

Von Knete, Polymeren, Makromolekülen und nichtnewtonschen Systemen

Anja Lembens und Simone Abels

Was hat Knete mit Polymeren und Makromolekülen zu tun? Dieser Frage soll in diesem Artikel nachgegangen werden. Knete ist nicht gleich Knete, sie wird für verschiedene Zwecke verwendet, dient entweder dem Spiel, der Therapie, der Herstellung von mehr oder weniger überdauernden Figuren und Gegenständen, dem Abformen z. B. in der Zahnmedizin oder wird im Modellbau verwendet. Dementsprechend haben die verwendeten Knetmassen unterschiedliche Eigenschaften, aber auch eine wichtige Gemeinsamkeit: ihre Eigenschaften verdanken sie Makromolekülen und Polymeren. Die unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Knetmassen sind in der molekularen Struktur der verwendeten Makromoleküle und Polymere begründet. Die Bearbeitung dieser Zusammenhänge eignet sich hervorragend, um das Basiskonzept der Chemie *Struktur-Eigenschaftsbeziehung* im Chemieunterricht der Sekundarstufe zu bearbeiten. In diesem Artikel soll der Bogen von klassischen Spielkneten über den beliebten Slime bis zur ‚hüpfenden Knete‘ und ihren nichtnewtonschen Eigenschaften gespannt werden. Bestandteile und Eigenschaften der jeweiligen Knetmasse werden dabei in Beziehung zueinander gesetzt.

Begriffsklärungen

Zu Beginn soll kurz geklärt, was man unter Makromolekülen und Polymeren versteht. Makromoleküle sind die Basis von Polymeren. Als untere Molmassengrenze für Makromoleküle werden ca. 10.000 g/mol angegeben. Herman Staudinger (1881–1965) führte den Begriff ein und bezeichnet damit kettenförmige „Moleküle, für die eine vielfache Wiederholung einer oder mehrerer Arten von meist kovalent verknüpften Atomen oder Atomgruppen charakteristisch ist“ [1]. Polymere sind nach IUPAC Substanzen, die sich aus einem Kollektiv chemisch einheitlich aufgebauter Makromoleküle zusammensetzen. Bei solchen Stoffen sind alle Makromoleküle gleich aufgebaut und unterscheiden sich nur durch die Länge ihrer Ketten [2].

Nun werfen wir noch einen Blick auf die Definition von **Knete**. Laut Wikipedia ist Knete (auch Knetmasse, Knetgummi oder Plastilin genannt) eine leicht verformbare, ton- oder wachsähnliche Masse, die zum Modellieren und Spielen verwendet wird [3]. Im Römpp Chemielexikon findet man folgende Definition von **Knetmasse**: *Knetgummi, Plastilin, Modelliermassen. Üblicherweise Bezeichnung für knetbare Massen, die sich aus Wachsen, Ölen, Kaolin, Zinkoxid, Kreide [...] und Pigmenten zusammensetzen. Auch andere Grundmaterialien wie z. B. Pappmaché*

[...], Holzmehl, Salzteig, weichmacherhaltige Modelliermassen aus PVC finden Verwendung [4, o. S.].

Hier wird schnell klar, dass wir es mit einem Sammelbegriff zu tun haben, unter dem sehr diverse Materialien zusammengefasst werden, die unterschiedlichen Zwecken dienen und daher auch unterschiedliche Eigenschaften aufweisen sollten. Im Folgenden möchten wir drei Gruppen von Knetmassen herausgreifen und ein wenig näher betrachten:

Knetmasse	Eigenschaften
Weizenmehlbasis	Ungiftig bei versehentlichem Verzehr Meist frei von synthetischen Zusatzstoffen Gummiartig elastisch Springt nicht beim Werfen auf den Boden Zerfließt kaum Beschränkt dehnbar Trocknet relativ schnell aus
Wachsbasis	Dauerplastisch Wird weicher beim Kneten Zerfließt bei Erwärmung Nicht dehnbar Relativ formstabil Springt nicht beim Werfen auf den Boden Trocknet kaum aus
Kunststoffbasis	Viskoelastisch Zerfließt beim Liegenlassen Zieht Fäden Wird fester beim Kneten Springt beim Werfen auf den Boden Trocknet mit der Zeit aus

