

Von linear bis hochvernetzt

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen am Beispiel Kunststoffe

Von Lutz Stüdel, Heinz Schmidkunz und Tobias Rau

KLASSENSTUFE: Ende Sek. I

UNTERRICHTSBEZUG: Stoffklasse der Kunststoffe

METHODE: Experimente; Entwicklung von Modellvorstellungen

Kunststoffe haben einen festen Platz im Chemieunterricht der Mittelstufe, wenn auch die Kontexte und die damit verbundenen Ziele im Verlauf der Jahre Wandlungen erfahren [1, 2, 3, 4]:

- Mit Begrenzung auf ihre Prototypen stellen sie eine überschaubare Stoffklasse dar, die einen guten Einstieg in die Kohlenstoffchemie ermöglicht.
- Unter dem Gesichtspunkt der chemischen Reaktion eröffnen Polyaddition, Polykondensation und Polymerisation erste Zugänge zu Reaktionstypen.
- Unter Werkstoffaspekten schlagen Kunststoffe eine sichere Brücke zu vorhandenen und möglichen Erfahrungen in Alltag und Technik.
- Unter Umweltgesichtspunkten schließlich erlauben Kunststoffe die Thematisierung des nachhaltigen Umgangs mit Rohstoffen, fossilen wie nachwachsenden.
- Schließlich stehen sie als Modellsubstanzen für Makromoleküle für eine große Vielfalt von Stoffen, die allem Lebendigen eigen sind, von der Cellulose bis zur DNA.

Mit dem Basiskonzept Struktur und Eigenschaften wird eine Qualität dieser Stoffklasse herausgestellt, die einen

strukturierten Zugang zum Verhältnis von Teilchenebene zu makroskopischen Eigenschaften erschließt. Dies betrifft sowohl den Übergang von den Monomeren zum fertigen Kunststoff wie auch Produkte mit unterschiedlichem Grad der Vernetzung.

Vom Baustein zum Kettenmolekül

Monomere wie das Ethylen ähneln den zweiatomigen Bestandteilen der Luft, insbesondere dem Sauerstoff; dies betrifft sowohl die elektronischen Verhältnisse, die Massen (O_2 : 32 g/mol, C_2H_4 : 28 g/mol) wie auch die Siedepunkte (O_2 : -183 °C , Ethen: -174 °C). Größere Monomere bzw. solche mit einem Dipolmoment sind bei Raumtemperatur flüssig. Sobald aber die Reaktion zu größeren Ketten einsetzt, verändern sich die physikalischen und viele andere Eigenschaften drastisch: Die Mehrzahl der Polymere sind bei Zimmertemperatur Feststoffe. Offensichtlich existiert eine Proportionalität von Molekülgröße und Schmelzpunkt, ähnlich wie dies bei der homologen Reihe der Alkane bezüglich der Siedepunkte bekannt ist.

Vernetzungsart und Vernetzungsgrad

Je nach Ausgangsstoffen können Kunststoffe linear, zweidimensional oder

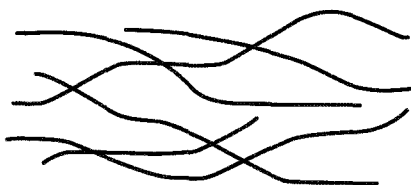
räumlich vernetzt auftreten. Oft genügt der Zusatz einer weiteren Komponente mit mehr als zwei Kopplungsmöglichkeiten (oder der Austausch einer Komponente gegen eine entsprechende andere), um den Vernetzungsgrad zu verändern und damit auch die makroskopischen Eigenschaften des Produktes.

Ein Beispiel für die fortschreitende Vernetzung ist in **Info 1** für die Reaktion von Glycerin und Phthalsäureanhydrit beschrieben. Hier lässt sich auf Molekülebene nachvollziehen, wie der makroskopisch beobachtbare Wandel von Viskosität und Festigkeit zustande kommt.

