

# Halle – Zürich - Freiburg

## Hermann Staudinger und das Konzept der Makromoleküle

*Henning Kausch-Blecken von  
Schmeling*  
Eidgenöss. Technische  
Hochschule Lausanne (EPFL)

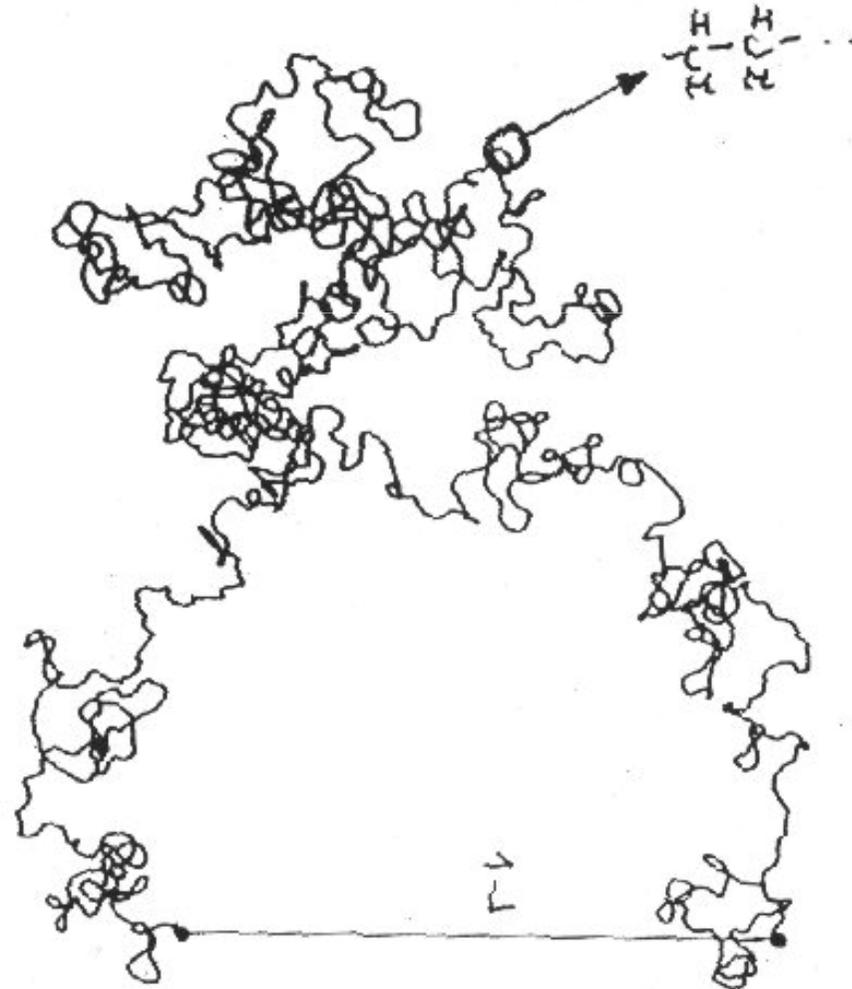
*Hermann Staudinger*  
*(1881 – 1965)*  
*Vater der Makromoleküle*



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

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): 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)

23. März 1881: als Sohn des Gymnasialdirektors  
Franz Staudinger und seiner Frau Auguste geb.  
Weck in Worms geboren

1899: im Frühjahr Studienbeginn in Halle in Botanik  
(Chemie nur nebenbei bei Vorländer)

1899: 2 Semester in  
Darmstadt

1900: 2 Semester in  
München

1901: Rückkehr nach  
Halle



# Die Chemie in Halle um 1901

**Jacob Volhard** (1834 – 1910),  
Schüler von Justus von Liebig,  
Robert Bunsen und  
August Wilhelm von Hofmann.  
Seit 1881 Ordinarius in Halle,  
Erbauer und Direktor eines  
*neuen, mustergültigen*  
*Institutsgebäudes* \*  
1897 Rektor der Universität



Jacob Volhard

\* Wikipedia erwähnt das ausdrücklich

# Die Chemie in Halle um 1901

**Daniel Vorländer** (1867 – 1941),

Schüler von Tiemann in Halle,

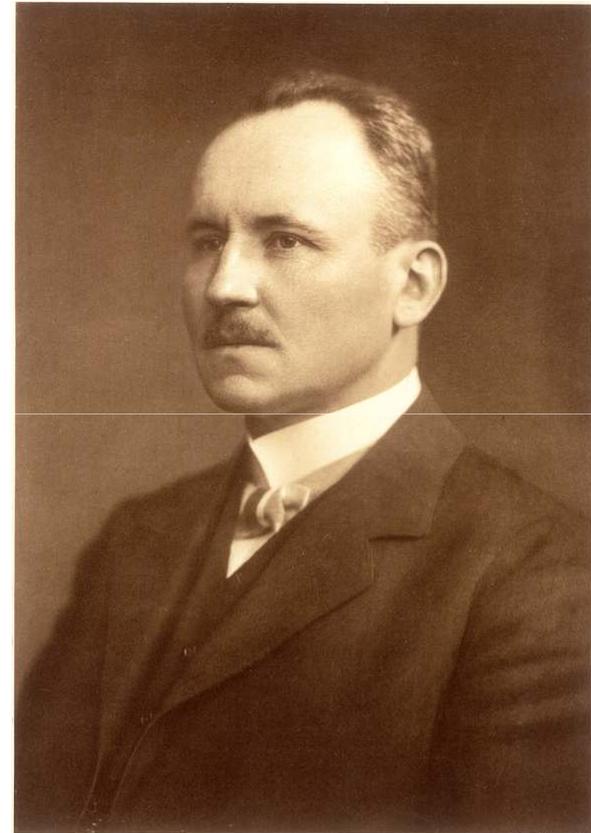
1896 Habilitation

1897 Abteilungsvorsteher am Chemischen Instituts, Doktorvater von Staudinger, der 1903 über

„**Die Anlagerung des Malonesters an ungesättigte Verbindungen**“

promoviert.