Tab. 1: Ausgewählte Eigenschaften von Knetmassen auf der Basis von Weizenmehl, Wachsen und Kunststoffen

Knetmasse auf der Basis von Weizenmehl

Zum Spielen verwendete Knetmasse unterliegt besonderen Anforderungen. Sie soll unschädlich sein und nicht auf die Haut abfärben; sie ist normalerweise nicht zum Verzehr geeignet. Wer möchte, kann sich sehr einfach Knetmasse selbst herstellen, die frei von synthetischen Zusätzen ist, indem Weizenmehl, Wasser, Pflanzenöl, Speisesalz und Lebensmittelfarbe zu einer Knetmasse verarbeitet werden (Rezept z. B. unter [5]). Diese Knetmasse ist bei versehentlichem Verzehr unbedenklich. Inzwischen gibt es auch käufliche essbare Knete, die ausschließlich aus Lebensmitteln, wie Weizenmehl, Stärke, Zucker, Eibestandteilen und

Lebensmittelfarben hergestellt wird und sowohl roh als auch gebacken verzehrt werden kann [6].

Bei diesen Knetmassen ist Weizenmehl der Hauptbestandteil. Wesentlich für die Eigenschaften des weizenmehlhaltigen Knetteiges ist Gluten, das auch als Klebereiweiß oder Kleberprotein bekannt ist. Gluten ist ein wasserunlösliches Stoffgemisch aus den Proteinen Gliadin und Glutenin, die in den Samen einiger Getreidearten als Speicherstoff vorkommen und dort die Stärkekörner umhüllen. Diese beiden Proteingruppen bilden mit rund 80% die größte Proteinfraction im Weizenmehl. Proteine sind klassische Polymere, da sie langkettige, aus Aminosäurebausteinen aufgebaute Moleküle sind. Gliadin z. B. besteht aus 266 Aminosäuren und hat eine Molekülmasse von <100.000 u. Als Antigen ist es für allergische Reaktionen bei manchen Menschen verantwortlich [7].

Bei Zugabe von Wasser zum Weizenmehl und unter kräftigem Kneten kommt es durch die Ausbildung von Disulfidbrücken, Wasserstoffbrücken und ionischen Wechselwirkungen zu einer irreversiblen Ausbildung von dreidimensionalen Strukturen zwischen den Proteinen (siehe Abb. 1) und es bildet sich eine gummiartige, elastische Masse. Bei diesem Vorgang, bei dem Wasser durch Quellung eingelagert wird, haben die beiden Proteingruppen unterschiedliche Aufgaben. Die Glutenine bilden ein durchgängiges Netzwerk strangartiger Kleber-Fibrillen, wodurch die elastischen Eigenschaften des Teiges begründet werden. Gliadine sind hingegen für die Quellung und Löslichkeit des Klebers verantwortlich, kommen zwischen den Fibrillen zu liegen und beeinflussen damit das plastische Verhalten des Knetteiges. Sie sind in gequollener (hydratisierter) Form weder elastisch noch kohäsiv und bestimmen deshalb als Weichmacher über die Viskosität (Fließbarkeit) und Dehnbarkeit der Masse (vgl. [8]).

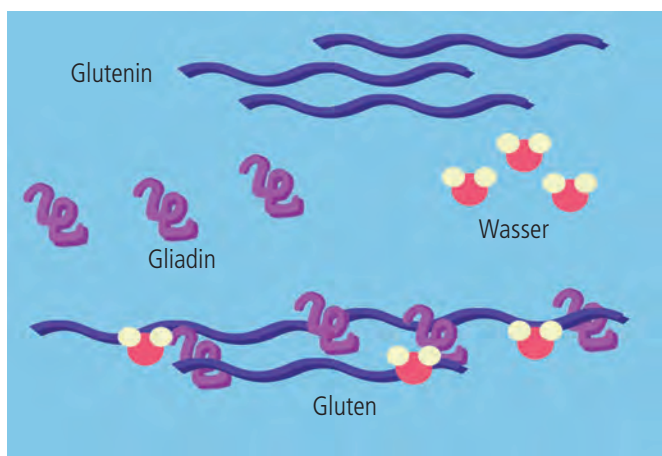


Abb. 1: Gliadin und Glutenin bilden mit Wasser unter Quellung den Kleber Gluten [9].

Einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Quellverhalten des Glutens hat die Zugabe von Kochsalz. Eine geringe Menge bewirkt eine Erhöhung der Dehnbarkeit des gequollenen Glutens. Übersteigt der Salzgehalt 1%, so steigt die Viskosität der Knetmasse, sie wird weicher und zerfließt leichter. Man kann also die Konsistenz und Eigenschaften der selbst hergestellten Knete durch die zugegebene Menge an Salz beeinflussen.

Knetmasse auf der Basis von Wachsen

Viele dauerplastische (weich bleibende) Kneten aus dem Spiele- oder Bastelgeschäft bestehen zu einem großen Teil aus Wachsen. Sie sind mehr oder weniger leicht zu kneten und sind in verschiedenen Farben erhältlich. Bei Spielzeugknete müssen die Inhaltsstoffe nicht angegeben werden und so legen die wenigsten Hersteller eine aussagekräftige Inhaltsstoffliste bei (vgl. [10]).

Der Begriff Wachs ist eine Sammelbezeichnung für Ester langkettiger Fettsäuren (Wachssäuren; Kettenlänge C24 – C36) mit langkettigen Alkoholen (Fettalkohole; Kettenlänge C15 – C36). Damit sind sie genau genommen keine Polymere, aber es handelt sich um langkettige Moleküle zwischen denen Van der Waals-Kräfte wirken, die verantwortlich für die knetbaren Eigenschaften sind. Beim Kneten der Wachse gleiten die langen Molekülketten aneinander vorbei, wodurch sich ihr plastisches Verhalten erklärt. Wird keine Kraft oder Wärme auf sie ausgeübt, sind sie relativ formstabil. Warenkundlich schreibt man Wachsen folgende Eigenschaften zu: „bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig; über 40°C ohne Zersetzung schmelzend, schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend, stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit, unter leichtem Druck polierbar.“ [...] In der Regel gehen sie etwa zwischen 50°C und 90°C [...] in den schmelzflüssigen, niedrigviskosen Zustand über.“ [11, o. S.]

Wachse können wie folgt eingeteilt werden:

natürliche Wachse	z. B. Bienenwachs – tierischen Ursprungs Carnaubawachs – pflanzlichen Ursprungs Ceresin – mineralischen Ursprungs
chemisch modifizierte Wachse	z. B. Montanwachs
synthetische Wachse	z. B. Polyethylenwachse

Schon im alten Ägypten wurde Bienenwachs verwendet, womit es das älteste bekannte Wachs ist. Das in Brasilien von Palmblättern gewonnene Carnaubawachs fand um die Mitte des 17. Jahrhunderts seinen Weg nach Europa. Später begann man fossile Wachse zu nutzen und chemisch zu verändern, z. B. Montanwachs. Mit der Entwicklung der Petrochemie wurden später synthetische Wachse hergestellt.

Für die Herstellung von Modelliermassen wird u.a. **Ceresin** verwendet. Ceresin ist ein Gemisch aus einfachen, verzweigt-kettigen und ringförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffketten, das durch Raffination von Erdwachs fossilen Ursprungs gewonnen wird. Wie alle Wachse ist es in Wasser unlöslich, aber in organischen, unpolaren Medien löslich.

Eine Besonderheit ist Knetmasse auf **Bienenwachs**basis, die mit zunehmender Erwärmung beim Kneten leichter formbar wird und einen angenehmen Geruch verströmt. Bienenwachs ist laut Römpp „das älteste vom Menschen genutzte

Naturwachs und auch heute noch das bedeutendste Wachs tierischen Ursprungs. Beschrieben wird Bienenwachs als knetbare, feste Masse mit angenehm honigartigem Geruch, die aus einem Gemisch von komplexen Wachsester (ca. 70%), normalen Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren (13–14%) sowie Kohlenwasserstoffverbindungen (10–14%) besteht.“ [11, o. S.]. Ein Hauptbestandteil des Bienenwachses ist der Wachsester Triacetylpalmitat. Wachsester sind Verbindungen aus langkettigen Fettsäuren und Fettalkoholen, daher enthalten sie eine Ester- und zwei Alkyl-Gruppen. Das Triacetylpalmitat (Abb. 3) ist ein Ester aus Palmitinsäure und Myricylalkohol mit der Summenformel $C_{46}H_{92}O_2$.

