

## Struktur und Eigenschaften der Makromoleküle

Was an den Makromolekülen besonders auffällt, ist, wie wir festgestellt haben, ihre enorme Größe. Diese Größe beeinflusst die chemischen Eigenschaften aber nur wenig.

Der Unterschied zwischen Makromolekülen und gewöhnlichen Molekülen liegt in ihren physikalischen Eigenschaften, die auch die speziellen Verwendungsmöglichkeiten bestimmen. Als erste besondere Eigenschaft wollen wir die Kristallinität herausgreifen. Wir wissen, daß in einem kristallinen Festkörper die Struktureinheiten – im Falle nicht-ionischer Verbindungen sind das die Moleküle – in einer sehr regelmäßigen, symmetrischen Weise angeordnet sind, wobei ein und dasselbe geometrische Muster ständig wiederholt wird. Wenn ein langes Molekül in solch ein Muster passen soll, darf es nicht in einer verschlungenen und zusammengeknäuelten Konformation vorliegen, sondern es muß in einer regelmäßigen Zickzacklinie ausgestreckt sein (vgl. Abb. 32.2). Diese Einschränkung der Anordnungsmöglichkeiten hat eine ungünstige Entropie für das System zur Folge.

Andererseits gestatten die Regelmäßigkeit und der enge Zusammenhalt der Moleküle in einem Kristall die Ausbildung starker intermolekularer Kräfte – Wasserstoffbrücken-Bindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräfte – die sich auf die Enthalpie (den Wärmeinhalt) des Systems günstig auswirken. Wie wir noch sehen werden, hängen die Verwendungsmöglichkeiten eines Makromoleküls in entscheidender Weise von diesem Tauziehen zwischen Enthalpie und Entropie ab.

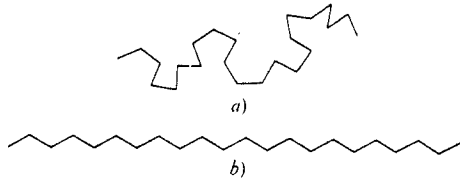


Abb. 32.2. Eine lange Kette  
a) in zufälliger Konformation.  
b) in ausgestreckter Konformation.

Im allgemeinen liegt eine hochpolymere Verbindung nicht völlig in kristalliner Form vor – nicht einmal ein Polymeres, dessen regelmäßige Molekülstruktur das vermutlich zulassen würde. Die Schwierigkeiten liegen in der Größe des Moleküls. Sobald die Verfestigung einsetzt, steigt die Viskosität des Materials an, und für die Polymerenmoleküle wird es schwierig, sich weiterhin zu bewegen und ihre langen Ketten in einem so regelmäßigen Muster anzuordnen, wie es für die Kristallbildung erforderlich ist. Die Ketten verstricken sich ineinander; eine Rotation um die Einfachbindungen, die für eine Änderung der räumlichen Anordnung der Ketten notwendig ist, ist erschwert, weil die an der Kette hängenden Seitenzweige bei einer Drehung stark behindert werden. Polymere bilden deshalb Feststoffe, in denen kristalline Gebiete, die Kristallite, in amorphes Material eingebettet sind. Wenn wir von dem Kristallinitätsgrad eines Polymeren sprechen, so meinen wir damit den Anteil, zu dem es aus Kristalliten aufgebaut ist.

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

kristallin  
+  
amorph

Nun wollen wir die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten für Polymere untersuchen und ihre Abhängigkeit von der molekularen und zwischenmolekularen Struktur kennenlernen.

1. Fasern sind lange, dünne, fadenartige Teile eines Stoffes, die durch eine große Zugfestigkeit *in Richtung der Faser* gekennzeichnet sind. Die Naturfasern – Baumwolle, Wolle und Seide – sind typische Vertreter dieser Spezies. Fasern werden zu Fäden versponnen, woraus man Stoffe weben kann oder die zur Verstärkung von Kunststoffen dienen. Die Zugfestigkeit derartiger Fasern kann sehr groß sein, einige Kunstfasern sind in dieser Hinsicht – legt man gleiche Gewichte zugrunde – mit Stahl vergleichbar.

