

## Diskussion

*Herr Wicke:* Ich hatte zunächst angenommen, Herr Richter, daß Sie unter Verhakung etwas meinen, was mit dem Ansetzen von Seitenketten oder mit der Inkorporation von polaren Gruppen in die Ketten zu tun hat. Aber ich habe gemerkt, daß Sie unter „Verhaken“ etwas ganz anderes meinen. Wann findet ein „Verhaken“ statt? In welcher Weise ist das „Verhaken“ zu verstehen?

*Herr Richter:* In meinem Vortrag habe ich unter einer Verhakung folgenden Effekt verstanden: In der Schmelze durchdringen sich die verschiedenen Polymerknäuel mit dem Ergebnis einer starken gegenseitigen Verschlaufung. Diese Verschlaufungen behindern die Kettenbewegung lateral zum Kettenprofil und schränken sie auf eine charakteristische Länge – den Verhakungsabstand – ein. Diese Verhakungsprozesse sind offensichtlich bereits für lange, lineare Polymere universell. Jedes lineare Molekül, wenn es nur lang genug ist, zeigt solche Verhakungseinflüsse.

Was wir uns molekular unter einer solchen Verhakung vorzustellen haben, darüber ist, glaube ich, das letzte Wort noch nicht gesprochen. Wir haben gesehen, daß man diese Verhakungen in Form von Skalenüberlegungen geometrisch interpretieren kann. Aber damit kann man noch nicht sagen, ob nun wirklich ein Knoten zwischen zwei verschiedenen Ketten vorliegt. Dagegen spricht einiges, zum Beispiel die Tatsache, daß diese Ketten sich mehr oder weniger relativ ungestört entlang ihrer Verhakungsröhre bewegen können.

Was nun wirklich molekular vorliegt, ist bisher noch relativ wenig verstanden. Was man zu sehen meint, ist, daß offensichtlich die binären Kontakte zwischen verschiedenen Ketten ausschlaggebend sind. Es ist weniger die Art und Weise, wie die Ketten gepackt sind, sondern wie oft sich verschiedene Ketten gegenseitig berühren. Das macht die Verhakung molekular aus.

*Herr Wicke:* Die formale Behandlung des Begriffs „Verhakung“ hat mich etwas gestört.

*Herr Schmidt-Kaler:* Sie haben die Entropie sehr einfach definiert: Maschenweite durch  $k$  mal  $T$ . Das ist überzeugend; aber ich kann mir vorstellen, daß bei

gleicher Maschenweite unendlich viele Konfigurationen stattfinden können, so daß die Entropie in den Dimensionen ganz unterschiedlich ausfallen kann.

*Herr Richter:* Eine Kette führt in einer solchen Polymerschmelze einen Zufallsweg aus, einen Gaußschen Random Walk. Die Verteilungsfunktion ist also eine Gauß-Funktion. Diese Gauß-Funktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit welcher eine bestimmte Konformation vorkommt, und die Entropie ist dann der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Konformation, die sich aus dieser Gauß-Verteilung berechnen läßt. Diese Gauß-Verteilung enthält also alle unterschiedlichen Konformationen, die es gibt, jeweils mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit.

*Herr Jaenicke:* Wenn ich es recht verstehe, gehen Sie doch eigentlich davon aus, daß das Rouse-Modell schon dadurch stimmt, daß Sie in Paraffin lösen. Sie haben ja relativ langkettige Paraffine und lösen darin und finden keinen Einfluß dieser Paraffine auf die Eigenschaften. Oder ist das falsch?

*Herr Richter:* Das ist richtig. Aber das erste Mal, daß das Rouse-Modell gut stimmt, hat man gesehen, wenn man Ketten hat – ich habe ja nicht alle Informationen, die ich dazu habe, gezeigt –, die relativ wenig verhakt sind. Da sehen Sie das erste Mal, daß das Rouse-Modell die Kurzzeitdynamik dieser Ketten in allen Facetten richtig beschreibt.