Vorländer postulierte den langgestreckten Molekülbau als Voraussetzung für kristal-line Flüssigkeiten



*D. Vorländer*

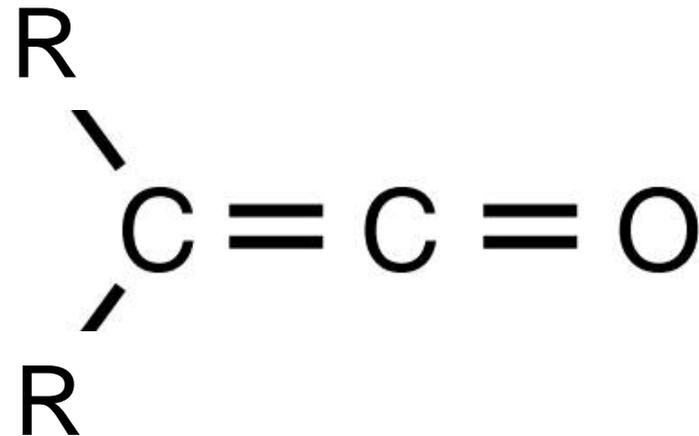
Daniel Vorländer

# Hermann Staudinger: wichtige Daten aus seinem Leben

1907 Habilitation in Straßburg bei Johannes Thiel über die

## *Neue Klasse der Ketene*

*(50 Veröffentlichungen zwischen 1905 and 1921)*



1907 Berufung an die TH Karlsruhe; Fortsetzung der Arbeit über die Ketene, Darstellung von Isoprene und Butadiene mit Carl Engler

1912 Berufung an die ETH Zurich

# Hermann Staudinger: wichtige Daten aus seinem Leben

1912: Ruf an die ETH-Zürich

Zahlreiche Glückwünsche, nur  
Fritz Haber (Nobelpreis 1918)  
kondolierte, denn:

*die schöne Zeit der  
ungestörten Arbeit sei nun  
vorbei\**

An der ETH wurde von Staudinger wohl erwartet, dass er – wie sein Vorgänger, Richard Willstätter – an komplexen organischen Molekülen arbeiten würde.

\* Staudinger. *Arbeitserinnerungen*



Staudinger an der ETH-Zürich  
(1912 – 1926)

# Hermann Staudinger



*In seinem Labor an  
der ETH um 1916*

In der Tat, ausser der Fortsetzung seiner Arbeiten über die Ketene identifizierte Staudinger die Pyrethrine in *Dalmatiner Insektenpulver*, analysierte Kaffee und synthetisierte die aktiven Pfeffer-Komponenten, die *Piperidide*.

Aber mehr noch fesselten ihn die Polymerisationsprodukte von Isoprene, sein Hauptinteresse konzentrierte sich nun auf das

von ihm selbst so getaufte Konzept der **Makromoleküle**

# Hermann Staudinger: wichtige Daten aus seinem Leben

1920: Erste Erwähnung von  
« *hochmolekulare Polymerisations-  
produkten aus mehreren hundert  
Bausteinen* »

1922: Begriff « **Makromolekül** »

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

1926 – 1965 Freiburg/Breisgau

1940: Eröffnung des Instituts für  
Makromolekulare Chemie

1953 Nobelpreis f. Chemie



Ehrentafel im  
Hermann-Staudinger-Haus  
in Freiburg/Br.

# Die Auseinandersetzungen um das makromolekulare Konzept

## Von Staudinger untersuchte Polymere:

Kautschuk, Polyisopren, Styrol, Paraformaldehyd, Polysaccharide: 15 Dissertationen 1923 - 1927

## Benutzte Methoden:

### **chemische**

Endgruppenanalyse, Polymeranaloge Reaktionen

### **rheologische**

Lösungsverhalten und Viskosität (kolloidal vs. niedermolekular, Kettenlängeneffekt, Temperatureffekt, Alterungsverhalten)

### **Röntgenanalyse**

Bestimmung der Kristalldimensionen

# Die Auseinandersetzungen um das makromolekulare Konzept

In *Helv. Chimica Acta* **5** (1922), 785

schlägt Staudinger die Bezeichnung **Makromoleküle** für kolloid-lösliche Hydro-Kautschukteilchen vor.

Er definiert diesen Begriff zwei Jahre später in den

*Ber. der dt. chem. Ges.* **57** (1924) 1203:

Für solche Kolloidteilchen, bei denen das Molekül mit den Primärteilchen identisch ist, bei dem also die einzelnen Atome des Kolloidmoleküls durch normale Valenzbetätigung gebunden sind, schlagen wir zum Unterschied die Bezeichnung **Makromolekül** vor. --- Man kann nicht erwarten, daß □ z.B. bei Zuhilfenahme anderer Lösungsmittel der Stoff in (nieder-)molekular disperser Verteilung erhalten wird.

# Die Auseinandersetzungen um das makromolekulare Konzept

Staudingers Vorgänger in Freiburg, der Nobelpreisträger H. Wieland, gab Staudinger den freundschaftlichen Rat\*:

„Lieber Herr Kollege, lassen Sie doch die Vorstellung mit den großen Molekülen, **organische Moleküle mit einem Molekulargewicht über 5000 gibt es nicht.** Reinigen Sie Ihre Produkte, wie z.B. den Kautschuk, dann werden diese kristallisieren und sich als niedermolekulare Stoffe erweisen!“

\* Arbeitserinnerungen, S. 79

# Die Auseinandersetzungen um das makromolekulare Konzept

Im Nachhinein räumt Staudinger ein, dass nach dem Stand der experimentellen Erfahrungen in den Jahren 1920 – 1926 die Beweise für den Aufbau von Stärke, Cellulose und Kautschuk **aus kleinen Molekülen** einleuchtend waren.

(Ein Hauptargument gegen das Makromolekül,

**Ein Molekül kann nicht grösser sein**

**als die Elementarzelle des Produktes**

wurde erst 1927 in Freiburg entkräftet)

# 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

Stäbchen- oder Knäuel-Konformation der Kettenmoleküle in Lösung, Formulierung einer 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

# Staudinger in Freiburg 1926 - 1956

Arbeiten über die Konstitution synthetischer und natürlicher Makromoleküle und Polymerisationsreaktionen,  
Stäbchen- oder Knäuel-Konformation der Kettenmoleküle in Lösung, Formulierung einer Molekulargewichtsbeziehung  
Einfluss der Kettenlänge auf die Festigkeit von (PA)-Fasern  
Die Ergebnisse sind in

**über 600 Veröffentlichungen**

niedergelegt.