Die makroskopisch beobachtbaren Fasereigenschaften spiegeln sich auf der Molekülebene wider – auch die Moleküle sind dünn, lang und fadenartig. Außerdem liegen sie – und das ist besonders wichtig – *in der Richtung der Faser ausgestreckt* eines neben dem anderen. Die Stärke der Faser geht letztlich auf die Stärke der chemischen Bindungen innerhalb der Polymerenkette zurück. Um eine derartige Ausrichtung der Moleküle zu bewirken, wird das polymere Material *ausgezogen* bzw. gedehnt. Wenn eine solche Anordnung einmal erreicht ist, behalten sie die Moleküle bei; das Bestreben, sich wieder zusammenzuziehen und zusammenzucknäueln, wird durch die starke zwischenmolekulare Anziehung überwunden. In einer Faser gewinnt die Enthalpie über die Entropie. Normalerweise – aber nicht immer – ist eine derartig strenge Ausrichtung der Moleküle mit einem hohen Kristallinitätsgrad verbunden.

Die entscheidenden Forderungen, die man an eine Faser stellt, sind also eine lineare Molekülgestalt, die es zuläßt, daß sich die Moleküle Seite an Seite aneinanderreihen, und starke zwischenmolekulare Anziehungskräfte, die diese Anordnung aufrechterhalten. Zusätzlich verhindern diese zwischenmolekularen Kräfte, daß ein Molekül an einem anderen vorbeigeht. Was sind das nun für zwischenmolekulare Kräfte?

Die häufigsten Kunstfasern sind Polyamide (Nylon, Perlon), Polyester (Diolen, Trevira, Terylen, Dacron), Polyacrylnitril (PAN, Orlon, Dralon, Acrilan), Polyurethane (Spandex, Lycra, Vycra) und isotaktisches Polypropylen. In Polyamiden und Polyurethanen werden die Molekülketten durch Wasserstoffbrücken-Bindungen zusammengehalten (Abb. 32.3).

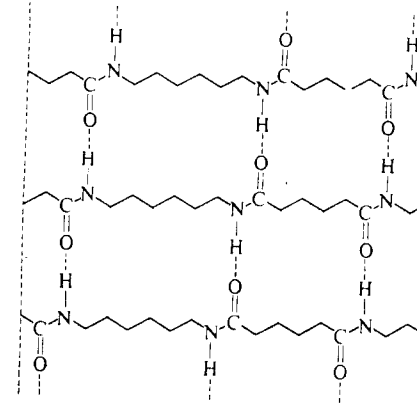


Abb. 32.3. Wasserstoffbrücken-Bindungen in Nylon-66-Kristalliten.

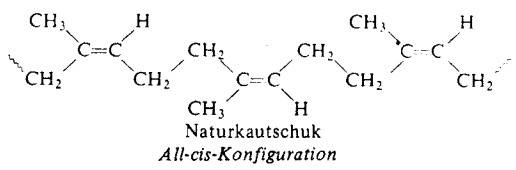
In Polyestern und in Polyacrylnitril bewirken die polaren Carbonyl- und Cyanogruppen starke Dipol-Dipol-Anziehungskräfte. In isotaktischem Polypropylen schließlich passen die regelmäßigen Ketten sterisch so gut zusammen, daß van-der-Waals-Kräfte ausreichen, um die lineare Anordnung aufrechtzuerhalten.

2.