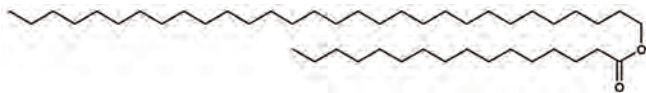


Abb. 3: Strukturformel von Triacetylpalmitat [12]

Knetmasse auf der Basis von Kunststoffen

Eine sehr beliebte Knetmasse mit ungewöhnlichen viskoelastischen Eigenschaften ist **Slime**. Im Jahr 1976 wurde Slime, eine giftgrüne, zähflüssige schleimartige Masse, erstmals auf den Spielzeugmarkt gebracht. Slime wird beim Kneten fester und lässt sich zu einer springenden Kugel formen, die beim Liegenlassen wieder zerfließt und sich zu langen Fäden ziehen lässt. Verdunstet das enthaltene Wasser, so wird Slime irreversibel hart und spröde. In einer Szene des Films Ghostbusters II (1989) sollen etwa 40.000 Gallonen Slime zum Einsatz gekommen sein (eine Gallone entspricht ca. 3,8 L). (vgl. [13])

Slime wird aus einer wässrigen Polyvinylalkohollösung, Borax (Dinatriumtetraborat) und Farbstoffen hergestellt und kann sehr leicht auch selbst hergestellt werden (Anleitungen siehe unten). Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass Borax und Borsäure als gesundheitsgefährdende Stoffe eingestuft sind und damit nur in sehr niedriger Konzentration in der Schule verwendet werden dürfen. Zur Risikobewertung von Borsäure in Knetmassen siehe [14].

Der Hauptbestandteil von Slime ist Polyvinylalkohol, der farb- und geruchlos sowie nicht toxisch ist. Polyvinylalkohole sind Polymere des Vinylalkohols (siehe Abb. 4). Die Ausrichtung der Seitengruppen ist ataktisch, also unregelmäßig. Über die Hydroxylgruppen bilden sich kristalline Bereiche aus, wodurch sich die hohe Zugfestigkeit und Flexibilität erklärt. Polyvinylalkohol ist in der Lage, Wasser zu absorbieren, was seine Eigenschaften beeinflusst. Die Wasserlöslichkeit von Polyvinylalkoholen ist abhängig von ihrem Polymerisations- und Hydrolysegrad [15].

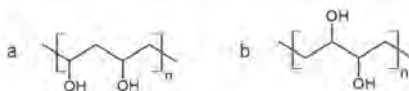


Abb. 4: Ausschnitte aus den Molekülen von Polyvinylalkohol (a), ca. 2% der Ketten sind vom Typ (b) [16]

Löst man Borax (Dinatriumtetraborat, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]$) in Wasser, so bilden sich Borsäure ($B(OH)_3$) und Natronlauge. Borsäure verhält sich in Wasser trotz der drei Wasserstoff-

atome im Molekül wie eine einprotonige Säure und reagiert zu Tetrahydroxyborat-Anionen ($B(OH)_4^-$). Damit verhält sie sich nicht wie eine Brønsted-Säure (Protonendonator), sondern wie eine Lewis-Säure als Elektronenpaarakzeptor:



Abb. 5: Borsäure bildet in Wasser Tetrahydroxyborat-Anionen [17]

Wie lassen sich jetzt die Eigenschaften von Slime erklären, die sich so deutlich von denen der Knetmassen auf der Basis von Wachsen oder Weizenmehl unterscheiden? (siehe Tabelle 1). In einer Kondensationsreaktion verknüpft je ein Tetrahydroxyborat-Anion je zwei oder mehr Polyvinylalkoholmolekülketten mittels Sauerstoffbrücken miteinander, wobei jeweils ein Wassermolekül abgespalten wird. Durch fortgesetzte Vernetzung der Polyvinylalkoholketten bildet sich ein Gel und das Produkt wird immer zähflüssiger. Die Vernetzungsreaktion geht so lange weiter, bis die Borsäure in dissoziierter Form aufgebraucht ist.

Hüpfende Knete ist eine weitere Knetmasse mit ungewöhnlichen Eigenschaften, die man auch unter den Namen *Intelligente Knete*, *Bouncing Putty* etc. im Handel findet. Hüpfende Knete verhält sich je nach Krafteinwirkung entweder wie eine zähe Flüssigkeit, oder zeigt Eigenschaften eines Festkörpers – sie ist ein viskoelastischer Kunststoff und damit ein klassisches nichtnewtonsches System. Als nichtnewtonsche Systeme bezeichnet man Stoffsysteme, deren Verformungsverhalten sich nicht durch das Newtonsche Gesetz beschreiben lässt.