1940 Eigenes Institut, 1944 zerstört, 1947 behelfsm. aufgebaut

1951 Offizieller Ruhestand

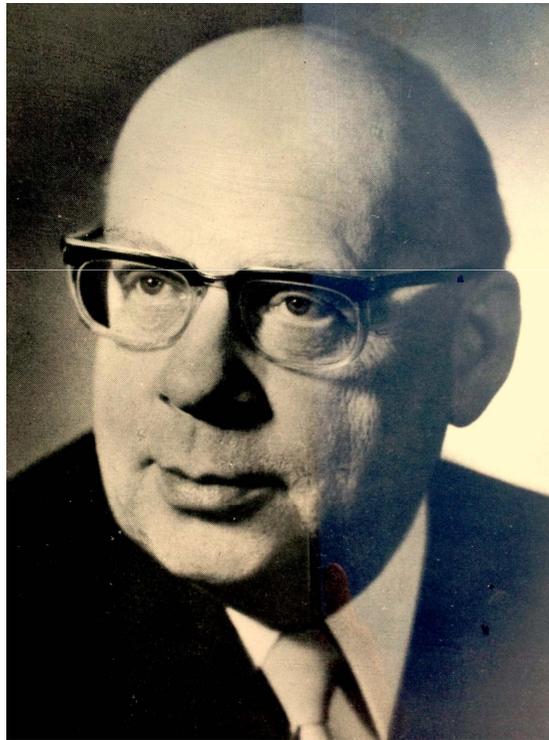
1953 Nobelpreis für Chemie

1956 tatsächlicher Abschied

Am 8. September 1965 stirbt Hermann Staudinger in Freiburg

# Frühe Polymerphysik in Deutschland

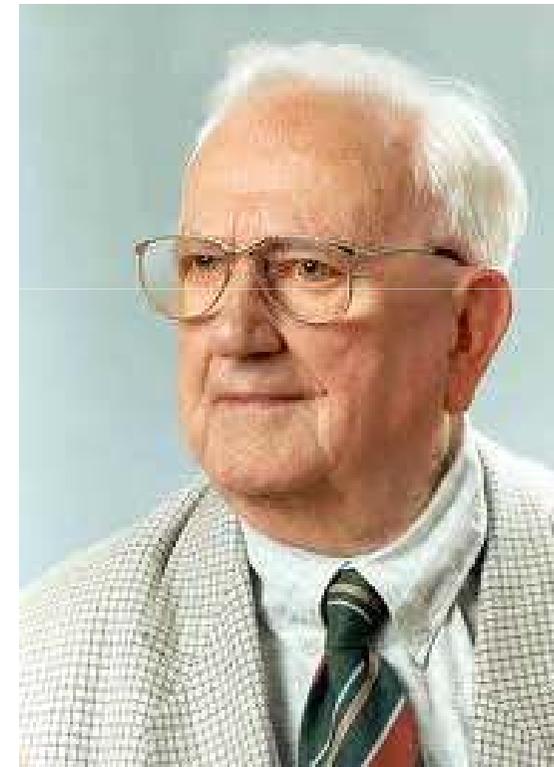
Zwei bedeutende Schüler von Peter Debye, Leipzig;  
*Platzwechsel-Modell* f. dielektrische u. mechanische Relaxation;



