

Riesengroße Moleküle

Gerhard Kern

Die Bezeichnung *makromolekulare Stoffe* umfasst sowohl biogene Substanzen wie etwa Stärke, Cellulose oder Proteine als auch anthropogene wie die üblicherweise als Kunststoffe bezeichneten Materialien. Als dritte Gruppe kommen Produkte hinzu, die aus modifizierten Naturstoffen hergestellt werden wie etwa Celluloseacetate. Die letztgenannte Gruppe stellt ein gutes Beispiel dafür dar, was ChemikerInnen tun: Sie untersuchen die Eigenschaften verfügbarer Stoffe, erklären diese Eigenschaften mit Hilfe von Modellen für die Strukturen der entsprechenden Moleküle und verändern deren Strukturen auf Basis theoretischer Überlegungen so, dass die auf diese Weise neu geschaffenen Substanzen gewünschte Eigenschaften aufweisen, die die Ausgangsstoffe nicht oder in unzureichendem Ausmaß hatten. In diesem Beitrag soll es in erster Linie um Kunststoffe auf Erdölbasis und ihrer Verankerung in den Lehrplänen gehen. Als Beispiele dienen die Lehrpläne der allgemeinbildenden höheren Schulen, die jedoch in wesentlichen Punkten eng mit denen für die Hauptschulen/Neue Mittelschulen und berufsbildenden höheren Schulen korrelieren.

Makromolekulare Stoffe im Chemielehrplan der Sekundarstufe I [1]

Im Bereich Bildungs- und Lehraufgabe findet sich folgende Formulierung:

Der Chemieunterricht dient einerseits dazu, die Schülerinnen und Schüler mit dem Wissen und den Grundfähigkeiten zur Bewältigung stofflicher Alltags-, Freizeit-, Lebens- und Berufsphänomene auszustatten, und hat andererseits die Aufgabe, die gesellschaftliche Erziehung im Bereich von Natur und Materie vorzunehmen.

Mit welchen stofflichen Alltags-, Freizeit-, Lebens- und Berufsphänomenen sind denn 13-/14-Jährige konfrontiert, und welches Wissen über Kunststoffe und welche Einstellungen gegenüber diesen Materialien sollten sie in ihr Erwachsenenleben mitnehmen?

Spielsachen, Klebstoffe, Sportgeräte, Sportbekleidung samt Sportschuhen, Schulsachen und die Windeln des Geschwisterchens, PET-Flaschen, Handy- und Computergehäuse sowie Verpackungsmaterialien jeglicher Art sind die häufigsten alltäglichen Begleiter auch von Jugendlichen. Die alltäglichen Gebrauchs- und Bedarfsgegenstände aus Kunststoff sind auf die intendierte Verwendung abgestimmt, so dass man sich nur an die Angaben des Herstellers, z. B. bezüglich Reinigung, zu halten braucht. Für den kreativen, sprich zweckfremden, Einsatz dieser Artikel kann zusätzliches chemisches Wissen durchaus nützlich sein. Es liefert auch die Hintergründe für etwaige Warnungen.

Einige Beispiele

- Die Bezeichnung *Alleskleber* verleitet zur Vorstellung, man könne damit alles mit allem verkleben, was oft auch zutrifft. Für Gegenstände aus Polystyrol beispielsweise gilt das aber dann nicht, wenn im verwendeten Alleskleber Fruchtester und/oder Aceton als Lösungsmittel enthalten sind, in denen sich nicht nur der eigentliche Klebstoff, z. B. Polyvinylacetat, sondern auch Polystyrol löst. Welche Kunststoffe gegen welche Lösungsmittel empfindlich sind, lässt sich mit einfachen Schülerübungen feststellen. (Hersteller von Kunststoffartikeln drucken häufig in ihren Katalogen entsprechende Tabellen ab [2] oder stellen die Informationen im Internet zur Verfügung [3]). Lösungsmittel sind nicht nur in Klebstoffen, sondern auch in Lacken enthalten. Dabei kommen meist Mischungen aus Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern und Estern zum Einsatz, was beim Bemalen von Kunststoffgegenständen oder dem Umfüllen von Lacken in Kunststoffbecher durchaus zu Überraschungen führen kann. Beispielsweise können Cyclohexan, Xylol, Isobutanol, Butylglycol, Ethylacetat und Aceton als Einzelbestandteile in Lacken enthalten sein [4]. Darüber hinaus wird man neben Spiritus, Benzin und Aceton wohl kaum andere Lösungsmittel in Haushalten finden. Dem Hinweis, man möge zum Säubern von Kunststoffflächen nur feuchte Tücher oder Seifenwasser verwenden, liegt die Löslichkeit oder Quellbarkeit von Kunststoffen in organischen Lösungsmitteln zu Grunde.