Chemisch gesehen ist hüpfende Knete ein Borsilikonkitt, der aus niedermolekularen kettenförmigen Polydimethylsiloxanmolekülen (PDMS) (Abb. 6) und Borsäure hergestellt wird. Die Borsäure kondensiert mit den endständigen Hydroxygruppen des Silikons und fungiert somit als Vernetzer und gleichzeitig als Kondensationskatalysator (Abb. 7).

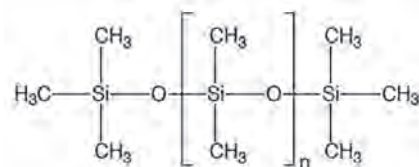


Abb. 6: Ausschnitt aus einem Polydimethylsiloxanmolekül [19]

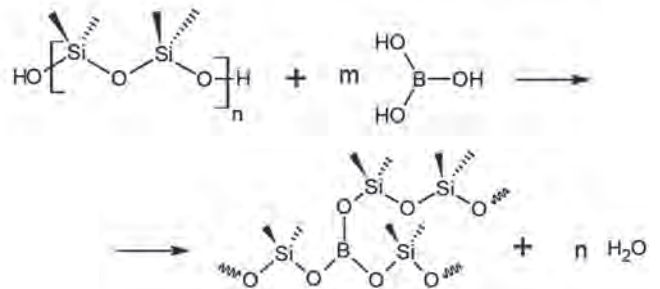


Abb. 7: Vernetzung von Polysiloxanen mittels Borsäure [20]

In solchen borhaltigen Polysiloxanen ist jedes fünfte bis 100. Siliziumatom durch ein Boratom ersetzt. Es entstehen Silizium-Sauerstoff-Bor-Verknüpfungen (-Si-O-B-) zwischen den Siloxanketten. Die Boratome in den Molekülen tragen

eine positive elektrische Teilladung (Elektronenpaarlücke, Lewis-Säure), die Sauerstoffatome eine negative elektrische Teilladung (freie Elektronenpaare, Lewis-Base). Zwischen beiden können sich durch elektrostatische Anziehung temporäre Vernetzungen bilden. Diese zwischenmolekularen Vernetzungen sind schwach, sie können leicht gelöst und an anderer Stelle neu gebildet werden. [18]

Wirken **schwache, langsame Kräfte**, wie beim Kneten, Ziehen oder Liegenlassen (Gravitation) auf die hüpfende Knete ein, dann können die Ketten aneinander vorbeigleiten. Die Vernetzungsstellen werden gelöst und es bilden sich an anderen Stellen neue. Der Stoff verhält sich wie eine plastische, viskose Masse und zerfließt beim Liegenlassen. Wirken **starke, schnelle Kräfte** (Werfen, Reißen, Hammerschlag) auf die hüpfende Knete ein, nähern sich die Molekülketten einander sehr stark an und es bilden sich erzwungene Vernetzungen. Bei stoßartigen Kräften, wie beim Werfen, verhält sich die hüpfende Knete wie ein hochelastischer Festkörper. Je größer die Krafteinwirkung ist, desto mehr Vernetzungsstellen bilden sich. Bei einem Hammerschlag können sie sich nicht schnell genug voneinander lösen und der einwirkende Impuls verursacht ein Zersplittern oder Reißen. Die hüpfende Knete verhält sich dann wie ein sprödelastischer Festkörper (entnommen aus [18, S. 14]).

Zur Einbettung in den Lehrplan

Prinzipiell kann man das Thema „Knetmassen“ in allen Schulstufen bearbeiten, um unterschiedliche naturwissenschaftliche Aspekte zu thematisieren, Methoden einzuführen und zu üben. Auf der rein phänomenologischen Ebene können schon sehr junge Kinder die Eigenschaften untersuchen und beschreiben. Das systematische Untersuchen, Vergleichen und Beschreiben schult wichtige Kompetenzen, die für das naturwissenschaftliche Arbeiten notwendig sind.