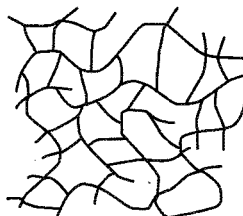
Struktur und spezielle Eigenschaften einiger Kunststoffe

Polyethylen (PE; fachlich korrekt: Polyethen) gehört zu den **Thermoplasten**. Die thermische Verformbarkeit korrespondiert mit linearen Makromolekülen, die sich gegeneinander verschieben lassen (vgl. **Abb. 1**), ähnlich wie eine zähe Flüssigkeit. Je höher die Temperatur, desto größer die Verformbarkeit.

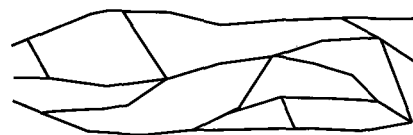
Durch das Herstellungsverfahren – eine Aufblastechnik, bei der das Material gleichzeitig gestreckt wird – sind in den meisten PE-Folien die linearen Makromoleküle weitgehend parallelisiert. Dies führt zu einer Anisotropie der Eigenschaften: Streckt man eine solche Folie weiter in Laufrichtung, so entsteht oft eine Art von Strang, der kaum mehr mit



1 | Thermoplast



2 | Duroplast



3 | Elastomere

Von Monomeren zum Thermoplast und weiter zum Duroplast

Struktur und Eigenschaften

Glycerin und Phthalsäureanhydrit können miteinander je nach Reaktionsführung zu zwei unterschiedlichen Produkten reagieren. Wird Phthalsäureanhydrit mit Glycerin bei Raumtemperatur vermischt, so tritt keine Reaktion ein bzw. die Reaktion zwischen den beiden Komponenten verläuft so langsam, dass ein Reaktionsprodukt zunächst nicht festgestellt werden kann. Bei leichtem Erwärmen löst sich das Phthalsäureanhydrit im Glycerin vollständig auf. Die beiden Komponenten bleiben in ihrer molekularen Form erhalten, es bildet sich eine homogene flüssige Phase.

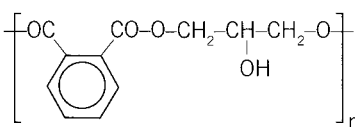
Wird das Gemisch erwärmt, so kommt es zu einer chemischen Reaktion mit den beiden Komponenten. Unter Wasseraustritt reagieren zunächst zwei Glycerinmoleküle mit einem Phthalsäureanhydrit-Molekül. Es bildet sich ein Diester der drei Moleküle (**Abb. 4**).

Diese Reaktion wird nun jeweils nach beiden Seiten mit je einem Molekül Phthalsäureanhydrit und einem Molekül Glycerin fortgesetzt. Auf diese Weise entsteht ein kettenförmiges Makromolekül, das wegen der Verbindungsart als Polyester bezeichnet wird. Diese Makromoleküle verknäulen sich miteinander, sodass ein Feststoff daraus entsteht. Moleküllänge und daraus resultierende Eigenschaften bestimmen also die makroskopische Erscheinungsart.

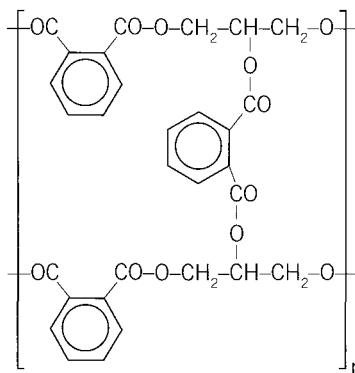
Die linear aufgebauten Makromoleküle können wie folgt skizziert werden: Glycerinrest – Phthalsäurerest – Glycerinrest – Phthalsäurerest – Glycerinrest usw. (vgl. **Abb. 5**) dargestellt.