Was über die Schulzeit hinaus bleiben sollte, ist die Vorsicht im Umgang mit Kunststoffen. Neben dem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln ist auch zu beachten, dass manche von ihnen temperaturempfindlich sind oder spröde und damit zerbrechlich, sich elektrostatisch aufladen können und bei Reinigungsversuchen leicht zerkratzen.

- Kleidungsstücke aus Kunstfasern dürfen nur bei niedrigen Temperaturen gewaschen werden, weil die Fasern bei höheren schmelzen.
- Kunststoffabfälle in Form von Verpackung und Getränkeflaschen sind nahezu unvermeidlich. Die sparsame Verwendung und ordnungsgemäße Entsorgung berührt die Zielformulierung *gesellschaftliche Erziehung im Bereich von Natur und Materie* des Lehrplans. Im Abschnitt *Lehrstoff* wird *Wissen um den Stellenwert von Altstoffen und deren Entsorgung oder Wiederverwertung* gefordert. Richtige Entsorgung von Verpackungs- und anderen Kunststoffen und das Sammeln von Getränkeflaschen ist von Bundesland zu Bundesland unterschiedlich. Die Betriebe der Abfallwirtschaft (siehe dazu auch die Homepage

der Altstoffrecycling Austria AG [5]) bieten häufig Vorträge und Workshops für Schulen an und geben auf ihren Homepages oder telefonisch Auskunft, wo und wie welche Art von Abfall entsorgt werden kann. Während z. B. in Wien Getränkeflaschen (PET) getrennt gesammelt werden und alle anderen Kunststoffe in den Restmüll kommen und mit diesem verbrannt werden, sammelt man im Burgenland Verpackungsmaterialien unabhängig von ihrer stofflichen Beschaffenheit (gelber Sack, gelbe Tonne) und wirft sonstigen Kunststoffmüll in die Restmülltonne. Kunststoffabfälle werden sowohl stofflich als auch energetisch verwertet, wobei einem Kilogramm Kunststoff der Heizwert von einem Liter Öl entspricht [6, S. 10].

Des Weiteren findet man bei den *Bildungs- und Lehraufgaben* des Lehrplans *Erfassung der Zusammenhänge zwischen Mikrokosmos und alltäglichem Erfahrungsbereich* sowie *Erwerb von Basiswissen über [...] einfachste Struktur-Wirkungsbeziehungen*, was bei näherer Betrachtung auf dasselbe hinausläuft, nämlich auf die Erklärung von makroskopischen Phänomenen, Stoffeigenschaften zum Beispiel, durch Art und Anordnung von Teilchen und deren Wechselwirkungen untereinander. Auf dem Niveau der Unterstufe und dem verfügbaren Zeitkontingent wird man sich wohl darauf beschränken müssen, thermoplastische, elastische und duroplastische Eigenschaften von Kunststoffen auf das Vorliegen von linearen unvernetzten Molekülen bzw. zweidimensional vernetzten bzw. dreidimensional vernetzten zurückzuführen, siehe Abbildungen 1a - c.

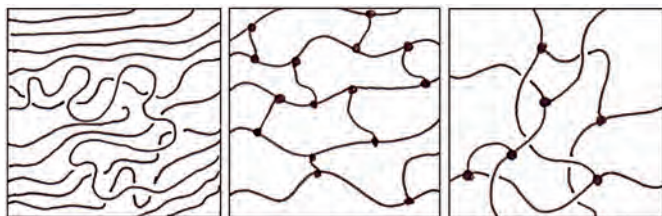


Abb. 1a: Thermoplast¹ Abb. 1b: Elastomer Abb. 1c: Duroplast

Im Abschnitt *Lehrstoff* findet man die folgenden Bezüge zu Kunststoffen:

Wissen um die Bedeutung, Gewinnung und Verarbeitung fossiler Rohstoffe.