Je nach Lehrziel können Inhalte auf allen Ebenen des Kompetenzmodells [21] angesteuert werden: C1 Aufbauprinzip der Materie, C2 Einteilung und Eigenschaften der Stoffe, C3 Grundmuster chemischer Reaktionen, C4 Rohstoffquellen und ihre verantwortungsbewusste Nutzung sowie C5 Biochemie und Gesundheitserziehung. So können z. B. bei Knetmassen auf der Basis von Weizenmehl der Aufbau von Proteinen besprochen werden (C1) und welche Bedeutung die Struktur der Proteine für ihre Quellfähigkeit und diese wiederum für die Eigenschaften der daraus hergestellten Knetmasse hat (C2), womit anschauliche und alltagsnahe Beispiele für die Erarbeitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zur Verfügung stehen.

Weitere lehrplanrelevante Themen, die bearbeitet werden können, sind: langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen, Polymere, Polymerisation, Polykondensation, Veresterung, Fettsäuren, Fettalkohole, Lewis- und/oder Brønsted-Säuren, Van der Waals-Kräfte, Struktur-Eigenschaftsbeziehung, Nicht-newtonsche Systeme und vieles mehr. Wichtig ist, dass man als Lehrkraft die angestrebten Ziele auf der Inhalts- und der Handlungsdimensionsebene vorher

sehr klar definiert und dafür jeweils geeignete Lernumgebungen entwickelt. Auf diese Art und Weise können an dem vorgestellten Themenkomplex neben fachlichen Inhalten und Methoden auch Kompetenzen, die für die Entwicklung einer naturwissenschaftlichen Grundbildung notwendig sind, eingeführt und geübt werden. Formate des Forschenden Lernens (siehe hierzu Hofer, Abels & Lembens in diesem Heft), die sowohl Experimente als auch Fachtexte aus Büchern, Zeitschriften oder dem Internet als Informationsquelle einbeziehen, eignen sich hierbei besonders gut.

Quellen

- [1] <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-13-00294> [30.12.2015]
- [2] vgl. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03381> [30.12.2015]
- [3] <https://de.wikipedia.org/wiki/Knetmasse> [13.12.2016]
- [4] <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-11-01313> [29.12.2015]
- [5] <http://www.smarticular.net/essbare-spielknete-fuer-kinder-selbermachen-ohne-kochen/> [29.12.2015]
Weitere Links: dieses Heft S. 53
- [6] <http://essknete.de/> [29.12.2015]
- [7] <https://de.wikipedia.org/wiki/Gliadin> [29.12.2015]
- [8] Meyer zu Venne, W. (2012). Die Welt der Waffel: Von den Ursprüngen zur industriellen Fertigung. Books on Demand; Auflage: 2.
- [9] <http://apchemproject2014.blogspot.co.at/> [29.12.2015]
- [10] <http://www.oekotest.de/cgi/index.gi?artnr=105601&bernr=07> [31.12.2015]
- [11] <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-02-01262> [30.12.2015]
- [12] <http://www.internetchemie.info/chemiewiki/index.php?title=Wachsester> [29.12.2015]
- [13] http://www.chemie.de/lexikon/Slime_%28Spielzeug%29.html, https://web.archive.org/web/20070927183638/http://www.uni-bayreuth.de/departments/ddchemie/experimente/effekt/effekt_slime.htm [31.12.2015]
- [14] http://www.bfr.bund.de/cm/343/borsaure_in_huepfknete.pdf
- [15] <http://www.chemie.de/lexikon/Polyvinylalkohol.html> [29.12.2015]
- [16] <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03644> [31.12.2015]
- [17] <http://www.chemie.de/lexikon/Bors%C3%A4ure.html> [31.12.2015]
- [18] Lembens, A. & Abels, S. (2015). Fest oder flüssig? Nicht-newtonsche Stoffsysteme. In: Lembens, A. & Abels, S. (Hrsg.). Sondernummer TEMI – Teaching Enquiry with Mysteries incorporated. Chemie & Schule, 30(1b).
- [19] <https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem415/CEM415,%202013/Experiment%201.pdf> [31.12.2015]
- [20] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/silicone/silicon.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/silicone/borssyn.vscml.html> [31.12.2015]
- [21] https://www.bifie.at/system/files/dl/bist_nawi_kompetenzmodell-8_2011-10-21.pdf [25.01.2016]