Ein Elastomeres besitzt jene hohe Elastizität, die für Kautschuk charakteristisch ist; es kann sehr stark verformt werden – beispielsweise kann es auf das Achtfache seiner ursprünglichen Länge gedehnt werden – und nimmt danach immer wieder seine Ausgangsgestalt an. Wie bei den Fasern sind auch bei den Elastomeren die Moleküle lang und dünn; und wie bei den Fasern ordnen sie sich reihenförmig an, wenn der Stoff gedehnt wird. Der große Unterschied liegt darin, daß die Molekülketten von Elastomeren, sobald die Kraft, die sie auseinanderzieht, nachläßt, nicht ausgestreckt bleiben, sondern ihre ursprünglichen, durch die Entropie begünstigten, willkürlichen Konformationen wieder einnehmen. Die zwischenmolekularen Kräfte, die erforderlich wären, um sie in der linearen Anordnung festzuhalten, sind schwächer als in einer Faser ausgeprägt. Im allgemeinen enthalten Elastomere keine stark polaren Gruppen und bieten keine Gelegenheit zu Wasserstoffbrücken-Bindungen; außerdem passen die ausgestreckten Ketten sterisch nicht so gut zusammen, daß van-der-Waals-Kräfte ausreichen würden, sie zusammenhalten. In einem Elastomeren besiegt die Entropie die Enthalpie.

Darüber hinaus müssen die langen Ketten der Elastomeren hier und da durch Seitenzweige miteinander verbunden sein, deren Anzahl gerade ausreicht, um ein Abgleiten des einen Moleküls vom anderen zu verhindern, die aber nicht so zahlreich sein dürfen, daß sie die Ketten ihrer Flexibilität berauben, die für die leichte Dehnbarkeit und für die ebenso leichte Rückkehr der einzelnen Ketten in die willkürliche Anordnung unerlässlich ist.

Der natürliche Kautschuk macht die Anforderungen an die Struktur eines Elastomeren deutlich; er enthält lange, flexible Ketten, die durch schwache intermolekulare Kräfte und durch gelegentliche Verzweigungsstellen zusammengehalten werden. Natürlicher Kautschuk besteht aus cis-1,4-Polyisopren. Da er keine stark polaren Substituenten ent-



hält, ist die zwischenmolekulare Anziehung im wesentlichen auf van-der-Waals-Kräfte beschränkt. Diese sind jedoch infolge der all-cis-Konfiguration der Doppelbindungen nur schwach. In Abb. 32.4 werden die ausgestreckten Ketten des Kautschuks mit denen der stereoisomeren trans-Verbindung verglichen. Wie wir sehen können, gestattet die trans-Konfiguration eine sehr regelmäßige Zickzackanordnung, so daß sich die Ketten gut zusammenlagern können, die cis-Konfiguration führt dagegen zu keiner so gut zusammenpassenden Anordnung. Das all-trans-Stereoisomere kommt in der Natur als Guttapercha vor, es ist stark kristallin und unelastisch.

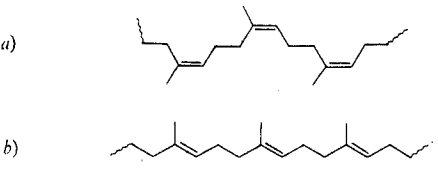


Abb. 32.4. Ausgestreckte Ketten  
a) von natürlichem Kautschuk, cis-1,4-Polyisopren.  
b) von Guttapercha, trans-1,4-Polyisopren.

Die Vernetzung des Kautschuks wird, wie wir in Abschn. 8.25 gesehen haben, durch Vulkanisation – Erhitzen mit Schwefel – bewirkt, wobei Schwefelbrücken zwischen den Molekülen gebildet werden. Diese Reaktion findet an reaktiven Allyl-Stellungen statt, und ist deshalb auf Polymere, die Doppelbindungen enthalten, begrenzt.

Quervernetzung

Unter den synthetischen Elastomeren nimmt Buna S, das durch radikalische Copolymerisation von 1,3-Butadien (75 %) und Styrol (25 %) hergestellt wird, eine Vorrangstellung ein;

Buna S konkurriert mit natürlichem Kautschuk auf dem Hauptanwendungsgebiet der Elastomeren, bei der Herstellung von Autoreifen. All-cis-Polybutadien und Polyisopren sind durch Ziegler-Natta-Polymerisationen zugänglich.