Auf dem Weg vom Rohöl zum Plastiksackerl lässt sich an vielen interessanten Stationen anhalten, etwa bei der großtechnischen Anwendung der Destillation zur Auftrennung von Erdöl in verschiedene Fraktionen. Warum haben die einzelnen Fraktionen unterschiedliche Siedebereiche? Ein Blick auf die Moleküle gibt die Antwort. Was unterscheidet gutes Benzin, also kloppfestes, von schlechtem? Lässt man mit den üblichen Molekülbaukästen Modelle unverzweigter Alkane bauen, so finden SchülerInnen sehr schnell einen Weg, aus einem unverzweigten ein verzweigtes Alkan durch Isomerisierung zu machen: Sie trennen Teile des Molekülmodells ab und setzen die Teile nach Wunsch neu zu einer verzweigten Struktur zusammen. Fehlt nur noch die Information durch die Lehrperson, wie man die realen Moleküle dazu bringt, zu isomerisieren.

¹ Alle Abbildungen in diesem Artikel wurden vom Autor angefertigt.

Veränderte Bedingungen beim Raffinieren von Erdölfraktionen führen zu anderen Produkten, etwa ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die man unter geeigneten Bedingungen polymerisieren kann. Die Vorgänge bei der Polymerisation können mit Molekülmodellen dargestellt werden. Der Wechsel zwischen der Teilchenebene und der phänomenologischen Ebene wird an dieser Stelle (erneut) thematisiert: Wir finden die Erklärungen für makroskopische Eigenschaften von Stoffen auf der Teilchenebene, lösen auf der Teilchenebene das Problem, die eine Teilchensorte in die andere umzuwandeln und übertragen die Lösung in den makroskopischen Bereich.

Makromolekulare Stoffe im Chemielehrplan der AHS Oberstufe [7]

Mit dem im ersten Satz des Lehrplans angesprochenen *Zwiedenken* meint H.-R. Christen [8] die Notwendigkeit, Erklärungen für makroskopische Phänomene, also etwa Eigenschaften und Reaktionsvermögen von Substanzen, auf der Ebene der Teilchen zu erklären. Die im Zuge der Entwicklung von *Chemie im Kontext* formulierten *Basiskonzepte* (siehe z.B. [9]) sind auch in den derzeit gültigen AHS-Oberstufenlehrplan eingeflossen.

Wenn es um Kunststoffe geht, werden wohl am ehesten das Stoff-Teilchen-Konzept und das Struktur-Eigenschafts-Konzept angesprochen werden, d. h. einerseits die Ebene der Substanzen von der Ebene der Teilchen konsequent zu trennen und andererseits makroskopische Stoffeigenschaften durch die Struktur und Anordnung der entsprechenden Teilchen zu erklären.

Makroskopische Eigenschaften von Kunststoffen auf die Struktur ihrer Moleküle zurückzuführen, erweist sich als deutlich schwieriger als das bei niedermolekularen Substanzen der Fall ist. Welche Parameter bei hochmolekularen Substanzen deren Eigenschaften beeinflussen, sei in den folgenden Punkten skizziert. Scheinbar versagt das Struktur-Eigenschafts-Konzept bei Polymeren. Man kann aber gerade diese Situation benutzen, um die Grenzen einfacher Modelle, z. B. *Gleiches löst Gleiches* aufzuzeigen und mit der Berücksichtigung zusätzlicher Information(en) das auf Grund vereinfachender Annahmen überraschende Verhalten der Stoffe dennoch zu erklären. Die folgend aufgelisteten Bedingungen beeinflussen u. a. die Stoffeigenschaften von makromolekularen Stoffen:

- 1) Hochmolekulare Substanzen haben keine einheitliche Molekülgröße, sondern nur ein mehr oder weniger einheitliches Bauprinzip. Sie bestehen aus Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge, deren durchschnittliche Molmasse sich experimentell bestimmen lässt. Unter dem Polymerisationsgrad versteht man die Anzahl der Monomer-Einheiten. Da Polymere also keine Reinstoffe aus gleichen Molekülen sind, sondern Gemenge, haben sie keine definierten Schmelzpunkte, sondern Schmelzbereiche.