In jeder Moleküleinheit eines solchen Makromoleküls gibt es noch eine freie OH-Gruppe. Zwei solche Gruppen von zwei benachbarten linearen Makromolekülen können nun mit einem weiteren Phthalsäureanhydrit-Molekül reagieren. Damit werden zwei lineare Makromoleküle miteinander verbunden. Die Beweglichkeit dieser Moleküle wird

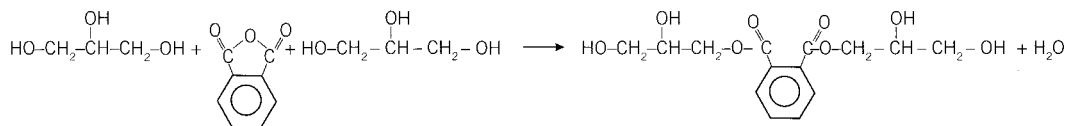
dadurch eingeschränkt. Nun passiert das bei besonderen Bedingungen nicht nur an einer Stelle dieser beiden Moleküle, sondern auch mit weiteren Nachbarmolekülen, sodass daraus ein Netzwerk von miteinander verbundenen linearen Makromolekülen entsteht. Dadurch ändern sich wiederum auch die makroskopischen Eigenschaften. Es entsteht ein Kunststoff, der nicht mehr umgeformt werden kann. Einmal ausgehärtet (durchreagiert), kann er nicht mehr in der Form verändert werden. Der nun gebildete Kunststoff ist ein Duroplast und wird als Glyptalharz bezeichnet (vgl. **Abb. 6**).



5 | Skizzierung der linear aufgebauten Makromoleküle



6 | Skizzierung des dreidimensional vernetzten Makromoleküls



4 | Entstehung eines Polyesters

den Händen zu zerreißen ist. In Querrichtung dagegen lassen sich solche Folien leicht auseinander ziehen.

Verwandte thermoplastische Stoffe mit Unterrichtstradition sind Nylon, Polystyrol oder PVC. Deren Struktur auf Molekülebene ermöglicht es auch, Werkstücke durch Erhitzen miteinander zu verschweißen.

Am anderen Ende der Vernetzungsskala stehen die **Duroplaste**, ihre ausgeprägte dreidimensionale Vernetzung

(**Abb. 2**) hat zur Folge, dass sie in der Hitze nicht erweichen, sondern sich bei meist hohen Temperaturen zersetzen. Ein frühes Beispiel ist Bakelit, das bei der Reaktion von Phenol mit Harnstoff entsteht; es diente insbesondere in der Elektrotechnik für die Herstellung nichtleitender Formstücke, von Radiogehäusen bis zu Schalterelementen. Andere Vertreter dieser Stoffgruppe sind die Epoxidharze, vernetzte Polyacrylate und Polyurethan.

Duroplaste werden immer dort eingesetzt, wo formstabile Produkte gebraucht werden, z. B. für Sicherheitshelme, oder wenn eine spanabhebende Nachbearbeitung notwendig ist. Schnell aushärtende PU-Schäume werden im Bauhandwerk nicht nur zur Isolierung, sondern auch zum Fixieren von Türzargen oder Fensterrahmen eingesetzt.

Elastomere sind im Unterschied zu den Duroplasten weitmaschig vernetzt (**Abb. 3**). Sie entstehen meist durch Nach-

Herstellung der beiden Kunststoffe

▼ GERÄTE UND CHEMIKALIEN

1 Reagenzglas, Reagenzglashalter, Reagenzglasgestell, Laborbrenner, Tropfpipette, Spatel, Glycerin, Phthalsäureanhydrit (X_n).

Es sind keine besonderen Sicherheitsvorkehrungen erforderlich!

▼ DURCHFÜHRUNG

In das Reagenzglas wird eine Spatelportion Phthalsäureanhydrit gefüllt. Das weiße Pulver wird mit etwa 1 ml Glycerin überschichtet und geschüttelt.