F. Horst Müller  
1907 – 1986



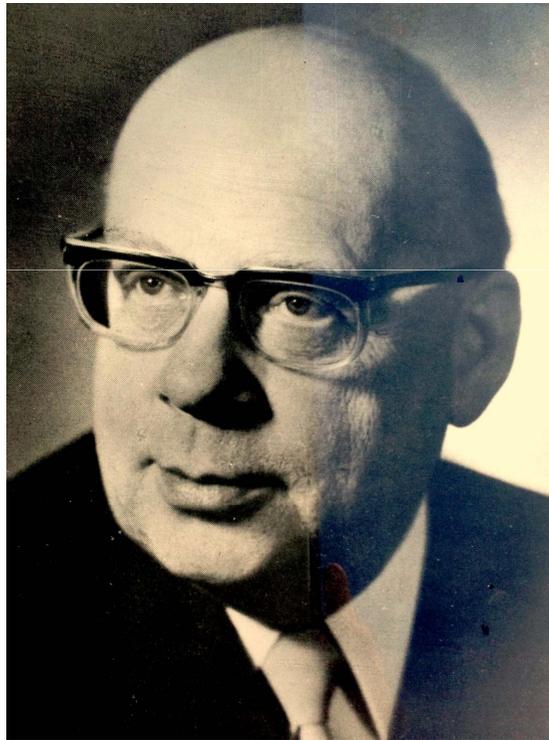
Peter Debye  
1884 - 1966



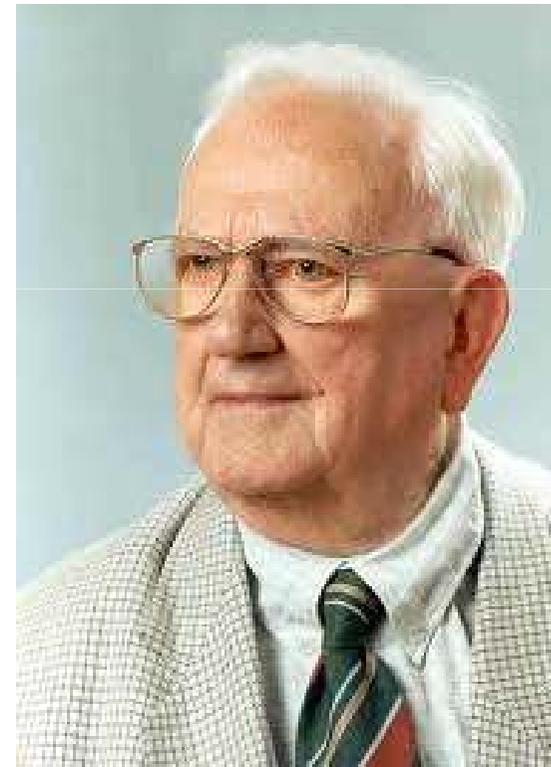
Werner Holz Müller  
1912 - 2011

# Frühe Polymerphysik in Deutschland

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



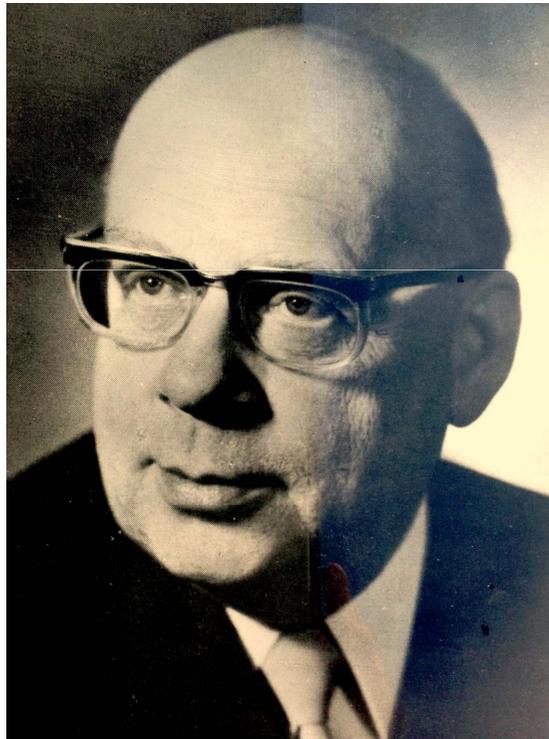
F. Horst Müller  
1907 – 1986



Werner Holzmüller  
1912 - 2011

# Frühe Polymerphysik in Deutschland

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

# Frühe Polymerphysik in Deutschland

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

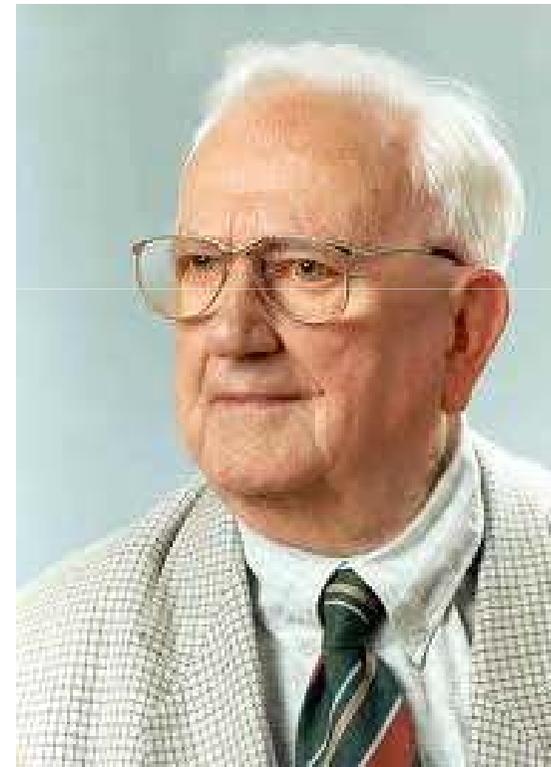
1945 Hochfrequenzphysiker in Gorki

1952 Technische Physik, Univ. Leipzig

1961 Makromoleküle als Träger von  
Lebensprozessen

1978 Polym.Tagung mit Intern. Betei-  
ligung

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



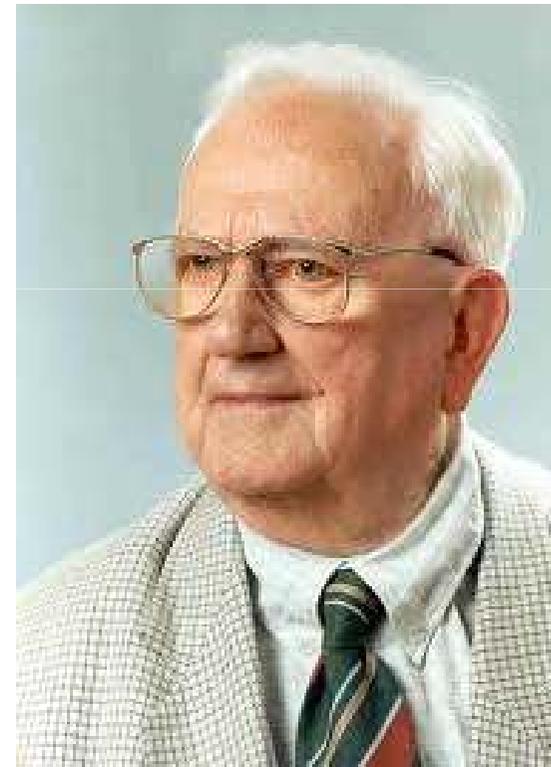
Werner Holzmüller

1912 - 2011

# Frühe Polymerphysik in Deutschland

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

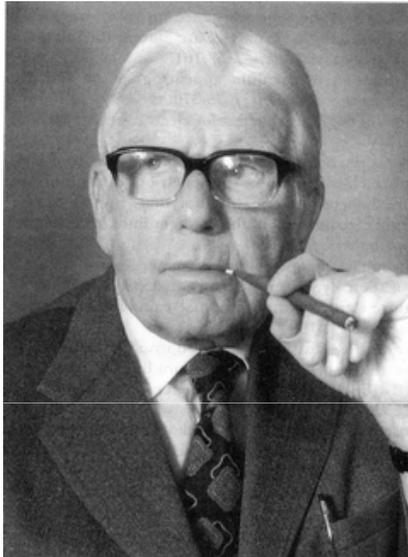
*Am 15. Dezember 2012  
hätte  
Werner Holzmüller  
seinen 100. Geburtstag  
gefeiert*



Werner Holzmüller

1912 - 2011

# ***Makromolekulare* Fortschritte in den 40er Jahren kamen 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



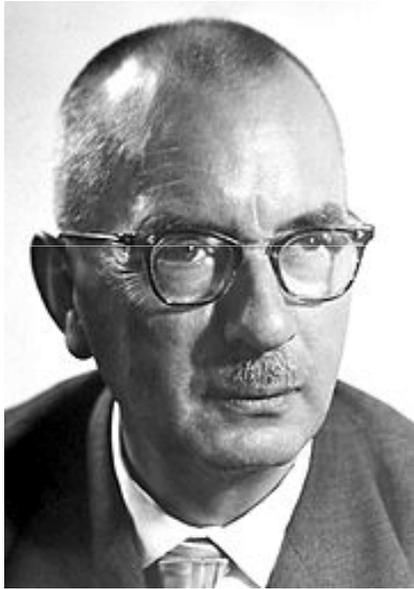
# Die 50er Jahre: Vier grundlegende Entdeckungen