2) *Taktizität* bezeichnet die Erscheinung, dass in Polymeren asymmetrisch substituierter Ethenderivate die Seitenketten im Polymer unterschiedlich angeordnet sein können. Neben isotaktischen Polymeren (alle Seitenketten auf derselben Seite der Hauptkette) und syndiotaktischen (Seitenketten abwechselnd auf der einen oder der anderen Seite) existieren auch ataktische Formen (Seitenketten unregelmäßig angeordnet). Die Taktizität beeinflusst die Kristallisationsfähigkeit von Polymeren (siehe unten).

3) „Polymere sind in aller Regel teilkristallin“ [10, S. 295], d. h. im Feststoff gibt es sowohl ungeordnete Bereiche als auch geordnete Kristallite, in denen die Moleküle oder Molekülteile entweder parallel angeordnet sind oder lamellenartig gefaltet (Abb. 2, nach [11, S. 1002f.]). Größe, Anzahl und Orientierung der Kristallite beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des Polymers.



Abb. 2: Teilkristalline und amorphe Bereiche in einem festen Polymer

Zumindest teilweise kristallisationsfähig sind

- regelmäßig aufgebaute Polymere mit linearen Ketten wie Homopolymere, alternierende Copolymere und Blockcopolymere
- stereoreguläre (isotaktische und syndiotaktische) Polymere kristallisieren, ataktische dagegen nicht.),
- Polymere mit intermolekularen Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoff-Brücken.

Nicht kristallisationsfähig sind

- vernetzte und verzweigte Polymere
- ataktische Polymere (außer wenn die Substituenten sehr klein sind, wie beispielsweise bei Polyvinylfluorid und Polyvinylalkohol (Kovalenzradius von C: 77 pm, O: 66 pm, F: 64 pm))
- statistische Copolymere [10, S. 295f.]

Die Kristallinität hängt von den Erstarrungsbedingungen ab. Schnelles Abkühlen führt zu amorphen Produkten, langsames zu solchen mit höherer Kristallinität.

4) Konformation im festen Zustand: „Polymermoleküle kristallisieren in Zickzack- oder Helixkonformation“ [10, S. 298], je nachdem, welche der beiden Formen die größere freie Enthalpie ermöglicht. Polyethylen und Polyamide

weisen in den kristallinen Bereichen Zickzackstruktur auf. In Helices kristallisieren beispielsweise isotaktisches Polypropylen (Abb. 3) und isotaktisches Polystyrol. Fluoratome sind mit 64 pm deutlich größer als Wasserstoffatome (30 pm), daher kristallisiert Polytetrafluorethen nicht in Zickzack-Ketten wie Polyethylen, sondern aus sterischen Gründen in Helices (Abb. 4).



Abb. 3: Isotaktisches Polypropylen. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen sind mit gelben Kugeln dargestellt, um die Übersichtlichkeit zu verbessern und die helikale Struktur zu verdeutlichen: Jede der Methylgruppen ist um 120° gegen die vorangegangene versetzt [12, S. 40], [10, S. 299].

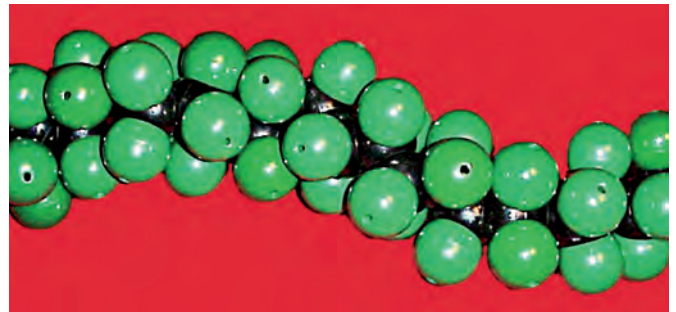


Abb. 4: Polytetrafluorethen. Aus sterischen Gründen ist die Kette schraubenartig gewunden [13, S. 439].

Zwei Beispiele sollen die Problematik der Vorhersagbarkeit makroskopischen Verhaltens durch eine einzige Moleküleigenschaft illustrieren. Während das erste Beispiel mit wenigen vertrauten Annahmen auskommt, zeigt das zweite schon deutlich die oben erwähnten Grenzen.

Beispiel 1

Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkohol (PVAL) ist durch die Hydroxylgruppen im Molekül gut erklärbar (Abbildung 5; tatsächlich ist der PVAL ataktisch).