Nun wird das Gemisch vorsichtig über einer kleinen Brennerflamme erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Bei weiterem behutsamen Erwärmen wird die Lösung zähflüssig. Nun ist bereits die Bildung der linearen Makromoleküle erfolgt. Das Reagenzglas wird nun zum Abkühlen in das Gestell gestellt, dabei bildet sich ein fester, gelblicher Kunststoff. Das auf diese Weise entstandene Reaktionsprodukt ist ein thermoplastischer Kunststoff. Beim vorsichtigen Erwärmen wird er wieder zähflüssig und könnte so neu verformt werden. Zur Weiterführung des Versuchs wird der gelbliche Kunststoff wieder erwärmt und weiter erhitzt. Der Kunststoff schmilzt und bildet einen wärmostabilen dunkelbraunen Kunststoff.

▼ ERKLÄRUNG

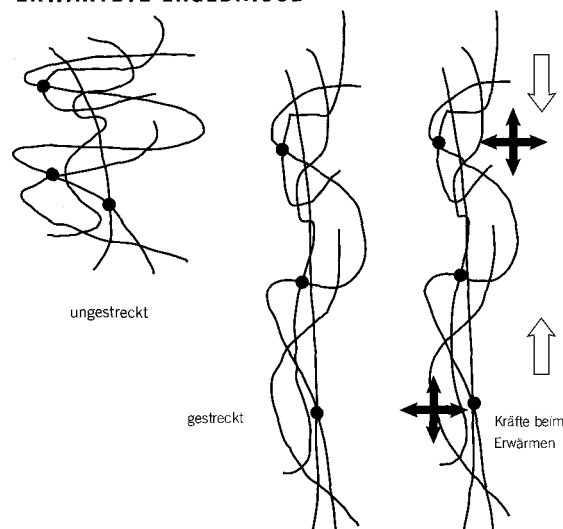
Die Schülerinnen und Schüler müssen wissen, dass Latex bzw. Gummi aus langen teilweise vernetzten Molekülketten aufgebaut ist. Zur Erarbeitung sollten die Lernenden, wenn möglich, den PC benutzen.

▼ AUFGABEN

- Benutzt ein einfaches Zeichenprogramm und stellt damit die ungeordneten Molekülketten des Gummis dar (ggf. Hinweis auf Stift- oder Pinselfunktion).

- Kopiert eure Skizze zweimal in ein leeres (Word-)Dokument (alternativ: Open Office).
- Verändert die zweite Skizze durch Dehnen auf doppelte Länge und entsprechendes Stauchen so ähnlich, wie das beim Gummiband in der Realität bei Belastung passiert. Drückt das Blatt mit den beiden Skizzen aus.
- Was könnt ihr jetzt sehen?
- Was passiert, wenn das gedehnte Band jetzt erwärmt wird? erinnert euch, wie Atome oder kleine Moleküle in einem Feststoff bei Wärmezufuhr „reagieren“.
- Zeichnet Pfeile in die zweite Skizze ein, die andeuten, welche zusätzlichen Kräfte auftreten, die zur Verkürzung des Bandes führen.
- Fasst eure Überlegungen in einigen Sätzen zusammen und schreibt sie auf.
- Um Wärme aufnehmen zu können, müssen sich die Atome (in den langen Makro-Molekülen) stärker in alle Richtungen bewegen können. Das geht nur, wenn das Band sich wieder verkürzt.

▼ ERWARTETE ERGEBNISSE



behandlung von linearen Kunststoffen mit Vernetzungsmitteln, z. B. Einsatz von Schwefel bei der Vulkanisation von Kautschuk. Es resultiert ein elastisches Material, das nach Wegfall äußerer Kräfte wieder in seine ursprüngliche Form zurück „schnellt“. Daher eignen sich diese Stoffe für Reifen oder Bälle ebenso wie für medizinische Handschuhe.