Die Paraffine beeinflussen die Kettenbewegung nicht. Das ist richtig. Sie wird nur etwas schneller. Sie erzeugen also ein bißchen freies Volumen durch die Paraffine, und das beschleunigt die Kettenbewegung. Aber sonst verändert sich qualitativ im Kurzzeitbereich der Bewegung nichts.

*Herr Hornbogen:* Der Ausdehnungskoeffizient von orientierten Polymeren ist oft klein oder negativ in Richtung der Molekülachse. Kann das auch mit den Verhakungen zusammenhängen?

*Herr Richter:* Sie meinen, wenn Sie ein Polymer strecken?

*Herr Hornbogen:* Ja, und dann thermisch ausdehnen. Ich meine jetzt nicht das Zurückknäulen.

*Herr Richter:* Der thermische Ausdehnungskoeffizient selbst ist doch zunächst einmal bei Polymeren positiv und groß.

*Herr Hornbogen:* Aber nicht in Kettenrichtung, weil bei deren Orientierung eine starke Anisotropie entsteht und eventuell sogar ein Schrumpfen in der Richtung der Molekularachse.

*Herr Richter:* Das sollte eigentlich mit den Verhakungen zunächst einmal nichts zu tun haben. Was schrumpft, ist natürlich in der Regel die Kettendimension als Funktion der Temperatur, weil immer mehr sogenannte gauche-Konformationen entstehen; Konformationen, bei denen die Kette nicht gestreckt ist, sondern sich aus ihrer Richtung heraus bewegt, werden entropisch immer mehr favorisiert. Deswegen schrumpft die Kette mit wachsender Temperatur. Das ist schon eine Folge der Entropie der Kette.

*Herr Hornbogen:* Aber bei sehr tiefen Temperaturen kann das nicht passieren. Da genügt die thermische Aktivierung nicht.

*Herr Richter:* Nein, dann passiert das nicht mehr. Da kann das also keine Erklärung sein.

*Herr Höcker:* Ich darf fragen, Herr Richter, ob man die Verhakungslänge auch durch molecular modelling oder durch andere Berechnungsmethoden bestimmen kann. Oder gelingt das nur über das charakteristische Verhältnis, wie Sie es angedeutet haben?

*Herr Richter:* Die Resultate des molecular modelling kann man natürlich quantifizieren und man kann tatsächlich aus diesen Rechnungen eine Verhakungslänge extrahieren, und die kann man abbilden auf das, was wir gemessen haben. Es gibt tatsächlich die Möglichkeit einer 1:1-Abbildung der Simulationsergebnisse auf die Dynamik von nicht zu langen Ketten. Das entspricht sich mittlerweile ganz hervorragend. Offensichtlich hat die Computersimulation das schon ganz in der Hand. Sie kann allerdings nicht wirklich lange Ketten simulieren. Dazu hat man noch nicht die genügende Computer-Kapazität. Aber Sie sehen das hier qualitativ ganz schön, und das können Sie natürlich quantitativ analysieren.

*Herr Höcker:* Und strukturell korrelieren?

*Herr Richter:* Das ist natürlich sehr viel schwieriger. Was Sie hier machen, ist folgendes: Sie nehmen ein einfaches Modell, das heißt ein Polymer, bei dem die Monomere an bestimmten Punkten frei verbunden sind, und dann nehmen Sie nur die Wechselwirkung, die eine gegenseitige Durchdringung verhindert, und das können Sie rechnen. Wenn Sie wirklich Strukturen aufbringen wollen, dann wird

das Problem natürlich extrem viel schwieriger, weil Sie dann alle molekularen Wechselwirkungen mitnehmen müssen.