Ein Elastomeres, das vollständig oder zur Hauptsache aus Polydien besteht, ist naturgemäß stark ungesättigt. Für ein Elastomeres genügt es jedoch, wenn es genug Doppelbindungen enthält, um eine weitmaschige Vernetzung zu ermöglichen. Bei der Herstellung von Butylkautschuk (Abschn. 32.5) werden beispielsweise nur 5 % Isopren mit Isobutylen copolymerisiert.

Obleich jährlich Riesenmengen synthetischer Fasern und Elastomere hergestellt werden, bilden doch die Kunststoffe die am meisten verwendete Gruppe synthetischer Polymerer; diese Werkstoffe kommen in Form von Tafeln, Rohren, Filmen und besonders in Form von gegossenen oder gepreßten Gegenständen in den Handel. Man erhält Spielzeug und Flaschen, Knöpfe, Handgriffe und Schalter, Geschirr, Füllfederhalter und Zahnbürsten, Ventile, Getriebe und Lager, Gehäuse für Rundfunk- und Fernsehgeräte, Boote, Kraftfahrzeugkarosserien und sogar Häuser.

Die Molekülstruktur der Kunststoffe läßt sich in zwei allgemeine Baumuster unterteilen, es gibt lange Moleküle, die linear oder verzweigt sein können, und es gibt räumlich vernetzte Moleküle.

3. Thermo-plaste

Die linearen und verzweigten Polymeren können mehr oder weniger kristallin sein; dazu gehören einige Stoffe, die auch als Fasern verwendet werden, wie z.B. Nylon. Dazu zählen aber auch die verschiedenen Polyalkene, die wir erwähnt haben, wie Polyäthyl, Polyvinylchlorid, Polystyrol usw. Diese Polymeren erweichen beim Erhitzen und werden deshalb Thermoplaste genannt. In diesem erweichten Zustand können sie vergossen oder verpreßt werden.

4. Durom-plaste

Räumlich vernetzte Polymere (oder Harze) enthalten viele Verzweigungsstellen, wodurch eine starre, aber unregelmäßige dreidimensionale Struktur entsteht, wie bei den Phenol-Formaldehyd- und den Harnstoff-Formaldehyd-Harzen. Eine Probe eines solchen Stoffes besteht im wesentlichen aus einem einzigen riesigen Molekül, das beim Erhitzen nicht weich wird, weil dazu kovalente Bindungen gespalten werden müßten. Demgegenüber können beim Erhitzen zusätzliche Verknüpfungsstellen entstehen, wodurch die Substanz härter wird. Aus diesem Grund bezeichnet man derartige Polymere als Duromere (oder Duromplaste). Diese Fortsetzung des Polymerisationsvorganges beim Erhitzen wird oftmals mit der endgültigen Formgebung des Produktes verbunden.

5. "Gläser" (Plexiglas, PMMA)

Neben den räumlich vernetzten Polymeren gibt es auch bestimmte lineare thermoplastische Polymere, die amorph sind – was sich im wesentlichen auf die gleiche Ursache zurückführen läßt. Beim Abkühlen bilden ihre Moleküle eine starre aber unregelmäßige dreidimensionale Struktur; sie werden an den Verknüpfungsstellen nicht durch kovalente Bindungen zusammengehalten, sondern durch kräftige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, welche die Moleküle in einer bestimmten Form festhalten, bevor sie in die für einen Kristall erforderliche regelmäßige Anordnung übergehen können. Solche Substanzen nennt man Gläser, von denen Polymethylmethacrylat – Plexiglas, Lucit – das bekannteste ist. Wie gewöhnlichen (anorganischen) Gläsern fehlen ihnen die für die Lichtreflexion notwendigen Kristallebenen, sie sind deshalb lichtdurchlässig. Wie gewöhnliches Glas – und wie die räumlich vernetzten Polymeren – sind sie zerbrechlich; wenn sie angestoßen werden, können derartige Moleküle einen Stoß nicht auffangen, indem eine Kristallebene an der anderen vorbeigleitet, sondern sie widerstehen entweder dem Stoß – oder sie zerbrechen.