Kautschuk und die Entropie-Elastizität

Elastomere zeigen auf Grund ihrer molekularen Struktur besondere Eigenschaften,

wenn man äußere Kräfte einwirken lässt bzw. Wärme zuführt. Die Erklärung der damit verbundenen Phänomene eignet sich sehr gut zur Vertiefung der zuvor erarbeiteten Vorstellungen von der Struktur von Kunststoffen, ebenso als Transfer-Aufgaben mit hohem Anspruch. Die entsprechenden Experimente lassen sich im Unterricht leicht realisieren. Im Rahmen eines längeren Projektes kann auch die sog. Latexmaschine nachgebaut werden. Die Anschaulichkeit der Experimente und die gute Passung zu den entwickelten Modellvorstellungen dürfen bei den Lernenden nicht dazu führen, makro-skopische Eigenschaften

ungeprüft auf die molekulare Ebene zu übertragen. Keineswegs haben einzelne Moleküle des Kautschuks Elastomer-Eigenschaften, ebenso wenig wie Goldatome eine Farbe besitzen. Die Schülerinnen und Schüler müssen dazu immer wieder darauf hingewiesen werden, dass erst Teilchen-Kollektive Träger von Eigenschaften sind, die wir sehen, spüren oder technisch nutzen können.

Hinweis: Experimente zur Herstellung diverser Kunststoffe – ebenso wie weiterführende Versuche zum Recycling oder zu den umweltbezogenen Eigenschaften – sind in der nachstehend aufgeführten Literatur- und Link-Liste zu finden.

Experimente mit Gummibändern – Entropieelastizität

Das Phänomen:

Dehnt man ein Gummi- bzw. Latexband, dann wird Wärme an die Umgebung abgegeben. Lässt man das Band wieder in den entspannten Zustand zurückgehen, dann nimmt es Wärme aus der Umgebung auf, es kühlt sich ab. Führt man einem gedehnten Gummiband Wärme zu, dann verkürzt es sich unter konstanter Belastung.

Versuch 2.1

▼ MATERIAL

Latexhandschuhe (Haushalts- oder Medizinbedarf) oder Kondome bzw. Latexband (5 cm breit)

▼ DURCHFÜHRUNG

Die Schülerinnen und Schüler erhalten je einen Latexhandschuh mit der Anweisung: Fasse den Latex-Handschuh mit beiden Händen und halte ihn an deine Stirn. Jetzt dehne den Handschuh auf die zwei- bis dreifache Länge und halte ihn wieder an die Stirn. Lass ihn sich dann wieder auf die ursprüngliche Größe zusammenziehen und prüfe erneut mit deiner Stirn. Fasse deine Wahrnehmungen in drei Sätzen zusammen. (Im ausgedehnten Zustand fühlt sich der Latexhandschuh warm an, unmittelbar nach dem Zusammenziehen deutlich kühl.)

Versuch 2.2: (in Gruppenarbeit)

▼ MATERIAL

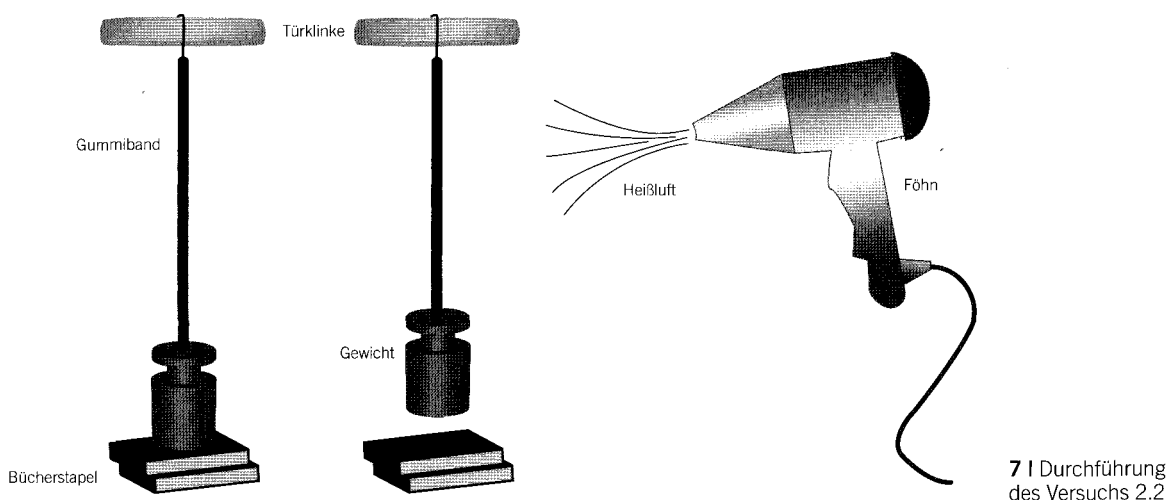
Gummiring (für Weckgläser) oder Latexband, Massenstück (z. B. aus Gewichtssatz einer Küchenwaage oder Hammer), Lineal, Föhn, ggf. Stativmaterial (alternativ: Stuhl, Türklinke)