Ich bin da gerade an einem Projekt beteiligt, bei dem wir das mit der Firma Bayer und Herrn Suter (ETH-Zürich) zu machen versuchen, aber da ist man noch nicht so weit, daß man tatsächlich die Verhakungslänge ausrechnen könnte. Das wäre natürlich ein Wunschtraum, denn dann könnte man molekular verstehen, wie sie aus den Wechselwirkungen zustande kommt.

*Herr Wicke:* Könnte man vielleicht sagen, Herr Richter, daß die Verhakungslänge so etwas wie ein Parameter ist, der dazu dient, die Abweichungen in der Realität von den verschiedenen Modellvorstellungen zu beschreiben?

*Herr Richter:* Ich würde sagen, das ist mehr. Er beschreibt tatsächlich eine räumliche Einschränkung der Bewegung. Wenn Sie sich dieses Bild anschauen, dann ist die Verhakungslänge so etwas wie der laterale Spielraum für die Ausdehnung der schnellen Polymerbewegung.

Sie sehen, dieses Polymer kann sich lateral eben nur über ungefähr diesen Bereich bewegen. Weitere laterale Auslenkungen sind nicht möglich, weil da die vielen anderen Ketten dieses Polymer in seiner Bewegung so stark behindern, daß es da nicht mehr hin kann. Es kann sich nur entlang dieses Profils bewegen. Die Verhakungslänge wäre also dieser Abstand. Das ist auch das, was das Streuexperiment sieht. Das Streuexperiment sieht aus der systematischen Q-Abhängigkeit der Abweichungen vom Skalenverhalten genau diese Länge.