- 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

**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



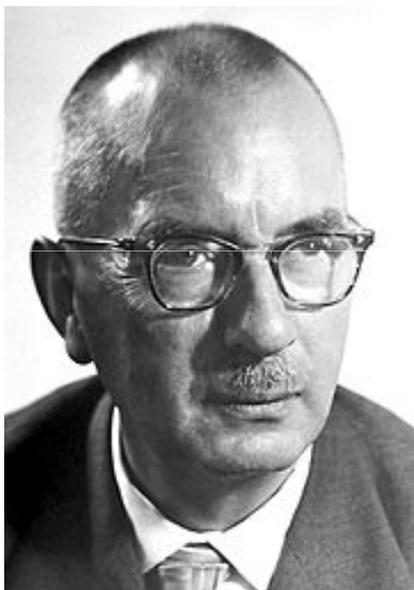
Karl Ziegler  
1898 – 1973



Giulio Natta  
1903 - 1979

# Die 50er Jahre: Vier grundlegende Entdeckungen

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



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

Karl Ziegler  
1898 – 1973

# 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*



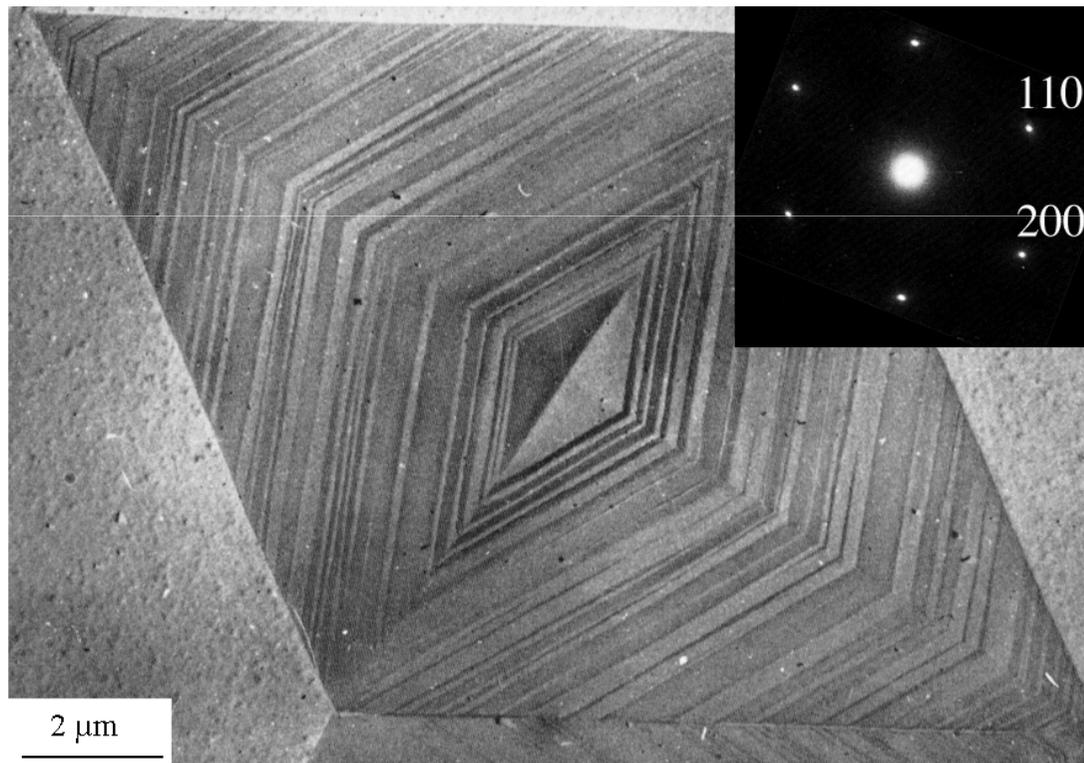
M.L.Williams, R.F. Landel, J. D.Ferry  
(1955)

Ferry's Buch  
« **Viscoelastic  
Properties of  
Polymers** »  
(Wiley 1961)

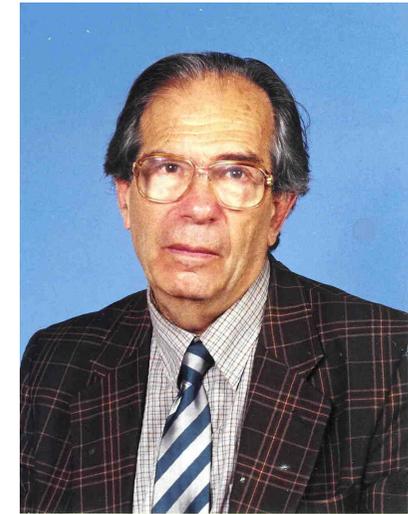
ist eines der acht  
klassischen Bücher der  
Makromolekularen  
Physik und Chemie

# 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
- Stabile **Verschlaufungen** und/oder  
**Kristallite, die durch Verbindungsmoleküle  
vernetzt sind**, ermöglichen eine **weitreichende  
und dauerhafte Übertragung** von Kräften

# 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-scat-  
tering, FRES, atomic force microscopy,  
Mikro-Indentation Technik, verbesserte  
optische und Elektronenmikroskopie,  
etc etc



*P.G. de Gennes*  
1932 - 2007

# Ein praktisches Beispiel: Verbesserung der Dauerstandsfestigkeit von HD-Polyäthylen

## Beitrag des Physikers

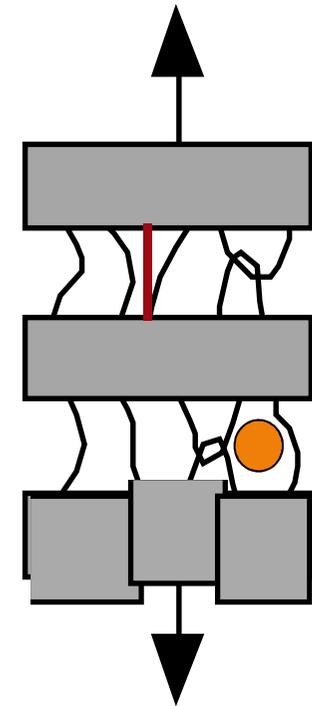
Aufklärung der Struktur sowie der Rolle der tie-Moleküle und ihrer Entschlaufung als Versagensmechanismus, Rolle von Kurz-Ketten-Verzweigungen

## Beitrag des Chemikers

Synthese der gewünschten Kettenarchitektur: kleine Seitengruppen – Ethylen, Butylen – an den Enden langer Ketten (durch Metallocen-Katalysatoren)