▼ DURCHFÜHRUNG

Der Gummiring wird an einem sicher stehenden Stativ befestigt. Am anderen Ende des Gummirings wird ein Massenstück befestigt, sodass sich das Gummiband etwa um die Hälfte ausdehnt. Zunächst wird der Abstand zwischen Stativ und Massenstück gemessen. Dann wird der Föhn eingeschaltet und das Gummiband erwärmt. Es wird erneut gemessen. Man lässt den Gummiring sich wieder abkühlen und misst den Abstand noch einmal. Die Beobachtungen werden in zwei oder drei Sätzen zusammengefasst. (Beim Erwärmen des belasteten Gummirings zieht dieser sich zusammen, der Abstand Massestück – Befestigung wird kürzer; beim Abkühlen dehnt sich der Gummiring wieder aus.)

Versuch 2 eignet sich auch als Demonstrationsexperiment: Dazu stellt man die Versuchsanordnung in den Lichtkegel eines Beamers oder OH-Projektors und markiert die jeweilige Position des Massestücks an der Wand (ggf. auf einem dort angebrachten weißen Papier).

Hinweis: Der Effekt wird noch größer, wenn das Massestück an einem Hebel befestigt wird.



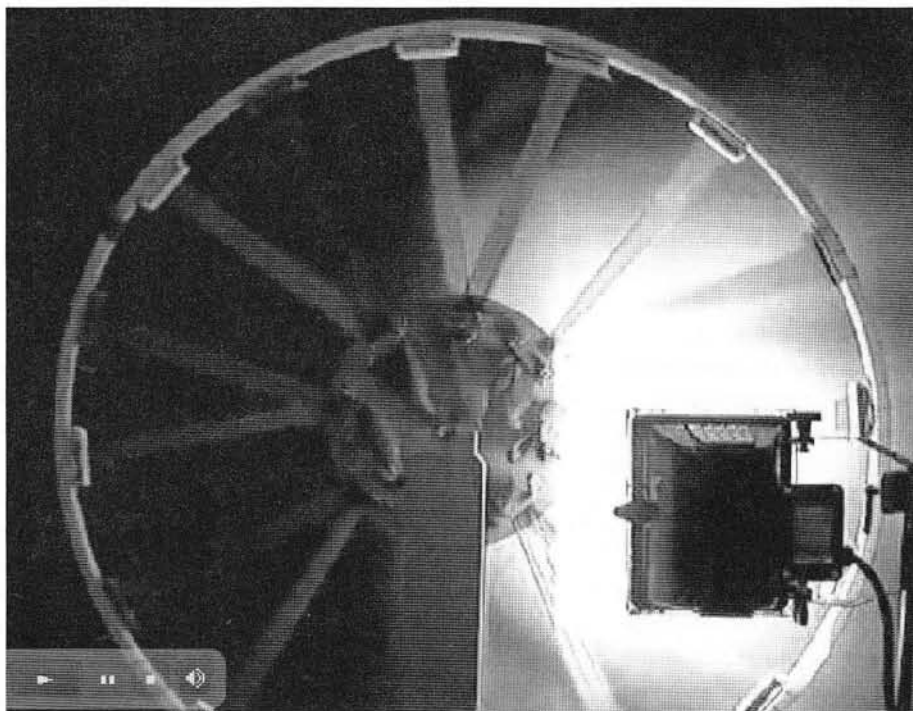
Literatur- und Link-Liste

- [1] Brückmann, J.; Arndt, E.; Freitag, D.: Kunststoffe im Unterricht: Auf der Grundlage von einfachen Schülerexperimenten. Freising (Aulis) 2008
- [2] Ausgaben von Unterricht Chemie: „Kunststoffe“ 10 1999 Nr. 50: „Moderne Kunststoffe“ 14/2003 Nr. 73: „Kleben und Verbinden“ 15(2004) Nr. 30