*Veröffentlichungen  
der Nordrhein-Westfälischen Akademie der Wissenschaften*

**Neuerscheinungen 1989 bis 1995**

Vorträge N Heft Nr.	NATUR-, INGENIEUR- UND WIRTSCHAFTSWISSENSCHAFTEN
366	Das neue Bild des Planeten Halley – Ergebnisse der Raummissionen
<i>Horst Uwe Keller, Katlenburg-Lindau Ulf von Zahn, Bonn</i>	Wetter in der oberen Atmosphäre (50 bis 120 km Höhe)
367	Fundamentales Wissen über Struktur und Funktion von Pflanzengenen
<i>Jozef S. Schell, Köln</i>	eröffnet neue Möglichkeiten in der Pflanzenzüchtung
368	Aspects of Monetary Theory
<i>Frank H. Hahn, Cambridge</i>	Codierungstheorie und ihre Beziehung zu Geometrie und Zahlentheorie
370	Primzahlen: Theorie und Anwendung
<i>Friedrich Hirzebruch, Bonn Don Zagier, Bonn</i>	Architektur von Makromolekülen
371	Modulare Organisation nervöser Zentralorgane, vor allem der Hirnrinde
<i>Hartwig Höcker, Aachen</i>	Transportsysteme der Raumfahrt
372	Werkstoffwissenschaften unter Schwerelosigkeit
<i>János Szentágothai, Budapest</i>	Die Bedeutung der Produktinnovation in der Chemie am Beispiel der Azol-
373	Antimykotika und -Fungizide
<i>Rolf Staufenberg, Aachen Peter R. Sahn, Aachen</i>	Mathematische Methoden der Computer-Tomographie
374	Das Spiegelbild der Morphe und der Funktion in der Medizin
<i>Karl-Heinz Büchel, Leverkusen</i>	Essentielle makromolekulare Strukturen für die Funktion der Myelinmem-
375	bran des Zentralnervensystems
<i>Frank Natterer, Münster Rolf W. Günther, Aachen</i>	Betrachtungen zur Medizin in der bildenden Kunst
376	Arzt und Patient im Spannungsfeld:
<i>Wilhelm Stoffel, Köln</i>	Natur – technische Möglichkeiten – Rechtsauffassung
377	Patient und Technik
<i>Hans Schadewaldt, Düsseldorf</i>	Patientenaufklärung und ihre Grenzen
378	Ärztliche Behandlungsfehler
<i>Wolfgang Klages, Aachen Hans-Erhard Bock, Tübingen, Hans-Ludwig Schreiber, Hannover Herbert Weltrich, Düsseldorf Paul Schölmerich, Mainz Günter Solbach, Aachen</i>	Ärztliches Handeln im Grenzbereich von Leben und Sterben
379	Treibhauseffekt der Atmosphäre: Neue Fakten und Perspektiven
<i>Hermann Flohn, Bonn Dieter Hans Ehhalt, Jülich</i>	Die Chemie des antarktischen Ozonlochs
380	Anwendungen und Perspektiven der Lasertechnik
<i>Gerd Herziger, Aachen Manfred Weck, Aachen</i>	Erhöhung der Bearbeitungsgenauigkeit – eine Herausforderung an die Ultra-
381	präzisionstechnik
<i>Wilfried Ruske, Aachen</i>	Planung, Management, Gestaltung – aktuelle Aufgaben des Stadtbauwesens
382	Flußeinträge und Konzentrationen von Phosphor und Stickstoff und das
<i>Sebastian A. Gerlach, Kiel</i>	Phytoplankton der Deutschen Bucht
<i>Karsten Reise, Sylt</i>	Historische Veränderungen in der Ökologie des Wattenmeeres
383	Differenzierung und Musterbildung bei einfachen Organismen
<i>Lothar Jaenicke, Köln Gerhard W. Roeb, Fritz Führ, Jülich</i>	Kurzlebige Isotope in der Pflanzenphysiologie am Beispiel des <sup>14</sup> C-Radio-
384	kohlenstoffs
<i>Sigrid Peyserimhoff, Bonn</i>	Theoretische Untersuchung kleiner Moleküle in angeregten Elektronen-
<i>Siegfried Matern, Aachen</i>	zuständen
385	Konkremente im menschlichen Organismus: Aspekte zur Bildung und Thera-
<i>Parlamentarisches Kolloquium</i>	pie
386	Wissenschaft und Politik – Molekulargenetik und Gentechnik in Grundlagen-
<i>Bernd Höfflinger, Stuttgart</i>	forschung, Medizin und Industrie
387	Neuere Entwicklungen der Silizium-Mikroelektronik
<i>János Kertész, Köln</i>	Tröpfchenmodelle des Flüssig-Gas-Übergangs und ihre Computer-Simula-
388	tion
<i>Erhard Hornbogen, Bochum</i>	Legierungen mit Formgedächtnis