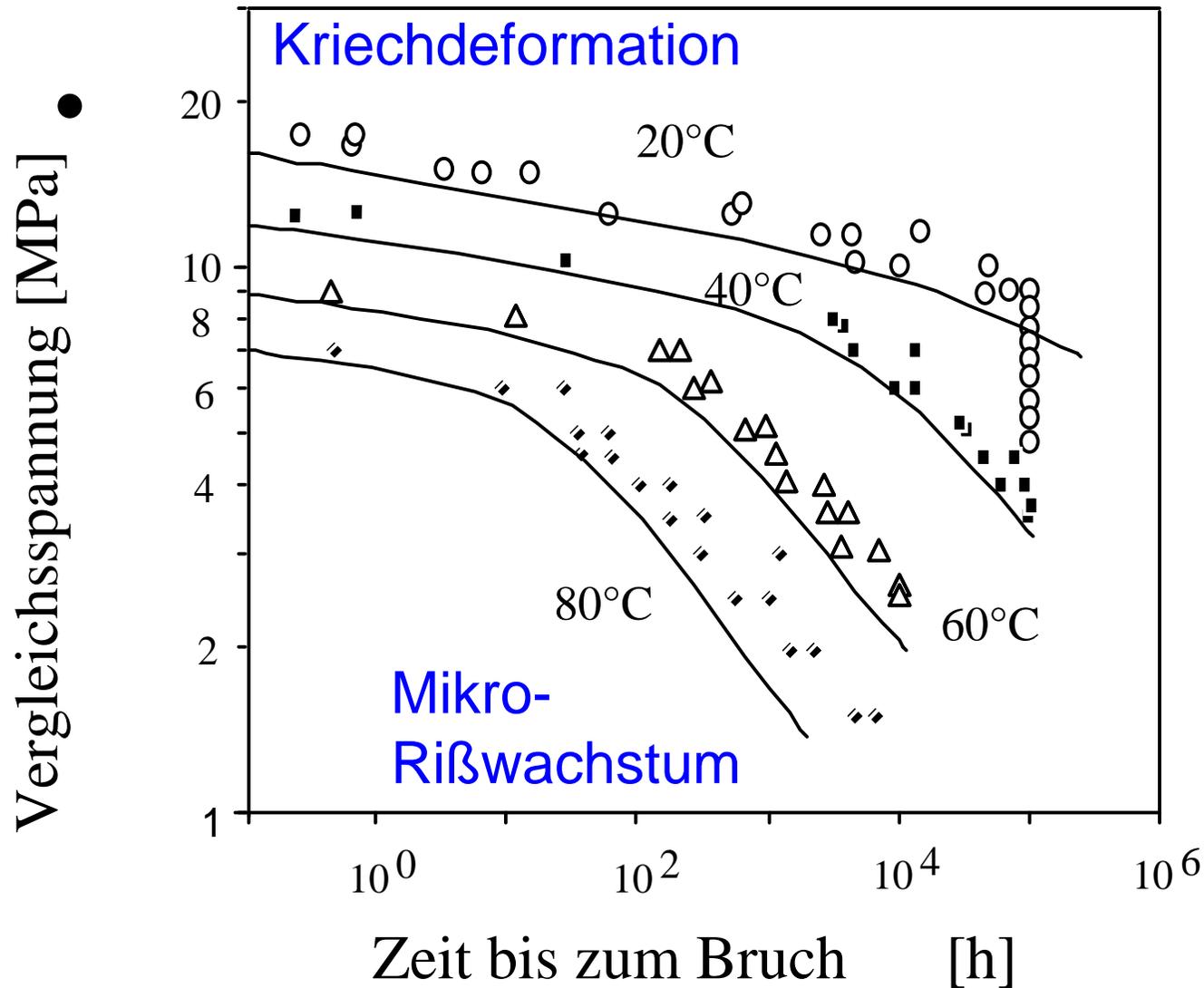
## Beitrag des Werkstoff-Mechanikers

Optimierung: HD-Polyethylene der **3. Generation**



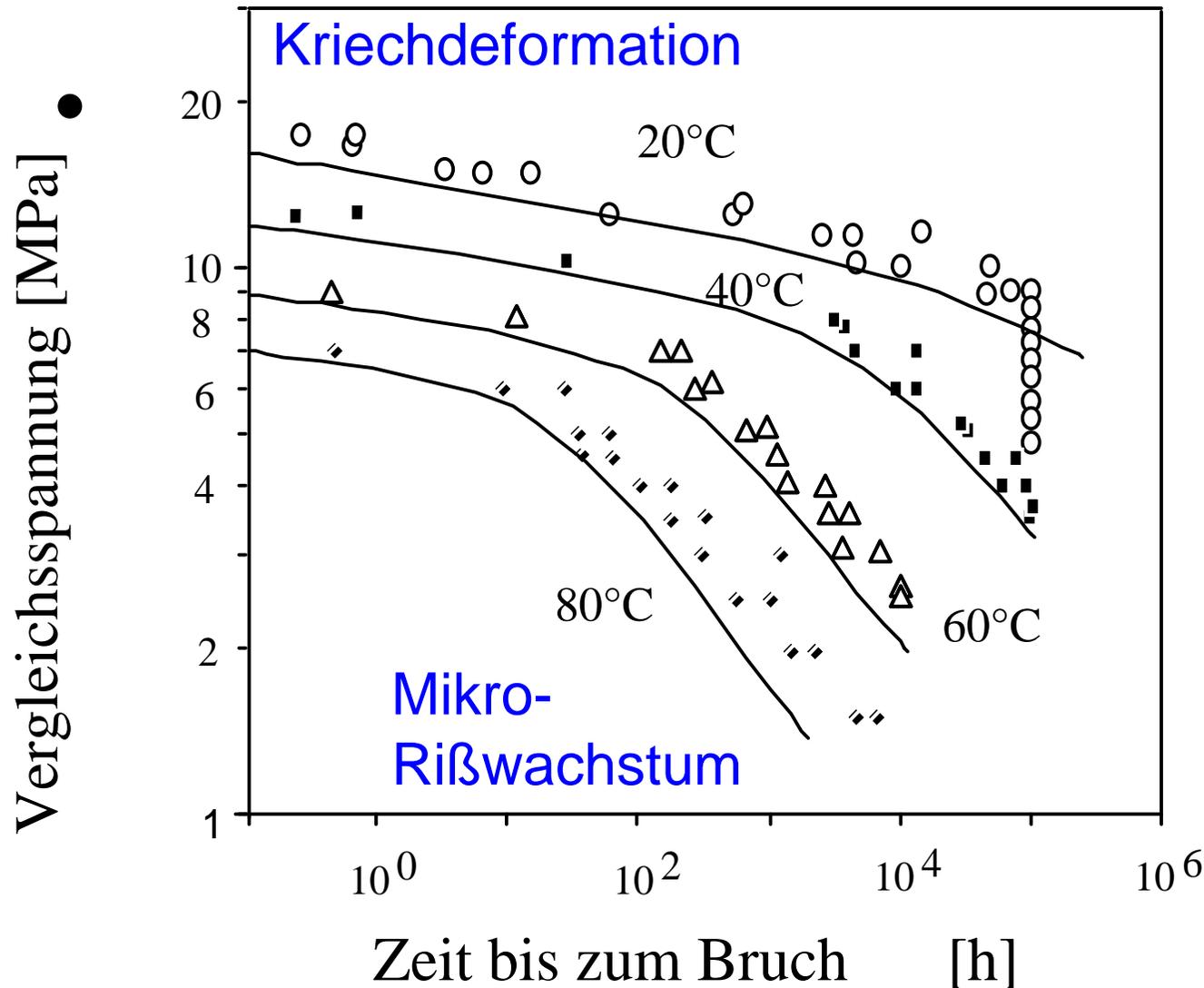
# Dauerstands-Diagramm von Hostalen GM 5010