- [3] Weblinks:
 - Chemedidaktik Berlin: Kunststoffe <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/alltag.htm>
 - Chemieunterricht.de/Professor Blumes Medienangebot: Kunststoffe <http://www.chemieunterricht.de/dc2/haus/kunststoffe.htm>

- VKE (Verband der kunststofferzeugenden Industrie): Informationsmaterialien für Schulen <http://www.vke.de/de/infomaterial/>
- [4] z. B. Kernlehrplan Chemie NRW (G8), Abschnitt 4: Inhaltsfelder und fachliche Kontexte <http://www.standardsicherung.schulministerium.nrw.de/lehrplaene/kernlehrplaene-sek-ii-gymnasium-g8/chemie-g8/>

Eine geniale Maschine



Im Jahr 2008 hat eine Arbeitsgruppe einen sog. Latexmotor vorgestellt, der kontinuierlich Wärme in Arbeit umwandelt: In einem Holzring sind hier 16 Kondome aufgespannt. Eine Lampe erwärmt jeweils einige davon. Nach kurzer Zeit beginnt sich das Rad zu drehen – es wandelt offensichtlich Wärme in Arbeit um!

© Unterricht Chemie_21_2010_Nr. 115

▼ AUFGABE

1. Überlege, in welche Richtung sich das Rad dreht.
2. Schreibe einen kurzen Text dazu, wie die Umwandlung von Wärme in Arbeit bei dieser Maschine funktioniert.

LÖSUNGEN

Versuch 2: Entropie-Elastizität

Der Begriff „Entropie-Elastizität“ hat seinen Ursprung übrigens in der Tatsache, dass das Verhalten eines (gestreckten) Latexbandes beim Erwärmen als Entropieeffekt gedeutet werden kann: Unter den (vereinfachten) Voraussetzungen, dass

- die Kettenmoleküle nicht miteinander wechselwirken,
 - Wärme durch ständige Bewegung aller „Kettenglieder“ als kinetische Energie gespeichert wird
 - und dass sich die Kettenmoleküle im Mittel so orientieren, dass maximale Entropie erreicht wird,
- vermindert jede Deformation die Entropie. Beim Wegfall äußerer Kräfte wird die ursprünglich bevorzugte „Unordnung“ zu Gunsten wiederum maximaler Entropie wieder hergestellt, das Material reagiert elastisch.

(vgl. http://chemie.fb2.fh-frankfurt.de/KAT/15Kautsch_Physik.htm)

Eine ausführliche Darstellung zur Entropie-Elastizität aus physiko-chemischer Sicht findet sich z.B. in: K. Lüders, R.O. Pohl (Hrsg.): Pohls Einführung in die Physik. 19. Aufl. Berlin (Springer) 2004, S. 351 f.

Arbeitsblatt 1: Erwartete Antworten

1. Die Maschine dreht sich gegen den Uhrzeigersinn.
2. Die Drehbewegung wird dadurch ausgelöst, dass sich die bestrahlten Latexstücke beim Erwärmen verkürzen. So verlagert sich der Schwerpunkt des Rades nach links und es beginnt sich zu drehen. Beim Weiterdrehen kühlt das Material wieder ab, es entsteht eine kontinuierliche Bewegung.
Die Latexmaschine wurde 2008 bei einem Kongress von Science on Stage ausgezeichnet.

Alle Experimente können unter <http://latexmotor.brgrohrbach.at/home.html> als Flash-Animationen in Aktion betrachtet werden. Dort findet sich auch eine Mailadresse, über welche ggf. eine Bauanleitung zu erhalten ist.