- 389 *Otto D. Creutzfeldt, Göttingen*  
Die wissenschaftliche Erforschung des Gehirns: Das Ganze und seine Teile
- 390 *Friedhelm Stangenberg, Bochum*  
Qualitätssicherung und Dauerhaftigkeit von Stahlbetonbauwerken
- 391 *Helmut Domke, Aachen*  
Aktive Tragwerke
- 392 *Sir John Eccles, Contra*  
Neurobiology of Cognitive Learning
- 393 *Klaus Kirchgässner, Stuttgart*  
Struktur nichtlinearer Wellen – ein Modell für den Übergang zum Chaos
- 394 *Hermann Josef Roth, Tübingen*  
Das Phänomen der Symmetrie in Natur- und Arzneistoffen
- Rudolf K. Thauer, Marburg*  
Warum Methan in der Atmosphäre ansteigt. Die Rolle von Archaeobakterien
- 395 *Guy Ouirsson, Straßburg*  
Die Hopanoide
- Werner Schreyer, Bochum*  
Ultra-Hochdruckmetamorphose von Gesteinen als Resultat von tiefer Versenkung kontinentaler Erdkruste
- 396 *Gottfried Bombach, Basel*  
Zyklen im Ablauf des Wirtschaftsprozesses – Mythos und Realität
- Knut Bleicher, St Gallen*  
Unternehmensverfassung und Spitzenorganisation in internationaler Sicht
- 397 *Jean-Michel Grandmont, Paris*  
Expectations Driven Nonlinear Business Cycles
- Martin Weber, Kiel*  
Ambiguitätseffekte in experimentellen Märkten
- 398 *Alfred Pühler, Bielefeld*  
Bakterien – Pflanzen – Interaktion: Analyse des Signalaustausches zwischen den Symbiosepartnern bei der Ausbildung von Luzernerknöllchen
- 399 *Horst Kleinkauf, Berlin*  
Enzymatische Synthese biologisch aktiver Antibiotikapeptide und immunologisch suppressiver Cyclosporinderivate
- Helmut Sies, Düsseldorf*  
Reaktive Sauerstoffspezies: Prooxidantien und Antioxidantien in Biologie und Medizin
- 400 *Herbert Gleiter, Saarbrücken*  
Nanostrukturierte Materialien
- Hans Lüth, Jülich*  
Halbleiterheterostrukturen: Große Möglichkeiten für die Mikroelektronik und die Grundlagenforschung
- 401 *Gerhard Heimann, Aachen*  
Medikamentöse Therapie im Kindesalter
- Egon Macher, Münster/Westf.*  
Die Haut als immunologisch aktives Organ
- 402 *Konstantin-Alexander Hossmann, Köln*  
Mechanismen der ischämischen Hirnschädigung
- Herrmann M. Bolt, Dortmund*  
Zur Voraussagbarkeit toxikologischer Wirkungen: Kanzerogenität von Alkenen
- 403 *Volker Weidemann, Kiel*  
Endstadien der Sternentwicklung
- Alfred Müller, Erlangen*  
Quantenmechanische Rotationsanregungen in Kristallen
- 404 *Matthias Kreck, Mainz*  
Positive Krümmung und Topologie
- 405 *Benno Parthier, Halle*  
Problemfelder der zusammengeführten deutschen Wissenschaftslandschaft
- Erhard Hornbogen, Bochum*  
Kreislauf der Werkstoffe
- 406 *Hubert Markl, Konstanz, Berlin*  
Wissenschaftliche Eliten und wissenschaftliche Verantwortung in der industriellen Massengesellschaft
- 407 *Joachim Trümper, Garching*  
Was der Röntgensatellit ROSAT entdeckte
- Dietrich Neumann, Köln*  
Ökologische Probleme im Rheinstrom
- 408 *Wilfried Werner, Bonn*  
Recycling biogener Siedlungsabfälle in der Landwirtschaft
- 409 *Holger W. Jannasch, Woods Hole MA*  
Neuartige Lebensformen an den Thermalquellen der Tiefsee
- 410 *Hartmut Zabel, Bochum*  
Epitaxiale Schichten: Neue Strukturen und Phasenübergänge
- Eckart Kneller, Bochum*  
Der Austauschfeder-Magnet: Ein neues Materialprinzip für Permanentmagnete
- 411 *Brigitte M. Jockusch, Braunschweig*  
Architekturelemente tierischer Zellen
- 412 *Alfred Fettweis, Bochum*  
Numerische Integration partieller Differentialgleichungen mit Hilfe diskreter passiver dynamischer Systeme
- 413 *Ernst, Bayer, Tübingen*  
Theorie und Praxis der Niedertemperaturkonvertierung zur Rezyklisierung von Abfällen
- Hansjörg Sinn, Hamburg*  
Wertstoff- und Energie-Rückgewinnung aus hochkalorigen Abfallstoffen wie Altreifen und Kunststoff-Schrott
- 414 *Wolfgang Priester, Bonn*  
Über den Ursprung des Universums: Das Problem der Singularität
- 415 *Wilhelm Stoffel, Köln*  
Serendipity: Eine neue Glutamat-Neurotransmitter-Transporter-Familie und ihre pathogenetische Bedeutung
- 416 *Dieter Richter, Jülich*  
Viskoelastizität und mikroskopische Bewegung in dichten Polymersystemen