( K.Richard, E. Gaube, G. Diederich KUNSTSTOFFE 1959)



# Dauerstands-Diagramm von Hostalen GM 5010

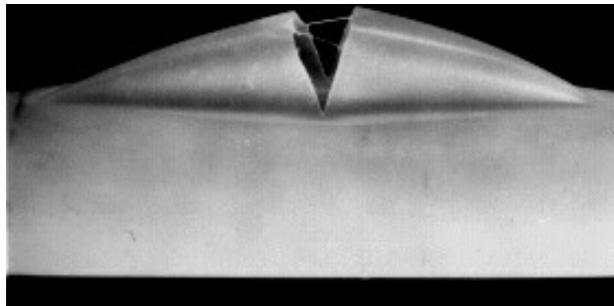
( K.Richard, E. Gaube, G. Diederich KUNSTSTOFFE 1959)



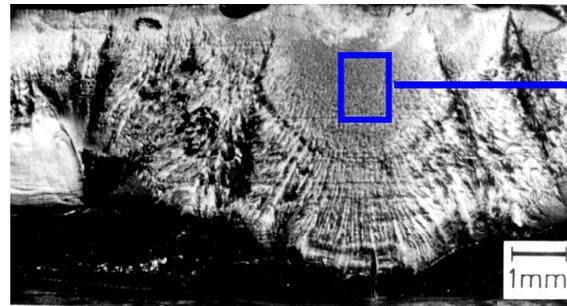
Einfluss-  
Parameter:  
 $\sigma$ ,  $T$ ,  $M_w$   
Kristallinität

# Zwei Versagensmechanismen

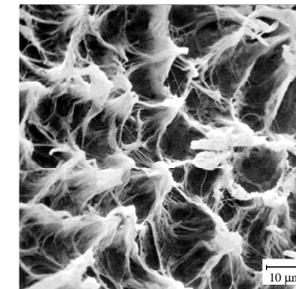
Kriech-Deformation (hohe Spannung) bzw.  
Thermisch aktivierte langsame Mikro-  
Rißbildung (bei geringerer Belastung)



HDPE, 80°C,  
 $\sigma_V = 7 \text{ MPa}$ ,  $t_b = 30 \text{ min}$



HDPE, 80°C,  
 $\sigma_V = 6 \text{ MPa}$ ,  $t_b = 35 \text{ h}$

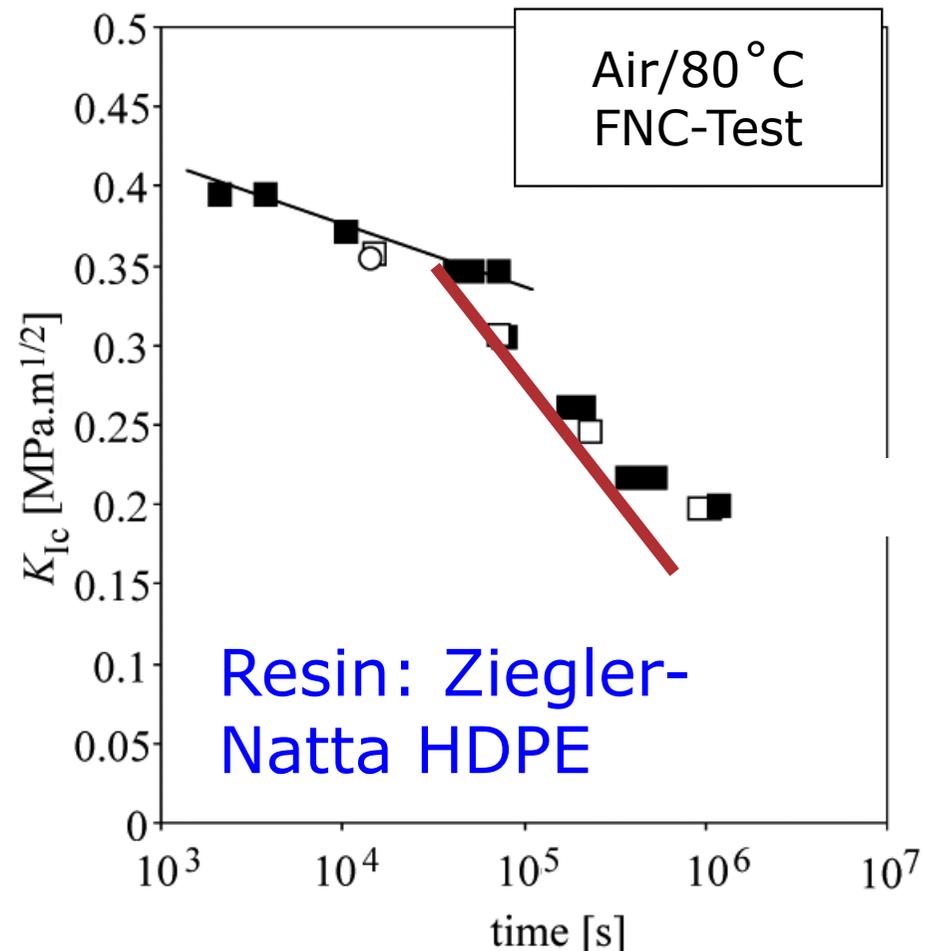


# Failure of HDPE through disentanglement(Kausch 1978/Plummer 2004)

**Failure is K-controlled over most of the stress range**

- Ductile at high  $K$
  - SCG at moderate and low  $K$
- slope  $\Delta K \sim t^{1/4}$  points to disentanglement\*