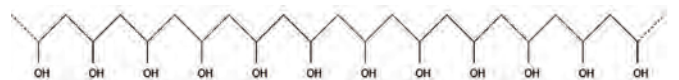


Abb. 5: Formelausschnitt aus Polyvinylalkohol

Da es durch Polymerisation nicht direkt gewonnen werden kann, hydrolysiert man Polyvinylacetat (PVAC), das durch radikalische Polymerisation von Vinylacetat hergestellt wird und in dem jede OH-Gruppe (siehe Abb. 5) mit Essigsäure verestert ist. Polyvinylacetat ist nicht wasserlöslich, die niedermolekularen Ester auch kaum. Daher ist die Eigenschaft des Polymers nicht weiter verwunderlich. Ebenfalls

leicht einzusehen ist, dass bei nur partieller Hydrolyse von PVAC die Wasserlöslichkeit mit zunehmendem Hydrolysegrad steigt. [14], [15].

Beispiel 2

Thermoplaste und Fasern sind meist in irgendeinem Lösungsmittel löslich, weil unvernetzt. Duroplaste, die aus vernetzten Molekülen bestehen, lösen sich nicht. Elastomere als „Zwischenstufe“ lösen sich nicht, sind aber quellbar. Die üblicherweise geltende Faustregel „Gleiches löst Gleiches“ gilt nur eingeschränkt [13, S. 649]. Beispielsweise ist ataktisches Polypropylen in siedendem Heptan löslich, isotaktisches nicht [16]. Aufgrund der helikalen Struktur sind die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den isotaktischen PP-Ketten stärker. Im ataktischen PP überwiegen die amorphen Bereiche. Für Polytetrafluorethen ist kein Lösungsmittel bekannt, obwohl die Moleküle unvernetzt sind [13, S. 649].

Literatur

- [1] Lehrplan Chemie für Hauptschulen, NMS und AHS Unterstufe wortidentisch: https://www.bmbf.gv.at/schulen/unterricht/lp/hs11_875.pdf?4dzgm2 [Dez. 2015]
- [2] Artikel aus Kunststoff (2015). Katalog der Firma Semadeni AG, Kürschnergasse 6, 1210 Wien, 437-59.
- [3] https://www.buerkle.de/media/files/Downloads/Liste_chemische_Bestaendigkeiten_DE_2015.pdf [Dez. 2015]
- [4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Lack> [Dez. 2015]
- [5] Altstoffrecycling Austria AG <http://www.ara.at/> [Dez. 2015]
- [6] ARA (Hrsg.)(2014). Kunststoffreport 2014. Altstoff Recycling Austria AG, Mariahilfer Straße 123, 1062 Wien. http://www.ara.at/uploads/tx_wxfilelist/ARA_Kunststoffreport2014_end.pdf [Dez. 2015]
- [7] https://www.bmbf.gv.at/schulen/unterricht/lp/lp_neu_ahs_09_11861.pdf?4dzgm2 [Dez. 2015]
- [8] Christen, H. R. (1990): Chemieunterricht – Eine praxisorientierte Didaktik. Basel: Birkhäuser, S 2 (zitiert nach Anton, M. A. (2008). Kompendium Chemiedidaktik. Bad Heilbrunn: Klinkhardt, S. 20)
- [9] Demuth, R., Ralle, B. & Parchmann, I. (2005). Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht. Chemkon 12/2, 55-60.
- [10] Tiede, B. (2014). Makromolekulare Chemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- [11] Christen, H.-R. (1982). Grundlagen der Organischen Chemie. Studienausgabe Teilband 2. Frankfurt am Main: Salle + Sauerländer.
- [12] Natta, G. (1963). From the stereospecific polymerization to the asymmetric autocatalytic synthesis of macromolecules. Nobelvortrag 12. Dez. 1963. http://www.nobel-prize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/natta-lecture.pdf [Dez. 2015]
- [13] Lechner, M. D., Gehrke, K. & Nordmeier, E. H. (2014). Makromolekulare Chemie. Berlin: Springer Spektrum.
- [14] <https://de.wikipedia.org/wiki/Polyvinylalkohol> [Dez. 2015]
- [15] <https://de.wikipedia.org/wiki/Polyvinylacetat> [Dez. 2015]
- [16] <https://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen> [Dez. 2015]