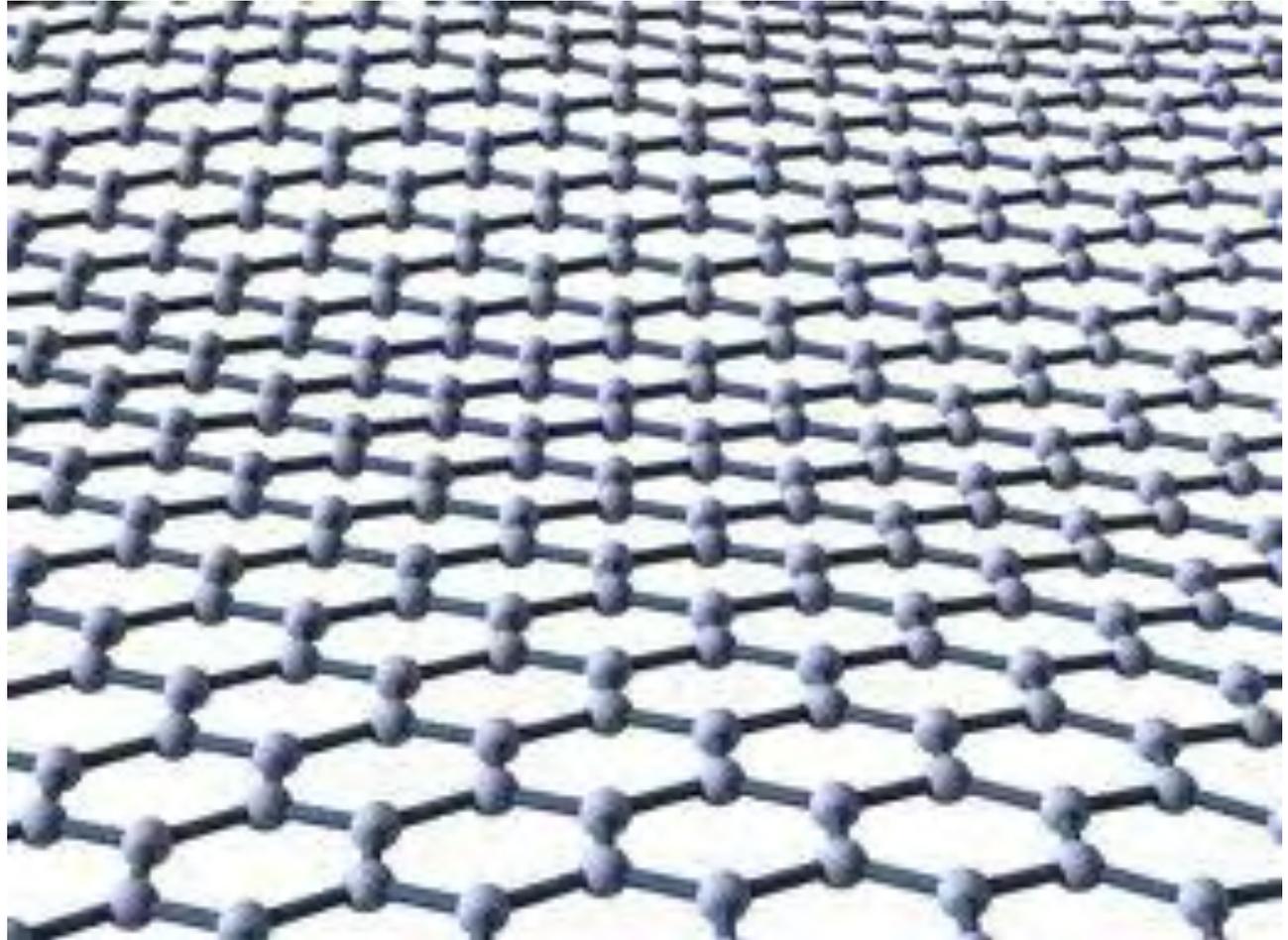
Graphene molecules (Klaus Müllen, MPI-P, Mainz)

**••• und dazu wünsche ich Ihnen und dem
Institut für Polymerwerkstoffe**

••• und dazu wünsche ich Ihnen und dem
Institut für Polymerwerkstoffe
von Herzen Glück und Erfolg



- ziemlich gleichförmig zu sein:



Graphene