\* Kausch 1978 and Brown/Lu 1991



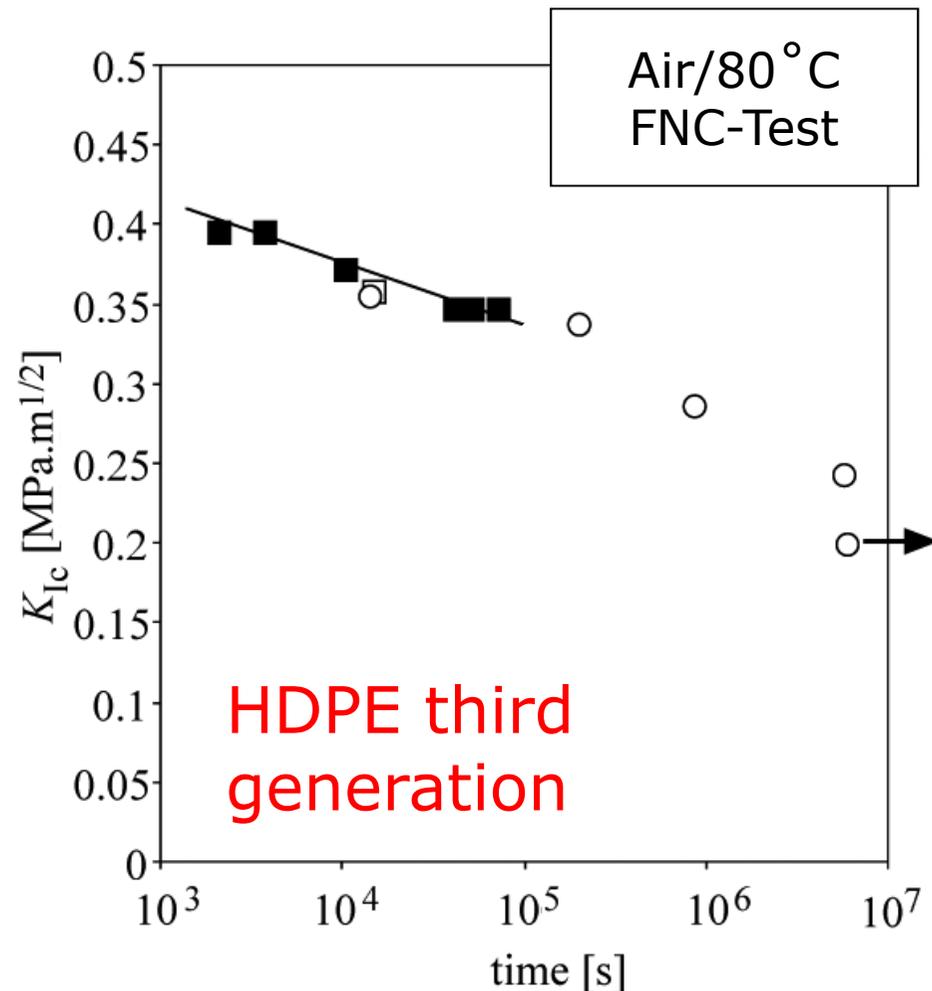
# Failure of HDPE through disentanglement(Kausch 1978/Plummer 2004)

**Failure is K-controlled over most of the stress range**

- Ductile at high  $K$
- SCG at moderate and low  $K$

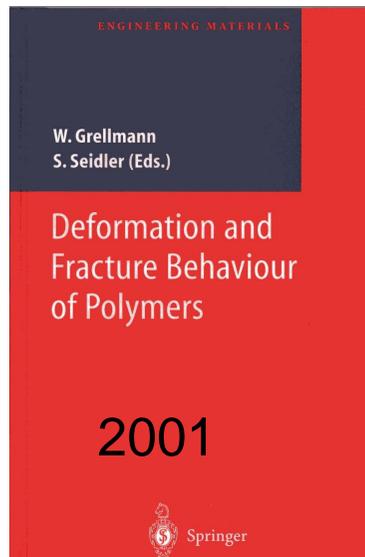
Resin:

- Monomodal
- Bimodal (long chains having short branches)



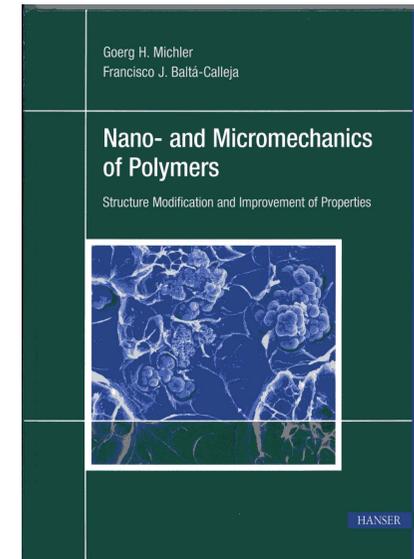
# Rückblick auf die Mikro-Mechanik an der Martin-Luther Universität

- Untersuchung der Mikrostruktur von Polymer-Werkstoffen insbesondere durch (Höchstspannungs-) Elektronenmikroskopie
- Deformations- und Schädigungsmechanismen: Hohlrumbildung, Crazing, Scherzonen, Mikro-Rissbildung, Bruchfortpflanzung



## Werkstoff-Entwicklung

- Werkstoff-Charakterisierung
- Prüfverfahren (insbes. Bruchmechanik)
- Ermüdung, Korrosion



2012

# Zum Abschluss noch ein schöner Gedanke: Staudinger, Mark und Meyer betrachten gemeinsam ein Coil-stretch Experiment

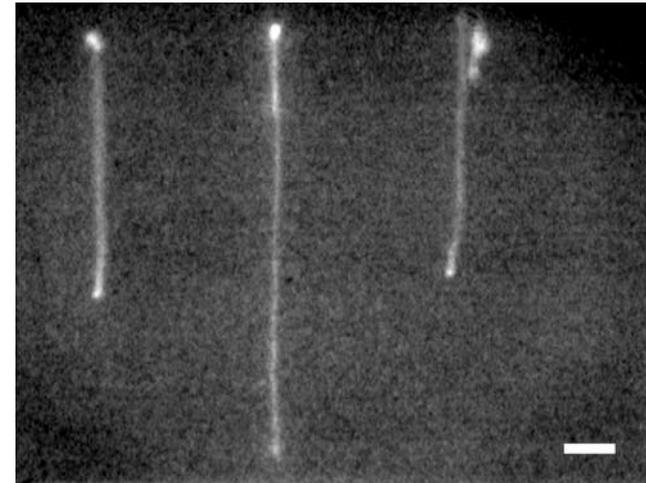
Alle wären zufrieden gewesen!

Staudinger:

« Ich hab es immer gesagt,  
lange Ketten »

Mark/Meyer:

« Wie man deutlich sieht,  
keine starren Stäbchen »



Ferry/Blanch 2003  
Electro-kinetic Stretching  
of Thetered DNA

